UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS INTERSTICIAIS E
SOLO, DEVIDO A DISPOSIÇÃO DE EFLUENTES DE
CURTIMENTO EM SUPERFÍCIE - UM ESTUDO DE CAMPO

CELIA ALVES SURITA

CSURITA@YAHOO.COM.BR

Orientador: Prof. Dr. Nelson Ellert

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO JULGADORA

	Nome	Assinatura
Presidente:	Prof. Dr. Nelson Ellert
Examinadores:	Dr ^a Gisela Angelina Levatti Alexandre
	Prof. Dr. Jefferson Mortatti
	Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo
	Dr. Rodrigo César de Araújo Cunha

SÃO PAULO
1999

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS
INTERSTICIAIS E SOLO, DEVIDO A DISPOSIÇÃO
DE EFLUENTES DE CURTIMENTO EM
SUPERFÍCIE - UM ESTUDO DE CAMPO**

Celia Alves Surita

Orientador: Prof. Dr. Nelson Ellert

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005850

SÃO PAULO
1999

ERRATA

Página

- x. 5º parágrafo – em “...alumínio, também foi...”, lê-se “... alumínio, que também foi...”
- 8 1º parágrafo – em “... nas características físico-químicas das águas subterrâneas e químicas do solo...” lê-se: “... nas características físico-químicas e químicas de águas subterrâneas e solo...”
- 10 1º parágrafo – em “...van der Waal ...”, lê-se: “... van der Waals ...”
- 18 3º parágrafo – em “... do piezômetro ...”, lê-se: “... do poço de monitoramento ...”
- 22 2º parágrafo – em “... em < 2mm, lê-se ≤ 2 mm
- 26 1º parágrafo – em (TABELA 3, FIGURA 8), lê-se (TABELA 2, FIGURA 8)
- 27 1º parágrafo – em “... teores de íons, sendo apresentados...”, lê-se: “... teores de íons, as concentrações são apresentadas...”
- 30 Texto da figura: em P^{4+} lê-se P^{5+}
- 32 Legenda da tabela – em “...parâmetros físico-químicos, químicos e textura...”, lê-se “...parâmetros físicos e químicos ...”
- 49 2º parágrafo – em “...íons metálicos pesados Cr(t), Al^{3+} ..”, lê-se íons metálicos Cr(t), Al^{3+} ...”
- 65 2º parágrafo – em 1310,00 ppm lê-se 1380,38 ppm; em 1,25 ppm lê-se 1,15 ppm.
4º parágrafo – em 12,2 ppm lê-se 17, 5 ppm
- 78 1º parágrafo – em “...mostrou pequenas variações...” lê-se “... também mostrou variações...”
- 91 Legenda da tabela – em “... íons adicionados ao solo ...” lê-se “...íons do solo...”
- 98 2º parágrafo - em “... O Al^{3+} detectado...” lê-se “... Parte do Al^{3+} detectado...”
- 99 1º parágrafo – em “... houve migração com enriquecimento de Na^+ ...” lê-se “...houve enriquecimento do solo pelo Na^+ ...”
2º parágrafo – em “... enriquecimento vertical do solo..” lê-se “... enriquecimento do solo...”
- 113 2º parágrafo – em “... íons metálicos pesados Cr^{3+} , Al^{3+} , ...”, lê-se “...íons metálicos Cr^{3+} , Al^{3+} ...”

A meu pai (in memorian), minha família e ao Sr Lázaro (in memorian)

dedico

SUMÁRIO GERAL

	página
Índice de figuras	iv
Índice de tabelas	vii
Agradecimentos	ix
Resumo	x
Abstract	xii

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	4
ÁREA DO ESTUDO EXPERIMENTAL	5
Vias de Acesso	5
Características da área	5
Aspectos Econômicos	5
Aspectos Geomorfológicos, Geológicos e Hidrogeológicos	5

CAPÍTULO 2

MÉTODO E MATERIAIS	8
EQUIPAMENTOS	9
Lisímetros de sucção	10
Poço de monitoramento	13
Tensiômetros	13
Pluviômetro	16
Condutividade Hidráulica do meio poroso não saturado	16
AMOSTRAGEM	
AGUA	17
Zona saturada	17
Zona vadosa	17

SOLO	18
RESÍDUOS DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTOS DE EFLUENTES PRIMÁRIO (E.T.E₁)	20
 CAPÍTULO 3	
CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E QUÍMICA DE SOLO, ÁGUAS E RESÍDUOS DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES PRIMÁRIO	22
SOLO NÃO IMPACTADO	22
Granulometria	23
pH	24
Capacidade de troca de cátions e matéria orgânica	26
Composição química	27
Considerações	31
ÁGUAS NÃO IMPACTADAS	33
pH e Eh	34
Condutividade elétrica específica	36
Sódio, Potássio, Cálcio, Magnésio e Bário	37
Crômio, Ferro, Manganês, Alumínio, Chumbo e Zinco	41
Sulfeto, Sulfato, Nitrato, Cloreto, Fluoreto, e Fosfato	46
Considerações	49
RESÍDUOS DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES (efluentes e lodo)	50
Efluentes	50
Lodo	51
 CAPÍTULO 4	
TRANSPORTE DE ÍONS NO MEIO POROSO NÃO SATURADO	52
POTENCIAL MATRICIAL	53
CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA DO MEIO NÃO SATURADO	56
Ensaio de rebaixamento	56

ÍNDICE DE FIGURAS

	página
FIGURA 1 - Etapas de beneficiamento de couro.	2
FIGURA 2 – Mapas de localização da indústria Curtume Monte Aprazível e da Estação Experimental.	7
FIGURA 3 - Estação Experimental, com os equipamentos para monitorização dos parâmetros químicos e físico-químicos das águas em subsuperfície (o detalhe mostra o esquema para conexão dos lisímetros de sucção com as bombas de vácuo).	10
FIGURA 4 - Representação da instalação de um lisímetro de sucção utilizado no experimento, sob uma condição de amostragem de água.	11
FIGURA 5 - Esquema de um tensiômetro.	14
FIGURA 6 - Coleta de amostra indeformada de solo impactado na Estação Experimental.	19
FIGURA 7 – Distribuição granulométrica (%) em amostras de solo coletadas em perfil na Estação Experimental.	24
FIGURA 8 – Medidas de pH em água e solução de KCl, CTC (meq/100g) e matéria orgânica (%), em amostras de solo não impactado coletadas na Estação Experimental.	26
FIGURA 9 – Distribuição vertical de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e Mn^{2+} (mg.Kg^{-1} ou %), em solo não impactado da Estação Experimental.	28
FIGURA 10 - Distribuição vertical de Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} e Ti^{4+} (mg.Kg^{-1} ou %), em solo não impactado da Estação Experimental (linhas contínuas).	29
FIGURA 11 – Distribuição vertical de S^{6+} , P^{4+} , Ni^{2+} , e Zn^{2+} (mg.Kg^{-1} ou %), em solo não impactado da Estação Experimental.	30
FIGURA 12 – Variação de pH e Eh (V) em águas da zona aerada (0,50 m a 6,50 m) e da zona saturada (> 6,50 m), antes da impactação.	34
FIGURA 13 – Variação da condutividade elétrica específica ($\mu\text{S/cm}$), em águas das zonas vadosa (0,50 m a 6,50 m) e saturada (> 6,50 m) da Estação Experimental, antes da impactação.	36
FIGURA 14 – Distribuição dos teores dos íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} (ppm), em águas das zonas vadosa (0,50 m a 6,50 m) e saturada (> 6,50 m), da Estação Experimental, antes da impactação.	40

FIGURA 15 – Distribuição dos teores de Fe(t), Mn ²⁺ e Zn ²⁺ (ppm) (linhas contínuas), em função do pH e do Eh (linhas descontínuas), em águas das zonas aerada (0,50 m a 6,50 m), e saturada (> 6,50 m) da Estação Experimental, antes da impactação.	45
FIGURA 16 – Distribuição vertical dos teores de S ²⁻ , SO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , F ⁻ e PO ₄ ³⁻ (ppm), em águas das zonas vadosa (0,50 m a 6,50 m) e saturada (> 6,50 m) da Estação Experimental, antes da impactação.	49
FIGURA 17 – (a) Representação da variação do potencial matricial (em módulo) ao longo do tempo e em profundidade; (b) – Índice pluviométrico durante o período de execução do experimento.	54
FIGURA 18 – Variação do potencial matricial (cm H ₂ O) (em módulo), até 3,00 m de profundidade observados durante as amostragens de águas. O gráfico do mês de setembro/96 indica o potencial medido após a infiltração dos efluentes.	55
FIGURA 19 – Valores para $\frac{h_{tc} - h_{eq}}{h_{To} - h_{eq}}$ com o tempo de infiltração de efluentes na Estação Experimental.	60
FIGURA 20 – Variação de pH e Eh (V) em águas das zonas vadosa (0,50 m a 6,50m), e saturada (>6,50 m) da Estação Experimental, após os episódios de impactação.	63
FIGURA 21 – Variação da condutividade elétrica específica (μS.cm ⁻¹) em águas das zonas vadosa (0,50 m a 6,50 m) e saturada (6,50 m) da Estação Experimental, após a impactação.	64
FIGURA 22 – Distribuição dos teores de Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Sr ²⁺ e Ba ²⁺ (ppm), em águas coletadas em perfil na Estação Experimental, após as disposições de efluentes.	68
FIGURA 23 - Distribuição dos teores de Cr(t) e Cr ⁶⁺ (ppm), em função do pH e Eh (linhas descontínuas), em águas coletadas em perfil na Estação Experimental, após as disposições de efluentes.	72
FIGURA 24 - Distribuição dos teores de Fe(t) e Fe ²⁺ (ppm), em função do pH e Eh (linhas descontínuas), em águas da zona vadosa e saturada da Estação Experimental, após as disposições de efluentes.	73
FIGURA 25 - Distribuição dos teores de Mn ²⁺ (ppm), em função do pH e Eh (linhas descontínuas), em águas da zona vadosa e saturada da Estação Experimental, após as disposições de efluentes.	74
FIGURA 26 – Distribuição dos teores de Al ³⁺ (ppm), em função do pH (linha descontínua), em águas da zona vadosa e saturada da Estação Experimental, após as disposições de efluentes.	75

FIGURA 27 – Distribuição dos teores de Pb^{2+} (ppm), em função do pH (linha descontínua), em águas da zona vadosa e saturada da Estação Experimental, após as de efluentes.	76
FIGURA 28 – Distribuição em perfil dos teores de SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- e F^- (ppm), em águas coletadas na Estação Experimental, após a impactação	80
FIGURA 29 – Distribuição vertical dos íons alcalinos e alcalinos terrosos e Mn^{2+} ($mg.Kg^{-1}$ ou %), em solo impactado da Estação Experimental, com linhas de tendência central (descontínuas)	86
FIGURA 30 – Distribuição vertical dos íons Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} e Ti^{4+} ($mg.Kg^{-1}$ ou %), em solo impactado da Estação Experimental, com linhas de tendência central (descontínuas).	87
FIGURA 31 – Distribuição vertical dos íons Zn^{2+} , Ni^{2+} , S^{6+} e P^{5+} ($mg.Kg^{-1}$ ou %), em solo impactado da Estação Experimental, com linhas de tendência central (descontínuas).	88
FIGURA 32 - Fator de enriquecimento (E) para elementos em perfil de solo impactado.	92
FIGURA 33 – Porcentagens dos íons $Cr(t)$, $Fe(t)$, Mn^{2+} e Al^{3+} , extraídos seqüencialmente, em relação ao teor total: (a) - disponíveis em solução, (b) – associados à fração trocável, (c) - ligados à matéria orgânica, (d) – associados à fração óxidos.	109

ÍNDICE DE TABELAS

	página
TABELA 1 – Distribuição granulométrica de amostras do solo da Estação Experimental.	23
TABELA 2 – Parâmetros químicos do solo.	25
TABELA 3 – Concentração dos íons em solo não impactado.	27
TABELA 4 – Matriz de correlação entre os parâmetros físico-químicos e químicos e textura do solo não impactado.	32
TABELA 5 – Parâmetros físico-químicos e químicos, métodos e equipamentos de análises.	33
TABELA 6 – Parâmetros físico-químicos de águas das zonas vadosa e saturada da Estação Experimental, antes da impactação.	35
TABELA 7 – Concentração de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} (ppm) em águas das zonas vadosa e saturada da Estação Experimental, antes da impactação.	39
TABELA 8 - Concentração de $\text{Cr}(\text{t})$, Cr^{6+} , $\text{Fe}(\text{t})$, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} (ppm), pH e Eh, das águas em zonas vadosa e saturada da Estação Experimental, antes da impactação.	44
TABELA 9 – Concentração de S^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- e PO_4^{3-} (ppm) em águas das zonas vadosa e saturada da Estação Experimental, antes da impactação.	48
TABELA 10 – Parâmetros físico-químicos e químicos de efluentes destinados à Estação Experimental.	50
TABELA 11 – Parâmetros físico-químicos e químicos de lodos da E.T.E ₁ .	51
TABELA 12 – Índice pluviométrico durante o período de execução do experimento.	53
TABELA 13 - Dados de rebaixamento do nível d'água em função do tempo em meio poroso não saturado, obtidos em ensaio realizado na Estação Experimental.	56
TABELA 14 – Valores do potencial matricial (cm H_2O) (em módulo), observados no tensiômetro instalado a 0,50 m de profundidade, durante a infiltração dos efluentes na Estação Experimental (2ª disposição).	59
TABELA 15 – Variação de pH, Eh (V), Condutividade Elétrica Específica ($\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$), em águas das zonas vadosa e saturada, após as disposições de efluentes.	62
TABELA 16 – Concentração de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} (ppm), em águas das zonas vadosa e saturada da Estação Experimental, após os episódios de impactação.	66

TABELA 17 – Concentração de Cr(t), Cr ⁶⁺ , Fe(t), Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Zn ²⁺ e Pb ²⁺ (ppm); pH e Eh (V), em águas das zonas vadosa e saturada da Estação Experimental, após as disposições de efluentes.	70
TABELA 18 – Concentração de S ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , F ⁻ e PO ₄ ³⁻ (ppm), em águas das zonas vadosa e saturada da Estação Experimental, após a impactação.	78
TABELA 19 (a) e (b) – Correlação entre íons em solução e textura do solo da Estação Experimental, antes da impactação e depois da impactação.	82
TABELA 20 - Heterogeneidades em amostras indeformadas do solo impactado.	84
TABELA 21 – Concentração de íons (mg.Kg ⁻¹ ou % quando especificado), ΔpH e matéria orgânica no solo impactado da Estação Experimental.	85
TABELA 22 – Fator de Enriquecimento (E) de íons adicionados ao solo da Estação Experimental.	91
TABELA 23 – Matriz de correlação entre a textura, pH _(KCl) , matéria orgânica e o fator de enriquecimento para os diferentes íons do solo impactado.	93
TABELA 24 – Relação entre as quantidades dos íons em solução (I _s), e os adicionados ao sistema pelas disposições de efluentes (I _e).	95
TABELA 25 (a) a (h) – Teor dos íons em solos original (So) e impactado (Sim), valores médios em águas intersticiais dos solos não impactado (Ao) e impactado (Aim), e teor total disposto com os efluentes (I _e) em ppm.	96
TABELA 26 (a) a (e) – Matriz de correlação entre os parâmetros analisados em amostras de águas coletadas após a impactação em 0,50 m; 1,50 m; 2,00 m; 2,50 m e 3,00 m de profundidades.	102
TABELA 27 – Teores dos íons extraídos sequencialmente - disponíveis em solução, associados à fração trocável, ligados à matéria orgânica e associados a óxidos, em mg.Kg ⁻¹ .	107
TABELA 28 – Percentual extraído em relação ao conteúdo total nas amostras de solo impactado.	108
TABELA 29 – Médias (e desvios padrão) das porcentagens das frações extraídas.	111

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Nelson Ellert pela orientação, planejamento e apoio para a execução do trabalho.

Ao CNPq, FAPESP e Curtume Monte Aprazível por viabilizarem economicamente a pesquisa.

Ao Departamento de Geologia Econômica e Geofísica Aplicada e ao Centro de Estudos de Águas Subterrâneas (CEPAS), pela infra-estrutura.

Ao Prof. Dr. Raphael Hypólito pelo auxílio vital no momento mais crítico do trabalho, pelas valiosas discussões, incansável leitura crítica, sugestões e recomendações.

Ao Prof. Dr. Samir Felício Barcha pela ajuda indispensável ao início dos trabalhos campo e de laboratório.

Ao Sr. Alfeu Prozato Mozaquatro, proprietário do Curtume Monte Aprazível, pela confiança depositada e apoio necessários para plena realização dos trabalhos de campo.

A todos os técnicos e funcionários do Curtume Monte Aprazível pela receptividade e carinho, em especial à Técnica Química Mônica Wendt por todo auxílio, sempre.

À Geóloga Márcia Mika Saito, pelo importantíssimo auxílio na revisão final do texto, nos trabalhos de campo, laboratório e confecção de mapas

À Geóloga Mirian Chieco Shinzato pelo prazer de muitas vezes poder trocar um pouquinho de nosso conhecimento, pelas preciosas discussões sobre nosso trabalho e nossas vidas.

À Profa. Dra. Mária Szikszay e à Profa. Dra. Gisela Angelina Levatti Alexandre pelas sugestões durante o início dos trabalhos de campo.

À Lucia H. Silva (CEPAS/USP), Neusa H. de Oliveira (Laboratório de Geologia Ambiental GEA-IBILCE/UNESP), Sueli dos Santos e Cleide M. F. dos Santos (Geoquímica/DGG/USP), Sr. Antonio A. da Silva (CEPAS/USP), Sérgio A. Martins (CEPAS/USP) e Cláudio dos Santos (Biotita) (CEPAS/USP), pelos trabalhos realizados em laboratório e em campo; ao Marcelo Rocha pelo auxílio nas análises estatísticas e a Kátia M. Mellito pela ajuda na tradução.

Um agradecimento muito especial à Lurdes Marques (Secretaria/CEPAS/USP), Vera L. Dardelli (Secretaria DGE/USP), Armando das Graças (CEPAS/USP), João Vítor Maschi (Secretaria/DGE/USP), Ana Paula C. Pentagna e Magali P. F. Rizzo (Secretaria de Pós-Graduação), Brenda M. Mascarenhas, Érica C. do Nascimento e Maria A. Bezerra (Biblioteca/IG/USP), pela solicitude em todos os momentos e pelo grande carinho.

A todos os professores e colegas do Instituto de Geociências com quem tive o prazer de compartilhar o cotidiano durante este período.

À minha família pelo amor que nos une e fortalece.

Ao *todo*, pois permitindo-me a vida pude realizar este trabalho.

RESUMO

A indústria de beneficiamento do couro utiliza grande volume de água durante os processos de produção, apresentando como consequência elevada carga de efluentes e lodo, de composição complexa e elevada toxicidade. No Estado de São Paulo, estes resíduos vêm sendo, em geral, descartados em solo agrícola ou depostos em superfície. Os efeitos destas deposições sobre a qualidade do meio ainda são desconhecidos.

Este trabalho foi elaborado com o objetivo de avaliar o comportamento hidrogeoquímico de alguns contaminantes em meio poroso não saturado, através de um experimento realizado em campo com disposições de efluentes em superfície de solo não impactado. Pretendendo-se, assim, contribuir para o gerenciamento de recursos hídricos e avaliação de qualidade de solo.

O trabalho começou com o levantamento das características das águas em subsuperfície e solo, antes das disposições. Após as disposições em uma área de 3 m x 3 m, as águas foram amostradas periodicamente a cada 0,50 m de profundidade e o solo impactado coletado no final do período de monitoramento.

Observou-se elevadas concentrações de íons e nitrato em águas intersticiais que migraram em direção à zona saturada. Houve aumento de condutividade elétrica passando de $\leq 400 \mu\text{S/cm}$ a $\geq 11.000 \mu\text{S/cm}$; diminuição do pH até 3,7; aumento da dureza de $\leq 100 \text{ ppm}$ a $> 620 \text{ ppm}$ de CaCO_3 ; aumento do índice de adsorção de sódio de ≤ 1 até 38.

Alguns íons que não foram adicionados ao meio com os efluentes, apresentaram elevados teores em solução, como o manganês e bário. Esta disponibilização foi atribuída à elevada carga de eletrólitos, principalmente ao NaCl. Houve acréscimo da disponibilidade do íon alumínio, também foi atribuída à troca com o Na^+ e à hidrólise do Al(OH)_3 . O aumento dos teores de íons em solução, principalmente manganês e chumbo, ocorreram com a diminuição do pH ($\text{pH} < 5,0$).

O cromo adicionado ao solo foi praticamente todo adsorvido. Parte do Cr(III) foi subsequentemente oxidado, sendo detectado Cr(VI) em solução nos períodos de maior umidade (janeiro e março, 1997).

A concentração do ferro total diminuiu durante o período de monitoramento, indicando que o Cr(III) e o Fe(t) foram imobilizados por processos de precipitação, coprecipitação e/ou adsorção. Os compostos de enxofre contribuíram para a redução do meio e conseqüente retenção do cromo pelo Fe(III).

Os ensaios de extração seqüencial confirmaram a não disponibilidade do cromo, nem capacidade de troca, apresentando maior afinidade com a matéria orgânica, onde ela é mais concentrada. Somente em amostras com maior enriquecimento deste íon é que ele foi encontrado ligado a matéria orgânica e associado aos óxidos, indicando que, se houver baixo teor de matéria orgânica ele se associará aos óxidos. O manganês, por sua vez, apresentou facilidade de mobilização tanto em relação à troca com os eletrólitos, quando ao desligamento da matéria orgânica e dissociação dos óxidos, indicando elevado potencial de contaminação das águas. O alumínio foi regularmente desorvido em todas as etapas de extração mostrando que o solo com pH abaixo de 4,0 é carregado em alumínio trocável, causando aumento da acidez do meio.

Os resultados deste experimento mostraram os efeitos iniciais de um processo de impactação. Deposições de resíduos de curtimento em ambiente com as características similares ao do local do experimento, provocará efeitos indesejáveis para a qualidade das águas e do solo, cuja intensidade será função dos teores dos contaminantes, percolação das águas das chuvas e do tempo.

ABSTRACT

The leather-tanning industry produces large quantities of residues (effluent and sludge) with complex composition and high toxicity. In the state of São Paulo, these residues are discharged into agricultural soil or simply onto the ground surface. The effects of this disposal about environment quality are not known.

This study evaluates the behaviour of contaminants in unsaturated soil through a field experiment with effluent disposal onto the ground surface. In addition, it contributes to the management of water resources and soil quality evaluation.

Field measurements began with water and soil sampling in order to understand "in natura" conditions. After the disposal of effluents onto the sample plot (3 m x 3 m), soil-water samples were periodically collected at 0.5 m depth throughout the study. At the end of the study, soil samples were taken.

The effluents introduced high concentrations of ions and nitrates into soil water that migrated to the saturated zone. An increase in electrical conductivity from $< 400 \mu\text{S}/\text{cm}$ to $> 11,000 \mu\text{S}/\text{cm}$ was observed; pH decreased to 3.7; hardness increased from $\leq 100 \text{ ppm}$ to $> 620 \text{ ppm CaCO}_3$; and there was an increase in sodium adsorption ratio from ≤ 1 to 38.

Some ions not present in the original effluents, presented high concentrations in solution, such as manganese and barium. Their availability was related to the high concentrations of NaCl. In addition, the increase of the aluminium ion concentration was attributed to Na^+ exchange and hydrolysis of $\text{Al}(\text{OH})_3$. The ion content of water increased with the lowering of pH (pH < 5.0), mainly lead and manganese.

The chromium content added to the soil was almost completely adsorbed. Part of the Cr(III) was subsequently oxidized and could be detected in solution during the wet season (January and March, 1997).

Total iron concentration decreased during the field monitoring, showing that Cr(III) and the Fe(t) were retained due to precipitation, coprecipitation and/or adsorption processes. Sulphur compounds contributed to the Cr reduction and retention by Fe(III).

Sequential extraction experiments of contaminated soil samples confirmed that chromium does not become readily available nor presents exchange capacity. Rather, it presents strong affinity with high concentrations of organic matter. Nevertheless, only in the chromium enriched samples, was the ion chromium linked with to organic matter and oxides, showing that if there is a low organic matter content in the environment, the chromium will associate with the oxides. On the other hand, manganese presented high mobilization either in relation to electrolytic exchange or dissociation with the organic matter or oxide dissociation, showing an elevated potential for contamination of water. The aluminium ion was desorbed regularly during all extraction steps, showing that soils with pH lower than 4.0 contain exchangeable aluminium, promoting acidulation.

These results show the initial effect of the contamination process. The disposal of leather-tanning sludges or effluents into the environment with similar characteristics to the case studied will promote undesirable effects to both the water and soil quality. Their intensity will depend on the concentrations contaminant, percolation of rain waters, and time.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

As indústrias de beneficiamento de couro geram anualmente grandes quantidades de resíduos. A maior parte deles, apresenta-se na fase líquida – os efluentes que advêm das etapas úmidas dos processos industriais, e quando tratados, geram os lodos. Como resíduos sólidos, existem o pó de lixamento e rebaixamento do couro, aparas (partes não aproveitáveis do couro), pêlos, além de vasilhames de embalagens de diversas procedências.

As características físicas, composições e concentrações químicas dos resíduos de curtimento variam em relação à capacidade de produção de cada indústria. Como exemplo, uma indústria completa que possui todas as etapas úmidas (banhos), iniciando com a limpeza, passando à remoção dos pêlos, curtimento e acabamento, além de etapas mecânicas (recortes, divisão, lixamento, etc.) (FIGURA 1), gera maior quantidade de resíduos sólidos e líquidos de elevada toxicidade, comparada à indústria que beneficia a pele até a etapa de curtimento.

Os efluentes podem ser separados em dois tipos: o de caleiro e o de curtimento. O primeiro apresenta como principal característica, altas concentrações de álcalis e sulfetos, e o segundo íons metálicos pesados. Em ambos são encontradas altas concentrações de sais e material orgânico de origem animal.

Os resíduos sólidos das indústrias de couro são perigosos por apresentarem o crômio, como principal elemento tóxico, devido à ampla utilização de sulfato básico de crômio, o sal curtente. Podem existir ainda, outros componentes como: formaldeído, 2,4,6-triclorofenol, pentaclorofenol, 1,2-diclorobenzeno, 1,4-diclorobenzeno, etilbenzeno, diclorometano, naftaleno, tolueno, fenol, clorofórmio, cianeto, sulfeto de hidrogênio, sulfeto, cobre, chumbo, níquel, alumínio e zinco (Barros et al., 1993), além de sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto, fósforo, sulfato, amônia, bário, fluoreto, nitrato, etc., (Claas e Maia, 1994).

ETAPAS	FINALIDADES	VOLUME DE ÁGUA (% em relação à massa de peles)	PRINCIPAIS PRODUTOS QUÍMICOS
Conservação e Armazenamento	Evitar a degradação		NaCl, Bactericidas, Fungicidas
Etapa mecânica : Pré-descarne (Retirar as gorduras, carnes e fibras)			
Remolho	Limpar e extrair material interfibrilar	Fresca/Salgada: 100 a 300 Seca: 600 a 800	Sais, Ca(OH) ₂ , NaOH, Mg(OH) ₂ , HCOOH, Bactericidas,
Depilação e Caleiro	Remover pêlos e sistema epidérmico	200 a 300	NaOH, CaO, Na ₂ S, Tensoativos, Formiato de Sódio, Bactericidas
EFLUENTE DE CALEIRO			
Etapas Mecânicas: Recorte (Cortar apêndices), Divisão (Dividir a pele)			
Desencalagem	Remover substâncias alcalinas depositadas ou absorvidas pela pele	20 a 30	Ácidos acético, bórico, fórmico e láctico; NH ₄ Cl, (NH ₄) ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₃ , Solventes clorados, H ₂ O ₂ , Tensoativos
Purga	Limpar estruturas fibrosas		Enzimas, Dispersantes, Purga
Píquel	Preparar fibras para o curtimento	60 a 100	Ácidos acético, bórico, fórmico e láctico; NaCl, H ₂ SO ₄ , Microbicidas, Tensoativos, Pré-curtentes à base de Al
Curtimento	Transformar as peles em materiais estáveis e imputrescíveis	50	Sais de Cr, Fe, Al, Curtentes vegetais e/ou sintéticos, CaCO ₃ , NaOH, Tensoativos, Microbicidas, Bactericidas, HCOOH, Taninos, Na ₂ SO ₄ , Na ₂ S
Etapas Mecânicas: Enxugamento, Rebaixamento			
Neutralização	Eliminar ácidos	80 a 100	
Recurtimento	Completar o curtimento	100 a 150	Idem aos de curtimento
Tingimento		30 a 100	Corantes (Pigmentos de Pb, Cr, Fe)
Engraxe	Dar maciez	50 a 100	Óleos
Etapas Mecânicas: Secagem, Amaciamento, Recorte, Lixamento			
Acabamento	Definir brilho, maciez e elasticidade		Pigmentos, Solventes Orgânicos
EFLUENTE DE CURTIMENTO			

FIGURA 1 - Etapas de beneficiamento de couro (Claas e Maia, 1994; Guia Brasileiro do Couro, 1995).

No processo de curtimento são utilizados de 20 a 40 m³ de água por tonelada de pele processada (Claas e Maia, 1994), gerando de 15 a 30 milhões de m³ de efluentes a cada ano. Essa quantidade foi estimada baseando-se na produção brasileira entre os anos de 1987 e 1992, quando foram curtidas cerca de 4,6 milhões de toneladas de peles (Guia Brasileiro do Couro, 1995). Nos locais de tratamento de efluentes, parte dos sólidos sofre decantação formando o lodo, que corresponde a 2,5 % do volume dos efluentes (comunicação verbal do Curtume Monte Aprazível), estimado em cerca de 400.000 toneladas por ano.

Várias indústrias de curtimento estão localizadas nas regiões norte, noroeste e centro-oeste do Estado de São Paulo (IG/CETESB/DAEE, 1997). O Curtume Monte Aprazível, onde este trabalho foi realizado, é um exemplo de indústria completa. São processadas cerca de 1.640 toneladas de peles por mês, utilizando em média 20 m³ de água por tonelada, gerando cerca de 32.800 m³ de efluentes e 820 toneladas de lodo mensal. Essa indústria possui um sistema de tratamento de efluentes composto por uma estação de tratamento químico, uma lagoa de aeração e em seqüência, duas lagoas de polimento. Os efluentes de caleiro são, em geral, descartados em áreas agrícolas; os efluentes tratados são canalizados para o Córrego Inhumas, tributário do Rio São José dos Dourados; e os lodos são descartados em solo.

As indústrias de curtimento do Estado de São Paulo vêm, em geral, descartando seus resíduos disseminadamente em solo (ou águas superficiais), onde a maioria dos municípios é abastecida totalmente por águas subterrâneas. Existem algumas exceções como Monte Aprazível, onde cerca de 75 % da população serve-se de águas superficiais e Franca (o maior centro curtidouro do Estado de São Paulo), com o abastecimento realizado totalmente por águas superficiais (CETESB, 1997).

Esses resíduos vêm apresentando interesse para a prática agrícola, devido ao teor de nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, e potencial de neutralização de acidez do solo (Fish, 1994; Neto, 1998). Os efeitos sobre a qualidade das águas subterrâneas e do solo, em função do tempo e da intensidade dessa prática são, no entanto, ainda desconhecidos.

Este trabalho foi elaborado com o intuito de avaliar uma contaminação em subsuperfície provocada por deposições de resíduos de curtimento, realizando um estudo experimental em campo, e contribuir para o gerenciamento de recursos hídricos e qualidade de solo.

OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo avaliar as alterações das características química e físico-química das águas intersticiais ao longo do tempo e em profundidade, após algumas aplicações de efluentes de curtimento em superfície de solo não impactado e identificar as modificações ocorridas em solo devido à retenção de íons contaminantes ou mobilização de seus constituintes.

Compõem-se dessa avaliação estudos sobre o comportamento hidrogeoquímico de alguns íons, em especial crômio, ferro, manganês e alumínio; o transporte dos íons móveis; suas disponibilidades relativas; o grau de impactação do solo; e o fracionamento químico do crômio. Dessa maneira, será identificada a extensão vertical da contaminação em função da carga de efluentes disposta e os mecanismos que permitem a migração de contaminantes fornecendo informações sobre o risco de degradação, quando significantes volumes forem descartados em ambientes com características similares ao do local do experimento.

ÁREA DO ESTUDO EXPERIMENTAL

Vias de Acesso

O local onde foi instalada a Estação Experimental para a realização do estudo, situa-se junto à indústria Curtume Monte Aprazível, próximo à lagoa de aeração para tratamento de efluentes (FIGURA 2). Essa indústria está localizada no perímetro urbano do município de Monte Aprazível, distando cerca de 540 Km da cidade de São Paulo, na região noroeste do estado de São Paulo entre as coordenadas UTM 7700.000 e 7706.000 N, 631.000 e 636.000 W (FIGURA 2). O acesso à indústria, pode ser realizado pela Rodovia SP 330 (Rodovia Anhangüera) até a cidade de Limeira e em sequência pela SP 310 (Rodovia Washington Luís), até a cidade de São José do Rio Preto e depois pela Rodovia Feliciano Sales da Cunha, seguindo pela estrada em direção à cidade de Poloni.

Características da área

Aspectos Econômicos

O município de Monte Aprazível possui como principais atividades econômicas a agricultura com plantios de cana de açúcar e laranja, pecuária de corte e leite, e duas indústrias de grande porte: o curtume e uma destilaria de álcool.

Aspectos Geomorfológicos, Geológicos e Hidrogeológicos

O estudo experimental foi realizado em área contida no Planalto Ocidental do Estado de São Paulo. A topografia dessa região é suave, o relevo ondulado com amplos e baixos espigões e altitudes variando entre 350 e 550 m (Barcha, 1980). O local da instalação da Estação Experimental apresenta cerca de 480 m de altitude diminuindo em direção ao córrego Inhumas, tributário do Rio São José dos Dourados.

A região insere-se em domínios da Formação Adamantina (Cretáceo Superior), com sedimentos constituindo-se essencialmente por bancos de arenitos de granulação fina a muito fina, alternados com bancos de lamitos, siltitos e argilitos, apresentando freqüentemente mica, mais raramente feldspato, sílica amorfa e opacos. São comuns as ocorrências de seixos de argilitos da própria unidade, cimento e nódulos carbonáticos ou silicáticos (Almeida et al., 1980; Soares et al., 1980; Barcha, 1980).

O solo proveniente das rochas sedimentares é essencialmente arenoso com quartzo como o mineral predominante (> 90%), além da magnetita (1%), ocorrendo concreções ferruginosas e silicosas (Serviço Nacional de Pesquisas Agronômicas, 1960).

Os sedimentos da Formação Adamantina formam parte do Sistema Aquífero Bauru, que abrange uma área com cerca de 117.000 Km², possuindo caráter granular, livre a semi-confinado, heterogêneo, contínuo e anisotrópico. Este aquífero, com características de vulnerabilidade natural em grande extensão, representa uma das principais fontes de abastecimento de águas subterrâneas do Estado de São Paulo, tanto para núcleos urbanos, indústrias, como para as propriedades rurais (DAEE, 1976; Campos, 1987; IG/CETESB/DAEE, 1997).

As águas subterrâneas do aquífero da Formação Adamantina distinguem-se quimicamente em relação à topografia: nos espigões e interflúvios são bicarbonatadas cálcicas, e nos vales predominam as águas bicarbonatadas cálcio-magnesianas (Campos, 1987), com pH entre 5,5 e 8,4, baixos teores de cloreto (< 11,2 ppm), N-NO₃ (< 10 ppm) e sólidos totais dissolvidos variando entre 67 e 396 mg.L⁻¹ (Campos, 1993). O monitoramento da qualidade das águas dessa formação, efetuado durante o período de 1992 a 1997 pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB (CETESB, 1997), indicaram, no entanto, variações nas concentrações de fluoreto e nitrato. Elevados teores de nitrato, variando entre 18 e 285 mg.L⁻¹, foram observados no extremo oeste (Rocha, 1986) e cidades do noroeste (Castro, 1992; Barcha, 1992). Variações nas concentrações de cromo trivalente entre 0,005 mg.L⁻¹ e 0,155 mg.L⁻¹ e cromo hexavalente entre 0,0025 mg.L⁻¹ e 0,10 mg.L⁻¹, foram observadas por Almodovar (1995), bem como pela CETESB (CETESB, 1997), quando 8 poços (de 12 monitorados na região da Formação citada) apresentaram elevados teores de cromo total variando entre < 0,05 mg.L⁻¹ e 0,16 mg.L⁻¹, cujas origens vem sendo estudadas.

FIGURA 2 – Mapas de localização da indústria Curtume Monte Aprazível e da Estação Experimental (modificados de Guia Rodoviário Quatro Rodas, 1997 e IBGE - folha SF-22-X-A-VI-4, 1972).

CAPÍTULO 2

MÉTODO E MATERIAIS

Os processos de impactação provocam variações nas características físico-químicas das águas subterrâneas e químicas do solo, cuja intensidade depende dos volumes de resíduos, da frequência de deposições, concentrações, persistência de alguns contaminantes, mobilidade de outros, além das características físico-químicas do meio poroso.

Para avaliar os efeitos das impactações por descartes de resíduos de curtimento foi efetuado um experimento, onde efluentes da indústria Curtume Monte Aprazível foram dispostos em superfície do solo em diferentes ocasiões, com volumes variados, seguidos da monitorização da migração vertical de alguns constituintes em subsuperfície.

Inicialmente coletaram-se amostras de águas (zonas vadosa e saturada) e do solo, para levantamento de dados físico-químicos e químicos, e caracterizações das ocorrências naturais. Em seguida, foram realizadas disposições dos efluentes, prosseguindo-se com amostragens periódicas das águas intersticiais em várias profundidades. No final do monitoramento, o solo impactado foi coletado em perfil e submetido a análises químicas.

Com os dados físico-químicos e químicos das águas, foram realizados estudos sobre o comportamento dos íons de maior interesse, avaliando os mecanismos de sorção ou precipitação, em função das variações das condições de óxi-redução e do pH do meio. As formas de combinação dos principais íons com diferentes constituintes do meio sólido, foram estudadas através de extrações sequenciais.

O potencial de contaminação por íons de maior mobilidade foi avaliado principalmente em função do aumento das cargas residuais dispostas.

O grau de impactação do solo foi determinado através de cálculos de fatores de enriquecimento em perfil vertical, relacionando os dados químicos de solo impactado e não impactado.

Para auxiliar as interpretações dos resultados, foram executadas análises estatísticas multivariadas.

EQUIPAMENTOS

Para a execução do experimento, foi escolhido um local onde o solo não estivesse impactado, com as características similares daqueles onde os resíduos de curtimento vem sendo normalmente descartados.

Para facilitar o transporte dos efluentes (evitando derrames durante o trajeto), foi escolhida uma área próxima à indústria onde os equipamentos foram instalados. A superfície foi aplainada por retrocavadeira, retirando a camada superficial de solo. Para evitar o escoamento dos efluentes durante as disposições, ela foi cercada por muro de concreto de 0,80 m de altura (0,40 m abaixo da superfície e 0,40 m acima), e instalados 13 lisímetros de sucção, 6 tensiômetros e um poço de monitoramento, consistindo na Estação Experimental (FIGURA 3).

Os lisímetros de sucção e tensiômetros foram instalados a cada 0,50 m de profundidade, e equiespaçados de 0,50 m e 0,30 m respectivamente. O poço de monitoramento foi instalado além do muro de concreto, a uma profundidade de 7,50 m, tendo atingido o nível freático.

FIGURA 3 - Estação Experimental, com os equipamentos para monitorização dos parâmetros químicos e físico-químicos das águas em subsuperfície (o detalhe mostra o esquema para conexão dos lisímetros de sucção com as bombas de vácuo).

Lisímetros de sucção

Na zona aerada, os espaços porosos estão preenchidos parcialmente por água e ar. Dependendo da quantidade de água, sua retenção é mantida por forças de adsorção (de van der Waal – intermoleculares e elétricas), ou por forças capilares.

Para extrair as águas retidas por capilaridade é necessário estabelecer uma condição de menor energia no local de amostragem. Os equipamentos utilizados para esse fim são os lisímetros de sucção, como aquele que é representado na figura 4.

FIGURA 4 - Representação da instalação de um lisímetro de sucção utilizado no experimento, sob uma condição de amostragem de água (modificado de Fetter, 1993; ASTM, 1996).

Os lisímetros de sucção operam até cerca de 7,5 m de profundidade e os de pressão de sucção a vácuo até 15 m (ASTM, 1996). A diferença entre eles está no modo de coleta. No primeiro, a amostragem é realizada simultaneamente à pressão de sucção e no segundo a pressão é exercida na tampa móvel, e a coleta é feita posteriormente, como é representado na figura 4. Esses equipamentos têm sido extensivamente utilizados para amostrar águas da zona vadosa e observar a variação de sua composição química (Harris e Hansen, 1975; Dreiss, 1986; Szikszay et. al., 1986; Durant et. al., 1993; Zilberbrand e Gvirtzman, 1996; Alexandre, 1995; Cullen et. al, 1995).

Os amostradores utilizados nesse trabalho consistiram de cápsulas porosas de cerâmica (6,0 cm de comprimento, e 6,0 cm de diâmetro externo), com poros de 1 a 3 μm , capazes de suportar pressão de vácuo de até 1 atm, seladas a tubos de PVC (FIGURA 4). Os tubos foram fechados com tampas móveis (rolha de borracha) e instalados em várias profundidades. Nesses amostradores a pressão de vácuo foi exercida através de um cilindro de aço fixo na tampa móvel. A condução da amostra à superfície foi realizada por sucção exercida num frasco (Erlenmeyer) conectado, em

série, a uma mangueira de silicone permanentemente instalada, que se estendia até a cápsula porosa.

Para as instalações dos lisímetros foram realizadas perfurações com trado manual ($\varnothing = 15$ cm). As cápsulas porosas foram previamente lavadas em HCl (8 N) e água deionizada. Elas foram envolvidas com pó de sílica (≤ 200 mesh) antes das instalações, para evitar o contato com o solo durante suas descidas nos furos. O pó sílica foi colocado na base da perfuração envolvendo a cápsula, permitindo maior contato hidráulico com o solo circundante, impedindo entupimentos de seus poros. Acima da cápsula, foi construído um selo de bentonita hidratada misturada com areia fina para impedir a migração vertical de solutos, bem como a atuação da pressão de sucção fora da área de interesse. O restante do espaço anelar foi preenchido por material de perfuração, acima do qual foi instalado outro selo de bentonita.

As distâncias de 0,50 m entre os amostradores é suficiente para que estejam além do raio de influência de pressão de vácuo de um pelo outro. Estudos realizados por Morrison e Lowery (1990) utilizando colunas de solo, mostraram que sob condição estática de umidade e pressão de vácuo constante (52,5 cm Hg), a influência radial não ultrapassou 15 cm. Simulações numéricas feitas por Wu et al. (1995), sugeriram que o conteúdo da água do perfil foi afetado até 30 cm da cápsula porosa. Lowery e Hart (1997), mostraram que em solo arenoso (> 90 % de areia), sob condições de chuvas variáveis e pressão de vácuo de 37,5 cm Hg (decrecente), a influência radial não ultrapassou 3 cm.

Várias são as discussões sobre a sorção de íons pelas paredes das cápsulas porosas de cerâmica, ou formação de precipitados como os de Cr e Fe retidos nas paredes externas (Hansen e Harris, 1975; Dreiss, 1986).

A hipótese de retenção do crômio pelas cápsulas porosas usadas neste trabalho foi verificada experimentalmente. Com a finalização do período de coletas das águas, as cápsulas instaladas a 0,50 e 1,00 m de profundidades foram retiradas, apresentando-se limpas, sem alteração de cor, sendo guardadas em sacos plásticos vedados e mantidas sob refrigeração. As cápsulas foram posteriormente quebradas, fragmentadas e reduzidas a pó. As frações foram duplicadas e submetidas à ataque ácido para as

análises químicas. Para a determinação do cromo total utilizaram-se os métodos de oxidação por hipobrometo, usando espectrofotometria visível (modelo DR/2000), e espectrofotometria de absorção atômica (modelo CG-AA7000BC).

As soluções obtidas apresentaram concentrações de cromo abaixo do limite de detecção para ambos os métodos: 0,025 mg.L⁻¹ e 0,05 mg.L⁻¹, respectivamente.

Poço de Monitoramento

As coletas de águas do aquífero freático foram efetuadas em um poço de monitoramento instalado próximo à Estação Experimental (FIGURA 3). A perfuração foi executada com um trato manual ($\varnothing = 15$ cm) e revestida com tubo de PVC ($\varnothing = 6,0$ cm). O filtro (PVC), com 1,0 m de comprimento foi rosqueado ao tubo de PVC e a um tampão fixo. Para o pré-filtro, utilizou-se areia média ($> 0,2$ mm) e pedriscos lavados. O restante do furo foi preenchido com material de perfuração peneirado. Um selo de bentonita foi construído acima do pré-filtro e outro próximo à superfície para impedir entrada de água.

Tensiômetros

No meio poroso não saturado, a água movimenta-se devido à ação de várias energias (pressão (E_p), gravitacional (E_g), cinética (E_c), matricial (E_m), osmótica (E_o), térmica (E_t), elétrica (E_e) etc). O gradiente da resultante dessas energias determina a direção e o sentido do movimento das águas intersticiais. Normalmente, considera-se a energia potencial total (Φ) do meio poroso não saturado como a soma das energias potenciais matricial e gravitacional. Como a água não tem massa e volume definidos, a energia é medida considerando a razão entre energia e volume, que tem dimensão de pressão:

$$\Phi = \frac{E_m}{V} + \frac{E_g}{V} = \Psi_m + \rho gh$$

h = altura do ponto de observação em relação a um datum,

g = aceleração da gravidade

ρ = densidade da água

Ψ_m = potencial matricial, que relaciona o estado de energia da água com a pressão capilar e a força de adsorção, que por sua vez é função da umidade, tamanho dos poros, tamanho das partículas, cuja intensidade é medida por tensiômetros.

Um dos modelos de tensiômetros consiste de uma cápsula de cerâmica acoplada a um tubo de PVC cheio de água deaerada, conectado a um manômetro de mercúrio, como é ilustrado na figura 5.

FIGURA 5 - Esquema de um tensiômetro (modificado de Fetter, 1993).

À medida em que a umidade do meio aumenta, a pressão interna do equipamento se eleva, diminuindo a altura da coluna de mercúrio. Quando a umidade do meio diminui, o mecanismo é inverso.

O trabalho de expansão (ou contração) do mercúrio ($W = P \Delta V$) corresponde à variação do volume da coluna de água, em função do aumento ou diminuição de umidade no meio poroso. Considerando que o volume de água da coluna seja unitário, a razão entre a variação de energia ($\Delta E = W$) e o volume pode ser expressa como a pressão ($\rho \cdot g \cdot h$). A variação da pressão interna do equipamento, corresponde à variação do potencial matricial (Ψ_m) do meio poroso, expresso por:

$$\Psi_m = \rho_{H_2O} g h_{H_2O} \quad \text{ou,} \quad \Psi_m = \rho_{Hg} g h_{Hg}$$

Como o mercúrio é o elemento utilizado para medir as variações de pressão externa ao equipamento, o potencial matricial é expresso por:

$$\Psi_m = 13,6h \text{ cm H}_2\text{O}$$

No caso da configuração apresentada na figura 5, deve-se considerar uma correção de posição. Ψ_m passa a ser dado por:

$$\Psi_m = (13,6h - h - h_1 - h_2) \text{ cm H}_2\text{O}$$

Por convenção, a pressão atmosférica é considerada como a de referência e igual a zero. A pressão no meio poroso, sendo menor do que a atmosférica será sempre negativa e o potencial matricial negativo, portanto:

$$\Psi_m = -(12,6h - h_1 - h_2) \text{ cm H}_2\text{O}$$

Os equipamentos utilizados neste trabalho, representados na figura 5, consistiram de cápsulas porosas de cerâmica ($\varnothing_{\text{ext}} = 1,5 \text{ cm}$, e $6,0 \text{ cm}$ de comprimento), conectadas a tubos de PVC, com comprimentos variando de $0,50 \text{ m}$ a $3,00 \text{ m}$.

Para as instalações dos tensiômetros foi utilizado trado expiralado ($\varnothing_{\text{ext}} = 3,0 \text{ cm}$). As cápsulas porosas ficaram imersas em água durante 12 horas, sendo posteriormente

envolvidas com pó de sílica. O espaço anelar foi preenchido com material de perfuração peneirado. Próximo à superfície, foi construído um selo de bentonita hidratada e misturada com areia fina, para impedir infiltrações de chuvas ou efluentes.

As medidas do potencial matricial foram obtidas após as calibrações dos equipamentos, adicionando-se água deaerada aos tubos de PVC, com leituras diárias (mesmo horário) da altura (h) da coluna de mercúrio.

Pluviômetro

Para as medidas de precipitação local e controle químico das águas das chuvas, instalou-se um pluviômetro modelo Ville de Paris, junto à Estação Experimental. Por apresentarem íons com baixos teores, as análises químicas das águas das chuvas foram desconsideradas durante o período de monitoramento das águas em subsuperfície.

Condutividade hidráulica do meio não saturado

Para determinar a ordem de grandeza da condutividade hidráulica do meio poroso não saturado, utilizou-se o método de rebaixamento, de acordo com as diretrizes da ABGE (1981). Para o teste, foi executada uma perfuração com trado manual, com 100 cm de profundidade e 7,62 cm de diâmetro. A perfuração (não revestida) foi preenchida com água durante 10 minutos. Cessada a adição de água, utilizou-se uma régua graduada para medir o rebaixamento da superfície da água e um sensor (sonoro) para auxiliar a medida da profundidade do nível da água. O rebaixamento foi medido durante 30 minutos, inicialmente a cada 15 s, passando a 30 s e 60 s, aumentando para 2 minutos e 5 minutos no final do período.

Além desse teste, foram observadas as variações tensiométricas decorrentes da infiltração dos efluentes durante um episódio de disposição, a fim de utilizar o método *tempo de resposta de tensiômetro* e comparar com os resultados de ensaio de rebaixamento.

AMOSTRAGEM

ÁGUA

Zona saturada

Para as coletas das águas da zona saturada, mediu-se a profundidade do nível d'água com um sensor sonoro e trena, com subsequente esgotamento do poço. Após a recuperação do nível d'água, procederam-se as amostragens. Para esse tipo de coleta foi construído um amostrador, consistindo de duas bombas (tipo Whale Superline 991), conectadas em seqüência, ligadas a uma bateria (12 V).

Zona vadosa

No início dos trabalhos de campo, as amostras de águas intersticiais foram obtidas aplicando-se pressão de vácuo de cerca de 67 cm Hg, por tempo proporcional às profundidades dos lisímetros. Para o amostrador de 0,50 m, o tempo de pressão foi de 2 min, para os de 1,00 m, de 4 min e assim por diante.

Esse procedimento mostrou-se ineficaz para amostrar as quantidades de águas necessárias às análises químicas, devido ao baixo teor de umidade e à textura do solo. Os volumes amostrados até 4,50 m de profundidade foram, em geral, inferiores a 50 mL e para profundidades maiores, os volumes foram superiores a 100 mL.

Para obter maior volume, seria necessário aumentar a intensidade de pressão de vácuo ou exercer sucção por período de tempo mais prolongado. Supondo que uma superpressurização ou pressurização rápida pudesse provocar danos às cápsulas porosas ou interferências nas condições físico-químicas das águas, optou-se por exercer uma pressão constante por tempo mais prolongado. Para tanto, um conjunto composto por 5 a 6 lisímetros foi conectado simultaneamente a uma bomba de vácuo com capacidade de 1 atm. A conexão foi realizada por um arranjo tipo *flauta* que consistiu-se de um tubo de aço inóx com várias saídas (Ellert e Surita, 1998). Uma das saídas foi conectada a uma bomba de vácuo e as demais aos lisímetros (detalhe na figura 3). O tempo para a pressão de vácuo foi, inicialmente, programado para 12 horas e para incrementar os volumes prosseguiu-se com novo período de pressão de vácuo. Essa condição de amostragem foi fundamental para obter volumes mínimos

necessários, principalmente próximo à superfície nos períodos de seca (maio/junho/julho/96).

As preservações e conservações das amostras de águas foram efetuadas seguindo o critério da Standard Methods (Eaton et al., 1995). Após a filtragem (filtro 0,45 μm) foram adicionados ácidos HNO_3 até $\text{pH} \leq 2$ (4°C) para análises de íons metálicos. Ácido sulfúrico ($\text{pH} \leq 2$, 4°C) para análises de Na^+ , K^+ , N-NH_3 , fenol, DQO, e N_t . Para as análises de CN^- utilizou-se NaOH ($\text{pH} > 12$, 4°C), e HCl ($\text{pH} \leq 2$, 4°C), para análises de óleos e graxas. Para análises de outros ânions, além de DBO_5 , surfactantes, sólidos suspensos e sedimentáveis, as amostras foram preservadas sob refrigeração (4°C).

SOLO

As amostras de solo não impactado foram coletadas durante a perfuração para instalação do piezômetro a cada 0,50 m, sendo acondicionadas em sacos plásticos e mantidas sob refrigeração (4°C).

O material foi seco à temperatura ambiente, homogeneizado, quarteado e peneirado ($< 2\text{ mm}$).

Tendo em vista que a variabilidade das concentrações iônicas é função das características físico-químicas do solo (e dos contaminantes), optou-se por coletar amostras indeformadas do solo impactado, para observar possíveis ocorrências de heterogeneidades e detalhar as distribuições de teores iônicos em perfil.

Após o período de monitorização das águas, o solo impactado foi amostrado em um local na Estação Experimental (FIGURA 6).

As amostras indeformadas foram coletadas em tubos de PVC de 0,50 m de comprimento e $\varnothing_{\text{int}} = 6,0$ cm. O amostrador utilizou-se de um martelete mecânico (Pionjär 120), onde os tubos foram acoplados, e aprofundados no solo até seu total preenchimento e em seguida extraídos (FIGURA 6). Após a retirada de cada tubo, as extremidades foram vedadas com parafina e plástico, para evitar perda de umidade. A profundidade de amostragem variou de 0,50 m a 4,40 m.

FIGURA 6 - Coleta de amostra indeformada de solo impactado na Estação Experimental.

Os tubos com as amostras indeformadas foram abertos longitudinalmente, e as amostras descritas macroscopicamente.

A amostra de 0,00 m a 0,50 m de profundidade, foi dividida em subamostras com 10 cm. De 0,50 m a 1,00 m foi dividida em 4 subamostras e no restante do perfil, fez-se de 2 a 3 subdivisões de acordo com a heterogeneidade apresentada.

RESÍDUOS DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES PRIMÁRIO (E.T.E₁)

A indústria Curtume Monte Aprazível efetua o tratamento de seus efluentes em várias etapas.

A primeira ocorre na Estação de Tratamento de Efluentes primário (E.T.E₁). Trata-se do local de deságüe das etapas de beneficiamento do couro. Nela são executadas várias operações que envolvem a homogeneização do efluente, oxidação de sulfetos com H₂O₂, ajuste de pH entre 7 e 9 com NaOH, Ca(OH)₂, ou CaO, e adição de coagulantes como o Al₂(SO₄)₃, resultando na clarificação e formação do lodo, com composição complexa e elevada toxicidez.

A seguir, os efluentes tratados na E.T.E₁ contendo materiais em suspensão, são desaguados numa lagoa (lagoa aeróbia - aeração mecânica) para oxidação da matéria orgânica e de sulfetos. Nessa etapa, assim como nas posteriores, são formados lodos.

A fração sobrenadante flui através de um ladrão, para duas lagoas sucessivas que recebem as últimas fases sólidas do processo. A fase líquida final é lançada no córrego Inhumas, tributário do Rio São José dos Dourados.

No experimento, utilizou-se os efluentes da E.T.E₁ sem tratamento químico, visto que o lodo apresentava elevadas concentrações de substâncias tóxicas.

A avaliação do transporte de contaminantes em zona vadosa foi efetuada em função da variação do volume de poluentes dispostos em três ocasiões distintas: março/96, setembro/96 e março/97, com cerca de 700 L, 1700 L e 800 L, respectivamente.

Em cada ocasião, os efluentes liberados das etapas de caleiro, curtimento e acabamento, foram homogeneizados na E.T.E₁, e enviados a vários tambores com capacidade de 100 L cada um.

Para as análises químicas, os efluentes armazenados nos tambores foram homogeneizados, medidos o pH e a condutividade elétrica específica. Separam-se alíquotas, que foram preservadas segundo método padrão de preservação.

Os lodos formados nos diferentes locais de tratamento de efluentes permanecem, de modo geral, por períodos de tempo variáveis. Este lodo apresenta-se como fase essencialmente sólida, de cor cinza com tonalidade verde azulada, forte odor de amônia e ácido sulfídrico. A fim de verificar suas características, o lodo formado na E.T.E₁, foi amostrado em março/96 e setembro/96, homogeneizados, medidos o pH e a condutividade elétrica específica. Alíquotas foram separadas em diferentes frascos e preservadas para análises químicas.

CAPÍTULO 3

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICAS E QUÍMICA DE SOLO, ÁGUAS E RESÍDUOS DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES PRIMÁRIO.

SOLO NÃO IMPACTADO

As amostras de solo não impactado coletadas na Estação Experimental apresentaram-se de maneira homogênea, tendo como principais características, textura arenosa, cor marrom avermelhada e consistência úmida friável. Alguns agregados granulares (1 a 2 cm de diâmetro) formados por óxi-hidróxidos de ferro e manganês associados, foram encontrados ocasionalmente.

Com as frações < 2 mm efetuaram-se análises textural, mineralógica, químicas e de capacidade de troca de cátions (CTC).

O método analítico utilizado para determinações do pH do solo foi o proposto pela EMBRAPA (1979); para a granulometria, o método de pipetagem e peneiramento. As frações argila ($\leq 0,002$ mm) e silte fino (0,002 a 0,02 mm) foram separadas por pipetagem; silte grosso (0,021 a 0,053 mm), areia fina (0,05 a 0,2 mm) e areia grossa ($> 0,2$ mm), por peneiramento. As frações argila foram separadas para análises mineralógicas por difração de raios X.

As medidas de capacidade de troca de cátions (CTC) foram realizadas utilizando resinas trocadoras, e o conteúdo de matéria orgânica foi obtido por colorimetria, com a oxidação por dicromato de potássio de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 4N) em meio ácido (H_2SO_4 , 10 N). As análises químicas foram executadas por fluorescência de raios X, sendo os teores normalizados a 100%.

Granulometria

Os resultados granulométricos obtidos em 15 amostras de solo coletadas em perfil no ponto de instalação do poço de observação da Estação Experimental, são apresentados na tabela 1. Constatou-se que a fração areia fina, com teor médio de 67,02 %, predomina sobre as frações argila (15,30 %), silte (11,76 %) e areia grossa (4,21 %).

A distribuição granulométrica apresentada na figura 7, permite observar que até 2,50 m, a fração argila predomina sobre a de silte, diminuindo em profundidades maiores. Abaixo de 7,00 m, o teor de argila aumenta, enquanto que a de areia fina diminui, sugerindo o limite inferior da zona saturada.

De acordo com a classificação textural brasileira (EMBRAPA, 1979), o solo apresenta textura média até 2,50 m de profundidade e arenosa entre 3,00 e 7,00 m.

TABELA 1 – Distribuição granulométrica de amostras do solo da Estação Experimental.

Frações (%)	Argila	Silte Fino	Silte Grosso	Areia Fina	Areia Grossa	TOTAL	Umidade
Prof. (m)							
0,50	24,48	0,51	6,15	63,62	4,07	98,83	1,23
1,00	26,11	1,32	6,42	61,73	3,69	99,27	0,78
1,50	23,56	2,34	4,89	58,89	8,43	98,11	1,99
2,00	24,37	2,24	6,18	57,61	8,64	99,04	1,08
2,50	21,72	3,77	6,68	62,95	3,53	98,65	1,87
3,00	11,93	8,67	5,29	69,08	4,93	99,90	1,05
3,50	11,42	8,46	6,38	70,28	0,71	97,25	3,45
4,00	12,75	8,97	6,00	69,00	0,78	97,50	2,86
4,50	11,22	4,48	5,20	73,59	0,75	95,24	5,26
5,00	8,05	8,67	4,19	75,52	0,85	97,28	2,20
5,50	10,30	7,95	4,08	75,70	2,23	100,26	0,82
6,00	7,54	10,30	3,05	76,75	2,67	100,31	1,02
6,50	8,67	7,24	3,62	71,14	7,69	98,36	2,63
7,00	6,73	7,75	3,08	72,13	8,41	98,10	2,76
7,50	20,60	13,36	9,20	47,33	5,80	96,29	4,34
Média	15,30	6,40	5,36	67,02	4,21	98,29	2,22

FIGURA 7 – Distribuição granulométrica (%) em amostras do solo coletadas em perfil na Estação Experimental.

pH

As medidas do pH do solo, em água e em solução de KCl (1N), são apresentadas na tabela 2. Os valores de $pH_{(KCl)}$ entre 3,99 e 4,66 indica solo com características ácidas. A figura 8 ilustra a tendência de acréscimo das diferenças entre as medidas do $pH_{(H_2O)}$ e $pH_{(KCl)}$ em profundidade, com o pH em água sempre maior do que aquele medido em KCl.

TABELA 2 – Parâmetros químicos do solo.

Parâmetros	$pH_{(H_2O)}$	$pH_{(KCl)}$	ΔpH	CTC (meq/100g)	Matéria Orgânica (%)
Profundidade (m)					
0,50	5,22	4,09	1,13	4,65	1,00
1,00	4,92	4,18	0,74	4,21	1,00
1,50	4,60	4,17	0,43	4,20	0,70
2,00	4,89	4,17	0,72	4,02	0,70
2,50	5,13	4,09	1,04	5,72	0,70
3,00	5,41	3,99	1,42	6,78	0,70
3,50	5,48	4,06	1,42	5,16	0,70
4,00	5,53	4,10	1,43	5,31	0,70
4,50	5,54	4,14	1,40	5,25	0,70
5,00	5,65	4,26	1,39	6,08	0,70
5,50	5,85	4,35	1,50	6,10	0,80
6,00	5,95	4,42	1,53	6,38	0,80
6,50	5,86	4,36	1,50	6,19	0,80
7,00	6,15	4,66	1,49	5,95	0,80
7,50	6,32	4,48	1,84	11,49	0,80

A avaliação da natureza da carga predominante nas superfícies dos sólidos pode ser obtida pela diferença entre o pH em água $pH_{(H_2O)}$ e em KCl $pH_{(KCl)}$: $\Delta pH = pH_{(H_2O)} - pH_{(KCl)}$. Quando $\Delta pH > 0$ predominam cargas negativas, e se $\Delta pH < 0$ as cargas predominantes são positivas (USDA, Soil Survey Staff, 1960, in Tan, 1993; Prado, 1991).

Os valores de ΔpH positivos (TABELA 2) aumentam em profundidade ao longo do perfil, indicando que o solo do local apresenta tendência à retenção de cátions.

FIGURA 8 – Medidas de pH em água e em solução de KCl; CTC (meq/100g) e matéria orgânica (%), em amostras de solo não impactado coletadas na Estação Experimental.

Capacidade de troca de cátions (CTC) e matéria orgânica

As medidas da capacidade de troca de cátions do solo variaram entre 4,02 meq/100 g e 6,78 meq/100 g (TABELA 3, FIGURA 8).

As análises por difração de raios X da fração argila mostraram a predominância de caulinita em todo o perfil, com capacidade de troca entre 3 e 20 meq/100 g de solo (Adriano, 1986; Alloway, 1990; Appello e Postma, 1995), além de magnetita.

O solo mostrou ser muito pobre em matéria orgânica pois os teores não ultrapassaram 1% (TABELA 2).

Composição química

Como a avaliação do grau de contaminação do solo pelas disposições de efluentes será efetuada através das variações dos teores de íons, sendo apresentados desta forma na tabela 3.

TABELA 3 – Concentração dos íons em solo não impactado.

	Na ⁺ mg.Kg ⁻¹	K ⁺ %	Ca ²⁺ mg.Kg ⁻¹	Mg ²⁺ mg.Kg ⁻¹	Sr ²⁺ mg.Kg ⁻¹	Ba ²⁺ mg.Kg ⁻¹	Cr ³⁺ mg.Kg ⁻¹	Mn ⁴⁺ mg.Kg ⁻¹	Fe ³⁺ %	Al ³⁺ %	Si ⁴⁺ %	Ni ²⁺ mg.Kg ⁻¹	Zn ²⁺ mg.Kg ⁻¹	P ²⁺ mg.Kg ⁻¹	S ⁶⁺ mg.Kg ⁻¹	Ti ⁴⁺ %
Prof. (m)																
0,50	66,78	0,44	400,23	1929,60	32,13	322,42	410,52	464,70	4,09	5,13	37,21	39,29	88,37	279,30	60,00	1,68
1,00	n.d.	0,42	257,29	1748,70	27,90	349,28	348,94	456,98	4,23	5,19	37,11	47,15	82,67	253,11	48,00	1,74
1,50	n.d.	0,37	228,70	1567,80	27,90	295,55	335,26	441,47	3,95	4,82	37,72	47,15	54,63	218,20	40,00	1,65
2,00	n.d.	0,37	150,09	1688,40	20,29	304,50	342,10	472,45	4,23	5,03	37,30	55,01	37,76	231,29	n.d.	1,73
2,50	n.d.	0,61	128,65	3135,60	29,80	367,20	478,94	480,19	4,93	5,77	35,80	39,29	36,96	301,12	37,00	1,83
3,00	185,50	1,03	214,41	5065,20	56,65	617,96	478,94	573,13	4,72	5,24	36,18	47,15	39,37	353,48	40,00	1,59
4,00	445,20	1,51	435,97	6271,20	50,74	680,66	307,89	433,72	3,74	5,19	36,92	31,43	49,01	187,65	n.d.	1,10
5,00	571,34	1,56	664,67	6331,50	68,49	698,57	314,73	425,98	3,25	4,34	38,05	47,15	36,15	178,92	n.d.	0,98
7,00	623,28	1,45	1643,81	6512,40	80,33	752,30	615,78	1084,30	4,72	4,18	36,27	47,15	60,26	610,96	n.d.	2,00

n.d. = não detectado

As projeções dos teores dos íons apresentadas nas figuras 9, 10 e 11, indicaram distribuições praticamente homogêneas até a profundidade de 2,00 m, com os teores dos constituintes alcalinos e alcalinos terrosos, aumentando a partir dessa profundidade.

Os íons Mn²⁺, assim como o Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Ti⁴⁺, Si⁴⁺ e fosfatos, apresentaram distribuições equivalentes ao longo do perfil; e os compostos de enxofre em quantidades apreciáveis próximo à superfície (0,50 m), provavelmente na forma de SO₄²⁻.

FIGURA 9 – Distribuição vertical de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e Mn^{2+} ($\text{mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$ ou %), em solo não impactado da Estação Experimental (linhas contínuas), com linhas de tendência central (descontínuas).

FIGURA 10 - Distribuição vertical de Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} e Ti^{4+} (mg.Kg^{-1} ou %), em solo não impactado da Estação Experimental (linhas contínuas), com linhas de tendência central (descontínuas).

FIGURA 11 – Distribuição vertical de Zn^{2+} , Ni^{2+} , P^{4+} e S^{6+} ($\text{mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$ ou %), em solo não impactado da Estação Experimental (linhas contínuas), com linhas de tendência central (descontínuas).

Considerações

Algumas avaliações sobre as distribuições dos íons em relação às frações granulométricas no perfil do solo, foram realizadas tomando-se por base os coeficientes de correlação (com nível de significância de 10 %) (TABELA 4).

Observou-se a existência de boa correlação positiva entre os íons alcalinos e alcalinos terrosos, com a fração areia fina e silte fino. Em contrapartida, estes elementos correlacionaram-se negativamente com a fração argila e site grosso. Dentre os outros elementos analisados, o Al^{3+} apresentou correlação positiva com a fração argila (59%) e silte grosso (91 %) e inversa com a fração areia (- 53 %). O Mn^{2+} apresentou correlação inversa com a fração silte grosso (- 71 %) e o S^{6+} com a fração silte fino (- 68 %). O Ni^{2+} e o Ti^{4+} , por sua vez, apresentaram correlação positiva com a fração areia grossa (65 % e 74 %, respectivamente). Os outros elementos não apresentaram boa correlação com as diferentes frações devido, possivelmente, à distribuição pouco linear no perfil amostrado.

Pode-se observar pela matriz de correlação que o pH do solo está inversamente correlacionado aos óxidos de Al^{3+} (- 79 %).

A capacidade de troca de cátions mostrou estar correlacionada com os íons alcalinos e alcalinos terrosos. A matéria orgânica apresentou melhor correlação com o S^{6+} (93 %) e Zn^{2+} (85 %).

Os óxidos de Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , P^{5+} e Ti^{4+} , mostraram boas correlações entre si e inversa em relação à sílica, principalmente os óxidos de Fe^{3+} (- 89%), Cr^{3+} (- 76 %) e P^{5+} (- 62 %). O Mn^{2+} apresentou boa correlação com o P^{5+} (97 %) e este por sua vez com o Cr^{3+} (95 %) e Fe^{3+} (67 %). O Cr^{3+} e o Mn^{2+} apresentaram correlações com o Sr^{2+} (95 % e 65 %, respectivamente) e com o Ca^{2+} (61 % e 88 %, respectivamente).

TABELA 4 – Matriz de correlação entre os parâmetros físico-químicos, químicos e textura do solo não impactado. Os coeficientes com nível de significância de 10 % estão em negrito.

	pH	CTC	MO	Argila	Silte Fino	Silte Grosso	Areia Fina	Areia Grossa	Na	K	Ca	Mg	Sr	Ba	Cr	Mn	Fe	Al	Si	Ni	Zn	P	S	Ti
pH	1																							
CTC	0,09	1																						
MO	0,07	-0,39	1																					
Argila	-0,47	-0,82	0,42	1																				
Silte F.	0,22	0,82	-0,57	-0,94	1																			
Silte G.	-0,78	-0,43	0,22	0,75	-0,54	1																		
Areia F.	0,38	0,81	-0,17	-0,93	0,85	-0,64	1																	
Areia G.	0,38	-0,34	-0,06	0,23	-0,36	-0,28	-0,49	1																
Na	0,75	0,29	-0,54	-0,86	0,67	-0,77	0,86	0,01	1															
K	0,40	0,73	-0,37	-0,86	0,93	-0,61	0,93	-0,44	0,92	1														
Ca	0,92	0,36	0,08	-0,97	0,95	-0,61	0,93	-0,40	0,72	0,62	1													
Mg	0,39	0,80	-0,39	-0,68	0,44	-0,84	0,63	0,19	0,88	0,99	0,63	1												
Sr	0,59	0,77	-0,21	-0,97	0,84	-0,82	0,94	-0,18	0,86	0,91	0,81	0,92	1											
Ba	0,45	0,77	-0,32	-0,97	0,94	-0,67	0,93	-0,34	0,87	0,98	0,68	0,99	0,95	1										
Cr	0,52	0,52	0,06	-0,37	0,19	-0,43	0,28	0,39	0,09	0,18	0,61	0,30	0,95	0,32	1									
Mn	0,83	0,37	0,04	-0,54	0,33	-0,71	0,39	0,47	0,45	0,39	0,88	0,45	0,65	0,51	0,86	1								
Fe	0,07	0,23	0,04	0,12	-0,13	0,13	-0,24	0,45	-0,25	-0,27	0,05	-0,14	-0,08	-0,14	0,79	0,49	1							
Al	-0,79	-0,13	0,04	0,59	-0,36	0,91	-0,53	-0,24	-0,81	-0,51	-0,78	-0,46	-0,68	-0,53	-0,14	-0,54	0,41	1						
Si	-0,01	-0,49	0,07	0,15	-0,19	-0,13	-0,06	-0,08	0,15	-0,07	-0,12	-0,19	-0,14	-0,17	-0,76	-0,47	-0,89	-0,45	1					
Ni	0,27	-0,19	-0,07	0,11	-0,21	-0,29	-0,24	0,65	0,20	-0,31	0,04	-0,29	-0,08	-0,21	0,06	0,19	0,09	-0,38	0,25	1				
Zn	0,13	-0,39	0,85	0,32	-0,51	0,04	-0,16	0,09	-0,49	-0,29	0,22	-0,32	-0,12	-0,26	0,12	0,14	-0,02	-0,09	0,12	-0,26	1			
P	0,70	0,40	0,13	-0,42	0,22	-0,57	0,30	0,48	0,24	0,25	0,76	0,34	0,55	0,39	0,95	0,97	0,67	-0,36	-0,62	0,16	0,20	1		
S	-0,43	-0,26	0,93	0,55	-0,68	0,37	-0,19	-0,29	-0,96	-0,52	-0,27	-0,53	-0,35	-0,53	-0,07	-0,34	-0,21	0,38	0,41	-0,30	0,91	-0,19	1	
Ti	0,30	-0,22	0,3273	0,38	-0,51	0,03	-0,49	0,74	-0,19	-0,55	0,16	-0,46	-0,26	-0,42	0,68	0,53	0,83	0,15	-0,54	0,34	0,30	0,66	0,05	1

ÁGUAS NÃO IMPACTADAS

No início dos trabalhos, as águas intersticiais não impactadas do meio poroso (zonas vadosa e saturada), foram amostradas durante os três primeiros meses para suas caracterizações hidroquímicas. Foram analisados: pH, Eh, condutividade elétrica específica, temperatura, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cr(t) , Cr^{6+} , Fe(t) , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , S^{2-} , SO_4^{2-} , N-NH_3 , N-NO_2 , N-NO_3 , Cl^- , PO_4^{3-} , F^- , HCO_3^- e CN^- . Além de fenol, óleos e graxas, sólidos suspensos, sólidos sedimentáveis, DBO_5 e DQO, em águas da zona saturada.

Os métodos analíticos e equipamentos utilizados para caracterizações das águas, efluentes, lodos e soluções obtidas nas extrações sequenciais, são apresentados na tabela 5.

TABELA 5 – Parâmetros físico-químicos e químicos, métodos e equipamentos de análises.

Parâmetros (unidades)	Método Analítico e Equipamentos
pH	Eletrodo pHTestr1, marca OAKTON, modelo 35624-00; marca DIGIMED, modelo DM21, e marca Metrohm, modelo E512, precisão 0,2. Calibração em solução com pH 7,0 e 4,0 (25 °C)
Eh (V)	Eletrodo ORPTest modelo 3565-00, marca OAKTON, precisão 5 mV. Calibração em soluções com pH 4,0 e quinidrona (267 mV), e com pH 7,0 (93 mV).
Condutividade Elétrica Específica ($\mu\text{S/cm}$)	Eletrodo TDSTestr3, marca OAKTON, com intervalo de medida entre 0 a 1990 $\mu\text{S/cm}$, resolução de 10 $\mu\text{S/cm}$. Calibração em solução KCl (0,01 M) (25 °C).
Temperatura (°C)	Termômetro de Mercúrio
Alcalinidade (ppm HCO_3)	Titulometria
Cl^- , SO_4^{2-} , N-NH_3 , N-NO_2 , N-NO_3 , PO_4^{3-} , S^{2-} , CN^- , F^- , OD, Cr^{6+} , Fe^{2+} (ppm)	Tiocianato de mercúrio, SulfaVer4, Nessler, Sulfato Ferroso, Cádmio, Ácido Ascórbico, Azul de Metileno, Pindina-Pirazalona, SPANDS, HRDO, Difenilcarbazida, Fenantrolina (respectivamente) - Espectrofotômetro visível, marca Hach, modelo DR/2000, Cromatógrafo de Íons, marca Dionex, modelo 2010i
Na^+ , K^+ (ppm)	Espectrofotômetro de Chama, marca Micronal, modelo B262
Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , $\text{Cr}(\text{total})$, $\text{Fe}(\text{total})$, Al^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} (ppm)	Espectrofotômetro de Absorção Atômica, marca CG-AA7000BC
Fenol (ppm)	Aminoantipirina - Espectrofotômetro visível
Óleos e Graxas (ppm)	Extração com hexano – Soxhlet
Sólidos Susp. e Sedim. (ppm)	Gravimétrico e Sedimentação (respectivamente)
DBO_5 e DQO (ppm)	Winkler com modificação azida e Refluxo aberto com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – Condensador e bureta
Surfactante (ppm)	Azul de metileno – Espectrofotômetro visível

pH e Eh

O potencial hidrogeniônico medido em águas intersticiais mostrou-se alcalino a neutro, diminuindo com a profundidade (8,1 a 5,4) (TABELA 6). Por outro lado, as águas da zona saturada mostraram pH entre 5,4 a 5,9. O Eh apresentou valores menores próximo à superfície, aumentando em profundidade (0,08 V a 0,21 V) (FIGURA 12)*.

FIGURA 12 – Variação de pH e Eh (V) em águas da zona aerada (0,50 m a 6,50 m) e da zona saturada (> 6,50 m), antes da impactação.

* As descontinuidades nos gráficos são devido à falta de amostras de águas.

TABELA 6 – Parâmetros físico-químicos de águas das zonas vadosa e saturada da Estação Experimental, antes da impactação.

29/11/95			
Prof.(m)	pH	Eh (V)	CE(μS/cm)
5,00	6,6	n.a	180
5,50	6,0	0,27	160
6,00	6,0	0,21	70
6,50	5,8	0,23	60
6,60	5,9	0,24	110
28/02/96			
0,50	8,1	0,08	230
1,00	7,6	0,12	160
1,50	7,7	0,16	290
2,00	6,9	0,20	310
2,50	6,7	0,21	230
3,00	6,6	0,20	200
4,00	6,7	0,20	210
4,50	6,6	0,20	260
5,00	6,9	0,18	230
5,50	5,9	0,24	180
6,00	5,9	0,24	60
6,50	5,6	0,22	50
6,70	5,5	0,21	90
25/03/96			
0,50	7,2	0,11	210
1,00	7,1	0,12	140
1,50	6,8	0,12	270
2,00	6,5	0,13	390
2,50	6,6	0,12	210
3,00	6,6	0,14	170
4,00	-	-	-
4,50	6,9	0,18	180
5,00	6,3	0,15	170
5,50	5,7	0,18	190
6,00	5,8	0,19	50
6,50	5,6	0,17	50
6,63	5,4	0,21	80

- = sem amostra

Condutividade elétrica específica (CE, $\mu\text{S/cm}$)

A condutividade elétrica específica das águas intersticiais naturais apresentou valores inferiores a $400 \mu\text{S/cm}$, diminuindo com a profundidade, chegando a $50 \mu\text{S/cm}$ nas águas do aquífero livre (FIGURA 13 – TABELA 6)

FIGURA 13 – Variação da condutividade elétrica específica ($\mu\text{S/cm}$), em águas das zonas vadosa (0,50 m a 6,50 m) e saturada ($> 6,50$ m) da Estação Experimental, antes da impactação*.

* As descontinuidades nos gráficos são devido à falta de amostras de águas

Sódio, Potássio, Cálcio, Magnésio, Estrôncio e Bário

O sódio e o potássio são elementos de alta solubilidade, apresentando-se em águas naturais como íons Na^+ e K^+ . O cálcio, devido ao seu raio iônico elevado, apresenta-se em solução comumente como íon Ca^{2+} ou associado ao hidrogenocarbonato e sulfato (Hypólito, 1972). O magnésio apresenta-se em solução na forma iônica como Mg^{2+} , pois só precipita em pH ao redor de 10,6 (Charlot, 1969, in Hypólito, op. cit.). O bário pode existir em águas como Ba^{2+} , em baixas concentrações, pois precipita-se com o sulfato que possui baixa solubilidade e o estrôncio (Sr^{2+}) apresenta tendência a maior disponibilidade em solução com a diminuição do pH (Juo e Barber, 1970; Adriano, 1986; Dojlido e Best, 1993).

O sódio está presente na indústria de curtimento em tintas, detergentes e principalmente como NaCl e NaOH . O magnésio e o cálcio são utilizados como bases. O estrôncio e o bário podem estar presentes nos corantes.

O Na^+ é um íon que não causa problemas à saúde humana, em quantidade limitada, que é recomendada pela Organização Mundial da Saúde em 200 mg.L^{-1} (Dojlido e Best, op. cit.). O Mg^{2+} , por sua vez, estando em concentrações maiores do que 100 mg.L^{-1} provoca gosto amargo nas águas e efeito purgativo. Não há limite para a concentração de cálcio no Brasil, mas pela World Health Organization (in Dojlido e Best, op. cit), o aceitável é de 75 mg.L^{-1} e o máximo tolerado de 200 mg.L^{-1} . A dureza das águas, estabelecida pelas concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} , pode implicar em reumatismo e gota. O Sr^{2+} em altas concentrações é tóxico e seu limite de concentração (estabelecido em alguns países) é de 2 mg.L^{-1} (Dojlido e Best, 1993). Os sais de bário em altas doses podem causar vômito e diarreia ou atuar no sistema nervoso central (Merian, 1991). O limite* máximo de concentração deste íon é de 1 mg.L^{-1} .

A dureza pode ser utilizada como indicação da degradação da qualidade das águas para uso doméstico ou agrícola. De acordo com CETESB (1996), as águas duras podem conter de 200 a 300 mg.L^{-1} de CaCO_3 . As medianamente duras com 100 a 200 mg.L^{-1} , e as brandas com menos do que 100 mg.L^{-1} de CaCO_3 .

* Limite estabelecido pelo Ministério da Saúde, Portaria 36/1990 e Decreto Estadual 12486/1978.

Neste trabalho a dureza foi calculada pela relação (Eaton, et al., 1995):

$$\text{Dureza total} = 2,497 [\text{Ca}^{2+}] + 4,118 [\text{Mg}^{2+}] \text{ (mg.L}^{-1} \text{ de CaCO}_3\text{)}$$

A qualidade das águas para fins de irrigação é indicada pelo Índice de Adsorção do Sódio (SAR), definido por (Richards 1969, in Hounslow, 1995):

$$\text{SAR} = \frac{\text{Na}^+}{\sqrt{\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}{2}}}$$

As águas são classificadas como excelentes quando $0 \leq \text{SAR} \leq 10$, boas se $10 \leq \text{SAR} \leq 18$, regulares com $18 \leq \text{SAR} \leq 26$ e ruins se este índice estiver acima de 26.

Nas águas intersticiais naturais do meio não saturado, o Na^+ apresentou-se com cerca de 7 ppm, e o K^+ com valores ao redor de 17 ppm (até cerca de 4,00 m de profundidade). Estes teores diminuíram para 1 ppm e 4 ppm, até a zona saturada. A concentração média do Ca^{2+} até 5,50 m de profundidade esteve entre 11 e 13 ppm, enquanto que o Mg^{2+} apresentou-se com 7 ppm. O teor do Ca^{2+} diminuiu para 4 a 5 ppm na zona saturada e o de Mg^{2+} para cerca de 2 ppm. O Sr^{2+} apresentou teor médio de 0,09 ppm, ao longo de todo o perfil. O Ba^{2+} foi detectado em algumas amostras de profundidades variáveis com 0,30 ppm a 0,60 ppm (TABELA 7 – FIGURA 14).

A diminuição dos teores do Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} abaixo de 5,50 m de profundidade pode refletir os efeitos de lixiviação pela franja capilar.

As águas mostraram-se naturalmente brandas, com menos do que 100 ppm de CaCO_3 , correspondendo às medidas obtidas pela CETESB (CETESB, 1996), índice de adsorção do sódio menor do que 1, sendo, portanto, de boa qualidade (TABELA A – APÊNDICE 1).

TABELA 7 – Concentração (ppm) de Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺ em águas das zonas vadosa e saturada da Estação Experimental, antes da impactação.

29/11/95						
Prof. (m)	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
5,00	3,00	5,30	11,20	19,40	-	-
5,50	2,31	4,20	8,81	13,09	-	-
6,00	1,03	2,92	3,58	6,52	-	-
6,50	1,00	3,05	2,70	4,98	-	-
6,60	1,85	4,58	4,40	7,45	-	-
28/02/96						
0,50	11,30	22,50	3,85	8,10	0,05	< 0,18
1,00	7,00	20,00	2,65	5,15	n.d.	< 0,18
1,50	9,00	34,00	5,05	9,70	0,04	n.d.
2,00	10,00	12,00	8,35	16,15	0,05	n.d.
2,50	11,50	12,00	6,50	11,25	0,08	0,20
3,00	3,80	8,80	5,00	7,65	0,18	< 0,18
4,00	7,00	7,00	9,40	10,60	0,16	0,86
4,50	2,60	4,90	14,85	16,30	0,23	0,61
5,00	-	-	10,60	14,85	0,16	0,88
5,50	0,70	3,80	9,60	13,80	0,14	0,35
6,00	0,70	2,40	2,00	1,96	0,03	< 0,18
6,50	-	3,00	1,25	5,03	0,01	< 0,18
6,70	1,30	4,10	4,00	5,18	0,03	n.d.
25/03/96						
0,50	-	-	3,95	7,75	<0,04	n.d.
1,00	-	-	3,85	7,90	<0,04	n.d.
1,50	-	-	6,25	13,05	0,06	n.d.
2,00	-	-	12,00	26,00	0,15	<0,18
2,50	-	-	6,05	11,30	0,05	<0,18
3,00	-	-	7,95	10,25	0,05	<0,18
4,00	-	-	-	-	-	-
4,50	-	-	8,90	11,75	0,08	<0,18
5,00	-	-	9,00	13,25	0,09	<0,18
5,50	-	-	9,35	15,35	0,15	0,23
6,00	-	-	2,35	4,75	<0,04	n.d.
6,50	-	-	1,75	4,10	<0,04	<0,18
6,63	-	-	3,00	6,50	0,05	<0,18

- = sem amostra para análises, ou ponto sem coleta
n.d = não detectado
< = abaixo do limite de detecção

FIGURA 14 – Distribuição dos teores de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} (ppm), em águas das zonas vadosa (0,50 m a 6,50 m) e saturada (> 6,50 m), da Estação Experimental, antes da impactação.

Crômio, Ferro, Manganês, Alumínio, Chumbo e Zinco

O crômio em meio aquoso pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação, variando de +2 a +6, sendo que o trivalente (Cr(III)) e o hexavalente (Cr(VI)) são os mais estáveis, portanto, os mais comuns. As formas de ocorrências do crômio, bem como de outros elementos capazes de oxidar ou reduzir, podem ser estabelecidas por modelos termodinâmicos (condições fixas de pressão, temperatura e reações em equilíbrio).

O Cr(VI) existe em meio aquoso predominantemente como HCrO_4^- com $E_h > 0,5 \text{ V}$ e $\text{pH} < 6,5$, ou como CrO_4^{2-} em $\text{pH} > 6,5$. Com concentrações acima de 0,01 M em condições ácidas, o Cr(VI) poderá existir como $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. O Cr(III) ocorre como Cr^{3+} quando $\text{pH} < 3$ ou como CrOH^{2+} com pH variando entre 3,5 e 6,5. Se o meio apresentar pH entre 6,5 e 11 a predominância será de Cr(OH)_3 (Stollenwek e Grove, 1985, Richard e Bourg, 1991; Palmer e Witbrodt, 1991).

Devido às condições de pH e E_h normalmente encontradas no meio ambiente e à baixa solubilidade em $\text{pH} > 4$, a forma de ocorrência mais comum do Cr(III) é como Cr(OH)_3 (Eary e Rai, 1989).

Em concentrações adequadas o Cr(III) é importante para homem no metabolismo da glicose. Sua carência vem sendo relacionada a diabetes e cataratas. Em excesso pode induzir a síntese de uma proteína envolvida na proliferação de células (Okado e Tsukaka, 1985 in Merian, 1991). O Cr(VI) é de 100 a 1000 vezes mais tóxico do que muitos compostos de Cr(III), causando inflamações e eczemas ou câncer, se exposto a um longo período de tempo, além de ser mutagênico sendo facilmente absorvido pelas células (Merian, 1991). O limite* de concentração máxima permitida tanto para o Cr(III) como para o Cr(VI) é de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$.

O ferro ocorre comumente como Fe(OH)_3 em meio aquoso com campo de estabilidade no intervalo de pH entre 4 e 8. Este elemento poderá ocorrer como Fe^{2+} em condições anaeróbias em $\text{pH} < 6$, ou Fe^{3+} em $\text{pH} < 3$, sob condição aeróbia (Brookins, 1988).

* Limite estabelecido pelo Ministério da Saúde, Portaria 36/1990, e Decreto Estadual 12486/78.

O ciclo do ferro é interdependente de muitos elementos devido à grande superfície específica e reatividade química dos óxidos-hidróxidos de Fe (II e III). A oxidação do Fe (II) para óxi-hidróxido férrico é acompanhada pela retenção de compostos reativos (íons metálicos pesados) e a redução dos óxi-hidróxidos férricos é sempre acompanhada pela liberação dos mesmos (Stumm e Sulzberger, 1992).

Os óxi-hidróxidos de Fe(III) apresentam a importante função de retenção do crômio nos processos de impactação por resíduos de curtimento, pois podem se coprecipitar formando soluções sólidas ($\text{Fe}_{1-x} \text{Cr}_x (\text{OH})_{\text{ss}}$), de baixa solubilidade em $\text{pH} > 5,5$ (Richard e Bourg, 1991), ou 6,0 (Grove e Ellis, 1980).

O ferro é essencial ao organismo humano no transporte do oxigênio. Em elevadas concentrações pode provocar distúrbios em plantas e ser tóxico em algumas espécies de peixes, além de provocar gosto adstringente nas águas (Dojlido e Best, 1993). O limite para potabilidade de águas* é de $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$.

O manganês ocorre predominantemente como Mn^{2+} ($\text{pH} < 10$) em solução. Os seus óxidos formam-se em condições de pH elevados possuindo assim, cargas negativas em superfície, apresentando capacidade sortiva para os cátions (Bartlett e James, 1979), podendo formar complexos com o sulfato ou carbonato (Dojlido e Best, 1993).

Os óxidos de manganês apresentam uma importante função em relação ao crômio, pois parecem ser a chave para a oxidação do Cr(III) (Schroeder e Lee, 1975; Bartlett e James, op. cit., Eary e Rai, 1987). Estes pesquisadores sugeriram que o mecanismo responsável pela oxidação do crômio e redução do manganês, é a sorção do Cr(III) pelos óxidos de manganês, seguida da transferência de elétrons.

Outro fator que parece contribuir com a oxidação do Cr(III) é a condição de umidade do meio, observada por Bartlett e James (1979). Num de seus experimentos foi verificado que amostras de solo mantidas sob condição de umidade, apresentou o crômio oxidado, não ocorrendo o mesmo com o solo seco.

* Limite estabelecido pelo Ministério da Saúde, Portaria 36 de 19/01/90, e Decreto Estadual 12486/78

O manganês em elevadas concentrações poderá provocar letargia ou encefalite, desordens mentais, neurológicas ou pneumonia (Environmental Health Criteria, 1981), sendo permitido* até 0,05 mg.L⁻¹.

O alumínio pode ocorrer na forma iônica coordenada com 6 moléculas de água [Al(H₂O)₆]³⁺ em pH < 4; complexado com o fluoreto [AlF]²⁺, [AlF₆]³⁻; sulfato [AlSO₄]⁺, [Al(SO₄)₂]⁻ (Dojlido e Best, 1993); ou hidroxilas [Al(OH)]⁴⁺ em pH > 6, (Hypolito, 1972). Este elemento é pouco solúvel, entretanto, em pH < 4,5, ou maior do que 7,5 sua solubilidade aumenta.

O alumínio pode ser tóxico para plantas e no homem pode estar relacionado a doenças como o mal de Alzheimer (Merian, 1991). O limite* de concentração permitida para este íon é de 0,2 mg.L⁻¹.

O chumbo pode se apresentar como Pb²⁺ (mais estável). A especiação deste elemento depende do pH, das concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos. Para pH > 6 o chumbo poderá ser encontrado sob a forma de [Pb(CO₃)₂]²⁻, [Pb(OH)]⁺, ou Pb(OH)₂, ou precipitado com o sulfato (Dojlido e Best, op. cit.).

O chumbo é tóxico para o homem, pois substitui o cálcio do tecido ósseo acumulando-se no organismo, inibe enzimas responsáveis pela produção de hemoglobina, pode causar problemas aos rins e desenvolvimento do sistema motor (Merian, op. cit.), sendo permitido* até 0,05 mg.L⁻¹.

O zinco existe predominantemente como Zn²⁺ em pH < 7. Em pH > 7 predomina o ZnO que se dissolve em pH > 11 (Brookins, 1988). Este elemento podendo existir também como [ZnOH]⁺, [Zn(OH₃)]⁻ ou [Zn(OH)₄]²⁻ (Dojlido e Best, op.cit.). O limite* de concentração para padrões de potabilidade é de 5,0 mg.L⁻¹.

* Limite estabelecido pelo Ministério da Saúde, Portaria 36/1990, e Decreto Estadual 12486/1978

As águas da Estação Experimental apresentaram concentrações de crômio total (Cr(t)) abaixo do limite de detecção e somente em algumas amostras foi detectado Cr^{6+} com 0,01 ppm (TABELA 8).

O ferro total (Fe(t)) apresentou teores entre 0,05 ppm e 0,19 ppm ao longo do perfil. O Fe^{2+} , que foi analisado em águas com maiores volumes apresentou teor médio de 0,10 ppm (TABELA 8, FIGURA 15).

A concentração de Mn^{2+} apresentou média de 0,03 ppm até 6,00 m de profundidade, passando a 0,21 ppm em 6,50 m.

As concentrações do Al^{3+} e Pb^{2+} estiveram, de modo geral, abaixo do limite de detecção. O Zn^{2+} apresentou disponibilidade decrescente com a profundidade, com as maiores concentrações ocorrendo até cerca de 5,00 m.

TABELA 8 – Concentração de Cr(t), Cr^{6+} , Fe(t), Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} (ppm); pH e Eh, das águas em zonas vadosa e saturada da Estação Experimental, antes da impactação.

Prof.(m)	29/11/95									
	Cr(t)	Cr^{6+}	Fe(t)	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Al^{3+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	pH	Eh
5,00	<0,05	-	0,15	-	0,10	<0,55	-	0,82	6,6	
5,50	<0,05	-	<0,05	-	0,05	<0,55	-	0,35	6,0	0,270
6,00	<0,05	-	<0,05	-	0,02	<0,55	-	0,33	6,0	0,208
6,50	<0,05	-	<0,05	-	0,20	<0,55	-	0,07	5,8	0,231
6,60	<0,05	-	0,18	-	0,08	<0,55	-	0,02	5,9	0,238
Prof.(m)	28/02/96									
	Cr(t)	Cr^{6+}	Fe(t)	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Al^{3+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	pH	Eh
0,50	<0,05	-	0,06	-	<0,02	<0,55	n.d.	0,83	8,1	0,080
1,00	<0,05	-	0,06	-	<0,02	n.d.	n.d.	0,59	7,5	0,120
1,50	n.d.	-	-	-	0,02	n.d.	n.d.	0,17	7,7	0,155
2,00	<0,05	-	0,10	-	0,04	n.d.	n.d.	0,66	6,9	0,200
2,50	<0,05	-	0,15	-	0,02	n.d.	n.d.	1,24	6,7	0,175
3,00	<0,05	-	0,07	-	0,04	n.d.	<0,05	1,11	6,6	0,210
4,00	<0,05	-	0,19	-	0,03	n.d.	<0,05	1,17	6,7	0,200
4,50	<0,05	-	0,15	-	0,03	n.d.	<0,05	1,16	6,6	0,200
5,00	<0,05	-	0,10	-	0,06	<0,55	0,09	1,44	6,9	0,180
5,50	<0,05	n.d.	<0,05	n.d.	0,06	<0,55	-	0,10	5,9	0,240
6,00	n.d.	n.d.	0,17	n.d.	<0,02	n.d.	n.d.	0,19	5,9	0,240
6,50	n.d.	-	<0,05	-	0,20	<0,55	<0,05	0,06	5,6	0,215
6,70	<0,05	0,01	0,33	0,01	0,03	<0,55	<0,05	0,02	5,5	0,210

TABELA 8 - continuação

25/03/96										
Prof. (m)	Cr(t)	Cr ⁶⁺	Fe(t)	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	pH	Eh
0,50	<0,05	-	0,09	-	<0,02	<0,55	n.d	0,10	7,2	0,110
1,00	n.d	-	0,05	-	0,02	n.d	<0,05	0,21	7,1	0,120
1,50	n.d	-	0,07	-	0,03	<0,55	0,11	0,32	6,8	0,120
2,00	n.d	-	0,16	-	0,04	<0,55	0,05	0,22	6,5	0,125
2,50	n.d	-	0,05	-	0,03	n.d.	<0,05	0,21	6,6	0,115
3,00	n.d	-	0,07	-	0,02	n.d.	0,17	0,11	6,6	0,135
4,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,50	n.d	-	0,28	-	0,03	0,59	0,10	0,41	6,9	0,180
5,00	n.d	-	<0,05	-	0,03	n.d	<0,05	0,28	6,3	0,145
5,50	n.d	-	<0,05	-	0,04	n.d.	<0,05	0,20	5,7	0,180
6,00	n.d	0,01	<0,05	0,01	0,03	<0,55	0,06	0,15	5,8	0,190
6,50	n.d	n.d	0,05	0,05	0,38	n.d.	<0,05	0,05	5,6	0,170
6,63	<0,05	0,01	0,15	0,09	0,03	<0,55	<0,05	n.d.	5,4	0,205

- = sem amostra para análises, ou ponto sem coleta

n.d. = não detectado

< = abaixo do limite de detecção

FIGURA 15 – Distribuição dos teores de Fe(t), Mn²⁺ e Zn²⁺ (ppm) (linhas contínuas), em função do pH e do Eh (linhas descontínuas), em águas das zonas aerada (0,50 m a 6,50 m) e saturada (> 6,50 m) da Estação Experimental, antes da impactação.

Sulfeto, Sulfato, Nitrato, Cloreto, Fluoreto e Fosfato

O enxofre ocorre em águas no estado de oxidação variando de -2 a $+6$. Em solução o S^{2-} liga-se ao H^+ formando o H_2S (solúvel), que dissocia-se em $pH > 7$ formando o HS^- , passando posteriormente a S^{2-} . O sulfato (SO_4^{2-}), no entanto, é a forma mais comum em $pH > 2$ (Dojlido e Best, 1993).

Nos resíduos de curtimento o S^{2-} advém, principalmente, das etapas de depilação e destruição de pêlos e o SO_4^{2-} dos sais utilizados no processo de beneficiamento do couro e tratamento de efluentes. O sulfato em altas concentrações afeta o gosto das águas e acima de 1000 mg.L^{-1} tem efeito purgativo. Sua toxicidade depende do elemento associado, com o Zn, por exemplo, pode ser fatal para peixes (Dojlido e Best, 1993.). O limite* máximo tolerado para o sulfato é de 250 mg.L^{-1} .

O nitrato (NO_3^-) é a forma predominante de nitrogênio em águas, formado a partir da oxidação do N_2 , NH_4^+ , NH_3 . O NO_3^- presente em águas impactadas por deposições de resíduos de curtimento, é formado a partir da nitrificação da amônia, durante a oxidação da matéria orgânica animal e do amônio utilizado no processo industrial.

O NO_3^- é perigoso em altas concentrações, pois provoca a metahemoglobinemia em crianças. Sendo absorvido é convertido a nitrito, que por sua vez é incapaz de transportar o oxigênio no sangue (Dojlido e Best, op. cit.). O limite* de concentração permitido para o N- NO_3 é de 10 mg. L^{-1}

O fluoreto (F^-), por sua vez, pode existir associado ao Na^+ cujos compostos são solúveis; ou ao Ca^{2+} e Pb^{2+} (insolúveis), ou ainda com o alumínio e ferro, formando complexos muito estáveis (Dojlido e Best, op. cit.). Seus teores ocorrem freqüentemente entre 0,1 e 1,0 ppm e as conseqüências de seu excesso estão em estudo, sendo o limite* admitido de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

O fósforo pode existir como $H_3PO_4^-$ em $pH < 2$; $H_2PO_4^-$ em pH entre 2 e 6; HPO_4^{2-} quando o pH variar entre 6 e 12; ou como PO_4^{3-} em $pH > 12$. O fosfato tem afinidade com o Na^+ ocorrendo como Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 (solúveis em água); com o Ca^{2+} ,

* Limite estabelecido pelo Ministério da Saúde, portaria 36/1990 e Decreto Estadual 12486/1978

formando o CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (insolúveis em água). Ele também pode formar composto insolúvel com o Pb^{2+} e compostos solúveis com o K^+ e NH_4^+ (Dojlido e Best, 1993). O fósforo também pode associar-se ao Fe^{3+} e ao Al^{3+} , mais do que com o Ca^{2+} (Silva, 1996). O limite de concentração para o PO_4^{3-} é de $2,2 \text{ mg.L}^{-1}$.

O teor de S^{2-} , devido ao volume necessário para as análises químicas, foi medido inicialmente em águas coletadas em lisímetros mais profundos e no poço de monitoramento. Nas amostras das águas da zona não saturada o teor médio foi de $0,006 \text{ ppm}$ e no aquífero $0,019 \text{ ppm}$; enquanto que o SO_4^{2-} foi detectado em subsuperfície com teor médio de 18 ppm , diminuindo com aumento de profundidade (TABELA 9, FIGURA 16).

Observaram-se algumas variações nas concentrações de NO_3^- , especialmente entre $1,50 \text{ m}$ e $5,50 \text{ m}$ de profundidades, onde os teores chegaram a mais de 80 ppm . O Cl^- apresentou teor médio de $10,0 \text{ ppm}$. O F^- e o PO_4^{3-} também apresentaram baixas concentrações nas águas naturais.

TABELA 9 – Concentração de S^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- e PO_4^{3-} (ppm), em águas das zonas vadosa e saturada da Estação Experimental, antes da impactação.

28/02/96						
Prof.(m)	S^{2-}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-	PO_4^{3-}
0,50	-	17	3,8	7,0	0,43	-
1,00	-	5	-	4,7	0,33	<0,09
1,50	-	2	75,5	11,3	0,13	<0,09
2,00	-	4	85,7	20,5	0,33	-
2,50	-	4	49,4	6,4	0,08	<0,09
3,00	-	7	29,2	4,1	0,07	-
4,00	-	10	41,8	6,7	0,27	<0,09
4,50	-	12	39,6	5,1	0,08	<0,09
5,00	-	-	-	-	-	-
5,50	0,004	n.d.	12,7	2,5	n.d.	0,18
6,00	0,007	n.d.	11,8	n.d.	n.d.	<0,09
6,50	-	1	-	0,6	0,02	0,24
6,70	0,020	1	7,2	0,5	0,14	<0,09
25/03/96						
0,50	-	18	2,0	9,0	0,50	0,20
1,00	-	2	4,0	7,0	0,30	1,40
1,50	-	1	93,0	11,0	0,30	0,40
2,00	-	2	85,0	6,0	0,20	0,10
2,50	-	2	57,0	4,0	0,05	0,10
3,00	-	3	51,0	4,0	0,06	0,10
4,00	-	-	-	-	-	-
4,50	-	6	47,0	6,0	0,03	n.d.
5,00	-	3	44,0	3,0	0,04	n.d.
5,50	-	2	87,0	3,0	0,03	n.d.
6,00	n.d.	1	8,0	1,0	0,10	n.d.
6,50	<0,003	<1	7,7	0,4	<0,02	n.d.
6,63	0,018	n.d.	31,4	0,5	0,05	n.d.

- = sem amostras para análises, ou ponto sem coleta
n.d. = não detectado
< = abaixo do limite de detecção

FIGURA 16 – Distribuição vertical dos teores de SO_4^{3-} , NO_3^- , Cl^- , F^- e PO_4^{3-} (ppm), em águas das zonas vadosa (0,50 m a 6,50 m) e saturada (> 6,50 m) da Estação Experimental, antes da impactação.

Considerações

As águas não impactadas apresentaram pH alcalino a neutro, condutividade elétrica abaixo de $400 \mu\text{S}/\text{cm}$, índice de adsorção de sódio menor que 1 e naturalmente brandas, indicando boa qualidade.

Os íons metálicos pesados $\text{Cr}(t)$, Al^{3+} e Pb^{2+} , estiveram de modo geral, abaixo do limite de detecção, consequência da baixa solubilidade de seus compostos. A não detectabilidade do $\text{Cr}(\text{III})$ pode ser atribuída à sua associação com os óxi-hidróxidos de ferro. O Mn^{2+} , por sua vez, apresentou teores mais elevados em 6,50 m de profundidade provavelmente devido ao aumento de umidade com a proximidade da zona saturada.

RESÍDUOS DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO PRIMÁRIO (efluentes e lodo)

Efluentes

Os parâmetros físico-químicos e químicos determinados em amostras dos efluentes, destinados às disposições na Estação Experimental, acham-se apresentados na tabela 10. Observam-se altas concentrações de $\text{Cr}_{(\text{total})}$, Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} e matéria orgânica.

TABELA 10 – Parâmetros físico-químicos e químicos de efluentes destinados à Estação Experimental.

	Efluente (1) março/96	Efluente (2) setembro/96	Efluente (3) março/97
Parâmetros (em ppm, ou outro especificado)			
pH	7,12	7,53	7,84
Conduct. Específica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	11500	10940	9360
$\text{Cr}_{(\text{total})}$	138,00	41,30	14,40
Mn^{2+}	0,01	0,01	0,01
$\text{Fe}_{(\text{total})}$	4,35	2,20	1,61
Ni^{2+}	1,10	0,40	0,35
Cu^{2+}	0,35	0,05	0,05
Zn^{2+}	1,70	0,60	0,14
Al^{3+}	11,50	25,50	1,27
Pb^{2+}	0,02	0,10	0,00
Na^+	27400,00	5800,00	5900,00
K^+	44,00	22,50	43,00
Ca^{2+}	354,54	452,64	479,00
Mg^{2+}	24,70	15,00	19,00
Ba^{2+}	0,40	0,50	0,12
S^{2-}	19,30	25,60	37,50
SO_4^{2-}	4661,00	576,00	64,00
Cl^-	14670,00	3548,00	2254,00
F^-	3,40	1,00	n.dt.
PO_4^{3-}	n.dt.	0,45	0,40
NH_3	n.dt.	1058,00	394,00
NO_3^-	36,00	1,19	n.dt.
Carbono orgânico	1918,00	n.dt.	n.dt.
DQO	4081,00	3232,00	3838,00
DBO_5	957,00	1395,00	795,00
Alcalinidade ($\text{mg}/\text{L CaCO}_3$)	496,00	n.dt.	n.dt.
Sólidos suspensos	4420,00	780,00	410,00
Sólidos sedimentáveis	66,00	n.dt.	1,00
Fenol	5,49	1,56	9,00
Surfactante	6,70	0,28	0,53
Óleos e graxas	140,00	221,00	92,00

n.d. = não detectado
n.dt. = não determinado

Lodo

Os dados analíticos das amostras do lodo (TABELA 11), indicam acentuada diminuição dos íons em solução, pois passaram por tratamento sofrendo adsorção e precipitação. Com a sedimentação do material sólido, as demandas bioquímica (DBO₅) e química de oxigênio (DQO), da ordem de 10⁴ ppm, indicam elevadas concentrações de material orgânico e inorgânico.

TABELA 11 – Parâmetros físico-químicos e químicos de lodos da E.T.E₁.

	Lodo (1) março/96	Lodo (2) setembro/96
Parâmetros (em ppm ou outro especificado)		
pH	7,32	7,04
Cond. Específica (µS/cm)	14750	13580
Cr _(total)	3400,16	3416,00
Mn ²⁺	0,80	0,50
Fe _(total)	185,00	220,00
Ni ²⁺	0,45	1,49
Cu ²⁺	2,15	9,40
Zn ²⁺	16,00	60,00
Al ³⁺	178,00	640,00
Pb ²⁺	0,21	0,40
Na ⁺	2700,00	3200,00
K ⁺	52,50	63,10
Ca ²⁺	681,12	4761,49
Mg ²⁺	180,00	420,00
Ba ²⁺	15,70	14,00
S ²⁻	786,00	16,00
SO ₄ ²⁻	1562,00	1000,00
Cl ⁻	3798,00	2959,00
F ⁻	8,30	20,00
PO ₄ ³⁻	4,00	0,50
NH ₃	4512,00	n.dt.
NO ₃ ⁻	4,20	7,42
Carbono orgânico	n.dt.	24508,00
DQO	52145,00	56560,00
DBO ₅	10429,00	7440,00
Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)	14229,00	10224,00
Sólidos suspensos	33700,00	4500,00
Sólidos sedimentáveis	100,00	200,00
Fenol	113,00	7,80
Surfactante	3,20	125,00
Óleos e graxas	7375,00	2800,00
n.d = não detectado		
n.dt = não determinado		

CAPÍTULO 4

TRANSPORTE DE ÍONS NO MEIO POROSO NÃO SATURADO

Para avaliar o transporte de íons (não reativos) em função do movimento das águas intersticiais, devem ser conhecidas as variáveis como o gradiente do potencial total da água e a condutividade hidráulica do meio não saturado (K_{ns}).

Buckingham em 1907 (in Fetter, 1993), estabeleceu a lei que rege o fluxo em meio não saturado, considerando o potencial matricial e a umidade, que posteriormente foi formalizada por Richards (1931, in Fetter op. cit.).

Considerando o meio isotrópico, homogêneo e contínuo; com a temperatura e a pressão da água constantes; matriz do solo indeformável; água incompressível e com densidade 1 g.cm^{-3} ; sendo a concentração de soluto invariável durante o fluxo, a equação de Richards para a taxa de variação da umidade com o tempo em uma direção, é expressa por:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(K_{ns} \frac{\partial (\Psi_m + h)}{\partial z} \right)$$

$\frac{\partial \theta}{\partial t}$ = taxa de variação de umidade com o tempo,

K_{ns} = condutividade hidráulica do meio poroso não saturado,

Ψ_m = potencial matricial,

h = potencial de posição.

O gradiente do potencial matricial pode ser determinado por medidas discretas obtidas com tensiômetros situados em diferentes profundidades.

A condutividade hidráulica, K_{ns} , expressa como função da umidade do meio $K(\theta)$, ou do potencial matricial $K(\Psi_m)$, é freqüentemente estimada a partir de parâmetros obtidos de

curvas de retenção de umidade do solo, utilizando a equação de van Genuchten (1980).

Atualmente vem sendo desenvolvidos métodos para obter valores de condutividade hidráulica do meio não saturado por tensiometria, executados de modo semelhante aos testes de condutividade hidráulica denominados "slug test" (Hayashi, et. al. 1997).

Neste trabalho, a estimativa de K_{ns} foi realizada através do método *tempo de resposta de tensiômetro* e teste de rebaixamento.

POTENCIAL MATRICIAL

Os dados do potencial matricial, (Ψ_m), obtidos a cada 0,50 m durante o trabalho de monitorização (março/96 a dezembro/97) estão representados no gráfico (3D) (FIGURA 17 - a). Observou-se que o período das chuvas, com início em setembro/outubro estendendo-se a fevereiro/março (TABELA 12, FIGURA 17 - b), acarretou em diminuição da intensidade do potencial matricial. O mês de janeiro foi o mais chuvoso e com Ψ_m , mais baixos (FIGURA 18), indicando ocorrência de infiltração das águas. Durante o período de seca compreendido de junho a agosto, o potencial matricial elevou-se indicando maior força de retenção das águas.

A maior elevação do nível da água no poço de monitoramento (1,20 m), foi observada no mês de março (97) indicando que a maior saturação ocorreu cerca de 2 meses após o período mais úmido.

TABELA 12 – Índice pluviométrico durante o período de execução do experimento.

mês/1996	Índice (mm)	mês/1997	Índice (mm)
abril	42,8	janeiro	321,1
maio	119,1	fevereiro	134,7
junho	9,8	março	118,9
julho	2,0	abril	64,2
agosto	10,6	maio	73,6
setembro	162,6	junho	173,8
outubro	82,0	julho	0
novembro	181,9	agosto	0
dezembro	228,0	setembro	28,4
		outubro	179,7
		novembro	306,0
		dezembro	98,2

(a)

(b)

FIGURA 17 – (a) Representação da variação do potencial matricial (em módulo) (cm H₂O), ao longo do tempo e em profundidade; (b) – Índice pluviométrico (mm), durante o período de execução do experimento.

Para observar a distribuição do potencial matricial em profundidade, foram construídos alguns diagramas (FIGURA 18), com dados medidos durante as amostragens das águas (TABELA A - APÊNDICE 1). As águas intersticiais estiveram fortemente retidas em subsuperfície, indicado por valores do potencial matricial mais intensamente negativo. Com o aumento da profundidade a intensidade do potencial matricial diminuiu até cerca de 2,50 m; indicando maior teor de umidade neste horizonte.

FIGURA 18 – Variação do potencial matricial (cm H₂O) (em módulo), até 3,00 m de profundidade observado durante as amostragens de águas. O gráfico do mês de setembro/96 indica o potencial medido após a infiltração dos efluentes.

Estes gráficos, assim como o da figura 17 (a), indicam que até 3,00 m de profundidade, o sentido de movimento das águas é para a superfície do solo e que, provavelmente, o plano de fluxo zero esteja situado a uma profundidade maior.

CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA DO MEIO POROSO NÃO SATURADO

Ensaio de rebaixamento

Os dados obtidos através do ensaio de rebaixamento estão na tabela 13. A equação empregada para a estimativa da ordem de grandeza da condutividade hidráulica do meio não saturado sob condição de saturação, K_s , (ABGE, 1981), é expressa por:

$$K_s = \frac{\Delta h}{\Delta t} \left(\frac{r}{R} \right)^2 \quad (1)$$

$\frac{\Delta h}{\Delta t}$ = profundidade do nível da água rebaixada com o tempo (cm.s^{-1})

r = raio do furo (cm)

R = distância ao redor do furo onde pode ocorrer difusão da água ($R^2 + R - h = 0$).

TABELA 13 - Dados de rebaixamento do nível d'água em função do tempo em meio poroso não saturado, obtidos em ensaio realizado na Estação Experimental.

Prof. (cm)	Tempo (s)
4	30
5	45
7	60
10	90
14	120
19	180
23	240
32	360
39	480
45	600
51	720
55	840
60	960
62	1080
66	1200
72	1500
78	1800

Sabendo que a profundidade da perfuração foi de 100 cm, diâmetro do furo de 7,62 cm ($r = 3,81$ cm), $\frac{\Delta h}{\Delta t} = 0,043$ cm.s⁻¹, $R = 9,35$ cm ou 8,32 cm, portanto $(r/R)^2 = 0,166$ ou 0,209.

A condutividade hidráulica estimada pela equação (1) é igual a $7 \cdot 10^{-3}$ cm.s⁻¹, ou $9 \cdot 10^{-3}$ cm.s⁻¹.

Teste tempo de resposta de tensiômetros

Se o meio estiver saturado, a resposta de um tensiômetro à diminuição gradativa de umidade pode ser descrita pela equação (2) (Hayashi, et. al. 1997), utilizada nos testes de condutividade hidráulica ("slug test"), estabelecida por Hvorslev (1951, in Freeze e Cherry, 1979).

$$S_g \frac{dh_{tc}}{dt} = -FK_{ns}(h_{tc} - h_{eq}) \quad (2)$$

h_{tc} = o potencial total de água na cápsula porosa,

h_{eq} = valor de equilíbrio do potencial total da água na cápsula porosa,

K_{ns} = condutividade hidráulica no meio não saturado (cm.s⁻¹),

$S_g = \pi r^2$ (cm²),

F = fator de forma da cápsula porosa (cm).

Considerando a equação (2), define-se T_0 como (Freeze e Cherry, op. cit.):

$$T_0 \frac{dh}{dt} = (h_{tc} - h_{eq}) \quad (3)$$

Considerando o instante inicial ($t = 0$), T_0 passa a ser expresso por:

$$e^{-t/T_0} = \frac{h_{tc} - h_{eq}}{h_{T_0} - h_{eq}} \Rightarrow \ln \left(\frac{h_{tc} - h_{eq}}{h_{T_0} - h_{eq}} \right) = -\frac{t}{T_0} \quad (4)$$

Para se obter o tempo de resposta de tensiômetros (T_0), a condição necessária é que, a variação da pressão induzida seja pequena, o suficiente para que K_{ns} seja linear com o tempo. Para pequenas perturbações, os valores de K_{ns} , e a capacidade de retenção do solo são fixos, admitindo-se uma condição de equilíbrio onde $h_{eq} < 0,5$ m, e

$\frac{h_{tc} - h_{eq}}{h_{T_0} - h_{eq}}$ seja aproximadamente igual a 0,1 (Celia et. al, 1990).

Considerando as equações (2) e (4), e $\frac{h_{tc} - h_{eq}}{h_{T_0} - h_{eq}} = 0,1$ tem-se:

$$K_{ns} = 2,303 \frac{S_g}{F t_{0,1}} \quad (5)$$

O fator de forma, F , é calculado considerando a geometria e o tamanho da cápsula porosa calculado por (Hayashi et. al, op. cit.):

$$F = \sqrt{A} \frac{4N}{\ln 2N} \frac{1}{\sqrt{N + \frac{2}{\pi}}} \quad (6)$$

A = área da cápsula porosa

$N = \frac{l}{d}$, onde l é o comprimento da cápsula, e d seu diâmetro.

No caso das cápsulas usadas no experimento, de comprimento = 6,0 cm, diâmetro externo = 1,5 cm, área (A) = 28,27 cm², $N = 4$, F será igual a 18,9 cm.

Para se obter o *tempo de resposta de tensiômetro* ($t_{0,1}$ da equação 5), as variações do potencial matricial foram observadas em 0,50 m de profundidade, durante o segundo episódio de disposição de efluentes.

Na tabela 14 encontram-se os intervalos de tempo de observação do potencial matricial (ψ_m). O cálculo de $\frac{h_{tc} - h_{eq}}{h_{To} - h_{eq}}$ foi realizado considerando o potencial total (h_{To}) igual a

578,4 cm H₂O ($t=0$); o potencial de equilíbrio (h_{eq}) igual ao potencial na condição máxima de saturação, ou seja, 31,2 cm H₂O; e h_{tc} , sendo o potencial variável durante a infiltração.

TABELA 14 – Valores do potencial matricial (cm H₂O) (em módulo), observados no tensiômetro instalado a 0,50 m de profundidade, durante a infiltração dos efluentes na Estação Experimental (2ª disposição).

DATA	TEMPO(Δt) (min)	Ψ_m (cm H ₂ O) (módulo)	$h_{tc}-h_{eq}/h_{To}-h_{eq}$
3/9/96	0	578,4	1
	125	582,0	1,00
	133	512,4	0,88
	135	510,0	0,87
	145	492,0	0,84
	160	402,0	0,68
	180	306,0	0,50
	195	204,0	0,32
	214	90,0	0,11
	257	46,8	0,03
	290	38,4	0,01
	310	36,0	0,01
4/9/96	1835	32,4	0,00
5/9/96	2844	31,2	0,00
6/9/96	4213	43,2	0,02

A variação de $\frac{h_{tc} - h_{eq}}{h_{To} - h_{eq}}$ em função do tempo plotada no gráfico da figura 19, mostra

que $t_{0,1}$ é igual a 12840 s.

FIGURA 19 – Valores para $\frac{h_{tc} - h_{eq}}{h_{To} - h_{eq}}$ com o tempo de infiltração de efluentes na Estação Experimental.

A condutividade hidráulica (K_{ns}), calculada pela expressão (5), fornece o valor de $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$.

Considerações

Os dados tensiométricos negativos em todo o perfil de observação refletem a textura arenosa, baixa retenção de água pela caulinita e baixo teor de matéria orgânica do solo (Reichardt, 1990).

A condutividade hidráulica do meio não saturado obtida sob condição de saturação com o ensaio de rebaixamento, mostrou um valor da ordem de 10^2 cm.s^{-1} mais elevada em relação ao *tempo de resposta do tensiômetro*. Provavelmente a quantidade de sólidos totais, além dos eletrólitos, podem ter ocasionado maior tempo de infiltração. O valor de K_{ns} obtido com o segundo método apresentou, no entanto, ordem de grandeza no intervalo esperado de 10^{-4} a $10^{-7} \text{ cm.s}^{-1}$ (Freeze e Cherry, 1979).

EFEITOS DA IMPACTAÇÃO SOBRE AS ÁGUAS E SOLO

As variações das concentrações dos íons metálicos em solução foram avaliadas em função de precipitações e/ou coprecipitações, de acordo com as alternâncias dos valores de pH.

A fim de se evidenciarem os efeitos das impactações sobre a qualidade das águas intersticiais e do solo, serão inicialmente apresentadas as variações quantitativas dos parâmetros medidos em laboratório e em campo.

A disponibilidade relativa entre os íons foi avaliada considerando-se as quantidades dispostas com os efluentes, os teores em solução e no solo.

O fracionamento químico do crômio e também do ferro, manganês e alumínio foi estudado através de ensaios de extrações sequenciais, observando as persistências desses íons no solo e os principais agentes de retenção.

Parâmetros físico-químicos e químicos das soluções do sistema impactado

pH e Eh

Com os dados obtidos após a 1ª disposição, observou-se acentuada diminuição do pH (de 7,2 para 4,1) e aumento do potencial de óxi-redução (de 0,10 V para 0,25 V) em 0,50 m de profundidade (TABELA 15, FIGURA 20). No restante do perfil a tendência foi mantida, como ocorria antes da disposição de resíduos.

Com a 2ª impactação (set/96), no entanto, observaram-se variações nestes dois parâmetros ao longo do perfil com o passar do tempo, obedecendo correlações inversas.

TABELA 15 – Variação de pH, Eh (V) e Condutividade Elétrica Específica ($\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$), em águas das zonas vadosa e saturada, após as disposições de efluentes.

01/05/96 (35 dias após a 1ª disposição)				01/06/96				09/07/96			
Prof. (m)	pH	Eh (V)	CE($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Prof. (m)	pH	Eh (V)	CE($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Prof. (m)	pH	Eh (V)	CE($\mu\text{S}/\text{cm}$)
0,50	6,4	0,25	1990	0,50	5,5	0,17	3650	0,50	4,1	0,24	1990
1,00	7,4	0,21	120	1,00	7,3	0,20	120	1,00	7,1	0,15	100
1,50	7,0	0,23	260	1,50	8,0	0,15	270	1,50	6,8	0,18	250
2,00	-	-	-	2,00	7,1	0,20	450	2,00	6,7	0,20	430
2,50	6,6	0,25	200	2,50	6,3	0,17	190	2,50	6,3	0,23	170
3,00	6,9	0,24	190	3,00	6,7	0,17	210	3,00	6,2	0,23	240
4,00	6,4	0,27	190	4,00	6,4	0,22	150	4,00	6,2	0,23	150
4,50	6,6	0,27	160	4,50	6,9	0,20	180	4,50	6,3	0,24	230
5,00	6,3	0,26	190	5,00	6,2	0,24	180	5,00	6,0	0,26	200
5,50	6,1	0,28	120	5,50	5,8	0,25	110	5,50	5,4	0,28	100
6,00	5,8	0,28	50	6,00	5,8	0,23	70	6,00	5,4	0,28	60
6,50	5,7	0,30	50	6,50	5,8	0,22	60	6,50	5,4	0,25	60
7,13	5,7	0,32	90	6,77	5,8	0,21	100	6,82	5,6	0,26	90
06/09/96 (1 dia após a 2ª disposição)				04/10/96				27/11/96			
0,50	6,0	0,16	1130	0,50	7,1	0,16	630	0,50	4,9	0,29	2770
1,00	4,8	0,21	1450	1,00	6,1	0,20	1180	1,00	5,9	0,24	7550
1,50	6,0	0,19	830	1,50	5,4	0,23	1060	1,50	4,7	0,28	11160
2,00	6,4	0,19	320	2,00	6,0	0,20	425	2,00	4,9	0,27	6850
2,50	6,8	0,16	110	2,50	6,1	0,20	361	2,50	5,7	0,26	537
3,00	6,9	0,15	90	3,00	6,7	0,15	250	3,00	6,5	0,17	320
4,00	-	-	-	4,00	6,2	0,20	185	4,00	6,0	0,22	181
4,50	6,4	0,17	190	4,50	7,4	0,20	195	4,50	-	-	-
5,00	6,4	0,15	180	5,00	5,8	0,20	250	5,00	-	-	-
5,50	6,0	0,16	50	5,50	5,6	0,22	826	5,50	5,8	0,23	78
6,00	6,0	0,16	40	6,00	5,7	0,26	55	6,00	5,4	0,26	73
6,50	5,9	0,16	30	6,50	5,5	0,21	74	6,50	5,4	0,26	56
7,00	6,1	0,18	50	6,96	5,7	0,18	90	6,50	5,6	0,23	120
23/01/97				01/03/97 (antes da 3ª disposição)				27/12/97			
0,50	6,3	0,18	160	0,50	6,0	0,22	90	0,50	4,3	0,27	46
1,00	6,2	0,18	1060	1,00	6,5	0,22	710	1,00	6,0	0,17	1290
1,50	5,4	0,20	5480	1,50	5,8	0,25	2250	1,50	-	-	-
2,00	4,7	0,23	10170	2,00	4,2	0,29	9230	2,00	4,8	0,20	3320
2,50	5,4	0,21	8240	2,50	6,0	0,23	3110	2,50	-	-	-
3,00	5,3	0,22	6040	3,00	5,3	0,24	5590	3,00	-	-	-
4,00	5,8	0,20	230	4,00	5,6	0,22	180	4,00	4,6	0,21	3220
4,50	5,8	0,20	220	4,50	5,7	0,22	200	4,50	-	-	-
5,00	6,1	0,18	250	5,00	5,8	0,21	190	5,00	-	-	-
5,50	6,0	0,18	150	5,50	5,9	0,20	80	5,50	3,7	0,28	160
6,00	5,8	0,17	180	6,00	5,8	0,20	90	6,00	5,1	0,21	436
6,50	5,8	0,16	150	6,50	6,0	0,19	80	6,50	5,7	0,17	62
6,50	5,8	0,22	180	5,30	5,6	0,26	90	6,12	5,5	0,18	94

- = sem amostras para análises, ou ponto sem coleta

FIGURA 20 – Variação de pH e Eh (V) em águas das zonas vadosa (0,50 m a 6,50m) e saturada (> 6,50 m) da Estação Experimental, após os episódios de impactação *.

* As descontinuidades nos gráficos são devido a falta de amostras para tais análises, ou ponto sem coleta.

Condutividade elétrica específica (CE - $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$)

A partir da primeira disposição de efluentes, houve um aumento da condutividade de 220 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (em média) para 3650 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (TABELA 15, FIGURA 21). Os valores permaneceram elevados em 0,50 m de profundidade até o 2º episódio de impactação, refletindo a retenção de íons nesse horizonte. Com a segunda disposição (set/96), a condutividade apresentou um valor máximo de 11.160 $\mu\text{S}/\text{cm}$ em águas, agora coletadas em 1,50 m de profundidade (nov/96). Posteriormente, ocorreram variações em profundidades maiores indicando a migração dos contaminantes.

FIGURA 21 – Variação da condutividade elétrica específica ($\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$) em águas das zonas vadosa (0,50 m a 6,50 m) e saturada (6,50 m) da Estação Experimental, após a impactação. A linha descontinua indica valores de condutividade das águas não impactadas coletadas no mês de fev/96 (como referência).

Comportamento dos íons alcalinos e alcalinos terrosos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}).

Estes íons mostraram comportamentos semelhantes durante o período de monitorização. Com o passar do tempo migraram em profundidade, apresentando aumento de teores em solução, à medida em que maior quantidade de efluentes foi disposta.

Com a impactação efetuada em mar/96, observaram-se valores máximos das concentrações em 0,50 m de profundidade (TABELA 16 – FIGURA 22). O teor de Na^+ elevou-se de 11,30 ppm a 1310,00 ppm, o de K^+ de 22,50 ppm para 102,50 ppm. O Ca^{2+} , com média de 7,90 ppm, passou a ser detectado com 170,00 ppm. O Mg^{2+} , por sua vez, passou de 3,90 ppm a 49,00 ppm, o Sr^{2+} com 0,05 ppm no início, foi detectado com 1,25 ppm, enquanto que o Ba^{2+} continuou próximo do limite de detecção.

Com a 2ª disposição (set/96), o Na^+ foi carregado até 1,00 m de profundidade durante a infiltração dos efluentes. Dois meses depois, o teor deste elemento diminuiu passando de 1160,0 ppm para 335,0 ppm, em 0,50 m, enquanto que, houve um aumento nas amostras coletadas entre 1,00 m e 2,00 m. Com o tempo, os teores das amostras desse horizonte diminuíram, e as de profundidades maiores aumentaram.

O K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Ba^{2+} , também foram infiltrados até 1,00 m de profundidade durante a 2ª disposição. O teor de K^+ aumentou de 12,2 ppm para 85,0 ppm; o de Ca^{2+} de 5,3 ppm para 772,5 ppm. A concentração de Mg^{2+} aumentou de 1,8 ppm para 157,5 ppm. O Ba^{2+} , pouco disponível em águas naturais, foi detectado com 2,79 ppm, enquanto que o teor de Sr^{2+} aumentou de 0,05 ppm a 3,44 ppm.

A distribuição destes íons ao longo do perfil com o passar do tempo foi semelhante ao do Na^+ . Os teores diminuíram próximo à superfície (0,50 m) após a 1ª impactação, aumentando em profundidades maiores (até 4,00 m).

TABELA 16 – Concentração de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} (ppm), em águas das zonas vadosa e saturada da Estação Experimental, após os episódios de impactação.

01/05/96							01/06/96						
Prof.(m)	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Prof.(m)	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
0,50	1380,38	102,50	49,00	170,00	1,15	0,18	0,50	676,08	33,80	13,50	43,00	0,30	<0,18
1,00	3,90	10,20	2,65	7,55	0,06	<0,18	1,00	7,50	13,80	3,60	11,40	0,36	<0,18
1,50	6,10	24,10	5,00	10,85	0,10	<0,18	1,50	10,00	37,50	4,80	11,00	0,08	0,18
2,00	-	-	-	-	-	-	2,00	13,80	43,80	14,70	37,90	0,26	0,66
2,50	10,40	11,90	6,55	9,40	0,09	0,34	2,50	16,30	12,50	9,00	16,10	-	-
3,00	-	-	-	-	-	-	3,00	-	-	-	-	-	-
4,00	2,60	5,20	11,45	11,05	0,10	0,38	4,00	10,00	5,00	8,80	8,00	0,10	0,33
4,50	1,60	4,00	9,05	17,50	0,16	0,49	4,50	8,80	3,80	7,90	11,60	-	-
5,00	1,30	3,90	8,70	17,65	0,10	0,35	5,00	25,00	6,30	10,50	20,80	0,15	0,25
5,50	0,90	3,40	5,80	12,55	0,09	0,35	5,50	8,80	2,50	4,80	9,90	0,09	0,25
6,00	0,50	2,40	2,20	5,85	0,04	<0,18	6,00	1,30	1,30	2,10	6,60	0,06	<0,18
6,50	0,60	2,70	1,51	3,95	<0,04	<0,18	6,50	2,50	2,50	1,50	4,00	0,05	<0,18
7,10	1,40	4,30	3,60	7,30	n.d	0,18	6,80	3,80	5,00	2,80	7,10	0,08	<0,18
09/07/96							06/09/96						
0,50	-	-	13,20	50,40	1,05	0,25	0,50	1160,00	40,00	54,00	336,30	<0,04	1,54
1,00	8,00	17,50	1,80	5,30	0,05	<0,18	1,00	850,00	85,00	157,50	772,50	3,44	2,79
1,50	15,70	34,50	4,60	11,30	0,10	<0,18	1,50	35,00	34,00	4,30	15,00	0,24	<0,18
2,00	4,10	37,15	13,20	32,00	0,25	0,59	2,00	82,50	35,00	12,10	28,60	0,84	0,21
2,50	7,60	9,10	5,30	6,10	0,05	0,29	2,50	7,90	7,90	4,60	5,90	0,36	<0,18
3,00	5,50	9,90	9,80	17,20	0,11	0,35	3,00	7,50	9,80	7,50	7,40	0,51	<0,18
4,00	5,00	5,10	9,00	8,30	0,13	0,31	4,00	-	-	-	-	-	-
4,50	1,80	3,50	11,10	18,30	0,15	0,38	4,50	14,60	4,40	10,80	20,80	0,45	<0,18
5,00	1,60	3,80	9,80	15,50	0,13	0,43	5,00	12,50	4,40	22,80	28,50	0,49	<0,18
5,50	0,70	2,30	4,50	10,20	0,09	0,25	5,50	4,80	2,50	4,50	9,90	0,18	<0,18
6,00	0,60	2,20	2,20	6,50	0,05	<0,18	6,00	4,70	2,40	4,30	9,40	0,19	<0,18
6,50	0,80	2,70	1,50	4,20	<0,04	<0,18	6,50	1,00	2,60	1,80	5,10	<0,04	<0,18
7,00	1,60	4,10	2,80	7,20	0,08	<0,18	6,80	1,30	5,10	3,50	7,10	0,21	<0,18
04/10/96							27/11/96						
0,50	1010,00	10,00	16,60	85,50	0,28	n.d	0,50	335,00	6,70	8,50	63,00	0,20	0,60
1,00	1090,00	390,00	112,50	218,00	1,34	0,35	1,00	1420,00	60,00	34,75	92,00	0,72	<0,18
1,50	1640,00	190,00	85,50	150,00	1,50	5,65	1,50	1819,70	100,00	77,50	130,00	1,48	2,98
2,00	600,00	64,57	49,00	161,50	0,90	3,50	2,00	2000,00	180,00	47,80	126,50	0,98	18,63
2,50	24,00	14,50	12,60	14,35	0,05	1,00	2,50	55,00	15,00	12,15	9,80	0,05	0,93
3,00	8,40	4,20	9,95	14,35	0,06	0,65	3,00	9,00	11,00	11,90	11,40	0,05	0,65
4,00	3,20	4,00	10,60	9,80	0,05	0,40	4,00	6,00	8,00	7,80	4,30	0,03	0,50
4,50	1,80	5,00	9,80	15,20	0,05	0,28	4,50	-	-	-	-	-	-
5,00	1,60	3,70	13,40	17,95	0,20	<0,18	5,00	1,20	5,00	16,80	29,20	0,20	1,00
5,50	0,90	2,10	3,90	7,55	0,13	<0,18	5,50	0,40	2,30	3,58	8,65	0,08	<0,18
6,00	0,30	1,80	2,23	4,60	0,13	<0,18	6,00	0,40	3,10	2,48	6,03	0,04	<0,18
6,50	0,40	2,40	1,80	4,10	<0,04	<0,18	6,50	0,40	2,60	2,05	4,38	0,04	<0,18
7,00	1,20	3,80	3,38	6,53	0,13	<0,18	6,50	1,40	4,60	3,78	7,38	0,04	0,18

Tabela 16 - continuação

23/01/97							01/03/97						
Prof.(m)	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Prof.(m)	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
0,50	10,00	9,00	0,44	4,12	<0,04	<0,18	0,50	4,40	6,90	1,30	4,20	n.d.	n.d.
1,00	179,60	17,50	3,55	8,50	0,04	0,25	1,00	99,70	10,00	2,60	5,20	n.d.	n.d.
1,50	1056,80	42,50	20,25	105,50	0,20	<0,18	1,50	428,80	20,10	7,80	11,40	0,15	<0,18
2,00	1874,80	100,00	86,50	156,00	1,70	6,70	2,00	1306,20	111,10	61,00	122,50	1,30	4,20
2,50	1468,40	60,00	118,75	118,30	1,20	10,90	2,50	448,70	20,00	13,50	15,10	0,15	1,41
3,00	638,30	40,00	33,13	31,63	2,60	18,40	3,00	817,60	30,20	102,00	50,75	0,98	4,63
4,00	4,60	4,60	12,30	6,95	0,05	0,55	4,00	1,50	3,40	9,20	7,00	0,08	0,45
4,50	2,20	3,20	9,90	13,00	0,04	0,70	4,50	0,80	5,80	10,10	10,70	0,06	0,31
5,00	1,50	3,60	11,50	27,80	0,13	0,65	5,00	0,80	2,20	8,70	14,00	0,10	0,38
5,50	2,10	2,10	3,85	6,95	0,04	0,30	5,50	0,40	4,20	26,00	8,40	0,05	0,88
6,00	0,80	2,20	2,65	7,23	0,05	<0,18	6,00	0,50	7,10	2,93	6,85	0,04	<0,18
6,50	0,80	2,30	1,88	3,90	<0,04	<0,18	6,50	0,80	2,20	2,38	4,98	<0,04	<0,18
6,50	1,80	3,90	3,30	7,70	0,05	0,23	5,30	1,50	2,80	2,80	5,58	0,05	<0,18
27/12/97													
0,50	35,00	5,00	2,85	10,55	-	-							
1,00	270,00	30,00	3,95	10,75	-	-							
1,50	-	-	-	-	-	-							
2,00	575,00	54,00	8,50	18,40	-	-							
2,50	-	-	-	-	-	-							
3,00	-	-	-	-	-	-							
4,00	194,00	18,00	200,00	250,00	-	-							
4,50	-	-	-	-	-	-							
5,00	-	-	-	-	-	-							
5,50	2,10	4,20	4,45	9,50	-	-							
6,00	1,50	7,10	18,80	98,00	-	-							
6,50	0,80	2,80	3,80	10,20	-	-							
6,12	1,30	3,60	3,50	7,40	-	-							

- = sem amostras suficientes para análises, ou ponto sem coleta
n.d = não detectado
< = abaixo do limite de detecção

FIGURA 22 – Distribuição do teores de Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺ (ppm), em águas coletadas em perfil na Estação Experimental, após as disposições de efluentes.

Comportamento do Crômio, Ferro, Manganês, Alumínio, Chumbo e Zinco

O crômio total (Cr(t)) foi detectado em cinco amostras ao longo de todo o período de monitorização. Três amostras foram coletadas em 0,50 m apresentando valores acima de 0,05 ppm, chegando a 0,14 ppm e uma amostra coletada em 1,00 m de profundidade apresentou teor de 0,07 ppm (TABELA 17, FIGURA 23).

O Cr^{6+} foi detectado com teor de 0,01 ppm, em algumas amostras coletadas após o 2º episódio de disposição dos efluentes. Observou-se um aumento de 0,01 ppm para 0,06 ppm, em amostras de profundidade entre 2,00 e 4,00 m coletadas entre janeiro/97 e março/97 (TABELA 17, FIGURA 23).

O teor de Fe(t) em amostras de águas coletadas entre 0,50 a 1,00 m, passaram de 0,15 a 0,32 ppm (TABELA 17 – FIGURA 24), após a primeira disposição. No restante do perfil, o teor manteve a tendência de distribuição anterior à impactação. Com o decorrer do tempo seu teor diminuiu e em algumas amostras, principalmente em janeiro/97 e março/97.

A disponibilidade do Mn^{2+} aumentou acentuadamente, passando de 0,03 ppm (teor médio em águas não impactadas) para 2,67 ppm após o primeiro episódio de contaminação. Com a 2ª disposição a concentração aumentou notadamente com pH menor que 5,0 (TABELA 17, FIGURA 25). Os teores elevaram-se a 7,46 ppm (pH 4,7) e 7,12 ppm (pH 4,2) em janeiro/97 e março/97.

O Al^{3+} tornou-se mais disponível em pH menor que 5,0, chegando a apresentar-se com 5,50 ppm (pH 4,7) e 5,26 ppm (pH 4,2), nos meses de janeiro/97 e março/97 (TABELA 17, FIGURA 26).

O Pb^{2+} também apresentou maior disponibilidade com a diminuição do pH, semelhante ao Al^{3+} , chegando a 0,56 ppm (pH 3,7) em amostras coletadas a 5,50 m de profundidade (dez/97) (TABELA 17, FIGURA 27).

O Zn^{2+} , por sua vez, manteve a distribuição inicial, prévia às disposições de efluentes (TABELA 17).

TABELA 17 – Concentração de Cr(t), Cr⁶⁺, Fe(t), Fe²⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ (ppm), pH e Eh (V), em águas das zonas vadosa e saturada da Estação Experimental, após as disposições de efluentes.

01/05/96 (2 meses após a 1ª disposição)											01/06/96										
Prof.(m)	Cr(t)	Cr ⁶⁺	Fe(t)	Fe ²⁺	Mn	Zn	Al	Pb	pH	Eh	Prof.(m)	Cr(t)	Cr ⁶⁺	Fe(t)	Fe ²⁺	Mn	Zn	Al	Pb	pH	Eh
0,50	<0,05	n.d.	0,10	-	2,67	0,53	<0,55	0,14	6,4	0,245	0,50	<0,05	n.d.	0,24	0,05	1,40	0,97	0,80	0,06	5,5	0,165
1,00	n.d.	n.d.	0,15	-	<0,02	0,14	<0,55	0,09	7,4	0,205	1,00	n.d.	n.d.	0,17	0,05	n.d.	0,19	<0,55	0,17	7,3	0,200
1,50	n.d.	n.d.	0,37	-	<0,02	0,07	n.d.	0,07	7,0	0,225	1,50	n.d.	n.d.	0,08	0,03	<0,02	0,18	n.d.	0,06	8,0	0,150
2,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,00	n.d.	n.d.	0,16	0,02	0,08	0,67	n.d.	0,07	7,1	0,195
2,50	n.d.	n.d.	0,21	-	0,02	0,11	<0,55	0,09	6,6	0,245	2,50	<0,05	n.d.	-	0,02	0,10	-	-	0,08	6,3	0,170
3,00	n.d.	n.d.	-	-	-	-	-	-	6,9	0,235	3,00	-	n.d.	-	0,10	-	-	n.d.	-	6,7	0,170
4,00	n.d.	n.d.	0,26	-	0,03	0,27	n.d.	0,07	6,4	0,265	4,00	<0,05	n.d.	0,15	0,03	0,02	0,27	-	0,07	6,4	0,220
4,50	n.d.	n.d.	0,15	-	0,05	0,38	n.d.	<0,05	6,6	0,270	4,50	<0,05	n.d.	0,25	0,03	0,07	-	-	0,07	6,9	0,200
5,00	n.d.	n.d.	n.d.	-	0,04	0,30	<0,55	<0,05	6,3	0,255	5,00	n.d.	n.d.	-	0,02	0,04	-	n.d.	<0,04	6,2	0,235
5,50	n.d.	n.d.	0,06	-	0,03	0,12	n.d.	0,07	6,1	0,275	5,50	n.d.	n.d.	<0,05	n.d.	0,02	0,05	n.d.	n.d.	5,8	0,245
6,00	n.d.	n.d.	0,24	-	<0,02	0,06	n.d.	n.d.	5,8	0,280	6,00	n.d.	n.d.	0,10	0,02	<0,02	0,09	n.d.	<0,05	5,8	0,225
6,50	n.d.	n.d.	0,06	-	n.d.	0,02	n.d.	<0,05	5,7	0,300	6,50	<0,05	n.d.	0,05	0,01	0,33	n.d.	n.d.	n.d.	5,8	0,220
7,13	<0,05	0,01	0,15	-	0,05	0,01	1,20	n.d.	5,7	0,315	6,77	n.d.	n.d.	0,06	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,8	0,205
09/07/96											06/09/96 (um dia após a 2ª disposição)										
0,50	n.d.	n.d.	0,32	0,05	1,91	1,51	6,90	0,23	4,1	0,235	0,50	0,08	-	0,28	-	5,60	0,84	4,55	0,17	6,0	0,160
1,00	<0,05	n.d.	0,36	0,05	<0,02	0,19	<0,55	0,11	7,1	0,150	1,00	<0,05	n.d.	0,06	0,14	1,56	0,40	4,41	0,25	4,8	0,205
1,50	n.d.	n.d.	0,06	0,05	<0,02	0,05	n.d.	n.d.	6,8	0,180	1,50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<0,02	0,09	n.d.	<0,05	6,0	0,185
2,00	n.d.	n.d.	0,11	0,05	0,06	0,19	n.d.	<0,05	6,7	0,195	2,00	n.d.	n.d.	<0,05	n.d.	0,09	0,16	n.d.	<0,05	6,4	0,185
2,50	n.d.	n.d.	0,28	0,10	0,02	0,15	<0,55	<0,05	6,3	0,225	2,50	n.d.	n.d.	0,07	0,03	<0,02	0,14	n.d.	<0,05	6,8	0,155
3,00	0,05	0,05	0,12	0,15	0,04	0,41	n.d.	<0,05	6,2	0,225	3,00	<0,05	0,01	0,06	n.d.	n.d.	0,37	n.d.	0,07	6,9	0,145
4,00	n.d.	n.d.	0,16	n.d.	0,02	0,22	n.d.	0,06	6,2	0,225	4,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,50	n.d.	n.d.	0,02	0,03	0,06	0,56	n.d.	<0,05	6,3	0,235	4,50	<0,05	0,01	<0,05	0,05	0,04	0,53	n.d.	<0,05	6,4	0,165
5,00	<0,05	n.d.	0,06	0,03	0,02	0,29	n.d.	<0,05	6,0	0,255	5,00	<0,05	0,01	<0,05	n.d.	0,02	0,58	n.d.	<0,05	6,4	0,145
5,50	n.d.	n.d.	0,05	0,03	0,02	0,13	n.d.	<0,05	5,4	0,275	5,50	n.d.	n.d.	<0,05	n.d.	<0,02	0,28	n.d.	n.d.	6,0	0,160
6,00	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	<0,02	0,06	n.d.	0,06	5,4	0,280	6,00	n.d.	n.d.	0,11	n.d.	0,02	0,28	n.d.	<0,05	6,0	0,165
6,50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,26	n.d.	n.d.	<0,05	5,4	0,245	6,50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,16	n.d.	n.d.	<0,05	5,9	0,155
6,82	<0,05	n.d.	0,09	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,6	0,260	7,00	<0,05	n.d.	0,06	0,01	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	6,1	0,180
04/10/96											27/11/96										
0,50	0,06	0,01	0,26	-	0,66	1,57	n.d.	0,10	7,1	0,160	0,50	0,14	n.d.	0,41	-	0,78	0,55	1,54	0,06	4,9	0,285
1,00	<0,05	0,01	0,24	-	3,93	0,64	1,80	0,17	6,1	0,195	1,00	<0,05	n.d.	0,07	0,05	1,50	0,28	<0,55	0,08	5,9	0,240
1,50	<0,05	0,02	0,12	-	4,70	0,55	n.d.	0,34	5,4	0,230	1,50	<0,05	0,01	0,09	0,05	5,70	0,14	3,95	0,18	4,7	0,275
2,00	n.d.	0,02	0,09	n.d.	1,80	0,56	-	0,15	6,0	0,200	2,00	<0,05	0,01	<0,05	n.d.	1,40	0,48	2,15	0,16	4,9	0,270
2,50	<0,05	n.d.	0,15	-	0,06	0,36	n.d.	0,06	6,1	0,195	2,50	<0,05	n.d.	n.d.	-	0,02	0,22	n.d.	<0,05	5,7	0,255
3,00	<0,05	0,02	0,06	-	0,04	0,67	n.d.	0,17	6,7	0,150	3,00	<0,05	-	0,05	-	0,03	0,49	n.d.	0,30	-	-
4,00	<0,05	0,01	0,20	-	0,03	0,30	n.d.	0,14	6,2	0,200	4,00	<0,05	0,01	n.d.	-	<0,02	0,12	n.d.	0,06	6,0	0,220
4,50	<0,05	n.d.	0,10	-	0,03	0,51	n.d.	0,08	7,4	0,195	4,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5,00	n.d.	n.d.	<0,05	-	0,02	0,34	n.d.	n.d.	5,8	0,195	5,00	0,05	-	0,10	-	n.d.	0,56	n.d.	0,25	-	-
5,50	<0,05	n.d.	n.d.	-	<0,02	0,21	n.d.	n.d.	5,6	0,215	5,50	<0,05	n.d.	n.d.	-	n.d.	0,19	1,54	0,06	5,8	0,230
6,00	<0,05	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	0,05	n.d.	n.d.	5,7	0,255	6,00	<0,05	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	0,05	n.d.	<0,05	5,4	0,260
6,50	-	0,01	-	n.d.	-	-	-	-	5,5	0,205	6,50	<0,05	n.d.	n.d.	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	5,4	0,260
6,96	<0,05	0,01	0,39	0,03	<0,02	n.d.	<0,55	n.d.	5,7	0,180	6,96	<0,05	n.d.	0,35	n.d.	0,02	n.d.	1,10	<0,05	5,6	0,230

Tabela 17 - continuação

23/01/97											01/03/97 (antes da 3ª disposição)										
Prof.(m)	Cr(t)	Cr ⁶⁺	Fe(t)	Fe ²⁺	Mn	Zn	Al	Pb	pH	Eh	Prof.(m)	Cr(t)	Cr ⁶⁺	Fe(t)	Fe ²⁺	Mn	Zn	Al	Pb	pH	Eh
0,50	<0,05	n.d.	<0,05	0,01	0,02	0,09	n.d.	<0,05	6,3	0,180	0,50	<0,05	0,01	<0,05	-	0,03	0,21	n.d.	<0,05	6,0	0,220
1,00	<0,05	0,01	<0,05	0,03	0,09	0,12	n.d.	<0,05	6,2	0,175	1,00	<0,05	0,01	0,05	0,05	0,02	0,17	<0,55	<0,05	6,5	0,215
1,50	<0,05	n.d.	<0,05	0,03	1,80	0,18	0,58	0,18	5,4	0,195	1,50	<0,05	0,01	0,10	0,13	0,23	0,11	<0,55	<0,05	5,8	0,245
2,00	<0,05	0,01	0,07	0,06	7,46	0,44	5,50	0,33	4,7	0,225	2,00	<0,05	0,06	0,12	n.d.	7,12	0,64	5,26	0,46	4,2	0,285
2,50	<0,05	0,03	<0,05	0,02	2,06	0,49	0,85	0,25	5,4	0,210	2,50	<0,05	0,02	0,15	n.d.	0,80	0,40	<0,55	0,06	6,0	0,230
3,00	<0,05	0,05	<0,05	0,05	0,03	1,04	2,30	0,33	5,3	0,215	3,00	<0,05	0,04	<0,05	n.d.	1,60	0,49	0,98	0,19	5,3	0,235
4,00	<0,05	0,01	<0,05	-	0,03	0,21	n.d.	0,06	5,8	0,195	4,00	<0,05	0,04	n.d.	n.d.	0,05	0,11	<0,55	0,06	5,6	0,215
4,50	<0,05	0,01	<0,05	-	0,03	0,68	n.d.	<0,05	5,8	0,195	4,50	<0,05	0,01	0,07	0,01	0,04	0,39	<0,55	0,09	5,7	0,220
5,00	<0,05	0,01	<0,05	-	0,02	0,70	<0,55	<0,05	6,1	0,180	5,00	-	n.d.	n.d.	n.d.	<0,02	0,23	n.d.	0,07	5,8	0,210
5,50	<0,05	0,01	<0,05	n.d.	0,02	0,25	n.d.	n.d.	6,0	0,180	5,50	-	n.d.	n.d.	0,05	0,03	0,09	n.d.	0,06	5,9	0,195
6,00	<0,05	n.d.	<0,05	0,07	<0,02	0,08	n.d.	n.d.	5,8	0,170	6,00	<0,05	0,01	n.d.	0,02	0,04	0,07	n.d.	0,08	5,8	0,200
6,50	<0,05	n.d.	<0,05	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	5,8	0,160	6,50	<0,05	n.d.	n.d.	0,01	0,15	n.d.	n.d.	<0,05	6,0	0,195
6,50	<0,05	0,01	0,37	n.d.	<0,02	n.d.	<0,55	n.d.	5,8	0,215	5,30	<0,05	0,01	0,19	0,05	0,02	n.d.	<0,55	n.d.	5,6	0,255
27/12/97																					
0,50	<0,05	-	0,31	0,20	0,20	-	1,30	0,07	4,3	0,270											
1,00	0,07	0,02	0,05	-	0,06	-	<0,55	0,05	6,0	0,174											
1,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-											
2,00	n.d.	0,01	<0,05	0,05	1,64	-	1,41	0,07	4,8	0,201											
2,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-											
3,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-											
4,00	<0,05	0,02	n.d.	n.d.	1,99	-	2,74	0,30	4,6	0,212											
4,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-											
5,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-											
5,50	n.d.	-	0,27	-	0,05	-	1,75	0,56	3,7	0,275											
6,00	<0,05	-	n.d.	n.d.	0,07	-	<0,55	<0,05	5,1	0,209											
6,50	-	-	-	-	-	-	-	-	5,7	0,169											
6,12	<0,05	0,01	0,06	0,02	n.d.	-	<0,55	n.d.	5,5	0,178											
- = sem volume suficiente para análise, ou ponto sem coleta																					
n.d. = não detectado																					
< = abaixo do limite de detecção																					

- = sem volume suficiente para análise, ou ponto sem coleta

n.d. = não detectado

< = abaixo do limite de detecção

FIGURA 23 - Distribuição dos teores de Cr(t) e Cr⁶⁺ (ppm), em função do pH e Eh (linhas descontínuas), em águas coletadas em perfil na Estação Experimental, após as disposições de efluentes.

FIGURA 24 - Distribuição dos teores de Fe(t) e Fe²⁺ (ppm), em função do pH e Eh (linhas descontínuas), em águas coletadas em perfil na Estação Experimental, após as disposições de efluentes.

FIGURA 25 - Distribuição dos teores de Mn^{2+} (ppm), em função do pH e Eh (linhas descontínuas), em águas coletadas em perfil na Estação Experimental, após as disposições de efluentes.

FIGURA 26 – Distribuição dos teores de Al^{3+} (ppm), em função do pH (linha descontinua), em águas coletadas em perfil na Estação Experimental, após as disposições de efluentes.

FIGURA 27 – Distribuição dos teores de Pb^{2+} (ppm), em função do pH (linha descontínua), em águas coletadas em perfil na Estação Experimental, após as disposições de efluentes.

Comportamento dos ânions (S^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- e PO_4^{3-})

O S^{2-} apresentou uma distribuição homogênea ao longo do perfil durante todo o período de monitorização, exceto nas amostras coletadas em jan/97 onde esteve em teores mais elevados (TABELA 18).

O teor de SO_4^{2-} aumentou gradativamente em águas coletadas em 0,50 m, após a primeira disposição, que passou de 18 ppm para 98 ppm (jun/96) e em sequência para 713 ppm (jul/96). Com a segunda disposição, o SO_4^{2-} foi carregado até 1,00 m (como a maioria dos íons), apresentado-se com 1300 ppm. Decorridos dois meses, os teores permaneceram elevados nesta profundidade (1050 ppm). Posteriormente, em jan/97 e mar/97, observou-se aumento dos teores em amostras de águas coletadas em 1,50 m de profundidade (205 ppm, e 263 ppm) (TABELA 18 - FIGURA 28) e diminuição nas amostras do restante do perfil.

Após o primeiro episódio de contaminação, o teor de NO_3^- teve um acréscimo de cerca de 180 vezes em relação ao teor inicial, passando de 2,9 ppm para 528,0 ppm (TABELA 18). Durante a segunda disposição de efluentes não foi observada anomalia nos teores de NO_3^- , pois o N nos resíduos predominou como N-NH₃. A partir de out/96, no entanto, houve um incremento nos teores deste íon em profundidade, chegando a 6,00 m (dez/97) com mais de 150 ppm (FIGURA 28).

O Cl^- , assim como os outros íons, teve a concentração elevada em subsuperfície (0,50 m) com a primeira disposição de efluentes, passando de cerca de 8,0 ppm para 70,0 ppm e depois para 410,0 ppm (TABELA 18). Durante a segunda disposição, foi carregado até 1,50 m, pois sua concentração elevou-se de 14,5 ppm para 266,3 ppm. Posteriormente este íon migrou em profundidade chegando a 4,00 m com teor de 890,0 ppm (dez/97) (FIGURA 28).

O F^- mostrou-se disponível após as disposições de efluentes. No início houve aumento em sua concentração em 0,50 m de profundidade, passando de 0,50 ppm para 2,13 ppm (TABELA 18). Cerca de 4 meses após a primeira impactação (jul/96), este íon migrou para 1,50 m aumentando de 0,19 ppm (teor médio) para 1,50 ppm. Com a segunda e terceira disposições chegou a 5,50 m (dez/97) com 4,25 ppm.

O PO_4^{3-} , por sua vez, mostrou pequenas variações nas concentrações observadas após a segunda disposição (TABELA 18).

TABELA 18 – Concentração de S^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- e PO_4^{3-} (ppm) em águas das zonas vadosa e saturada da Estação Experimental, após a impactação.

01/05/96							01/06/96						
Prof. (m)	S^{2-}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-	PO_4^{3-}	Prof. (m)	S^{2-}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-	PO_4^{3-}
0,50	n.d.	98	528,0	70,0	0,06	n.d.	0,50	0,010	713	327,8	410,0	2,13	0,50
1,00	n.d.	n.d.	28,6	6,0	0,05	n.d.	1,00	0,005	5	41,8	7,5	0,35	1,00
1,50	n.d.	n.d.	114,4	8,5	0,11	n.d.	1,50	0,013	5	103,4	11,0	0,20	1,50
2,00	-	-	-	-	-	n.d.	2,00	0,006	5	202,4	20,0	0,40	0,50
2,50	n.d.	n.d.	88,0	4,5	0,05	n.d.	2,50	0,030	5	85,8	20,0	0,38	3,50
3,00	n.d.	n.d.	85,8	4,5	<0,02	0,50	3,00	0,010	-	71,7	28,0	-	0,50
4,00	n.d.	n.d.	72,6	3,0	0,11	n.d.	4,00	0,017	5	83,6	6,5	0,45	1,00
4,50	<0,003	n.d.	56,3	2,8	0,17	0,80	4,50	0,030	13	73,9	8,8	1,13	3,00
5,00	0,007	n.d.	67,3	3,5	0,06	0,50	5,00	0,014	n.d.	59,4	8,0	0,40	3,70
5,50	n.d.	n.d.	51,0	1,8	<0,02	n.d.	5,50	0,024	n.d.	35,0	1,8	0,20	0,80
6,00	n.d.	n.d.	17,6	1,0	<0,02	0,10	6,00	0,053	n.d.	14,0	1,5	0,12	0,10
6,50	n.d.	n.d.	12,8	0,8	0,06	0,10	6,50	0,001	n.d.	11,9	1,0	0,06	n.d.
7,10	0,028	1,0	35,6	0,7	0,14	2,00	6,80	0,006	1	26,8	1,5	0,08	0,40
09/07/96							06/09/96						
0,50	0,070	-	127,6	-	-	1,25	0,50	-	2450	33,0	2090,0	5,50	-
1,00	0,005	n.d.	187,0	17,5	2,00	0,25	1,00	0,003	1300	15,4	1766,7	3,25	1,00
1,50	0,010	1	90,2	14,5	1,50	1,00	1,50	<0,003	n.d.	145,2	266,3	0,19	0,50
2,00	0,015	n.d.	204,6	22,5	0,45	0,50	2,00	0,005	n.d.	187,0	28,0	0,15	0,50
2,50	0,020	1	61,6	12,5	0,20	1,25	2,50	0,007	n.d.	55,0	3,8	0,40	0,80
3,00	0,040	n.d.	75,5	11,0	0,28	1,50	3,00	0,023	n.d.	71,7	5,0	1,50	2,30
4,00	0,020	-	-	-	-	-	4,00	-	-	-	-	-	-
4,50	0,065	-	110,0	5,0	1,75	1,50	4,50	0,011	70	59,4	12,5	0,10	2,00
5,00	0,010	n.d.	96,8	6,0	0,45	0,60	5,00	0,008	n.d.	83,6	12,5	0,50	1,00
5,50	0,002	1	35,2	3,8	0,18	0,20	5,50	<0,003	n.d.	23,3	6,0	0,10	0,40
6,00	0,013	n.d.	17,6	1,5	0,17	n.d.	6,00	<0,003	1	15,4	5,0	0,04	0,40
6,50	0,008	n.d.	10,6	1,5	0,21	0,10	6,50	n.d.	1	9,2	1,5	0,02	0,20
6,80	0,009	n.d.	32,6	1,5	0,17	0,10	7,00	0,019	n.d.	23,8	0,5	<0,02	2,20
04/10/96							27/11/96						
0,50	0,075	762	1782,0	584,2	2,56	3,50	0,50	0,010	50	396,0	50,0	n.d.	-
1,00	0,015	2116	38,7	2745,3	0,40	2,00	1,00	0,010	1050	2346,7	300,0	1,70	1,00
1,50	0,035	13	44,0	3565,7	0,68	1,00	1,50	0,005	n.d.	220,0	1500,0	0,60	0,50
2,00	0,020	2	671,0	889,4	1,30	2,00	2,00	0,010	n.d.	1122,0	983,3	0,65	1,30
2,50	n.d.	2	135,0	19,2	0,11	1,50	2,50	0,008	n.d.	187,0	375,0	0,03	1,00
3,00	<0,003	3	68,2	7,1	0,05	1,50	3,00	-	20	88,0	5,0	n.d.	-
4,00	0,015	1	73,9	2,3	0,05	0,10	4,00	0,010	1	94,6	1,0	0,38	-
4,50	0,004	11	74,8	4,0	0,27	1,10	4,50	-	-	-	-	-	-
5,00	0,003	6	83,6	4,9	0,07	0,10	5,00	-	-	-	1,0	1,50	-
5,50	0,004	4	21,1	3,0	0,03	0,70	5,50	0,005	n.d.	11,9	1,3	n.d.	0,80
6,00	<0,003	-	17,6	1,0	-	0,50	6,00	0,004	n.d.	21,1	1,0	0,12	0,60
6,50	<0,003	-	8,8	0,5	-	0,30	6,50	<0,003	n.d.	12,3	0,5	0,07	0,40
7,00	0,019	n.d.	29,5	1,1	n.d.	2,10	6,50	0,004	n.d.	38,7	0,5	0,04	0,40

TABELA 18 - continuação

23/01/97							01/03/97						
Prof. (m)	S ²⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	PO ₄ ³⁻	Prof. (m)	S ²⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	PO ₄ ³⁻
0,50	0,004	8	5,5	1,4	0,10	0,30	0,50	0,013	n.d.	30,7	0,5	0,05	-
1,00	0,008	55	50,6	-	0,53	1,50	1,00	0,025	260	82,7	11,5	0,20	0,50
1,50	0,006	205	1424,5	497,0	1,05	1,30	1,50	0,05	263	484,0	222,5	1,25	2,50
2,00	0,012	n.d.	280,00	1830,00	0,44	1,60	2,00	0,025	n.d.	1364,0	2090,0	0,20	1,00
2,50	0,027	n.d.	500,00	1300,00	0,49	2,00	2,50	0,03	n.d.	499,4	445,0	0,37	1,00
3,00	0,072	12	555,30	800,00	0,46	4,80	3,00	0,005	n.d.	609,4	1230,0	0,46	1,50
4,00	0,013	n.d.	111,5	-	0,23	0,30	4,00	0,005	n.d.	107,8	0,8	0,19	0,50
4,50	0,013	n.d.	82,5	6,0	0,60	2,50	4,50	0,025	n.d.	127,6	0,5	0,10	0,10
5,00	0,063	n.d.	99,0	-	0,22	n.d.	5,00	<0,003	n.d.	91,5	0,6	0,10	0,50
5,50	0,007	n.d.	15,4	5,0	0,19	1,10	5,50	<0,003	1	55,0	0,5	<0,02	0,20
6,00	0,006	n.d.	16,3	1,8	0,19	0,10	6,00	0,003	1	37,4	0,6	0,06	0,50
6,50	0,008	n.d.	7,0	1,6	0,15	0,20	6,50	<0,003	n.d.	23,3	0,5	0,04	0,20
6,50	0,008	n.d.	22,4	2,0	0,13	1,40	5,30	0,015	n.d.	30,8	0,5	0,06	1,40
27/12/97													
0,50	0,010	25	114,4	10,0	n.d.	-							
1,00	0,008	370	88,0	65,0	1,19	-							
1,50	-	-	-	-	-	-							
2,00	0,020	70	1336,5	79,5	1,10	-							
2,50	-	-	-	-	-	-							
3,00	-	-	-	-	-	-							
4,00	0,005	2	423,5	890,0	0,45	-							
4,50	-	-	-	-	-	-							
5,00	-	-	-	-	-	-							
5,50	-	n.d.	132,0	1,6	4,25	-							
6,00	0,014	1	154,9	3,7	0,19	-							
6,50	<0,003	1	41,8	0,3	0,05	-							
6,12	0,004	n.d.	32,1	0,4	0,13	-							

- = sem volume suficiente para análise, ou ponto sem coleta.

n.d. = não detectado

< = abaixo do limite de detecção

FIGURA 28 – Distribuição em perfil dos teores de SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- e F^- (ppm), em águas coletadas na Estação Experimental, após a impactação.

Dureza, Índice de Adsorção de Sódio (“SAR”), Alcalinidade Total (TAC) e Sólidos Totais Dissolvidos (STD).

Após a primeira disposição de efluentes, as águas em subsuperfície (0,50 m), tiveram sua dureza elevada, com aumento de quase 200 vezes passando de 35,62 ppm a 626,26 ppm (TABELA A – APÊNDICE 1). Com as novas disposições a dureza aumentou gradativamente e na última amostragem as águas coletadas a 6,00 m de profundidade apresentaram 322,12 ppm de CaCO_3 .

Os valores de “SAR” elevados após as impactações, maior do que 38 (TABELA A – APÊNDICE 1), indicaram degradação evolutiva.

A alcalinidade total (mg.L^{-1} de CaCO_3), medida em campo, foi obtida a partir da relação dada por Hounslow (1995): $[\text{CaCO}_3] = [\text{HCO}_3^-] 1,22$.

As águas intersticiais naturais mostraram TAC em torno de 40 ppm diminuindo em profundidade (TABELA A – APÊNDICE 1). As maiores variações de TAC ocorreram em out/96.

Os sólidos totais dissolvidos foram calculados a partir dos dados de condutividade elétrica específica (0,55xCE, e/ou 0,76xCE). Antes do processo de impactação o teor de STD era menor que 500 ppm, indicando águas de boa qualidade (TABELA A – APÊNDICE 1). Após a impactação, o teor chegou a 8000 ppm, indicando que um processo contínuo de descarte, pode acarretar na perda total da qualidade das águas para diversos fins.

Comportamento dos íons em solução em função da textura do solo.

O comportamento dos íons em solução, em função da textura, foi analisado utilizando-se os teores observados antes e depois da impactação. Calcularam-se regressões lineares simples, tomando-se variáveis duas a duas e coeficientes de correlação com nível de significância maior que 10%.

Como era esperado, o Na^+ e Cl^- , além do K^+ , mostraram boa correlação com a fração argila (91 %, 70 % e 85%, respectivamente) e negativa com a fração areia fina (- 88 %, -71% e - 81%), antes da impactação (TABELA 19 (a)). Os demais íons apresentaram poucas correlações com as frações granulométricas devido, possivelmente, às distribuições homogêneas ao longo do perfil ou aos baixos teores em soluções.

TABELA 19 (a) e (b) – Correlação entre íons em solução e textura do solo da Estação Experimental, antes e depois da impactação. Os coeficientes com nível de significância maior do que 10% estão em negrito.

(a) – antes da impactação

Íons	Fe(t)	Mn ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Fração Granulom.											
Argila	-0.49	-0.30	0.91	0.85	0.22	0.00	-0.48	-0.44	0.36	0.20	0.70
Silte Fino	0.33	0.16	-0.79	-0.79	-0.21	-0.01	0.48	0.41	-0.26	-0.33	-0.63
Silte Grosso	-0.40	-0.34	0.86	0.58	0.36	0.28	-0.03	-0.12	0.31	0.39	0.58
Areia Fina	0.44	0.15	-0.88	-0.81	-0.19	0.07	0.20	0.47	-0.49	-0.02	-0.71
Areia Grossa	-0.08	0.30	0.14	0.24	-0.18	-0.44	-0.89	-0.50	0.33	-0.37	0.20

(b) – depois da impactação

Íons	Cr(t)	Cr ⁶⁺	Fe(t)	Mn ²⁺	Al ³⁺	Pb ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Fração Granulom.															
Argila	-0.32	0.07	0.12	0.47	0.38	0.03	0.52	0.48	0.36	0.29	0.23	0.41	0.40	0.41	0.42
Silte Fino	-0.32	0.12	-0.17	-0.43	-0.35	-0.01	-0.48	-0.43	-0.32	-0.20	-0.14	-0.37	-0.37	-0.42	-0.36
Silte Grosso	-0.32	0.25	0.07	0.27	0.34	-0.06	0.36	0.33	0.30	0.32	0.18	0.33	0.32	0.32	0.30
Areia Fina	0.32	-0.15	-0.06	-0.51	-0.35	-0.10	-0.53	-0.49	-0.32	-0.30	-0.31	-0.41	-0.41	-0.27	-0.44
Areia Grossa	0.32	0.05	-0.02	0.26	0.07	0.26	0.28	0.25	0.33	0.23	0.17	0.23	0.17	-0.04	0.20

Com as disposições de efluentes, o índice de correlação entre Na^+ e a fração argila diminuiu (52 %), ocorrendo o mesmo com a fração areia fina (- 53 %). Os demais íons perderam a correlação com esta fração, refletindo a tendência de distribuírem-se ao

longo do perfil independentemente das frações granulométricas. O Mn^{2+} foi o elemento que passou a apresentar correlação inversa (mas fraca) com a fração areia fina (TABELA 19 (b)). Os outros íons apresentaram correlação muito baixa com as diferentes frações. Estes resultados evidenciam que as variações nas disponibilidades dos íons devido à impactação, dependem de outras características do solo e de suas interações, que serão analisados posteriormente.

Solo impactado

Após a abertura longitudinal dos tubos com amostras do solo impactado, observaram-se as existências de macroporos, nódulos ferruginosos e variação da textura em diferentes profundidades, como é descrito na tabela 20.

TABELA 20 - Heterogeneidades em amostras indeformadas do solo impactado.

Profundidade (m)	Heterogeneidade
0,20 a 0,30	Macroporos com diâmetros < 1 mm
1,66 a 1,82	Macroporos com diâmetros de 1 a 2 mm, e alguns nódulos ferruginosos
2,30 a 2,40	Grande quantidade de nódulos ferruginosos
2,75 a 3,75	Solo mais arenoso e endurecido
4,00 a 4,40	Canal (~ 3mm) com auréola preta no entorno

Composição química, ΔpH e matéria orgânica

Os teores dos elementos em perfil do solo impactado, ΔpH e matéria orgânica são apresentados na tabela 21. A média dos teores das subamostras de cada 0,50 m acham-se projetadas nas figuras 29, 30 e 31. A fim de ressaltar os teores anômalos, foram representadas curvas de tendência central.

De maneira geral, os teores de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Mn^{2+} , aumentaram em profundidade, mantendo a tendência de distribuição do solo não impactado.

Os teores do Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} e Ti^{4+} , além dos compostos de enxofre e fósforo, apresentaram tendência à diminuição em profundidade, ao contrário do Si^{4+} .

TABELA 21 – Concentração de íons (mg.Kg⁻¹ ou % quando especificado), ΔpH e matéria orgânica no solo impactado da Estação Experimental.

Prof. (m)	Na ⁺	K ⁺ %	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺ %	Al ³⁺ %	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Si ⁴⁺ %	Ti ⁴⁺ %	P ⁵⁺	S ⁶⁺	Δ pH	MO %
0,10	89,0	0,67	3015,0	721,8	39,7	313,5	862,1	371,8	4,41	8,73	33,7	n.d.	33,37	2,09	741,9	240,0	0,81	2,30
0,20	96,5	0,47	2170,8	571,8	29,6	250,8	561,0	426,0	4,20	5,82	42,6	31,4	36,69	1,68	410,2	160,0	1,00	2,30
0,30	222,6	0,66	3075,3	636,1	28,8	304,5	656,8	410,5	4,76	9,26	40,2	39,3	32,67	2,11	741,9	270,0	1,00	2,30
0,40	200,3	0,62	2713,5	621,8	32,1	295,5	1368,4	441,5	4,83	7,89	45,0	31,4	33,98	2,04	654,6	310,0	1,01	2,40
0,50	244,9	0,72	3195,9	514,6	26,2	304,5	608,9	426,0	5,32	10,27	51,4	39,3	31,18	2,34	698,2	440,0	0,90	2,40
0,56	185,5	0,66	2954,7	512,5	30,4	286,6	862,1	402,7	4,41	8,57	54,6	47,1	33,56	2,05	741,9	510,0	0,92	2,40
0,75	192,9	0,71	3015,0	507,4	26,2	295,5	629,5	426,0	4,90	8,84	49,0	39,3	32,90	2,17	611,0	420,0	0,89	2,40
0,88	230,0	0,66	3015,0	457,4	31,3	304,5	588,4	402,7	5,04	9,10	22,5	55,0	32,62	2,15	611,0	470,0	1,07	2,00
1,00	348,7	0,75	3316,5	857,6	39,7	304,5	567,9	457,0	5,18	10,27	53,8	47,1	31,22	2,32	654,6	620,0	1,10	2,00
1,16	400,7	0,46	2050,2	400,2	24,5	286,6	540,5	441,5	4,41	5,93	37,0	23,6	36,41	1,76	379,7	290,0	1,10	1,60
1,32	497,1	0,60	2773,8	486,0	23,7	286,6	889,5	387,3	4,83	8,73	61,9	39,3	33,14	2,10	541,1	550,0	1,11	1,60
1,50	408,1	0,66	3075,3	550,3	34,7	268,7	554,2	402,7	5,04	10,59	59,5	39,3	31,18	2,30	654,6	520,0	1,13	1,40
1,66	630,7	0,65	3015,0	421,7	27,1	268,7	889,5	418,2	4,90	9,00	50,6	39,3	32,76	2,15	611,0	350,0	1,20	1,40
1,82	964,6	0,56	2592,9	300,2	25,4	286,6	1163,1	426,0	5,67	8,95	35,3	39,3	32,25	2,25	611,0	360,0	1,24	1,40
2,00	1113,0	0,38	2773,8	314,5	27,9	322,4	855,3	410,5	5,04	9,05	40,2	39,3	32,67	2,16	611,0	410,0	1,23	1,40
2,30	623,3	0,41	1386,9	228,7	33,8	349,3	348,9	511,2	4,04	4,72	48,2	n.d.	38,00	1,55	288,0	244,0	1,11	1,20
2,40	n.d.	0,42	2532,6	564,6	84,6	492,6	1573,7	1006,9	12,10	6,03	40,2	94,3	29,82	3,15	1483,8	520,0	0,65	1,20
2,50	n.d.	0,50	1869,3	235,9	42,3	277,6	431,0	720,3	4,51	4,69	56,2	n.d.	37,63	1,61	353,5	60,1	0,98	1,20
2,75	549,1	1,00	3979,8	321,6	67,6	573,2	314,7	611,9	4,06	4,90	n.d.	n.d.	37,44	1,35	436,4	76,1	1,00	1,00
3,00	845,0	0,99	4401,9	221,6	42,3	412,0	232,6	487,9	3,25	4,81	n.d.	n.d.	33,05	1,02	248,7	56,1	1,10	1,00
3,25	816,2	1,06	3919,5	221,6	59,2	465,7	348,9	673,8	4,55	4,91	56,2	n.d.	36,83	1,64	362,2	72,1	1,18	1,00
3,50	816,2	1,47	4884,3	293,0	67,6	537,4	239,5	487,9	3,83	5,13	n.d.	n.d.	37,25	1,08	340,4	164,2	1,21	1,00
3,75	734,6	1,31	3919,5	436,0	76,1	492,6	171,1	495,7	3,55	4,89	48,2	55,0	35,29	1,08	226,9	84,1	1,22	1,00
4,00	1038,8	1,69	5246,1	378,8	67,6	591,1	266,8	1471,6	3,63	4,84	48,2	n.d.	37,44	1,01	253,1	64,1	1,13	1,00
4,15	890,4	1,78	5788,8	586,1	76,1	716,5	198,4	1161,8	3,43	4,93	40,2	47,1	37,49	0,91	253,1	80,1	1,16	1,00
4,40	816,2	1,78	5788,8	528,9	76,1	653,8	225,8	774,5	3,69	4,67	40,2	n.d.	37,49	1,04	283,7	n.d.	0,73	1,00

n.d. = não detectado

FIGURA 29 – Distribuição vertical dos íons alcalinos e alcalinos terrosos e Mn^{2+} ($mg.Kg^{-1}$ ou %), em solo impactado da Estação Experimental, com linhas de tendência central (descontínuas).

FIGURA 30 – Distribuição vertical dos íons Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} e Ti^{4+} (mg.Kg^{-1} ou %), em solo impactado da Estação Experimental, com linhas de tendência central (descontínuas).

FIGURA 31 – Distribuição vertical dos íons Zn^{2+} , Ni^{2+} , S^{6+} e P^{5+} ($mg.Kg^{-1}$ ou %), em solo impactado da Estação Experimental, com linhas de tendência central (descontínuas).

Fator de enriquecimento (E)

Para avaliar o grau de contaminação do solo, utilizaram-se índices que relacionam a concentração de um constituinte de ocorrência natural e sua concentração após a impactação.

Geralmente as variabilidades dos parâmetros de interesse são obtidas após a normalização dos dados, permitindo obter medidas de referência adimensionais, conhecidas como fator de enriquecimento (E) (Middleton e Grant, 1990, in Covelli e Fontolan 1997; Gonçalves (1997); Belkin e Sparck, 1993):

$$E = \frac{\left(\frac{X}{Y}\right)_{\text{impactado}}}{\left(\frac{X}{Y}\right)_{\text{não impactado}}}$$

X → concentração do elemento potencialmente enriquecido

Y → concentração do elemento de normalização

O Al ou Fe são os elementos normalmente empregados como índice de normalização (Y). Outros elementos que apresentem boa correlação com eles podem ser utilizados, entretanto, não deve ser um componente contaminante.

Para $E > 1$ há enriquecimento de X, se $E < 1$, pode estar havendo diluição e se $E = 1$ não há enriquecimento ou diminuição do teor do elemento X.

Outra forma para avaliar o grau de contaminação por um constituinte, é através da determinação do Índice de Geoacumulação (I_{geo}), estabelecido por Miller (1969, in Covelli e Fontolan, op. cit.; Filho e Maddock, 1997):

$$I_{geo} = \ln \frac{C_n}{1,5 B_n}$$

C_n = concentração do elemento n após a impactação,

B_n = concentração do elemento de ocorrência natural,

O valor numérico 1,5 é um fator para correção de possíveis diferenças nos valores iniciais devido a variações litológicas.

O grau de contaminação pode ser estabelecido de acordo com o aumento dos valores das classes do I_{geo} de 1 a 6, obtidas pela relação C_n/B_n (Filho e Maddock, op. cit.):

classe 1	→	$1,5 \leq C_n/B_n \leq 3,0$
classe 2	→	$3,0 \leq C_n/B_n \leq 6,0$
classe 3	→	$6,0 \leq C_n/B_n \leq 12,0$
classe 4	→	$12,0 \leq C_n/B_n \leq 24,0$
classe 5	→	$24,0 \leq C_n/B_n \leq 48,0$
classe 6	→	$48,0 \leq C_n/B_n \leq 96,0$

I_{geo} classe zero ($\frac{C_n}{B_n} < 1,5$), indica acúmulo mínimo ou ausência de contaminação, e

classe 6, grau máximo de poluição.

De acordo com o estabelecimento desses limites, pode-se ter evidências de contaminação quando $\frac{C_n}{B_n} > 1,5$.

Considerando que $\frac{C_n}{B_n}$ corresponde a E sem normalização, o grau de contaminação por um determinado constituinte poderá ser determinado com maior rigor numérico, quando E for normalizado e maior do que 1,5.

As variações dos comportamentos dos constituintes do solo em função da impactação, foram calculadas utilizando o E normalizado. A normalização foi efetuada utilizando a concentração média do níquel, uma vez que foi o constituinte que apresentou teor com menor variação em solução.

O fator de enriquecimento (E) obtido para cada íon é apresentado na tabela 22 e suas distribuições em profundidade é ilustrado na figura 32.

TABELA 22 – Fator de Enriquecimento (E) de íons adicionados ao solo da Estação Experimental.

Íons	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	P ⁴⁺	S ²⁻	Zn ²⁺	Ti ⁴⁺
Prof. (m)	(E)														
0,10	1,3	1,5	1,5	1,8	1,2	1,0	2,1	0,8	1,1	1,7	0,9	2,6	1,8	0,4	1,2
0,20	1,4	1,1	1,1	1,4	0,9	0,8	1,3	0,9	1,0	1,1	1,0	1,4	0,9	0,5	1,0
0,30	3,3	1,5	1,6	1,6	0,9	0,9	1,6	0,9	1,1	1,8	0,9	2,6	2,0	0,4	1,2
0,40	3,0	1,4	1,4	1,5	1,0	0,9	3,3	0,9	1,2	1,5	0,9	2,3	1,7	0,5	1,2
0,50	4,0	1,6	1,6	1,3	0,8	0,9	1,5	0,9	1,3	2,0	0,8	2,5	4,4	0,6	1,4
0,56	2,7	1,5	1,7	3,8	1,1	0,8	2,4	0,9	1,0	1,6	0,9	2,9	29,6	0,9	1,2
0,75	2,8	1,6	1,7	1,9	0,9	0,8	1,8	0,9	1,1	1,7	0,9	2,4	33,5	0,8	1,2
0,88	3,4	1,5	1,7	1,8	1,1	0,9	1,7	0,9	1,2	1,7	0,9	2,4	9,3	0,4	1,2
1,00	5,2	1,7	1,9	3,3	1,4	0,9	1,6	1,0	1,2	2,0	0,8	2,6	41,4	0,8	1,3
1,16	5,9	1,2	1,3	1,7	0,9	1,0	1,6	1,0	1,1	1,2	1,0	1,7	24,3	0,7	1,0
1,32	7,3	1,6	1,7	2,1	0,8	1,0	2,6	0,9	1,2	1,8	0,9	2,4	37,5	1,1	1,3
1,50	6,0	1,8	1,9	2,4	1,2	0,9	1,6	0,9	1,3	2,2	0,8	3,0	43,4	1,1	1,4
1,66	9,3	1,7	1,8	2,8	1,3	0,9	2,6	0,9	1,1	1,3	1,8	0,9	2,6	0,7	29,6
1,82	14,2	1,5	1,5	2,0	1,2	0,9	3,4	0,9	1,3	0,9	1,8	0,9	2,6	0,7	29,6
2,00	16,4	1,0	1,6	2,1	1,4	1,0	2,5	0,9	1,2	1,0	1,8	0,9	2,6	0,7	27,6
2,30	9,2	0,7	0,4	1,8	1,1	0,9	0,7	1,1	0,8	0,8	1,0	0,9	12,0	1,3	0,8
2,40	n.dt.	0,7	0,8	4,3	2,8	1,3	3,2	2,1	2,4	1,0	0,8	4,9	41,4	1,1	1,7
2,50	n.dt.	0,8	0,6	1,8	1,4	0,7	0,9	1,5	0,9	0,8	1,0	1,2	3,0	1,5	0,9
2,75	2,9	1,0	0,8	1,5	1,2	0,9	0,6	1,1	0,8	0,9	1,0	1,2	3,7	n.d.	0,8
3,00	4,5	0,9	0,9	1,0	0,7	0,7	0,5	0,8	0,7	0,9	0,9	0,7	2,8	n.d.	0,6
3,25	1,8	0,7	0,6	0,5	1,2	0,7	1,1	1,5	1,2	0,9	1,0	1,9	2,5	1,1	1,5
3,50	1,8	1,0	0,8	0,7	1,3	0,8	0,8	1,1	1,0	1,0	1,0	1,8	5,8	n.d.	1,0
3,75	1,6	0,9	0,6	1,0	1,5	0,7	0,5	1,1	0,9	0,9	0,9	1,2	3,0	1,0	1,0
4,00	2,3	1,1	0,8	0,9	1,3	0,9	0,9	3,3	1,0	0,9	1,0	1,3	2,3	1,0	0,9
4,15	1,1	0,8	1,0	0,5	0,8	0,9	2,0	1,3	1,3	1,0	1,0	1,6	0,8	1,2	1,5
4,40	1,1	1,1	1,2	0,7	0,9	1,1	1,4	1,0	1,1	1,0	1,0	1,5	1,9	n.dt.	1,0

n.dt= não determinado

Observaram-se elevados índices de poluição por Na^+ , Ti^{4+} e S^{6+} , poluição média para Cr^{3+} , Al^{3+} e Ca^{2+} . Os elementos que sofreram solubilização foram o Mn^{2+} , Ba^{2+} , Si^{4+} além de Zn^{2+} e Sr^{2+} .

FIGURA 32 - Fator de enriquecimento (E) para elementos em perfil de solo impactado. As cores distintas indicam $E > 1,5$.

Algumas correlações entre o fator de enriquecimento, textura, $\text{pH}_{(\text{KCl})}$ e a matéria orgânica adicionada ao solo com os efluentes, podem ser observadas pela tabela 23. Nessas análises foram considerados os dados obtidos até 2,00 m, onde ocorreram as maiores variações dos parâmetros. As variáveis foram tomadas duas a duas e o teste estatístico considerando o nível de significância maior que 10%.

TABELA 23 – Matriz de correlação entre a textura, $\text{pH}_{(\text{KCl})}$, matéria orgânica e o fator de enriquecimento para os diferentes íons do solo impactado.

	Argila	S F	S G	A F	A G	pH_{KCl}	MO	Na	K	Mg	Ca	Cr	Fe	Al	P	S	Ti
Argila	1																
S F	-0.39	1															
S G	0.78	-0.55	1														
A F	0.39	-0.97	0.41	1													
A G	-0.71	0.90	0.41	-0.93	1												
pH_{KCl}	-0.32	0.83	1.00	-0.90	0.82	1											
MO	-0.30	-0.30	-0.30	0.30	0.30	-0.27	1										
Na	-0.31	0.70	-0.07	-0.83	0.77	0.87	-0.64	1									
K	0.27	-0.13	0.06	0.20	-0.27	-0.18	-0.59	-0.44	1								
Mg	0.24	0.23	0.00	-0.17	0.03	0.20	-0.65	0.03	0.68	1							
Ca	0.54	0.28	0.21	-0.24	-0.05	0.21	-0.40	0.03	0.32	0.53	1						
Cr	-0.10	0.19	0.16	-0.31	0.29	0.43	0.37	0.44	-0.23	-0.28	0.05	1					
Fe	-0.30	0.23	-0.16	-0.27	0.34	0.36	-0.20	0.45	0.23	0.26	-0.31	0.10	1				
Al	0.14	-0.40	-0.15	0.54	-0.48	-0.54	-0.54	-0.68	0.67	0.59	0.09	-0.61	0.06	1			
P	0.24	-0.53	-0.12	0.69	-0.65	-0.65	-0.09	-0.84	0.46	0.27	0.11	-0.49	-0.23	0.87	1		
S	0.21	0.36	-0.42	-0.15	0.01	0.03	-0.46	-0.22	0.43	0.56	0.50	-0.37	0.00	0.52	0.51	1	
Ti	-0.15	0.51	0.24	-0.70	0.61	0.75	-0.39	0.87	-0.27	0.00	0.08	0.53	0.29	-0.75	-0.92	-0.48	1

SF=silte fino, SG = silte grosso, AF = areia fina, AG = areia grossa, MO = matéria orgânica

Verificou-se que nesse processo inicial de impactação, em profundidades do perfil onde não ocorre variação significativa nos teores das diferentes frações granulométricas,

houve melhor correlação inversa entre a fração areia fina e o Na^+ (- 83%) e Ti^{4+} (- 70%), e positiva com o Al^{3+} (54%) e P^{5+} (69%), ao contrário com a areia grossa.

O fator de enriquecimento pelo Na^+ apresentou correlação inversa com o de Al^{3+} (- 68%) e com o de P^{5+} (-84%), e correlação positiva com o de Ti^{4+} (84%)

O enriquecimento pelo Cr^{3+} , por sua vez, esteve correlacionado (fracamente) com o de Na^+ (44%) e o de Ti^{4+} (53%), e inversamente com o Al^{3+} (- 61%) e P^{5+} (- 49%).

O S^{6+} apesar de ser o mais enriquecido em alguns trechos do perfil, não apresentou significativa correlação com os demais íons. Há que se considerar, no entanto, elevado enriquecimento em amostras com maior teor de matéria orgânica e crômio (0,56 m; 1,32 m) e em amostras onde foram observadas as associações de crômio, ferro e manganês (2,40 m).

Em relação aos teores de matéria orgânica, o fator de enriquecimento mostrou correlação inversa com o Na^+ (- 64%), Mg^{2+} (- 65%) e Sr^{2+} (- 80%).

Disponibilidade relativa entre os íons

A análise de disponibilidade relativa permite avaliar as relações entre os constituintes iônicos em solução e suas quantidades dispostas pela impactação, de maneira análoga à relação entre os constituintes iônicos removidos de uma rocha e sua abundância na rocha mãe (Hypolito, 1972).

Essas relações foram obtidas calculando-se as porcentagens dos íons em solução (I_s) nas águas da zona não saturada e as porcentagens dos íons nos efluentes (I_e) dispostos na Estação Experimental (TABELA 24). Para melhor compreensão do comportamento dos íons associados à solução/solo, eles foram agrupados e normalizados em função de suas características.

TABELA 24 – Relação entre as quantidades dos íons em solução (I_s) e os adicionados ao sistema pelas disposições de efluentes (I_e).

Íons	I_s		I_e		I_s/I_e	
	(ppm)	Quantidade Normalizada (%)	(ppm)	Quantidade Normalizada	Quantidade Relativa (%)	Quantidade Relativa Normalizada (%)
Cr(t)	0,45	0,20	193,70	80,27	0,25	0,00
Cr ⁶⁺	0,62	0,27	n.d.		0,34	0,00
Fe(t)	8,44	3,69	8,16	3,38	109,17	0,04
Mn ²⁺	62,45	27,28	0,03	0,01	272800,00	94,05
Al ³⁺	50,31	21,98	38,27	15,86	138,59	0,05
Ba ²⁺	98,98	43,23	1,02	0,42	10292,86	3,55
Pb ²⁺	7,69	3,36	0,12	0,05	6720,00	2,32
Na ⁺	24264,60	28,07	39100,00	58,92	47,64	0,11
Mg ²⁺	1904,44	2,20	58,70	0,09	2444,44	5,89
Ca ²⁺	4346,73	5,03	1286,18	1,94	259,28	0,62
Cl ⁻	24455,20	28,29	20472,00	30,85	91,70	0,22
SO ₄ ²⁻	9992,00	11,56	5301,00	7,99	144,68	0,35
NO ₃ ⁻	19071,80	22,06	37,19	0,06	36766,67	88,60
K ⁺	2411,20	2,79	109,50	0,16	1743,75	4,20

n.d. = não detectado

Verifica-se que praticamente todo o Cr(III) adicionado ao sistema sofreu adsorção e uma fração (0,34 %), foi transformada a Cr (VI). Alguns íons metálicos foram mobilizados do meio sólido, principalmente o Mn²⁺, Ba²⁺ e Pb²⁺.

Uma análise mais detalhada sobre o comportamento dos diversos íons em solução e no solo, a partir das disposições de efluentes, pode ser desenvolvida mediante o conjunto de dados analíticos. Os teores obtidos para solos original (**So**) e impactado (**Sim**), águas intersticiais de solos não impactado (**Ao**) e impactado (**Aim**), e quantidade de íons nos efluentes (**Ie**), são apresentados na tabela 25 (a) a (h).

TABELA 25 (a) a (h) – Teor dos íons em solos original (So**) e impactado (**Sim**), valores médios em águas intersticiais dos solos não impactado (**Ao**) e impactado (**Aim**), e teor total disposto com os efluentes (**Ie**) em ppm.**

TABELA 25 (a) – Mn^{2+} (ppm)

Prof. (m)	Mn^{2+}				
	(So)	(Sim)	(Ao)	(Aim)	(Ie)
0,50	464,70	415,13	<0,02	1,47	0,03
1,50	441,47	410,49	0,02	2,49	
2,00	472,45	418,23	0,04	2,46	
2,50	480,19	746,10	0,02	0,44	
3,00	573,13	549,90	0,03	0,35	

Observa-se pela tabela acima que ocorreu uma diminuição do Mn^{2+} em solo após a impactação, até cerca de 2,00 m de profundidade. Os teores mais elevados em 2,50 m devem-se às heterogeneidades encontradas em subamostras (nódulos de Mn e Fe associados). Houve aumento das concentrações em águas intersticiais do solo impactado, principalmente até 2,00 m de profundidade.

TABELA 25 (b) – Ba^{2+} (ppm)

Prof. (m)	Ba^{2+}				
	(So)	(Sim)	(Ao)	(Aim)	(Ie)
0,50	322,42	293,76	<0,18	0,64	1,02
1,50	295,55	280,62	n.d.	2,94	
2,00	304,50	292,56	<0,18	4,93	
2,50	367,20	373,17	0,20	2,48	
3,00	617,96	492,58	<0,18	4,94	

Assim como ocorreu com o Mn^{2+} , houve diminuição do teor de Ba^{2+} no solo impactado. Inicialmente o Ba^{2+} que estava abaixo do limite de detecção nas águas do solo não

solo não impactado, passou a estar disponível em solução ao longo do perfil, após as disposições de efluentes.

O Ba^{2+} poderia ter sido fixado pela presença do SO_4^{2-} formando BaSO_4 , pouco solúvel ($\log K_s = -9,97$). Os efluentes, no entanto, contém em sua composição, constituintes capazes de influenciar a mobilidade do Ba^{2+} , como altas concentrações de NaCl .

TABELA 25 (c) – Pb^{2+} (ppm).

Prof. (m)	Pb^{2+}			
	(Sim)	(Ao)	(Aim)	(Ie)
0,50	78,5	n.d.	0,12	0,12
1,50	84,7	0,11	0,17	
2,00	85,3	$\leq 0,05$	0,21	
2,50	84,8	$< 0,05$	0,11	
3,00	85,4	0,17	0,21	

O Pb^{2+} apresentou-se abaixo do limite de detecção em solo não impactado. A concentração desse íon em solo impactado foi determinado submetendo as amostras à digestão ácida e dosado por espectrofotometria de absorção atômica. Ele foi detectado em algumas amostras de águas naturais, passando a apresentar disponibilidade em solução, após a impactação. De todas as espécies de Pb em águas, o $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ é a mais solúvel ($\log K = 1,40$), sendo seus óxidos-hidróxidos, sulfatos e carbonatos muito pouco solúveis (por ex.: $\text{Pb}(\text{OH})^+ \rightarrow \log K = -7,77$; $\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \log K = -17,17$; $\text{PbSO}_4 \rightarrow \log K = 2,54$; $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-} \rightarrow \log K = 9,4$ (Stumm e Morgan, 1996).

TABELA 25 (d) – Cr^{3+} (ppm).

Prof. (m)	Cr^{3+}				
	(So)	(Sim)	(Ao)	(Aim)	(Ie)
0,50	410,52	811,46	$< 0,05$	0,09	193,70
1,50	335,26	661,39	$< 0,05$	$< 0,05$	
2,00	342,10	969,28	$< 0,05$	$< 0,05$	
2,50	478,94	784,55	$< 0,05$	$< 0,05$	
3,00	478,94	273,68	$< 0,05$	0,05	

O solo apresentou enriquecimento pelo Cr(III) até 2,00 m de profundidade. Em 2,50 m os teores elevados devem-se às ocorrências de nódulos de Mn e Fe associados. Em águas do solo não impactado este íon não foi detectado. Após a impactação

apresentou pouca disponibilidade em subsuperfície, estando praticamente abaixo do limite de detecção durante o período de monitorização.

TABELA 25 (e) – Fe.

Prof. (m)	(So) (%)	(Sim) (%)	Fe		
			(Ao) (ppm)	(Aim) (ppm)	(Ie) (ppm)
0,50	4,09	4,69	0,08	0,27	8,16
1,50	3,95	4,76	0,07	0,12	
2,00	4,23	5,19	0,13	0,08	
2,50	4,93	6,88	0,10	0,17	
3,00	4,72	3,66	0,07	0,07	

O solo teve um acréscimo no teor em Fe^{3+} até cerca de 2,00 m, sendo maior em 2,50 m devido aos nódulos de Fe e Mn. Os teores médios de Fe(t) em águas devem ser observados com detalhe, pois este elemento não apresentou comportamento linear com o tempo. Entre 0,50 m e 1,50 m, houve um pequeno aumento dos teores, que podem ser atribuídos ao conteúdo dos efluentes. Com o tempo, mesmo com o enriquecimento do solo (ou lixiviação), ele não foi detectado em muitas amostras de águas (TABELA 17).

TABELA 25 (f) – Al^{3+}

Prof. (m)	(So) (%)	(Sim) (%)	Al^{3+}		
			(Ao) (ppm)	(Aim) (ppm)	(Ie) (ppm)
0,50	5,13	8,39	<0,55	3,02	39,27
1,50	4,82	8,42	<0,55	2,27	
2,00	5,03	8,99	<0,55	3,58	
2,50	5,77	5,15	<0,55	0,85	
3,00	5,24	4,85	<0,55	1,64	

O solo apresentou um incremento do teor em Al^{3+} até cerca de 2,00 m. O Al^{3+} esteve abaixo do limite de detecção em águas naturais, mas apresentou elevada disponibilidade após a impactação. O Al^{3+} detectado nas águas até 2,00 m pode ser decorrente do Al^{3+} disposto com os efluentes.

TABELA 25 (g) – Na⁺ (ppm)

Prof. (m)	Na ⁺				
	(So)	(Sim)	(Ao)	(Aim)	(Ie)
0,50	66,78	170,66	11,30	575,08	39100,00
1,50	n.d.	435,31	9,00	637,76	
2,00	n.d.	902,77	10,00	807,05	
2,50	n.d.	623,28	11,50	276,91	
3,00	185,50	697,50	3,80	247,72	

Observa-se pela tabela acima, que houve migração com enriquecimento de Na⁺ em profundidade em todo o perfil, principalmente em torno de 2,00 m e de 3,00 m. Após as disposições dos efluentes, o Na⁺ apresentou elevadas concentrações em solução que, se comparados ao disposto (TABELA 24), indica que uma fração deve ter participado nos processos de troca de algum elemento.

TABELA 25 (g) – S (ppm)

Prof. (m)	S				
	(So)	(Sim)	(Ao)	(Aim)	(Ie)
0,50	60,00	284,00	-	0,027	82,40
1,50	40,00	453,33	-	0,019	
2,00	n.d.	587,40	-	0,014	
2,50	37,00	274,70	-	0,020	
3,00	40,00	66,10	-	0,025	

Houve enriquecimento vertical do solo pelo sulfeto em todo o perfil. O S²⁻ foi detectado em algumas amostras de águas intersticiais não impactadas, abaixo de 5,00 m de profundidades. Em relação aos dados analíticos obtidos antes da impactação, houve aumento da disponibilidade podendo ser atribuída ao seu conteúdo nos efluentes.

TABELA 25 (h) – SO₄²⁻ (ppm)

	SO ₄ ²⁻		
	(Ao)	(Aim)	(Ie)
0,50	2,90	586,57	5301,00
1,50	84,30	97,40	
2,00	115,40	19,25	
2,50	53,20	2,67	
3,00	40,10	7,50	

O SO_4^{2-} mostrou maior disponibilidade em solução próximo à superfície, diminuindo em profundidade. Os teores mais elevados podem ser atribuídos à própria impactação, e a diminuição indica a associação com alguns íons.

Considerações

É de relevante importância o papel dos eletrólitos, como o NaCl, na mobilidade dos íons. No caso do Ba^{2+} , onde houve acentuada elevação do Na^+ , principalmente em torno de 2,00 m de profundidade (FIGURA 29), e entre 1,00 m e 1,50 m e 3,00 m, ocorreram maiores disponibilidades do Ba^{2+} em solução.

O aumento das disponibilidades do Al^{3+} também ocorreu onde houve maior enriquecimento do solo pelo Na^+ . A hidrólise sofrida com o aumento do potencial hidrogeniônico (diminuição do pH) também contribuiu para o aumento de sua concentração, uma vez que o produto de solubilidade do $\text{Al}(\text{OH})_3$ é elevado ($\log K = -8,11$).

A mobilidade do Mn^{2+} pode ser relacionada à redução de seus óxidos pelo crômio ($\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$) e pelo sulfeto, sorvidos pelos óxidos hidratados de Mn de valências superiores. Deve-se considerar ainda, que o aumento dos teores de Mn^{2+} ocorreu no período mais úmido (jan/97).

A disponibilidade do Pb^{2+} após a impactação pode, por sua vez, ser atribuída à variação do pH do meio e à elevada quantidade de Cl^- , propiciando a formação do $[\text{PbCl}_4]^{2-}$, que é a forma mais sensível à solubilização.

A não detectabilidade do Cr(t) e do Fe(t) em solução, após as disposições de efluentes, indica que, praticamente foram imobilizados devido aos fenômenos de precipitação e/ou adsorção, e pela presença de compostos de enxofre como o S^{2-} (H_2S) e SO_4^{2-} .

Cabe observar ainda, a ocorrência de elevada disponibilidade do NO_3^- em relação aos constituintes maiores (TABELA 24). Esse fato pode ser atribuído à oxidação da amônia, em grande quantidade nos efluentes, sendo que cerca de 10 % do teor de N- NH_3 adicionado ao solo, foi detectado em águas intersticiais.

As relações entre as variáveis também foram estudadas através das medidas do grau de inter-relação. Neste caso, consideraram-se os coeficientes de correlação com nível de significância maior que 10 %. Os coeficientes foram calculados entre as variáveis, duas a duas, considerando-se os parâmetros analisados após a impactação, em amostras coletadas a cada 0,50 m de profundidade (TABELA 26 de (a) a (e)).

O Mn^{2+} apresentou correlação positiva com o Na^+ em todas as profundidades. O Ba^{2+} , por sua vez, devido ao teores abaixo do limite de detecção em 1,50 m e 3,00 m, apresentou forte correlação com o Na^+ (83 % e 98 %), especialmente em 2,00 m e 2,50 m (TABELA 26 (c) e (d)).

Observou-se relação próxima de 1 entre o Pb^{2+} e o Al^{3+} , e muito boa entre o Pb^{2+} e o Mn^{2+} .

O Cr^{6+} apresentou boa correlação positiva com o Fe(t) . O comportamento do Cr^{6+} em relação a outros elementos em solução deve ser complementado observando os gráficos apresentados nas figuras 23, 24, 25 e 26. Em alguns períodos como por exemplo entre janeiro/97 e março/97, o Cr^{6+} foi detectado em maior número de amostras, quando ocorreram os teores mais elevados de Mn^{2+} .

O pH apresentou, de modo geral, boa correlação inversa, com todos os íons metálicos que estiveram disponíveis em solução.

TABELA 26 (a) a (e) – Matriz de correlação entre os parâmetros analisados em amostras de águas coletadas após a impactação em 0,50 m; 1,50 m; 2,00 m; 2,50 m e 3,00 m de profundidades. As correlações com nível de significância maior do que 10 % estão em negrito.

TABELA 26 (a) – 0,50 m de profundidade

	pH	Eh	Cr(t)	Fe(t)	Mn ²⁺	Al ³⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Na ⁺
pH	1								
Eh	-0,63	1							
Cr(t)	-0,96	0,97	1						
Fe(t)	-0,58	0,30	0,99	1					
Mn ²⁺	0,09	-0,30	-0,26	-0,28	1				
Al ³⁺	-0,21	-0,15	-1,00	0,00	0,51	1			
Ba ²⁺	0,31	-0,76	-1,00	0,25	0,78	-0,19	1		
Pb ²⁺	-0,11	-0,13	-0,60	-0,16	0,57	0,99	-0,04	1	
Na ⁺	0,51	-0,35	-0,92	-0,71	0,75	0,76	0,07	0,80	1

TABELA 26 (b) – 1,50 m de profundidade

	pH	Eh	Fe(t)	Mn ²⁺	Al ³⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Na ⁺
pH	1							
Eh	-0,74	1						
Alcal.	0,22	0,02						
Fe(t)	0,20	0,17	1					
Mn ²⁺	-0,85	0,47	0,02	1				
Al ³⁺	-1,00	1,00		1,00	1			
Ba ²⁺	-0,76	0,64	0,96	-1,00		1		
Pb ²⁺	-0,72	0,44	-0,36	0,27		1,00	1	
Na ⁺	-0,83	0,66	-0,26	0,98	1,00	0,79	0,80	1

TABELA 26 (c) – 2,00 m de profundidade

	pH	Eh	Cr ⁶⁺	Fe(t)	Mn ²⁺	Al ³⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Na ⁺
pH	1								
Eh	-0,76	1							
Alcal.	0,75	-0,60							
Cr ⁶⁺	-0,44	0,61	1						
Fe(t)	0,52	-0,08	0,98	1					
Mn ²⁺	-0,78	0,62	0,52	-0,52	1				
Al ³⁺	-0,68	0,36	0,53	-1,00	0,98	1			
Ba ²⁺	-0,59	0,68	-0,50	-0,75	0,18	-0,97	1		
Pb ²⁺	-0,66	0,72	0,76	-0,39	0,93	0,93	-0,04	1	
Na ⁺	-0,81	0,79	-0,08	-0,66	0,70	0,41	0,83	0,57	1

TABELA 26 (d) – 2,50 m de profundidade

	pH	Eh	Cr ⁶⁺	Fe(t)	Mn ²⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Na ⁺
pH	1							
Eh	-0,41	1						
Alcal.	0,07	0,31						
Cr ⁶⁺	-1,00	-1,00	1					
Fe(t)	-0,27	0,76		1				
Mn ²⁺	-0,73	-0,10	1,00	-0,55	1			
Ba ²⁺	-0,76	-0,39	1,00	-0,86	0,95	1		
Pb ²⁺	-0,76	0,03	1,00	1,00	0,88	0,97	1	
Na ⁺	-0,72	0,06	1,00	-0,16	0,99	0,98	0,93	1

TABELA 26 (e) – 3,00 m de profundidade

	pH	Eh	Cr ⁶⁺	Fe(t)	Mn ²⁺	Al ³⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Na ⁺
pH	1								
Eh	-0,57	1							
Alcal.	0,97	-1,00							
Cr ⁶⁺	-0,79	0,92	1						
Fe(t)	-0,96	1,00	0,97	1					
Mn ²⁺	-0,55	0,50	0,00	0,61	1				
Al ³⁺		-1,00	1,00		-1,00	1			
Ba ²⁺	-0,71	0,27	0,48	-0,99	-0,03	1,00	1		
Pb ²⁺	-0,79	0,66	0,92	-0,90	-0,49	1,00	0,62	1	
Na ⁺	-0,93	0,67	0,51	-0,95	0,73	-1,00	0,67	0,34	1

EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE ÍONS METÁLICOS EM SOLO

Para avaliar a contaminação por um elemento é necessário que se conheçam suas formas de combinação com os diferentes componentes do meio sólido, pois sua mobilidade dependerá das transformações das associações (Tessier, et al., 1979; Puls, et al., 1992).

Os métodos analíticos para avaliar o fracionamento químico de íons metálicos em solos e sedimentos estão baseados em extrações seletivas, utilizando reagentes apropriados (Tessier, op. cit.; Beckett, 1989; Asikainen e Nikolaidis, 1994). As soluções utilizadas no início são mais específicas para atuar em partículas fracamente ligadas e as do final mais fortes e até destrutivas. As extrações são, em geral, separadas em frações dos íons trocáveis, associados a óxidos de ferro e manganês, ligados à matéria orgânica e fração residual.

O cromo, embora apresentasse maior concentração nos efluentes que os demais íons metálicos, foi o de menor disponibilidade em solução, e seu tempo de residência no solo torna-o um dos responsáveis pela contaminação deste meio.

Para avaliar a possibilidade de disponibilização do cromo utilizou-se o método de extração seqüencial tendo como principal objetivo a separação deste íon dos diferentes agentes de retenção e também do ferro, alumínio e manganês.

As amostras de solo impactado utilizadas nos ensaios de extrações seqüenciais corresponderam às frações das amostras indeformadas, mais enriquecidas pelo cromo, indicadas pelo fator de enriquecimento. Cada fração foi seca a temperatura ambiente, homogeneizada, quarteada e peneirada, separando as frações menores do que 2 mm.

Para este estudo todas as amostras foram duplicadas e a cada 2,0000 g de solo, foram adicionados 40 mL de soluções extratoras. No final de cada etapa, as amostras foram centrifugadas (2000 rpm) por 1 h. Os sobrenadantes foram filtrados, acidulados (HNO_3 , pH <2) e avolumados (50 mL). Todas as extrações foram submetidas a análises químicas por espectrofotometria de absorção atômica.

Procedimento

Íons disponíveis em solução intersticial

Foram transferidos para tubos de polipropileno (100 mL) 2,0000 g de amostra e adicionados 40 mL de água deionizada, seguido de agitação e centrifugação por 1 h. As soluções foram filtradas e preservadas.

Crômio associado à fração trocável

Para a extração dos íons trocáveis foi utilizada mistura 1:1 de KH_2PO_4 (0,1 M) e KHPO_4 (0,1 M). O pH da mistura é 7,0, no qual as dissoluções dos óxidos de ferro e manganês e matéria orgânica são mínimas (James e Bartlett, 1983). O fosfato poderá substituir o cromato (Eary e Rai, 1989), e o potássio poderá trocar com os íons metálicos (Beckett, 1989).

A seguir, foram adicionados 40 mL da solução extratora e as amostras foram submetidas a agitação por um período de 7 h, e após mantidas em repouso por 13 h. As soluções foram novamente agitadas por 7 h e após a separação do sobrenadante, o material sólido foi lavado com água deionizada, passando por agitação (manual) suave, seguida de centrifugação, sendo descartado o líquido de lavagem.

Crômio ligado à matéria orgânica

Adicionaram-se 40 mL de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (0,1M) (pH 10) às amostras de solo, que foram agitadas durante 8 h e em seguida mantidas em repouso por 11 h e novamente agitadas por mais 8 h.

Considerando a possibilidade de formação de precipitados de crômio e ferro sob a forma de hidróxidos, foram adicionados em cada frasco 10 mL de HCl (0,05 M), permanecendo em repouso por 30 min. Após esse período, os materiais foram centrifugados e as soluções adicionadas àquelas já extraídas. Em seguida executou-se nova lavagem do solo com água deionizada.

Crômio associado aos óxidos de ferro e manganês

Efetuar-se a seguir, extrações com a adição de 40 mL de solução de $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$ (0,1M) e ácido acético (25%) até o pH 2,1. As amostras foram submetidas a aquecimento em banho-maria, passando por agitação (manual) periódica durante 6 h. Após a centrifugação foi realizada a retirada do sobrenadante.

As relações entre as frações extraídas sequencialmente (TABELA 27) e os teores totais dos íons, foram estabelecidas considerando as análises realizadas por fluorescência de raios X.

Os percentuais de Cr(t) , Fe(t) , Mn^{2+} e Al^{3+} , extraídos em cada seqüência de extração (TABELA 28), estão representados na figura 33.

Observou-se que o crômio não apresentou disponibilidade nem capacidade para troca, em todo o perfil analisado indicado pela sua ausência nas figuras 33 (a) e (b). O alumínio, no entanto, apresentou-se mais disponível que o ferro e o manganês, que por sua vez, mostrou claramente que é o mais facilmente trocável ao longo do perfil e mais intensamente próximo à superfície (FIGURAS 33 (a) e (b)).

TABELA 27– Teores dos íons extraídos sequencialmente - disponíveis em solução, associados à fração trocável, ligados à matéria orgânica e associados a óxidos, em mg.Kg⁻¹.

Prof.(m)	SOLÚVEL				TROCÁVEL				MATÉRIA ORGÂNICA				ÓXIDOS			
	Cr(t)	Fe(t)	Mn ²⁺	Al ³⁺	Cr(t)	Fe(t)	Mn ²⁺	Al ³⁺	Cr(t)	Fe(t)	Mn ²⁺	Al ³⁺	Cr(t)	Fe(t)	Mn ²⁺	Al ³⁺
0,00 a 0,10	n.d.	8,80	<0,022	24,0	<0,05	20,00	2,00	50,50	2,40	292,80	5,20	640,00	<0,05	876,00	13,60	1280,00
0,00 a 0,10	<0,05	9,20	<0,022	15,6	<0,05	14,60	2,20	42,00	2,00	280,80	6,00	616,00	<0,05	786,00	20,20	1232,00
0,10 a 0,20	<0,05	16,40	<0,022	42,6	<0,05	10,00	2,20	43,25	1,40	212,40	3,60	630,00	<0,05	851,60	12,00	1260,00
0,10 a 0,20	<0,05	2,40	<0,022	40,0	<0,05	8,60	2,20	46,25	1,60	192,20	4,20	668,00	<0,05	841,80	15,00	1336,00
0,20 a 0,30	<0,05	5,80	<0,022	16,0	<0,05	15,60	1,40	43,75	2,00	157,60	3,40	550,00	<0,05	675,60	10,00	1100,00
0,20 a 0,30	<0,05	14,40	n.d.	38,0	<0,05	15,80	1,20	35,80	2,40	117,20	4,00	498,00	<0,05	726,80	11,20	996,00
0,30 a 0,40	<0,05	4,00	<0,022	12,1	<0,05	6,80	0,80	15,00	5,20	113,20	2,60	484,00	2,00	746,80	6,20	968,00
0,30 a 0,40	<0,05	1,80	<0,022	8,00	<0,05	6,60	0,80	10,00	5,40	112,20	2,40	462,00	1,80	751,80	6,00	924,00
0,40 a 0,50	n.d.	1,00	<0,022	<0,55	<0,05	4,90	0,22	17,30	0,80	110,00	2,60	484,00	<0,05	562,22	4,60	317,70
0,40 a 0,50	n.d.	1,00	n.d.	<0,55	<0,05	7,70	0,41	22,30	1,00	112,20	2,40	462,00	<0,05	510,20	4,20	448,00
0,50 a 0,56	n.d.	1,60	n.d.	3,10	<0,05	3,60	1,80	14,30	4,20	202,00	4,20	576,00	45,20	1551,00	8,20	1152,00
0,50 a 0,56	n.d.	2,40	<0,022	4,20	<0,05	4,00	1,40	14,25	4,20	179,40	4,00	556,00	44,20	1514,20	8,20	1112,00
0,56 a 0,75	n.d.	2,00	<0,022	35,3	<0,05	3,00	1,20	<0,55	1,20	97,40	1,80	558,00	2,60	762,40	4,80	1116,00
0,56 a 0,75	n.d.	2,10	<0,022	33,0	<0,05	3,00	1,20	<0,55	1,00	83,40	1,60	556,00	2,40	707,20	4,40	1112,00
0,75 a 0,88	n.d.	1,10	n.d.	18,0	<0,05	5,40	1,00	22,00	1,00	85,40	1,40	470,00	1,80	634,80	4,40	940,00
0,75 a 0,88	n.d.	1,20	n.d.	28,0	<0,05	6,40	1,00	20,00	1,00	91,20	1,40	560,00	1,40	534,40	4,40	1120,00
0,88 a 1,00	n.d.	2,20	<0,022	16,0	<0,05	4,40	0,60	20,50	<0,05	71,40	1,40	458,00	1,60	589,20	5,40	916,00
0,88 a 1,00	n.d.	1,40	<0,022	20,0	<0,05	6,00	0,60	16,25	<0,05	99,60	1,40	574,00	1,40	517,00	5,40	1148,00
1,00 a 1,16	n.d.	1,00	n.d.	18,0	<0,05	4,20	0,80	<0,55	<0,05	69,00	2,60	456,00	1,20	377,80	5,00	912,00
1,00 a 1,16	n.d.	0,90	n.d.	16,0	<0,05	4,20	0,80	<0,55	<0,05	71,80	2,60	532,00	1,60	528,60	5,00	1064,00
1,16 a 1,32	<0,05	2,20	<0,022	<0,55	<0,05	4,20	0,80	<0,55	<0,05	76,00	2,40	508,00	1,40	447,20	11,60	1016,00
1,16 a 1,32	<0,05	2,10	n.d.	<0,55	<0,05	4,00	1,20	<0,55	<0,05	77,00	2,40	458,00	4,20	1567,60	11,00	916,00
1,32 a 1,50	n.d.	2,80	<0,022	<0,55	<0,05	4,20	1,20	26,00	<0,05	47,20	3,60	418,00	1,20	413,80	5,40	836,00
1,32 a 1,50	n.d.	2,70	<0,022	<0,55	<0,05	4,20	1,20	29,00	<0,05	37,80	4,00	338,00	1,80	645,40	5,80	676,00
1,50 a 1,66	n.d.	1,00	n.d.	<0,55	<0,05	3,80	1,20	33,50	1,00	48,20	3,40	374,00	2,20	443,40	17,80	748,00
1,50 a 1,66	n.d.	0,98	<0,022	<0,55	<0,05	4,00	1,20	21,00	1,20	48,80	3,60	414,00	3,20	468,80	5,20	828,00
1,66 a 1,82	n.d.	1,60	<0,022	<0,55	<0,05	4,20	0,60	<0,55	<0,05	46,20	1,60	336,00	1,40	487,00	5,00	672,00
1,66 a 1,82	n.d.	1,00	n.d.	<0,55	<0,05	3,00	1,00	<0,55	<0,05	46,40	2,00	376,00	2,60	953,80	7,00	752,00
1,82 a 2,00	n.d.	0,80	n.d.	<0,55	<0,05	4,80	0,80	<0,55	<0,05	43,60	1,60	326,00	1,00	364,80	5,00	652,00
1,82 a 2,00	n.d.	0,80	n.d.	<0,55	<0,05	4,20	1,00	<0,55	<0,05	37,60	1,40	318,00	1,20	443,00	5,20	636,00

n.d = não detectado

TABELA 28 – Percentual extraído em relação ao conteúdo total nas amostras de solo impactado.

Prof. (m)	SOLÚVEL				TROCÁVEL				MATÉRIA ORGÂNICA				ÓXIDOS			
	Cr(t)	Fe(t)	Mn ²⁺	Al ³⁺	Cr(t)	Fe(t)	Mn ²⁺	Al ³⁺	Cr(t)	Fe(t)	Mn ²⁺	Al ³⁺	Cr(t)	Fe(t)	Mn ²⁺	Al ³⁺
0,10	n.dt.	0,02	n.dt.	0,03	n.dt.	0,05	0,54	0,06	0,28	0,66	1,40	0,73	n.dt.	1,99	3,67	1,47
0,10	n.dt.	0,02	n.dt.	0,02	n.dt.	0,03	0,59	0,05	0,23	0,64	1,62	0,71	n.dt.	1,78	5,44	1,41
0,20	n.dt.	0,04	n.dt.	0,07	n.dt.	0,02	0,52	0,07	0,25	0,51	0,85	1,08	n.dt.	2,03	2,82	2,16
0,20	n.dt.	0,01	n.dt.	0,07	n.dt.	0,02	0,52	0,08	0,29	0,46	0,99	1,15	n.dt.	2,01	3,52	2,29
0,30	n.dt.	0,01	n.dt.	0,02	n.dt.	0,03	0,34	0,05	0,30	0,33	0,83	0,59	n.dt.	1,42	2,44	1,19
0,30	n.dt.	0,03	n.dt.	0,04	n.dt.	0,03	0,29	0,04	0,37	0,25	0,97	0,54	n.dt.	1,53	2,73	1,08
0,40	n.dt.	0,01	n.dt.	0,02	n.dt.	0,01	0,18	0,02	0,38	0,23	0,59	0,61	0,15	1,55	1,40	1,23
0,40	n.dt.	0,00	n.dt.	0,01	n.dt.	0,01	0,18	0,01	0,39	0,23	0,54	0,59	0,13	1,56	1,36	1,17
0,50	n.dt.	0,00	n.dt.	n.dt.	n.dt.	0,01	0,05	0,02	0,13	0,21	0,61	0,47	n.dt.	1,06	1,08	0,31
0,50	n.dt.	0,00	n.dt.	n.dt.	n.dt.	0,01	0,10	0,02	0,16	0,21	0,56	0,45	n.dt.	0,96	0,99	0,44
0,56	n.dt.	0,00	n.dt.	0,00	n.dt.	0,01	0,45	0,02	0,49	0,46	1,04	0,67	5,24	3,52	2,04	1,34
0,56	n.dt.	0,01	n.dt.	0,00	n.dt.	0,01	0,35	0,02	0,49	0,41	0,99	0,65	5,13	3,44	2,04	1,30
0,75	n.dt.	0,00	n.dt.	0,04	n.dt.	0,01	0,28	n.dt.	0,19	0,20	0,42	0,63	0,41	1,56	1,13	1,26
0,75	n.dt.	0,00	n.dt.	0,04	n.dt.	0,01	0,28	n.dt.	0,16	0,17	0,38	0,63	0,38	1,44	1,03	1,26
0,88	n.dt.	0,00	n.dt.	0,02	n.dt.	0,01	0,25	0,02	0,17	0,17	0,35	0,52	0,31	1,26	1,09	1,03
0,88	n.dt.	0,00	n.dt.	0,03	n.dt.	0,01	0,25	0,02	0,17	0,18	0,35	0,62	0,24	1,06	1,09	1,23
1,00	n.dt.	0,00	n.dt.	0,02	n.dt.	0,01	0,13	0,02	n.dt.	0,14	0,31	0,45	0,28	1,14	1,18	0,89
1,00	n.dt.	0,00	n.dt.	0,02	n.dt.	0,01	0,13	0,02	n.dt.	0,19	0,31	0,56	0,25	1,00	1,18	1,12
1,16	n.dt.	0,00	n.dt.	0,03	n.dt.	0,01	0,18	n.dt.	n.dt.	0,16	0,59	0,77	0,22	0,86	1,13	1,54
1,16	n.dt.	0,00	n.dt.	0,03	n.dt.	0,01	0,18	n.dt.	n.dt.	0,16	0,59	0,90	0,30	1,20	1,13	1,79
1,32	n.dt.	0,00	n.dt.	n.dt.	n.dt.	0,01	0,21	n.dt.	n.dt.	0,16	0,62	0,58	0,16	0,93	3,00	1,16
1,32	n.dt.	0,00	n.dt.	n.dt.	n.dt.	0,01	0,31	n.dt.	n.dt.	0,16	0,62	0,52	0,47	3,25	2,84	1,05
1,50	n.dt.	0,01	n.dt.	n.dt.	n.dt.	0,01	0,30	0,02	n.dt.	0,09	0,89	0,39	0,22	0,82	1,34	0,79
1,50	n.dt.	0,01	n.dt.	n.dt.	n.dt.	0,01	0,30	0,03	n.dt.	0,08	0,99	0,32	0,32	1,28	1,44	0,64
1,66	n.dt.	0,00	n.dt.	n.dt.	n.dt.	0,01	0,29	0,04	0,11	0,10	0,81	0,42	0,25	0,91	4,26	0,83
1,66	n.dt.	0,00	n.dt.	n.dt.	n.dt.	0,01	0,29	0,02	0,13	0,10	0,86	0,46	0,36	0,96	1,24	0,92
1,82	n.dt.	0,00	n.dt.	n.dt.	n.dt.	0,01	0,14	n.dt.	n.dt.	0,08	0,38	0,38	0,12	0,86	1,17	0,75
1,82	n.dt.	0,00	n.dt.	n.dt.	n.dt.	0,01	0,23	n.dt.	n.dt.	0,08	0,47	0,42	0,22	1,68	1,64	0,84
2,00	n.dt.	0,00	n.dt.	n.dt.	n.dt.	0,01	0,19	n.dt.	n.dt.	0,09	0,39	0,36	0,12	0,72	1,22	0,72
2,00	n.dt.	0,00	n.dt.	n.dt.	n.dt.	0,01	0,24	n.dt.	n.dt.	0,07	0,34	0,35	0,14	0,88	1,27	0,70

n.dt. = não determinado

FIGURA 33 – Porcentagens dos íons Cr(t) , Fe(t) , Mn^{2+} e Al^{3+} , extraídos sequencialmente, em relação ao teor total: (a) - disponíveis em solução, (b) - associados à fração trocável, (c) - ligados à matéria orgânica, (d) - associados à fração óxidos.

A figura 33 (c), assim como os dados na tabela 27, indicam que houve desorção do crômio ligado à matéria orgânica. A técnica de extração mostrou, assim, que existe possibilidade de liberação de íons metálicos caso a matéria orgânica sofra oxidação. Essa observação poderá justificar as detecções do Cr(t) em amostras de águas coletadas em 0,50 m de profundidade, após o período em que houve aumento do pH – facilidade de oxidação da matéria orgânica (outubro/96). Observou-se que os locais de maior enriquecimento de crômio no solo (0,30 m a 0,40 m; e 0,50 a 0,56 m, em especial), coincidentes com os maiores teores de matéria orgânica, tiveram aumento da quantidade de crômio liberada. Pode-se afirmar que, apesar da matéria orgânica apresentar a importante função de retenção do crômio, o maior enriquecimento desse elemento implica em sua maior liberação.

Ocorreram significativas desorções do manganês e do ferro, sob as formas reduzidas ligados à matéria orgânica, principalmente nos primeiros centímetros.

O alumínio mostrou comportamento semelhante ao do manganês com maior linearidade ao longo do perfil (FIGURA 33 (c)).

O crômio esteve fortemente associado aos óxidos de ferro (III) (FIGURA 33 (d)). A extração seletiva tornou evidente o comportamento do crômio em relação à matéria orgânica e óxidos, mostrando uma afinidade preferencial à matéria orgânica. Somente um excesso deste íon (Cr^{3+}) foi encontrado nos óxidos e na matéria orgânica, em amostras com maior enriquecimento, podendo ser estabelecida a seguinte ordem de afinidade preferencial deste íon:

Cr – Matéria Orgânica > Cr – Óxidos > fase solúvel = fase trocável

O manganês foi o elemento mais desorvido dos óxidos, especialmente nos primeiros centímetros. O Mn disponível deve-se à sua existência sob a forma de Mn^{2+} , por sua redução dos óxidos, especialmente pela matéria orgânica e agentes redutores do efluente.

Uma avaliação da variabilidade da desorção individual dos íons, pode ser realizada comparando-se as médias das porcentagens e o desvio padrão em cada passo da extração (TABELA 29).

Referindo-se à matéria orgânica, pode-se afirmar que o Mn^{2+} e o Al^{3+} são os íons mais facilmente desorvidos, sendo maior o desvio padrão para o Mn^{2+} , refletindo a maior desorção observada nos primeiros centímetros.

Com relação aos óxidos, cujos valores ficaram em torno de 1% para o Fe(t) e Al^{3+} , e 2% para o Mn^{2+} , o Cr(t) apresentou maior desvio padrão, devido à variabilidade da amostra mais enriquecida.

TABELA 29 – Médias (e desvios padrão) das porcentagens das frações extraídas.

	Cr(t)	Fe(t)	Mn^{2+}	Al^{3+}
SOLÚVEL		0,01 ($\pm 0,01$ %)		0,03 ($\pm 0,019$)
TROCÁVEL		0,01 ($\pm 0,01$ %)	0,28 ($\pm 0,13$ %)	0,03 ($\pm 0,02$ %)
MATÉRIA ORGÂNICA	0,26 ($\pm 0,12$ %)	0,23 ($\pm 0,16$ %)	0,69 ($\pm 0,33$ %)	0,58 ($\pm 0,19$ %)
ÓXIDOS	0,70 ($\pm 1,45$ %)	1,49 ($\pm 0,75$ %)	1,93 ($\pm 1,13$ %)	1,13 ($\pm 0,44$ %)

Considerações

Com os resultados obtidos foi possível observar que o crômio adicionado ao solo, apresentou enriquecimento até cerca de 2,00 m de profundidade, mostrando afinidade preferencial em relação à matéria orgânica onde a mesma é mais enriquecida. Em locais onde é menor o teor da matéria orgânica, o crômio associou-se fortemente aos óxidos. Em locais de maior enriquecimento desse íon houve maior desorção. Isto indica que num processo intenso de impactação a adsorção tornar-se-á menos eficaz, particularmente com a oxidação da matéria orgânica.

O manganês mostrou que é o íon com maior potencial de contaminação, devido à facilidade de troca com eletrólitos e desligamento da matéria orgânica. É importante

observar o comportamento do alumínio, que se manteve regularmente desorvido em todas as etapas de extração.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram o solo original (não impactado) caracterizado por textura média a arenosa, pH ácido inversamente correlacionado à presença de óxidos de alumínio (- 79 %), baixa capacidade de troca de cátions, característica da caulinita. Os óxi-hidróxidos de crômio, ferro, manganês e titânio, apresentaram boas correlações positivas entre si e inversas com a sílica.

As águas não impactadas apresentaram pH alcalino a neutro, condutividade elétrica específica abaixo de 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ diminuindo com a profundidade, índice de absorção de sódio menor do 1 e naturalmente brandas. Os íons metálicos pesados Cr^{3+} , Al^{3+} e Pb^{2+} estiveram, de modo geral, abaixo do limite de detecção. O Mn^{2+} , por sua vez, apresentou concentrações mais elevadas em águas coletadas a 6,50 m de profundidade, onde era maior o teor de umidade devido à proximidade com a zona saturada.

Com as disposições de efluentes observaram-se elevados índices de poluição do solo por sódio, titânio e sulfeto, com fatores de enriquecimento correlacionados inversamente com a fração areia fina. O fator de enriquecimento pelo sódio e titânio apresentou correlação inversa com o de alumínio (- 68 %) e fósforo (- 84 %). Determinou-se índices de poluição média para o crômio (III), alumínio e cálcio, sendo que o enriquecimento pelo crômio apresentou correlação apenas com o de Al (- 61%). Alguns íons como o manganês, bário, silício, além do zinco e estrôncio foram mobilizados do meio sólido, indicados pelos fatores de enriquecimento menores do que 1,0.

Os dados tensiométricos indicaram sentido de fluxo de umidade para a superfície do solo (até 3,00 m de profundidade), durante a maior parte do ano. A infiltração das águas das chuvas até a zona saturada, ocorreu a cerca de 3 meses após o período mais úmido (dez/96: 228 mm e jan/97: 321 mm), indicada pela elevação do nível d'água em 1,20 m no mês de mar/97.

O teste tempo de resposta de *tensiômetro*, embora incipiente, indicou condutividade hidráulica ($1,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$) concordante com o tempo de migração dos íons móveis, em concentrações mais elevadas (cerca de 0,50 m/mês), durante o período de maior umidade.

A migração progressiva dos íons, intensificada pela adição de novas cargas de contaminantes, foi acompanhada de variação significativa de todos os parâmetros monitorados, incluindo aumento da condutividade elétrica (atingindo valores acima de 11 mS/cm), acentuada diminuição do pH, aumento da dureza e do índice de adsorção do sódio; conseqüentes de aumentos de teores de vários íons em solução.

O comportamento dos íons em solução após os episódios de disposições dos efluentes não apresentou correlação significativa com a textura do solo, distribuindo-se ao longo do perfil independentemente dos teores das diferentes frações granulométricas, evidenciando maior importância de suas interações.

As variações de concentrações de alguns íons em solução, que não foram adicionados ao meio com as disposições, foram atribuídos à mobilização do meio sólido devido à elevada carga de eletrólitos, principalmente ao NaCl. Entre os principais íons mobilizados que apresentam perigo à saúde humana estão o Ba^{2+} e o Mn^{2+} .

O Ba^{2+} , que não era previsto apresentar perigo de contaminação devido à sua associação com o SO_4^{2-} , mostrou significativa mobilização do meio sólido. As maiores disponibilidades deste íon em solução ocorreram em locais de maior enriquecimento do solo pelo Na^+ .

A mobilização do manganês (Mn^{2+}) do meio sólido foi, por sua vez, relacionada à redução de seus óxidos pelo crômio (III) e pelo sulfeto, sorvidos pelos óxidos hidratados de manganês de valências superiores. Sua mobilidade em solução apresentou boa correlação com a diminuição do pH ($\text{pH} < 5,0$). O aumento da umidade intensificada em janeiro/97 (mês mais úmido), também foi considerado um fator contributivo para o aumento da concentração do Mn^{2+} (jan/97 e mar/97), evidenciando o comportamento observado na franja capilar, antes da impactação.

O acréscimo da disponibilidade do Al^{3+} foi atribuída inicialmente à troca com eletrólitos, principalmente com o Na^+ , e à hidrólise do $\text{Al}(\text{OH})_3$ com a diminuição do pH.

O Cr(III) adicionado ao solo foi praticamente todo adsorvido. Esse íon foi detectado somente em cinco amostras de águas durante todo o período de monitoramento, sendo que uma fração (0,34 %) sofreu oxidação.

O Fe(t) em solução, por sua vez, apresentou diminuição de concentração com o tempo.

A não detectabilidade do Cr(t) e a diminuição das concentrações de Fe(t) em solução, indicaram que eles foram imobilizados por processos de precipitação e/ou adsorção, com os compostos de enxofre contribuindo para a redução e conseqüente retenção do crômio pelo ferro (III).

Embora a presença de Cr^{6+} em maiores teores tenha sido observada durante um curto período de tempo (jan/97 e mar/97), foi considerada como um indicativo de oxidação/redução entre o crômio e os óxidos de manganês de maior valência, ocorrido no período mais úmido.

O Pb^{2+} mostrou evidente aumento nos teores em $\text{pH} < 5,0$. Sua disponibilidade em solução também pode ter sido facilitada pela grande quantidade de Cl^- , que propiciou a formação do $[\text{PbCl}_4]^{2-}$, sua forma mais solúvel.

Elevadas concentrações de NO_3^- decorrentes da oxidação da matéria orgânica animal, foram observadas a partir de out/96 quando houve aumento do pH. A progressão da frente de NO_3^- não foi retardada por ligações com os óxi-hidróxidos, mas carregado pelas águas de drenagem, chegando a 6,00 m de profundidade, próxima da zona saturada com elevados teores (> 150 ppm).

Com relação à retenção do crômio, estudos realizados através dos ensaios de extrações sequenciais confirmaram a não disponibilidade e nem capacidade para troca. Essa técnica mostrou que o crômio liga-se preferencialmente à matéria orgânica em relação aos óxidos de ferro, em locais onde é mais enriquecida. Somente um excesso do íon (Cr^{3+}) foi encontrado em ambas as fases, em especial em amostras com maior

enriquecimento do cromo, indicando que se houver baixo teor de matéria orgânica, o cromo se associará aos óxidos de ferro. Os ensaios de extração mostraram ainda, que existirá liberação de íons metálicos ligados à matéria orgânica caso sofra oxidação, e que a dissociação dos óxidos está relacionada com maiores enriquecimentos dos íons.

Através das extrações seqüenciais comprovou-se que o Mn^{2+} é um íon facilmente mobilizado do meio sólido, tanto em relação à troca com eletrólitos, quanto ao desligamento da matéria orgânica e dissociação dos óxidos, apresentando elevado potencial de contaminação das águas.

O deslocamento do alumínio do complexo adsorvente na extração seqüencial refletiu o comportamento observado durante o período de monitorização. O Al^{3+} regularmente desorvido em todas as etapas de extração mostrou que o solo com pH abaixo de 4,0 é carregado em alumínio trocável. Com a adição de elevada carga de eletrólitos o alumínio tornou-se mais disponível em solução, derivando em aumento da acidez do meio. A diminuição do pH das soluções, foi por sua vez, correlacionada com os aumentos das concentrações dos íons.

Com esses resultados é possível afirmar que, a utilização dos resíduos de curtimento em ambientes similares aos do local do experimento, com as características apresentadas pelos efluentes utilizados neste estudo, objetivando a correção do pH ou teores de nutrientes do solo, deve ser considerada ação de elevado risco. Os descartes pontuais de lodos, com grande concentração de contaminantes (como o exemplo apresentado neste trabalho), devem ser observados com extrema atenção quando o objetivo são as medidas de proteção de qualidade de águas e avaliação de risco relacionado à ingestão e uso de solo.

A interação entre o Cr(III) e compostos de ferro, considerada em muitos estudos como condição mitigadora de contaminação de águas pelo Cr(VI), deve ser objeto de aplicação prática quanto ao preparo do solo, como última opção para o destino de resíduos de curtimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRIANO, D. C. (1986) **Trace elements in the terrestrial environment**. Spring-Verlag. New York Inc, 533 p.
- ALEXANDRE, G. A. L. (1995) **Contribuição ao estudo do comportamento geoquímico do As, Cu, Pb, e Zn, originários de pesticidas agrícolas nas zonas não saturada e saturada em área urbana e agrícola do município de Louveira (SP)**. São Paulo, 158p. (Tese - Doutorado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- ALLOWAY, B. J. (1995) **Heavy metals in soils**. John Wiley & Sons Inc, 2^a ed., 368 p.
- ALMEIDA, M. A.; STEIN, D. P.; MELLO, M. S.; BISTRICHI, C. A.; PONÇANO, W. L.; HASUI, Y.; ALMEIDA, F. F. M. (1980) Geologia do oeste paulista e áreas fronteiriças dos Estados de Mato Grosso do Sul e Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. Camboriú. Anais Camboriú, SBG, v. 5. P. 2799-2812.
- ALMODOVAR, M. L. N. (1995) **Estudo da anomalia de cromo nas águas subterrâneas da região noroeste do Estado de São Paulo**. São Paulo, 101 p. (Dissertação de Mestrado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1996) **ASTM standards on ground water and vadose zone investigations: drilling, sampling, well installation and abandonment procedures**. ASTM Committee D-18 on Soil e Rock. Publication Code Number (PCN): 03-418196-38.
- APPELO, C. A.; J. POSTMA, D. (1993) **Geochemistry groundwater and pollution**. A. A. Balkema, Rotterdam, 536p.
- ASIKAINEN, J. M.; NIKOLAIDIS, N. P. (1994) Sequential extraction of chromium from contaminated aquifer sediments. Ground Water Monitoring and Remediation, p. 185-191.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE GEOLOGIA DE ENGENHARIA (1981) Ensaio de permeabilidade em solos. Orientações para sua execução em campo. Boletim 04.

BARCHA, S. F. (1992) Nitratos em água subterrânea no meio urbano. Boletim SBG, n. 2, p 200-201.

BARCHA, S. F. (1980) **Aspectos geológicos e províncias hidrogeológicas da formação Bauru na região norte-ocidental de São Paulo**. São José do Rio Preto, 209 p. (Tese de Livre Docência). Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.

BARROS, R. C. M.; QUEIROZ, I. R.; FERNÍCOLA, M. A. G. G.; KUNO, R. (1993) Aspectos toxicológicos das substâncias químicas contaminantes ambientais na indústria de curtume. CETESB.

BARTLETT, R. J.; JAMES, B. R. (1979) Behavior of chromium in soils: III oxidation. Journal Environmental Quality, v. 8, n.1, p. 31-35.

BECKETT, P. H. T. (1989) The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. Advances in Soil Science, v. 9, p. 144-176.

BEDIENT, P. B.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J. (1994) **Ground Water Contamination Transport and Remediation**. Prentice Hall PTR, 542 p.

BELKIN, H. E.; SPARCK, H. M. (1993) Mercury, arsenic, antimony, and selenium contents of sediment from the kuskokwim river, Bethel, Alaska, USA. Environmental Geology, v. 22, p. 106-110.

BROOKINS D. G. (1988) **Eh-pH diagrams for geochemistry**. Springer-Verlag, 176 p.

- CAMPOS, H. C. N. S. (1993) **Caracterização cartográfica das províncias hidrogeoquímicas do Estado de São Paulo**. São Paulo, 177 p. (Tese-Doutoramento). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- CAMPOS, H. C. N. S. (1987) **Contribuição ao estudo hidrogeoquímico do grupo Bauru no Estado de São Paulo**. São Paulo, 58 p. (Dissertação-Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- CASTRO, S. C. S.; ARID, F. M.; SANTOS, C. C. M.; SILVA, R. A. CUNHA, I. P. (1992) Contaminação por água subterrânea em São José do Rio Preto (SP) – Contaminação por nitrato. In: VII CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. Belo Horizonte, 1992. ABAS, p. 103-106.
- CELIA, M. A.; BOULOUTAS, E. T.; ZARBA, R. L. (1990) A general mass-conservative numerical solution for the unsaturated flow equations. Water Resources Research, v. 26, p. 1483-1496.
- CLAAS, J. C.; MAIA, R. A .M. (1994) **Manual básico de resíduos industriais de curtume**. Porto Alegre, SENAI-PADCT-CNPq, 664p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1998) Relatório de qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo – 1997. São Paulo, CETESB, 106 p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1997) Uso das águas subterrâneas para abastecimento público no Estado de São Paulo. CETESB, 47 p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1996). Relatório da qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo. CETESB, 95 p.
- COVELLI, S.; FONTOLAN, G. (1997) Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. Environmental Geology, v. 30, p. 34-45.

- CULLEN, S. J., KRAMER, J. H., LUELLEN, J. R. (1995) A systematic approach to designing a multiphase unsaturated zone monitoring network. GWMR, Summer, p. 124-135.
- DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (1976) **Estudo de águas subterrâneas – região administrativa 7, 8, e 9: Bauru, São José do Rio Preto, Araçatuba. Resumo.** São Paulo, DAEE, v. 1, e 2, 83p.
- DOJLIDO, J. R.; BEST, G. A. (1993) **Chemistry of water and water pollution.** Ellis Horwood, 363p.
- DREISS, S. (1986) Chromium migration through sludge-treated soils. Ground Water, v. 34, n. 3, p. 312-321.
- DURANT, N. D.; MYERS, V. B.; ECCLES, L. A. (1993) EPA's approach to vadose zone monitoring at RCRA facilities. Ground Water Monitoring Review, v. 13, n. 1, p. 151-158.
- EARY, L. E., RAI, D. (1989) Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25 °C. American Journal Science, v. 289, p. 180-213.
- EARY, L. E.; RAI, D. (1987) Kinetics of chromium (3), oxidation to chromium (6) by reaction with manganese dioxide. Environmental Science Technology, 21, p. 1187-1193.
- EATON, A.D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E. (1995) **Standard methods for the examination of water and wastewater.** Baltimore, United Book Press, Inc, 19th edition.
- ELLERT, N.; SURITA, C. A. (1998) Amostragem de água na zona não saturada – um exemplo do Brasil. 4º Congresso Latinoamericano de Hidrologia Subterranea. p. 997-1008.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISAS AGROPECUÁRIAS (1979) **Manual de métodos de análise de solo.** EMBRAPA, Rio de Janeiro.

ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 17 (1981) – **Manganese.** World Health Organization. Geneva.

FETTER, C. W. (1993) **Contaminant Hydrogeology.** Macmillan Publishing Company, New York, 457 p.

FILHO, S. R., MADDOCK, J. E. L. (1997) Mercury pollution on gold mining areas of the Brazilian Amazon. Journal of Geochemical Exploration, v. 58, p.231-240.

FISH, J. (1994) Utilização de lodo de curtimento ao cromo em solo agrícola. Revista do Couro, p. 86-88.

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

GONÇALVES, C. (1997) **Aplicação do método de ativação neutrônica a determinação do mercúrio total e outros elementos de interesse em amostras de solo e sedimento da Serra do Navio, Amapá.** (Dissertação-Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada a Universidade de São Paulo. SP.

GROVE, J. H., ELLIS, B. G. (1980) Extractable chromium as related to soil pH and applied chromium. Soil Science Society American Journal, v. 44, p 238-242.

GUIA BRASILEIRO DO COURO (1995) Anuário da Revista do Couro. Estância Velha, ABQ TIC.

GUIA QUATRO RODAS 1997.

HARRIS, A. R.; HANSEN, E. A. (1975) A new ceramic cup. soil-water sampler. Soil Science Society American Proceeding v. 39, p. 157-158.

- HANSEN, E. A ., HARRIS, A . R. (1975) Validity of soil-water samples collected with porous ceramic cups. Soil Science Society American Proceedings, v. 39, p. 528-536.
- HAYASHI, M. H., van der KAMP, G.; RUDOLPH, D. L. (1997) Use of tensiometer response time to determine the hydraulic conductivity of unsaturated soil. Soil Science, v. 162, n. 8, p. 566-575.
- HOUNSLOW, A. W. (1995) **Water quality data – analysis and interpretation**. Lewis Publishers, 397p.
- HYPOLITO, R. (1972) **Estudo Experimental de Alteração Intempérica de Diabásios**. São Paulo, 103 p. (Tese de Doutorado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA – MINISTÉRIO DO PLANEJAMENTO E COORDENAÇÃO GERAL (1972) Carta do Brasil (SF-22-X-A-VI-4), escala 1:50.000, Mirassol. São Paulo, IBGE-DAEE.
- INSTITUTO GEOLÓGICO, COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (1997) **Mapeamento da vulnerabilidade e risco de poluição das águas subterrâneas no estado de São Paulo**. IG/CETESB/DAEE, Vol.1, 129 p. e Vol. 2 – anexo 8.
- JAMES, B.; BARTLETT, R. J. (1983) Behavior of chromim in soils: VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms. Journal Environmental Quality, v. 12, n. 2, p. 177-181.
- JUO, A. S. R.; BARBER, S. A. (1970) The retention of strontium by soils as influenced by pH, organic matter and saturation cations. Soil Science, n. 3, p. 143 – 148.
- LOWERY, B., HART, G. L. (1997) Axial-radial influence of porous cup soil solution samplers in a sandy soil. Soil Science Society American Journal, v. 61, p. 1765-1773.

- MERIAN, E. (1991) **Metals and their compounds in the environment. Occurrence, analysis and biological relevance.** VCH Publishers, 1438 p.
- MORRISON, R. D., LOWERY, B. (1990) Sampling radius of a porous cup sampler: Experimental results. Ground Water, v. 28, p. 262-267.
- NETO, V. A. (1998) **Avaliação do aproveitamento agrícola de lodos de curtume.** Piracicaba, 116 p. (Dissertação de mestrado). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- PALMER C. D.; WITTBRODT, P. R. (1991) Processes affecting the remediation of chromium contaminated sites. Environment Health Perspectives, v. 92, p. 25-40.
- PRADO, H. (1991) **Manejo dos solos - descrições pedológicas e suas aplicações.** São Paulo Editora Nobel, 117p.
- PULS, R. W.; PAUL, C. J.; CLARK, D. A. (1992) Distribution, speciation, and transformation of chromium in contaminated soils and aquifer sediments. Soil Sci. Soc. Am. J. p. 455-457.
- REICHARDT, K. (1990) **A água em sistema agrícola.** Editora Manole Ltda. 188 p.
- RICHARD F. C., BOURG, A. C. M. (1991) Aqueous geochemistry of chromium: a review. Water Resource, v. 25, n. 7, p 807-816.
- SCHROEDER D. C., LEE, G. F. (1975) Potential transformations of chromium in natural waters. Water Air Soil Pollution, v. 4, p. 255-365.
- SERVIÇO NACIONAL DE PESQUISAS AGRONÔMICAS (1960) **Levantamento de Reconhecimento de solos do Estado de São Paulo.** Ministério da Agricultura, Centro Nacional de Ensino e Pesquisas Agronômicas – RJ.

- SILVA, S. I. (1996) **Distribuição vertical e fracionamento químico de fósforo em sedimentos do rio Tietê (região de Pirapora do Bom Jesus, São Paulo)**. São Paulo, 65 p. (Dissertação – Mestrado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- SOARES, P. C.; LANDIN, P. M. B.; FÚLFARO, V. J.; SOBREIRO NETO, A. F. (1980) Ensaio de caracterização estratigráfica do Cretáceo no Estado de São Paulo: Grupo Bauru. Revista Brasileira de Geociências, v. 10, n. 3, p 177-185.
- STOLLENWERK, K. G.; GROVE, D. B. (1985) Adsorption and desorption of hexavalent chromium in a alluvial aquifer. Journal Environmental Quality, v. 14, p. 150-155.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. (1996) **Aquatic Chemistry – chemical equilibria and rates in natural waters**. John Wiley & Sons, Inc, 3^a ed., 1022 p.
- STUMM, W.; SULBERGER, B. (1992) The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. Geochimica Cosmochimica Acta, v. 56, p 3233-3257.
- SUAREZ, D. L. (1987) Prediction of pH errors in soil-water extractors due to degassing. Soil Science Society American Journal, vol 51, p. 64-67.
- SZIKSZAY, M.; CONSONI, A. J.; GUIGUER, N.; HASSUDA, S.; KIMMELNANN, A. A.; PARISOT, E.; SGAMBATO, F.; YOSHINAGA, S. (1986) Instalação de uma estação experimental para estudo da dinâmica e da evolução da composição química da água na zona não saturada. São Paulo, Revista Águas Subterrâneas, n.10, p. 05-20.
- TAN, K. H. (1993) **Principles of soil chemistry**. Marcel Dekker, Inc.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, v. 51, n. 7, p. 844-851.

van GENUCHTEN, M. Th. (1980) A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Science American Journal, v. 44, p. 892-898.

WU, L., BAKER, J. M., ALLMARA, R. R. (1995) Numerical and field evaluation of soil water sampled by suction lysimeters. Journal Environmental Quality, v. 24, p. 147-152.

ZILBERBRAND, M.; GVIRTZMAN, H. (1996) Monitoring of water flow and solute transport through the unsaturated zone using a large-diameter borehole. Ground Water, v.34, n.1, p.57-65.

página 5

ANEXO 1 - TABELA A - Análises físico-químicas e químicas das águas em zonas vadosa e saturada da Estação Experimental.

Meses	Prof. (m)	pH	Eh (V)	CE (uS/cm)	Temp. (°C)	V1 (mL)	V2 (mL)	Pressao d (cm Hg)	Potencial Matricial (cm H ₂ O)	RS ppm	STD ppm	Dur. Total ppm	Alc.Total ppm	Alc.Total meq/L	CaCO ₃ ppm	CaCO ₃ meq/L	Na ⁺ ppm 0,01 ¹	Na ⁺ meq/L 0,01 ¹	K ⁺ ppm 0,01 ¹	K ⁺ meq/L 0,01 ¹	Mg ⁺⁺ ppm 0,1 ¹	Mg ⁺⁺ meq/L 0,02 ¹	Ca ⁺⁺ ppm 0,02 ¹	Ca ⁺⁺ meq/L 0,04 ¹	Sr ⁺⁺ ppm 0,04 ¹	Sr ⁺⁺ meq/L 0,18 ¹	Ba ⁺⁺ ppm 0,18 ¹	Ba ⁺⁺ meq/L 0,05 ¹	"SAR" ppm 0,05 ¹	Cr(t) meq/L 0,001 ¹	Cr(t) meq/L 0,001 ¹	Cr ⁺⁺ ppm 0,001 ¹	Cr ⁺⁺ meq/L 0,05 ¹	Fe(t) ppm 0,05 ¹	Fe(t) meq/L 0,02 ¹	Mn ⁺⁺ ppm 0,02 ¹
09/07/96	0,50	4,1	0,24	1990	26	<50	0		307,2	1421	1095 a 1512	180	-	-	-	-	-	-	-	-	13,20	1,086	50,40	2,515	1,05	0,024	0,25	0,004	-	n.d	-	n.d	-	0,32	0,017	1,91
09/07/96	1,00	7,1	0,15	100	26	<50	<10		216,0	71	55 a 76	21	-	-	-	-	8,00	0,348	17,50	0,448	1,80	0,148	5,30	0,264	0,05	0,001	<0,18	-	0,77	<0,05	-	n.d	-	0,36	0,019	<0,02
09/07/96	1,50	6,8	0,18	250	26	0	100		183,6	179	138 a 190	47	-	-	-	-	5,70	0,248	34,50	0,882	4,60	0,379	11,30	0,564	0,10	0,002	<0,18	-	0,36	n.d	-	n.d	-	0,06	0,003	<0,02
09/07/96	2,00	6,7	0,20	430	26	0	190		160,8	307	237 a 327	134	-	-	-	-	4,10	0,178	39,50	1,010	13,20	1,086	32,00	1,597	0,25	0,006	0,59	0,009	0,15	n.d	-	n.d	-	0,11	0,006	0,06
09/07/96	2,50	6,3	0,23	170	26	<100	<30		146,4	121	94 a 129	37	-	-	-	-	7,60	0,331	9,10	0,233	5,30	0,436	6,10	0,304	0,05	0,001	0,29	0,004	0,54	n.d	-	n.d	-	0,28	0,015	0,02
09/07/96	3,00	6,2	0,23	240	26	100	<20		144,0	171	132 a 182	83	-	-	-	-	5,50	0,239	9,90	0,253	9,80	0,806	17,20	0,858	0,11	0,003	0,35	0,005	0,26	0,05	-	0,05	0,006	0,12	0,006	0,04
09/07/96	4,00	6,2	0,23	150	26	0	<200			107	83 a 114	58	-	-	-	-	5,00	0,217	5,10	0,130	9,00	0,741	8,30	0,414	0,13	0,003	0,31	0,005	-	n.d	-	n.d	-	0,16	0,009	0,02
09/07/96	4,50	6,3	0,24	230	28	150	<30			164	127 a 175	91	-	-	-	-	1,80	0,078	5,10	0,130	11,10	0,913	18,30	0,913	0,15	0,003	0,38	0,006	0,08	n.d	-	n.d	-	0,02	0,001	0,06
09/07/96	5,00	6,0	0,26	200	26	300	<50			143	110 a 152	79	-	-	-	-	1,60	0,070	3,80	0,097	9,80	0,806	15,50	0,773	0,13	0,003	0,43	0,006	0,08	<0,05	-	n.d	-	0,06	0,003	0,02
09/07/96	5,50	5,4	0,28	100	26	900	<50			71	55 a 76	44	-	-	-	-	0,70	0,030	2,30	0,059	4,50	0,370	10,20	0,509	0,09	0,002	0,25	0,004	0,05	n.d	-	n.d	-	0,05	0,003	0,02
09/07/96	6,00	5,4	0,28	60	28	0	550			43	33 a 46	25	-	-	-	-	0,60	0,026	2,20	0,056	2,20	0,181	6,50	0,324	0,05	0,001	<0,18	-	0,05	n.d	-	n.d	-	0,05	0,003	0,02
09/07/96	6,50	5,4	0,25	60	29	>4500	2000			43	33 a 46	17	-	-	-	-	0,80	0,035	2,70	0,069	1,50	0,123	4,20	0,210	<0,04	-	<0,18	-	0,09	n.d	-	n.d	-	n.d	-	0,26
09/07/96	6,82	5,6	0,26	90	26	>5000	-			64	50 a 68	30	-	-	-	-	1,60	0,070	4,10	0,105	2,80	0,230	7,20	0,359	0,08	0,002	<0,18	-	0,13	<0,05	-	n.d	-	0,09	0,005	n.d
06/09/96	0,50	6,0	0,16	1130	-	500	-		43,2	807	622 a 859	1062	-	-	-	-	1160,00	50,457	40,00	1,023	54,00	4,444	336,30	16,782	<0,04	-	1,54	0,022	15,49	0,08	0,005	-	-	0,28	0,015	5,60
06/09/96	1,00	4,8	0,21	1450	-	2000	-		43,2	1036	798 a 1102	2578	6	0,1000	7	0,1	850,00	36,973	85,00	2,174	157,50	12,960	772,50	38,549	3,44	0,079	2,79	0,041	7,29	<0,05	-	n.d	-	0,06	0,003	1,56
06/09/96	1,50	6,0	0,19	830	-	2200	-		45,6	593	457 a 631	55	12	0,2000	15	0,3	35,00	1,522	34,00	0,870	4,30	0,354	15,00	0,749	0,24	0,005	<0,18	-	2,05	n.d	-	n.d	-	n.d	-	<0,02
06/09/96	2,00	6,4	0,19	320	-	550	-		42,0	229	176 a 243	121	24	0,4000	30	0,6	82,50	3,589	35,00	0,895	12,10	0,996	28,60	1,427	0,84	0,019	0,21	0,003	3,26	n.d	-	n.d	-	<0,05	-	0,09
06/09/96	2,50	6,8	0,16	110	-	400	-		36,0	79	61 a 84	34	24	0,3933	29	0,6	7,90	0,344	7,90	0,202	4,60	0,379	5,90	0,294	0,36	0,008	<0,18	-	0,59	n.d	-	n.d	-	0,07	0,004	<0,02
06/09/96	3,00	6,9	0,15	90	-	100	-		49,2	64	50 a 68	49	-	-	-	-	7,50	0,326	9,80	0,251	7,50	0,617	7,40	0,369	0,51	0,012	<0,18	-	0,46	<0,05	-	0,01	0,001	0,06	0,003	n.d
06/09/96	4,00	-	-	-	-	0	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
06/09/96	4,50	6,4	0,17	190	-	200	-			136	105 a 144	96	37	0,6000	45	0,9	14,60	0,635	4,40	0,113	10,80	0,889	20,80	1,038	0,45	0,010	<0,18	-	0,65	<0,05	-	0,01	0,001	<0,05	-	0,04
06/09/96	5,00	6,4	0,15	180	-	250	-			129	99 a 137	165	31	0,5000	37	0,7	12,50	0,544	4,40	0,113	22,80	1,876	28,50	1,422	0,49	0,011	<0,18	-	0,42	<0,05	-	0,01	0,001	<0,05	-	0,02
06/09/96	5,50	6,0	0,16	50	-	650	-			36	28 a 38	43	18	0,3000	22	0,4	4,80	0,209	2,50	0,064	4,50	0,370	9,90	0,494	0,18	0,004	<0,18	-	0,32	n.d	-	n.d	-	<0,05	-	<0,02
06/09/96	6,00	6,0	0,17	40	-	2000	-			29	22 a 30	41	24	0,4000	30	0,6	4,70	0,204	2,40	0,061	4,30	0,354	9,40	0,469	0,19	0,004	<0,18	-	0,32	n.d	-	n.d	-	0,11	0,006	0,02
06/09/96	6,50	5,9	0,16	30	-	2000	-			21	17 a 23	20	24	0,4000	30	0,6	1,00	0,043	2,60	0,066	1,80	0,148	5,10	0,255	<0,04	-	<0,18	-	0,10	n.d	-	n.d	-	n.d	-	0,16
06/09/96	7,00	6,1	0,18	50	-	3000	-			36	28 a 38	32	37	0,6000	45	0,9	1,30	0,057	5,10	0,130	3,50	0,288	7,10	0,354	0,21	0,005	<0,18	-	0,10	<0,05	-	n.d	-	0,06	0,003	0,07
04/10/96	0,50	7,1	0,16	630	30	15	15		164,4	450	347 a 479	282	61	0,9997	74	1,5	1010,00	43,932	10,00	0,256	16,60	1,366	85,50	4,267	0,28	0,006	n.d	-	26,18	0,06	0,003	0,01	0,001	0,26	0,014	0,66
04/10/96	1,00	6,1	0,20	1180	30	45	25		150,0	843	649 a 897	1008	31	0,5081	38	0,8	1090,00	47,412	390,00	9,975	112,50	9,257	218,00	10,879	1,34	0,031	0,35	0,005	14,94	<0,05	-	0,01	0,001	0,24	0,013	3,93
04/10/96	1,50	5,4	0,23	1060	30	100	45		127,2	757	583 a 806	727	61	1,0000	74	1,5	1640,00	71,335	190,00	4,860	85,50	7,036	150,00	7,485	1,50	0,034	5,65	0,082	26,47	<0,05	-	0,02	0,002	0,12	0,006	4,70
04/10/96	2,00	6,0	0,20	425	30	100	0		124,8	304	234 a 323	605	61	1,0000	74	1,5	600,00	26,098	70,00	1,790	49,00	4,032	161,50	8,059	0,90	0,021	3,50	0,051	10,61	n.d	-	0,02	0,002	0,09	0,005	1,80
04/10/96	2,50	6,1	0,20	361	30	100	0		117,6	258	199 a 274	88	41	0,6720	50	1,0	24,00	1,044	14,50	0,371	12,60	1,037	14,35	0,716	0,05	0,001	1,00	0,015	1,12	<0,05	-	n.d	-	0,15	0,008	0,06
04/10/96	3,00	6,7	0,15	250	30	25	100		124,8	179	138 a 190	77	61	1,0000	74	1,5	8,40	0,365	4,20	0,107	9,95	0,819	14,35	0,716	0,06	0,001	0,65	0,009	0,42	<0,05	-	0,02	0,002	0,06	0,003	0,04
04/10/96	4,00	6,2	0,20	185	28	100	100			132	102 a 141	68	41	0,6720	50	1,0	3,20	0,139	4,00	0,102	10,60	0,872	9,80	0,489	0,05	0,001	0,40	0,006	0,17	<0,05	-	0,01	0,001	0,20	0,011	0,03
04/10/96	4,50	7,4	0,20	195	29	250	45			139	107 a 148	78	41	0,6720	50	1,0	1,80	0,078	5,00	0,128	9,80	0,806	15,20	0,759	0,05	0,001	0,28	0,004	0,09	<0,05	-	n.d	-	0,10	0,005	0,03
04/10/96	5,00	5,8	0,20	250	29	200	45			179	138 a 190	100	-	-	-	-	1,60	0,070	3,70	0,095	13,40	1,103	17,95	0,896	0,20	0,005	<0,18	-	0,07	n.d	-	n.d	-	<0,05	-	0,02
04/10/96	5,50	5,6	0,22	826	29	350	200			590	454 a 628	35	15	0,2500	19	0,4	0,90	0,039	2,10	0,054	3,90	0,321	7,55	0,377	0,13	0,003	<0,18	-	0,07	<0,05	-	n.d	-	n.d	-	<0,02
04/10/96	6,00	5,7	0,26	55	29	1000	1000			39	30 a 42	21	12	0,1967	30	0,6	0,30	0,013	1,80	0,046	2,23	0,184	4,60	0,230	0,13	0,003	<0,18	-	0,03	<0,05	-	n.d	-	n.d	-	n.d

página 2

ANEXO 1 - TABELA A - Análises físico-químicas e químicas das águas em zonas vadosa e saturada da Estação Experimental.

Meses	Prof. (m)	pH	Eh (V)	CE (uS/cm)	Temp. (°C)	V1 (mL)	V2 (mL)	P. Vacuo (cm Hg)	Pot. Mat. (cm H ₂ O)	RS ppm	STD ppm	Dur. Total ppm	Alc.Total ppm	Alc.Total meq/L	CaCO ₃ ppm	CaCO ₃ meq/L	Na ⁺ ppm	Na ⁺ meq/L	K ⁺ ppm	K ⁺ meq/L	Mg ⁺⁺ ppm	Mg ⁺⁺ meq/L	Ca ⁺⁺ ppm	Ca ⁺⁺ meq/L	Sr ⁺⁺ ppm	Sr ⁺⁺ meq/L	Ba ⁺⁺ ppm	Ba ⁺⁺ meq/L	*SAR*	Cr(t) ppm	Cr(t) meq/L	Cr ⁶⁺ ppm	Cr ⁶⁺ meq/L	Fe(t) ppm	Fe(t) meq/L	Mn ⁺⁺ ppm			
																	0,01 ¹	0,01 ¹	0,01 ¹		0,1 ¹	0,02 ¹	0,02 ¹	0,02 ¹	0,04 ¹	0,04 ¹	0,18 ¹	0,18 ¹	0,05 ¹	0,05 ¹	0,001 ¹	0,001 ¹	0,05 ¹	0,05 ¹	0,05 ¹	0,05 ¹	0,02 ¹		
																	200,0 ²	12,0 ²			50,0 ²						1,0 ²		0,05 ²	0,05 ²			0,05 ²	0,05 ²	0,3 ²		0,05 ²		
29/11/95	0,50	-	-	-	-	0	-			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
29/11/95	1,00	-	-	-	-	0	-			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
29/11/95	1,50	-	-	-	-	0	-			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
29/11/95	2,00	-	-	-	-	0	-			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
29/11/95	2,50	-	-	-	-	0	-			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
29/11/95	3,00	-	-	-	-	0	-			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
29/11/95	4,00	-	-	-	-	0	-			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
29/11/95	4,50	-	-	-	-	0	-			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
29/11/95	5,00	6,6	n.a	180	29	100	-			129	99 a 137	95	-	-	-	-	3,00	0,130	5,30	0,136	11,20	0,922	19,40	0,968	-	-	-	-	-	-	0,13	<0,05	-	-	-	-	0,15	0,008	0,10
29/11/95	5,50	6,0	0,27	160	26	1000	-			114	88 a 122	69	-	-	-	-	2,31	0,100	4,20	0,107	8,81	1,725	13,09	0,653	-	-	-	-	-	-	0,12	<0,05	-	-	-	-	<0,05	-	0,05
29/11/95	6,00	6,0	0,21	70	27	2000	-			50	39 a 53	31	-	-	-	-	1,03	0,045	2,92	0,075	3,58	0,295	6,52	0,325	-	-	-	-	-	-	0,08	<0,05	-	-	-	-	<0,05	-	0,02
29/11/95	6,50	5,8	0,23	60	27	3000	-			43	33 a 46	24	-	-	-	-	0,84	0,037	3,05	0,078	2,70	0,222	4,98	0,249	-	-	-	-	-	-	0,08	<0,05	-	-	-	-	<0,05	-	0,20
29/11/95	6,60	5,9	0,24	110	27	3000	-			79	611 a 844	37	-	-	-	-	1,85	0,080	4,58	0,117	4,40	0,362	7,45	0,372	-	-	-	-	-	-	0,13	<0,05	-	-	-	-	<0,05	-	0,08
26/02/96	0,50	8,1	0,08	230	30	<50	<20	50		164	127 a 175	36	-	-	-	-	11,30	0,492	22,50	0,575	3,85	0,317	8,10	0,404	0,05	0,001	<0,18	-	0,82	<0,05	-	-	-	-	0,06	0,003	<0,02		
26/02/96	1,00	7,6	0,12	160	30	<50	<30	50		114	88 a 122	24	-	-	-	-	7,00	0,304	20,00	0,512	2,65	0,218	5,15	0,257	n.d	-	<0,18	-	0,62	<0,05	-	-	-	-	0,06	0,003	<0,02		
26/02/96	1,50	7,7	0,16	290	30	<75	<100	50		207	160 a 220	45	-	-	-	-	9,00	0,391	34,00	0,870	5,05	0,416	9,70	0,484	0,04	0,001	n.d	-	0,58	n.d	-	-	-	-	-	-	0,02		
26/02/96	2,00	6,9	0,20	310	30	<75	<80	50		221	171 a 236	75	-	-	-	-	10,00	0,435	12,00	0,307	8,35	0,687	16,15	0,806	0,05	0,001	n.d	-	0,50	<0,05	-	-	-	-	0,10	0,005	0,04		
26/02/96	2,50	6,7	0,18	230	30	<75	<50	50		164	127 a 175	55	-	-	-	-	11,50	0,500	12,00	0,307	6,50	0,535	11,25	0,561	0,08	0,002	0,20	0,003	0,68	<0,05	-	-	-	-	0,15	0,008	0,02		
26/02/96	3,00	6,6	0,21	200	30	<50	<20	50		143	110 a 152	40	-	-	-	-	3,80	0,165	8,80	0,225	5,00	0,411	7,65	0,382	0,18	0,004	<0,18	-	0,26	<0,05	-	-	-	-	0,07	0,004	0,04		
26/02/96	4,00	6,7	0,20	210	30	<80	<50	20		150	116 a 160	65	-	-	-	-	7,00	0,304	7,00	0,179	9,40	0,774	10,60	0,529	0,16	0,004	0,86	0,013	0,38	<0,05	-	-	-	-	0,19	0,010	0,03		
26/02/96	4,50	6,6	0,20	260	30	<75	100	20		186	143 a 198	102	-	-	-	-	2,60	0,113	4,90	0,125	14,85	1,222	16,30	0,813	0,23	0,005	0,61	0,009	0,11	<0,05	-	-	-	-	0,15	0,008	0,03		
26/02/96	5,00	6,9	0,18	230	29	<25	0	20		164	127 a 175	81	-	-	-	-	-	-	-	-	10,60	0,872	14,85	0,741	0,16	0,004	0,88	0,013	-	<0,05	-	-	-	-	0,10	0,005	0,06		
26/02/96	5,50	5,9	0,24	180	28	500	1000	20		129	99 a 137	74	24	0,3933	29	0,3	0,70	0,030	3,80	0,097	9,60	0,790	13,80	0,689	0,14	0,003	0,35	0,005	0,04	<0,05	-	n.d	-	-	<0,05	-	0,06		
26/02/96	6,00	5,9	0,24	60	29	750	s/r	20		43	33 a 46	13	18	0,2950	22	0,2	0,70	0,030	2,40	0,061	2,00	0,165	1,96	0,098	<0,04	-	<0,18	-	0,08	n.d	-	n.d	-	-	<0,05	-	0,06		
26/02/96	6,50	5,6	0,22	50	28	3500	s/r	20		36	28 a 38	19	-	-	-	-	-	-	-	-	3,00	0,077	1,50	0,123	5,03	0,251	<0,04	-	<0,18	-	n.d	-	-	-	<0,05	-	0,20		
26/02/96	6,70	5,5	0,21	90	28,0	>5000	s/r			64	50 a 68	29	8	0,1311	10	0,1	1,30	0,057	4,10	0,105	4,00	0,329	5,18	0,258	<0,04	-	n.d	-	0,10	<0,05	-	0,01	0,001	0,33	0,018	0,03			
26/03/96	0,50	7,2	0,11	210	30	120	0		128,4	150	116 a 160	36	-	-	-	-	-	-	-	-	3,95	0,325	7,75	0,387	<0,04	-	n.d	-	-	<0,05	-	-	-	0,09	0,005	<0,02			
26/03/96	1,00	7,1	0,12	140	32	120	0		114,0	100	77 a 106	36	-	-	-	-	-	-	-	-	3,85	0,317	7,90	0,394	<0,04	-	n.d	-	-	n.d	-	-	-	0,05	0,003	0,02			
26/03/96	1,50	6,8	0,12	270	32	120	0		106,8	193	149 a 205	58	-	-	-	-	-	-	-	-	6,25	0,514	13,05	0,651	0,06	0,001	n.d	-	-	n.d	-	-	-	-	0,07	0,004	0,03		
26/03/96	2,00	6,5	0,13	390	21	120	0		100,0	279	215 a 296	114	-	-	-	-	-	-	-	-	12,00	0,987	26,00	1,297	0,15	0,003	<0,18	-	-	n.d	-	-	-	-	0,16	0,009	0,04		
26/03/96	2,50	6,6	0,12	210	32	<70	<80		80,3	150	116 a 160	53	-	-	-	-	-	-	-	-	6,05	0,498	11,30	0,564	0,05	0,001	<0,18	-	-	n.d	-	-	-	-	0,05	0,003	0,03		
26/03/96	3,00	6,6	0,14	170	31	<50	<80		91,0	121	94 a 129	58	-	-	-	-	-	-	-	-	7,95	0,654	10,25	0,511	0,05	0,001	<0,18	-	-	n.d	-	-	-	-	0,07	0,004	0,02		
26/03/96	4,00	-	-	-	-	0	0			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
26/03/96	4,50	6,9	0,18	180	29	0	<100			129	99 a 134	66	-	-	-	-	-	-	-	-	8,90	0,732	11,75	0,586	0,08	0,002	<0,18	-	-	n.d	-	-	-	-	0,28	0,015	0,03		
26/03/96	5,00	6,3	0,15	170	31	<50	180			121	94 a 129	70	-	-	-	-	-	-	-	-	9,00	0,741	13,25	0,661	0,09	0,002	<0,18	-	-	n.d	-	-	-	-	<0,05	-	0,03		
26/03/96	5,50	5,7	0,18	190	29	120	900			136	105 a 144	77	-	-	-	-	-	-	-	-	9,35	0,769	15,35	0,766	0,15	0,003	0,23	0,003	-	n.d	-	-	-	-	<0,05	-	0,04		
26/03/96	6,00	5,8	0,19	50	30	250	2100			36	28 a 38	22	-	-	-	-	-	-	-	-	2,35	0,193	4,75	0,237	<0,04	-	n.d	-	-	n.d	-	0,01	0,0012	<0,05	-	0,03			
26/03/96	6,50	5,6	0,17	50	28	1800	-			36	28 a 38	17	18	0,2950	22	0,219	-	-	-	-	1,75	0,144	4,10	0,205	<0,04	-	<0,18	-	-	n.d	-	n.d	-	0,05	0,003	0,38			
26/03/96	6,63	5,4	0,21	80	27	>3000	-			57	44 a 61	29	14	0,2360	18	0,175	-	-	-	-	3,00	0,247	6,50	0,324	0,05	0,001	<0,18	-	-	<0,05	-	0,01	0,0012	0,15	0,008	0,03			
01/05/96	0,50	6,4	0,25	1990	25	50	<30	50	247,2	1421	1095 a 1512	626	-	-	-	-	1380,38	60,043	102,50	2,622	49,00	4,032	170,00	8,483	1,15	0,026	0,18	0,003	24,00	<0,05	-	n.d	-	0,					

ANEXO 1 - TABELA A - Análises físico-químicas e químicas das águas em zonas vadosa e saturada da Estação Experimental.

Meses	Prof. (m)	Mn ⁺⁺ meq/L	Al ⁺⁺⁺ ppm 0,55 ¹	Al ⁺⁺⁺ meq/L	Pb ⁺⁺ ppm 0,06 ¹	Pb ⁺⁺ meq/L	Zn ⁺⁺ ppm 0,008 ¹	Zn ⁺⁺ meq/L	Cu ⁺ ppm 0,025 ¹	Cu ⁺ meq/L	Ni ⁺⁺ ppm 0,04 ¹	Ni ⁺⁺ meq/L	S ⁺⁺ ppm 0,003 ¹	S ⁺⁺ meq/L	SO ₄ ⁺⁺ ppm 0,9 ¹	SO ₄ ⁺⁺ meq/L	N(t) ppm	NH ₃ ppm 0,015 ¹	NH ₃ meq/L	NO ₂ ppm 2,2 ¹	NO ₂ meq/L	NO ₃ ppm 0,8 ¹	NO ₃ meq/L	Cl ⁻ ppm 0,3 ¹	Cl ⁻ meq/L	F ⁻ ppm 0,02 ¹	F ⁻ meq/L	PO ₄ ⁺⁺ ppm 0,09 ¹	PO ₄ ⁺⁺ meq/L	DQO ppm	DBO5 ppm	CN ⁻ ppm 0,0043 ¹	Fenol ppm	Surfact. ppm 0,05 ¹	Óleos Graxas ppm	Sólidos Suspensos ppm	Sólidos Sediment. ppm	Balanco Ionico %						
09/07/96	0,50	0,070	6,90	0,767	0,23	0,002	1,51	0,046	<0,025	-	0,04	0,001	0,070	0,004	-	-	-	-	2,123	0,125	-	-	127,6	2,058	-	-	-	-	1,25	0,039	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	38			
09/07/96	1,00	-	<0,55	-	0,11	0,001	0,19	0,006	n.d	-	<0,04	-	0,005	0,000	n.d	-	-	-	1,403	0,082	-	-	187,0	3,016	17,5	0,494	2,00	0,105	0,25	0,008	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-47			
09/07/96	1,50	-	n.d	-	n.d	-	0,05	0,002	n.d	-	<0,04	-	0,010	0,001	1	0,021	-	-	1,769	0,104	10,0	0,217	90,2	1,455	14,5	0,409	1,50	0,079	1,00	0,032	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	-1			
09/07/96	2,00	0,002	n.d	-	<0,06	-	0,19	0,006	<0,025	-	<0,04	-	0,015	0,001	n.d	-	-	-	1,476	0,087	5,0	0,109	204,6	3,300	22,5	0,635	0,45	0,024	0,50	0,016	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	-1			
09/07/96	2,50	0,001	<0,55	-	<0,06	-	0,15	0,005	n.d	-	n.d	-	0,020	0,001	1	0,021	-	-	1,342	0,079	5,0	0,109	61,6	0,993	12,5	0,353	0,20	0,011	1,25	0,039	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	-4			
09/07/96	3,00	0,001	n.d	-	<0,06	-	0,41	0,013	<0,025	-	<0,04	-	0,040	0,002	n.d	-	-	-	1,769	0,104	5,0	0,109	75,5	1,218	11,0	0,310	0,28	0,014	1,50	0,047	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	15			
09/07/96	4,00	0,001	n.d	-	0,06	0,001	0,22	0,007	n.d	-	<0,04	-	0,020	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
09/07/96	4,50	0,002	n.d	-	<0,06	-	0,56	0,017	n.d	-	<0,04	-	0,065	0,004	-	-	-	-	1,659	0,097	25,0	0,543	110,0	1,774	5,0	0,141	1,75	0,092	1,50	0,047	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	-9			
09/07/96	5,00	0,001	n.d	-	<0,06	-	0,29	0,009	n.d	-	n.d	-	0,010	0,001	n.d	-	-	-	1,318	0,077	n.d	-	96,8	1,561	6,0	0,169	0,45	0,024	0,60	0,019	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	2			
09/07/96	5,50	0,001	n.d	-	<0,06	-	0,13	0,004	n.d	-	n.d	-	0,002	0,000	1	0,021	-	-	0,050	0,003	<2,2	-	35,2	0,568	3,8	0,106	0,18	0,009	0,20	0,006	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	16			
09/07/96	6,00	-	n.d	-	0,06	0,001	0,06	0,002	n.d	-	n.d	-	0,013	0,001	n.d	-	-	-	0,080	0,005	<2,2	-	17,6	0,284	1,5	0,042	0,17	0,009	n.d	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	-	28			
09/07/96	6,50	0,009	n.d	-	<0,06	-	n.d	-	n.d	-	n.d	-	0,008	0,000	n.d	-	-	-	0,050	0,003	<2,2	-	10,6	0,170	1,5	0,042	0,21	0,011	0,10	0,003	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	33			
09/07/96	6,82	-	n.d	-	n.d	-	n.d	-	n.d	-	<0,04	-	0,009	0,001	n.d	-	-	-	0,024	0,001	<2,2	-	32,6	0,525	1,5	0,042	0,17	0,009	0,10	0,003	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	14			
06/09/96	0,50	0,204	4,55	0,506	0,17	0,002	0,84	0,026	<0,025	-	0,13	0,004	-	-	2450	51,008	-	117,120	6,877	3,0	0,065	33,0	0,532	2090,0	58,951	5,50	0,290	-	-	-	-	-	-	0,490	-	-	-	-	-	-	-16			
06/09/96	1,00	0,057	4,41	0,490	0,25	0,002	0,40	0,012	<0,025	-	0,10	0,003	0,003	0,000	1300	27,066	-	2,257	0,133	3,0	0,065	15,4	0,248	1766,7	49,832	3,25	0,171	1,00	0,032	-	-	0,144	-	-	-	-	-	-	-	8				
06/09/96	1,50	-	n.d	-	<0,06	-	0,09	0,003	n.d	-	n.d	-	<0,003	-	n.d	-	-	-	<0,015	-	<2,2	-	145,2	2,342	266,3	7,511	0,19	0,010	0,50	0,016	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	-48			
06/09/96	2,00	0,003	n.d	-	<0,06	-	0,16	0,005	n.d	-	<0,04	-	0,005	0,000	n.d	-	-	-	n.d	-	2,5	0,054	187,0	3,016	28,0	0,790	0,15	0,008	0,50	0,016	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	24			
06/09/96	2,50	-	n.d	-	<0,06	-	0,14	0,004	n.d	-	<0,04	-	0,007	0,000	n.d	-	-	-	2,513	0,148	5,0	0,109	55,0	0,887	3,8	0,107	0,40	0,021	0,80	0,025	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	-5			
06/09/96	3,00	-	n.d	-	0,07	0,001	0,37	0,011	<0,025	-	n.d	-	0,023	0,001	n.d	-	-	-	-	-	12,5	0,272	71,7	1,157	5,0	0,141	1,50	0,079	2,30	0,073	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	-4			
06/09/96	4,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
06/09/96	4,50	0,001	n.d	-	<0,06	-	0,53	0,016	<0,025	-	n.d	-	0,011	0,001	70	1,457	-	-	0,427	0,025	5,0	0,109	59,4	0,958	12,5	0,353	0,10	0,005	2,00	0,063	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-13		
06/09/96	5,00	0,001	n.d	-	<0,06	-	0,58	0,018	<0,025	-	n.d	-	0,008	0,000	n.d	-	-	-	2,562	0,150	5,0	0,109	83,6	1,348	12,5	0,353	0,50	0,026	1,00	0,032	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27		
06/09/96	5,50	-	n.d	-	n.d	-	0,28	0,009	n.d	-	n.d	-	<0,003	-	n.d	-	-	-	2,416	0,142	<2,2	-	23,3	0,376	6,0	0,169	0,10	0,005	0,40	0,013	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	-	20		
06/09/96	6,00	0,001	n.d	-	<0,06	-	0,28	0,009	n.d	-	n.d	-	<0,003	-	1	0,021	-	-	n.d	-	<2,2	-	15,4	0,248	5,0	0,141	0,04	0,002	0,40	0,013	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	-	15		
06/09/96	6,50	0,006	n.d	-	<0,06	-	n.d	-	n.d	-	n.d	-	n.d	-	1	0,021	-	-	n.d	-	<2,2	-	9,2	0,149	1,5	0,042	0,02	0,001	0,20	0,006	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	-	-9		
06/09/96	7,00	0,003	n.d	-	n.d	-	n.d	-	n.d	-	n.d	-	0,019	0,001	n.d	-	-	-	21,5	1,537	0,090	<2,2	23,8	0,383	0,5	0,014	<0,02	-	2,20	0,069	4,0	0,78	n.d	n.d	n.d	4,0	50,0	n.d	-	-	-	-7		
04/10/96	0,50	0,024	n.d	-	0,10	0,001	1,57	0,048	<0,025	-	0,07	0,002	0,075	0,005	762	15,865	-	-	-	-	25,0	0,543	1782,0	28,740	584,2	16,478	2,56	0,135	3,50	0,111	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-11	
04/10/96	1,00	0,143	1,80	0,200	0,17	0,002	0,64	0,020	<0,025	-	0,10	0,003	0,015	0,001	2116	44,055	-	-	-	-	25,0	0,543	38,7	0,624	2745,3	77,435	0,40	0,021	2,00	0,063	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-23	
04/10/96	1,50	0,171	n.d	-	0,34	0,003	0,55	0,017	0,03	0,001	0,09	0,003	0,035	0,002	13	0,271	-	-	-	-	5,0	0,109	44,0	0,710	3565,7	100,575	0,68	0,036	1,00	0,032	-	-	0,058	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-6	
04/10/96	2,00	0,066	-	-	0,15	0,001	0,56	0,017	<0,025	-	0,08	0,003	0,020	0,001	2	0,042	-	-	1,281	0,0752	12,5	0,272	671,0	10,822	889,4	25,087	1,30	0,068	2,00	0,063	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4
04/10/96	2,50	0,002	n.d	-	0,06	0,001	0,36	0,011	<0,025	-	<0,04	-	n.d	-	2	0,042	-	-	-	-	12,5	0,272	165,0	2,661	19,2	0,542	0,11	0,006	1,50	0,047	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-14	
04/10/96	3,00	0,001	n.d	-	0,17	0,002	0,67	0,020	<0,025	-	n.d	-	0,002	0,000	3	0,062	-	-	-	-	2,5	0,054	68,2	1,100	7,1	0,200	0,05	0,003	1,50	0,047	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-9	
04/10/96	4,00	0,001	n.d	-	0,14	0,001	0,30	0,009	<0,025	-	n.d	-	0,015	0,001	1	0,021	-	-	-	-	2,5	0,054	73,9	1,192	2,3	0,065	0,05	0,003	0,10	0,003	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-10	
04/10/96	4,50	0,001	n.d	-	0,08	0,001	0,51	0,016	<0,025	-	<0,04	-	0,004	0,000	11	0,229	-	-	0,183	0,0107	2,5	0,054	74,8	1,206	4,0	0,113	0,27	0,014	1,10	0,035	-	-	n.d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-12	
04/10/96	5,00	0,001	n.d	-	n.d	-	0,34	0,010	n.d	-	n.d	-	0,003	0,000	6	0,125	-	-	0,586	0,0344	<2,2	-	83,6	1,348	4,9	0,138	0,07	0,004	0,10	0,003	-	-	0,003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16	
04/10/96	5,50	-	n.d	-	n.d	-	0,21	0,006	n.d	-	n.d	-	0,004	0,000	4	0,083	-	-	0,110	0,0064	<2,2	-	21,1	0,341	3,0	0,085	0,03	0,002	0,70	0,022	-	-	0,001	-	-	-	-							

[illegible]