UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

COMPORTAMENTO DOS ÍONS Na, K e Cu EM AQUÍFEROS – ESTUDOS EXPERIMENTAIS

Daniela da Conceição Gamito

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

Versão Corrigida

São Paulo

2016

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação
do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Gamito, Daniela
Comportamento dos íons Na, K e Cu em aquíferos – estudos experimentais. / Daniela Gamito. – São Paulo, 2016.
103 p. : il.

Tese (Doutorado) : IGc/USP
Orient.: Hypolito, Raphael

1. Íons metálicos 2. Sódio 3. Potássio 4. Cobre 5. Aquíferos

Com admiração e gratidão ao meu amigo e orientador Prof. Dr. Raphael Hypolito,
aos meus heróis Carlos Roberto e Angela Gamito.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Raphael Hypolito pela atenção, carinho e dedicação na orientação deste trabalho científico e pela oportunidade de realizar estudos de pós-graduação com tamanha inspiração em sua conduta ética.

Ao Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental - GSA e ao Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas – CEPAS do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo pela infraestrutura colocada à disposição.

A técnica Lúcia Helena do CEPAS que sempre esteve nos apoiando nas atividades desenvolvidas nos laboratórios e na manutenção destes.

As funcionárias Sonia (Soninha), Ana Paula Cabanal e Magali Rizzo e Katherine pela preocupação, atenção e carinho.

As bibliotecárias Érica e Brenda pela eficiência e paciência.

Aos técnicos Paulo Mori do Laboratório de Fluorescência de Raios X, Flávio do Laboratório de Difração de Raios X e José Paulo (Zé Paulo) do Laboratório de preparação de Amostras.

Ao Tadeu do Apoio Acadêmico, que sempre esteve à disposição para ajudar no que fosse necessário e possível.

Aos amigos que encontrei no Laboratório de Hidrogeoquímica III , Marisa Santiago, Renata Aparecida e o incrivelmente paciente Ernesto Sumi (Sr. Miyagi).

Aos amigos Antônio Tadashi e Fabricio Dalmas, que sempre me socorreram nos momentos em que precisei tratar imagens e também sempre prepararam o cafezinho da 105.

Ao pessoal da gráfica e ao José Carlos que a todo momento estão prontos para ajudar no que for possível.

A minha Família pelo suporte, amor, paciência, por estarem presentes em todos os momentos e suportarem meu mau humor e grosserias nos dias de tensão.

A Fapesp (Proc.14928-0/2011) e CNPq (Proc. 478960/2011-5).

RESUMO

GAMITO, D.C. Comportamento dos íons Na, K e Cu em Aquíferos – Estudos Experimentais. 2016. 103f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho, objetivando simular aquíferos naturais em laboratório, foram preparadas colunas acrílicas preenchidas com pérolas de vidro, areia quartzosa, caulim e solo natural. Para simular contaminações nestes aquíferos artificiais, foram introduzidas soluções com os íons Na, K e Cu. Através de quatorze conjuntos de experimentos foi possível melhor compreensão da dinâmica destes cátions em solução desde a infiltração na superfície do solo até os diferentes compartimentos de um aquífero, ou seja, nas regiões da Zona Saturada, Franja Capilar e Zona Não Saturada. Os experimentos consistiram em introduzir nas colunas, separadamente e em misturas, soluções iônicas com diferentes volumes e concentrações. O comportamento iônico foi estudado também com diferentes tempos de contato solução/substrato. O comportamento dos íons Na, K e Cu também foi estudado em perfil solo de uma área sabidamente contaminada. Para a caracterização química das amostras retiradas de cada aquífero artificial foram realizadas extrações iônicas aquosas e nítricas para o estudo das frações intersticiais e adsorvidas aos substratos. O grande número de experimentos laboratoriais e estudo de campo, permitiram concluir que na grande maioria das vezes o maior tempo de residência dos íons nas diferentes zonas de um aquífero ocorre na Franja Capilar.

ABSTRACT

GAMITO, D.C. Comportamento dos íons Na, K e Cu em Aquíferos – Estudos Experimentais. 2016. 103f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In this work, aiming to simulate natural aquifers in the laboratory, acrylic columns filled with glass beads, quartz sand, kaolin and natural soil were prepared. To simulate contamination of these artificial aquifers, solutions were introduced containing Na, K and Cu ions. By means of fourteen sets of experiments, it was possible to better understand the dynamics of these cations in solution from the time they infiltrate the soil surface to the different compartments of an aquifer, id est in the regions of the saturated zone, the capillary fringe and unsaturated zone. The experiments consisted of introducing, ionic solutions with different volumes and concentrations into the columns, separately and in mixtures. The ionic behavior was also studied with different solution/substrate contact times. The behavior of ions Na, K and Cu was also studied in the soil profile of a known contaminated area. In order to characterize chemically the samples taken from each artificial aquifer, ionic aqueous and nitric extractions were performed, to study the interstitial fractions and the adsorbed substrates.The large number of laboratory experiments and a field study showed that in the vast majority of cases, the longest residence time of the ions in different parts of an aquifer occurs in the capillary fringe.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Coluna com duto para introdução de solução.	17
Figura 2.	Vista superior da coluna de PVC com poço de monitoramento	18
Figura 3.	Coluna de PVC seccionada em porções posteriormente ligadas para a retirada de substratos.....	18
Figura 4.	Coluna de acrílico com visor confeccionado em tubo de PVC.	19
Figura 5.	Colunas de acrílico fixadas sobre a bancada do laboratório....	
Figura 6.	Coluna de acrílico utilizada nos experimentos.....	19
Figura 7.	Representação esquemática das porções das colunas de acrílico que foram retiradas para análise.,.....	20
Figura 8.	Mapa de localização da área de coleta das amostras de solo.	23
Figura 9.	Difração de Raios X do caulim da mineradora Horii - São Paulo.....	27
Figura 10.	Projeção em Diagrama Triangular de Sheppard (1954) dos dados granulométricos de amostra de solo utilizadas nos experimentos em colunas.....	31
Figura 11.	Difração de Raios X do solo utilizado nos experimentos.....	31
Figura 12.	Coluna acrílica (Experimentos 12) contendo mistura de caulim, areia quartzosa e solução corada.....	66
Figura 13.	Representação gráfica das amostragens dos aquíferos artificiais do Experimento 15.....	75
Figura 14.	Perfuração de poço α, com perfuratriz Geoprobe® 6712DT.	80

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Concentração de íons sódio em função das diferentes zonas do aquífero artificial (areia quartzosa) em extração nítrica..... 36

Gráfico 2. Concentração de íons sódio em função das diferentes zonas do aquífero artificial (areia quartzosa) do Experimentos 3.
(a) Período de percolação - 10 minutos..... 39
(b) Período de percolação - 20 minutos..... 39
(c) Período de percolação - 30 minutos..... 39
(d) Período de percolação - 50 minutos..... 40
(e) Período de percolação - 80 minutos..... 40
(f) Período de percolação - 120 minutos..... 40

Gráfico 3. Concentração dos íons potássio em função das diferentes zonas do aquífero artificial (areia quartzosa) do Experimentos 4
(a) Período de percolação - 10 minutos..... 42
(b) Período de percolação - 20 minutos..... 42
(c) Período de percolação - 30 minutos..... 43
(d) Período de percolação - 50 minutos..... 43
(e) Período de percolação – 80 minutos..... 43
(f) Período de percolação – 120 minutos..... 44

Gráfico 4. Concentração dos íons cobre em função das diferentes zonas do aquífero artificial do Experimentos 5.....
(a) Período de percolação - 10 minutos..... 45
(b) Período de percolação - 20 minutos..... 46
(c) Período de percolação - 30 minutos..... 46
(d) Período de percolação - 50 minutos..... 46
(e) Período de percolação – 80 minutos..... 47
(f) Período de percolação – 120 minutos..... 47

Gráfico 5. Concentração de íons cobre em função das diferentes zonas do aquífero artificial (areia quartzosa).....
(a) Período de percolação - 30 minutos..... 49
(b) Período de percolação - 60 minutos..... 49
(c) Período de percolação - 90 minutos..... 50
(d) Período de percolação - 120 minutos..... 50

Gráfico 6. Concentração de íons cobre em função das diferentes zonas do aquífero artificial (areia) dos Experimentos 8.....
(a) Período de percolação - 10 minutos..... 52
(b) Período de percolação - 20 minutos..... 53
(c) Período de percolação - 30 minutos..... 53
(d) Período de percolação - 50 minutos..... 53
(e) Período de percolação - 80 minutos..... 54
(f) Período de percolação - 120 minutos..... 54

Gráfico 7. Concentração de íons cobre em função das diferentes zonas do aquífero artificial (areia) dos Experimentos 9.....
(a) Período de percolação - 10 minutos..... 57
(b) Período de percolação - 20 minutos..... 57
(c) Período de percolação - 30 minutos..... 57
(d) Período de percolação - 50 minutos..... 58
(e) Período de percolação - 80 minutos..... 58
(f) Período de percolação - 120 minutos..... 58

Gráfico 8. Concentração dos íons sódio e cobre em função das diferentes zonas do aquífero artificial (areia) dos Experimentos 10
(a) Período de percolação 10 minutos - Extração Aquosa..... 59
(b) Período de percolação 10 minutos - Extração Nítrica..... 60
(c) Período de percolação 20 minutos - Extração Aquosa..... 60
(c) Período de percolação 20 minutos - Extração Nítrica..... 60
(d) Período de percolação 50 minutos - Extração Aquosa..... 61
(e) Período de percolação 50 minutos - Extração Nítrica..... 61

Gráfico 9. Concentração de íons cobre em função das zonas do aquífero artificial (areia quartzosa+ caulim) - Experimentos 12.....
(a) Período de percolação - 30 minutos..... 64
(b) Período de percolação - 60 minutos..... 65
(c) Período de percolação - 90 minutos..... 65
(d) Período de percolação - 120 minutos..... 65

Gráfico 10. Concentração dos íons Na em aquífero artificial do Experimentos 13 contendo apenas solução sódica..... 69

Gráfico 11. Concentração dos íons Cu em aquífero artificial do Experimentos 13 contendo apenas solução cúprica..... 69

Gráfico 12. Concentração dos íons Na em aquífero artificial do Experimentos 13 contendo solução com par íons Na/K..... 69

Gráfico 13. Concentração dos íons Na e Cu (mg dm^{-3}) em aquífero artificial do Experimento 13 contendo solução com par íons Na/Cu..... 70

Gráfico 14. Concentração dos íons Cu em aquífero artificial do Experimentos 13 contendo solução com par de íons Cu/K..... 70

Gráfico 15. Concentração dos íons sódio e cobre em aquífero artificial do Experimentos 13 contendo solução mista..... 70

Gráfico 16. Concentração dos íons Na em aquífero artificial do experimentos 13 contendo apenas soluções sódicas..... 73

Gráfico 17. Comportamento do Cu^{2+} do Experimentos 14..... 73

Gráfico 18. Concentração de Na^{+} (mg dm^{-3}) em aquífero artificial do Experimentos 14 contendo solução com par dos íons Na/K..... 73

Gráfico 19. Concentração dos íons Na e Cu (mg dm^{-3}) em aquífero artificial - Experimentos 14 74

Gráfico 20. Concentração dos íons Cu em aquífero artificial do Experimentos 14 contendo solução com par dos íons Cu/K..... 74

Gráfico 21. Concentração dos íons Na e Cu em aquífero artificial do Experimentos 14 contendo solução mista..... 74

Gráfico 22. Concentração dos íons cobre (mg dm-3) em função das diferentes zonas do aquífero artificial do Experimento 15 (latossolo).....
(a)Distribuição iônica de Cu^{2+} nas diferentes frações da coluna com solução inserida pela base..... 76
(b) Distribuição iônica de Cu^{2+} nas diferentes frações da coluna com solução inserida pelo topo..... 76

Gráfico 23. Valores médios das concentrações de íons sódio e cobre, produtos das extrações iônicas das três porções do perfil (Zona Não Saturada, Saturada e Franja Capilar) de solo.....
(a)Concentração Sódio..... 77
(b)Concentração Cobre..... 77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Classificação dos solos quanto à sodicidade em função da Porcentagem de Sódio Trocável - PST.....	10
Tabela 2.	Valores médios de pH e Condutividade Elétrica (mV) das soluções usadas nos ensaios em colunas.....	25
Tabela 3.	Composição química da areia quartzosa de Jacareí - elementos maiores (%).....	27
Tabela 4.	Análise granulométrica dos solos utilizados no experimento.....	30
Tabela 5.	Composição química dos solos – elementos maiores (%)...	32
Tabela 6.	Composição química dos solos – elementos - traço	32
Tabela 7.	Resultados de pH e Capacidade de Troca Catiônica (CTC) do solo (LT).....	33
Tabela 8.	Análises químicas das extrações de íons metálicos com H_2O e HNO_3 (8M) dos solos (LT).....	33
Tabela 9.	Concentração dos íons sódio (mg dm^{-3}) das extrações iônicas (aquosas e nítricas) dos seis aquíferos artificiais montados com areia quartzosa do experimentos 3.....	38
Tabela 10.	Concentração dos íons potássio das extrações iônicas (aquosas e nítricas) dos seis aquíferos artificiais (areia quartzosa).....	41
Tabela 11.	Concentração dos íons cobre das extrações iônicas (aquosas e nítricas) realizadas nos aquíferos do Experimentos 5.....	44
Tabela 12.	Concentração dos íons cobre (mg dm^{-3}) das extrações iônicas (aquosas e nítricas) dos quatro aquíferos artificiais (areia quartzosa)e os teores de Cu^{2+} adsorvidos.....	48
Tabela 13.	Concentração dos íons sódio (mg dm^{-3}) das extrações iônicas (aquosas e nítricas) realizadas nos 6 sistemas artificiais (areia quartzosa).....	51
Tabela 14.	Concentração de Cu^{2+} (mg dm^{-3}) das extrações iônicas (aquosa e nítricas) realizadas nos 6 sistemas.	51
Tabela 15.	Concentração (mg dm^{-3}) do Cu^{2+} das extrações iônicas (aquosa e nítricas) dos Experimentos 9.....	55
Tabela 16.	Concentração (mg dm^{-3}) dos íons sódio e cobre das extrações iônicas (aquosas e nítricas) realizadas nos 6 testes do Experimentos 10 nos diferentes tempos.....	58

Tabela 17. Concentrações (mg dm^{-3}) das extrações iônicas dos íons sódio, potássio e cobre nos Experimentos 11..... 62

Tabela 18. Concentração dos íons cobre (mg dm^{-3}) das extrações iônicas (aquosas e nítricas) realizadas com areia quartzosa + caulim nos diferentes tempos de contato..... 64

Tabela 19. Concentração de Na^{+} (mg dm^{-3}) das extrações nítricas do aquífero artificial (areia+caulim) contendo apenas solução sódica..... 67

Tabela 20. Concentração dos íons Cu (mg dm^{-3}) das extrações nítricas da realizadas do aquífero artificial contendo apenas solução cúprica..... 67

Tabela 21. Concentração dos íons Na (mg dm^{-3}) das extrações nítricas da realizadas do aquífero artificial contendo solução com o par de íons Na/K..... 68

Tabela 22. Concentração dos íons Na e Cu (mg dm^{-3}) das extrações nítricas da realizadas no aquífero artificial contendo com mesmo par de íons..... 68

Tabela 23. Concentração dos íons Cu (mg dm^{-3}) das extrações nítricas da realizadas no aquífero artificial contendo solução com par de íon Cu/K..... 68

Tabela 24. Concentração dos íons Na e Cu (mg dm^{-3}) das extrações nítricas da realizadas no aquífero artificial contendo solução mista..... 68

Tabela 25. Concentração dos íons Na (mg dm^{-3}) das extrações nítricas - Experimento 13..... 71

Tabela 26. Concentração Cu^{2+} (mg dm^{-3}) das extrações – Experimentos 13..... 72

Tabela 27. Concentração dos íons Na (mg dm^{-3}) das extrações nítricas realizadas no aquífero artificial contendo solução com o par de íons Na/K - Experimentos 13..... 72

Tabela 28. Concentração dos íons Na e Cu (mg dm^{-3}) das extrações nítricas da realizadas no aquífero artificial contendo com mesmo par de íons..... 72

Tabela 29. Concentração dos íons Cu (mg dm^{-3}) das extrações nítricas da realizadas no aquífero artificial contendo solução com par de íons Cu/K..... 72

Tabela 30. Concentração dos íons Na e Cu (mg dm^{-3}) das extrações nítricas da realizadas no aquífero artificial contendo 72

solução mista.....

Tabela 31. Concentração dos íons cobre (mg dm^{-3}) das extrações iônicas (aquosas e nítricas) realizadas nos dois aquíferos artificiais do Experimento 15..... 76

Tabela 32. Água higroscópica presente nas amostras de solo da área de estudos..... 81

Tabela 33. Resultados das análises de íons intersticiais (extraídos com H_2O), adsorvidos e totais (extraídos com HNO_3 8M) dos solos..... 81

Tabela 34. Composição química das amostras de solo (FRX) – (a) elementos maiores (%)..... 83

(b) Concentração de Cobre..... 83

SUMÁRIO

Agradecimentos
Resumo
Abstract
Lista de Gráficos
Lista de Figuras
Lista de Tabelas
1. Introdução..... 1
2. Objetivos..... 8
3. Íons de Interesse..... 9
3.1.Sódio..... 9
3.2.Potássio..... 10
3.3.Cobre..... 12
4. Materiais e Métodos..... 16
4.1. Testes para escolha das colunas..... 17
4.2.Preparo de Colunas..... 19
4.3. Materiais utilizados como substrato nas simulações..... 21
4.3.1.Esferas de vidro..... 21
4.3.2.Areia Quatzosa..... 22
4.3.3.Caulim..... 22
4.3.4.Solo..... 22
4.4.Soluções..... 25
5. Caracterização dos materiais utilizados como substrato..... 26
5.1.Esferas de vidro..... 26
5.2.Areia Quatzosa..... 26
5.3.Caulim..... 27
5.4.Solo..... 28
6. EXPERIMENTOS EM COLUNAS..... 34
6.1.Experimentos com esferas de vidro..... 34
6.1.1Experimentos 1..... 34
6.2.Experimentos com areia quartzosa..... 36
6.2.1.Experimentos 2..... 36
6.2.2.Experimentos 3..... 37
6.2.3.Experimentos 4..... 41
6.2.4 Experimentos 5..... 44
6.2.5.Experimentos 6..... 47
6.2.6.Experimentos 7..... 50
6.2.7.Experimentos 8..... 51
6.2.8.Experimentos 9..... 54
6.2.9.Experimentos 10..... 58
6.2.10.Experimentos 11..... 61
6.3.Experimentos com caulim..... 63
6.3.1.Experimentos 12..... 63
6.3.2.Experimentos 13..... 66
6.4.Experimentos com solo..... 71
6.4.1. Experimentos 14..... 71
6.4.2.Experimentos 15..... 75
7. Trabalhos de Campo..... 78
8.Cálculos do Coeficiente de Gapon..... 85

9.Discussão..... 89
10. Conclusões..... 92
11.Referências Bibliográficas..... 94
ANEXO 103

1. INTRODUÇÃO

Associados à contaminação ambiental ocorrem quase sempre os termos elementos-traço e íons metálicos que, em suas várias formas iônicas, podem representar o papel de poluentes em solos e em águas subterrâneas; assim, desta forma torna-se imprescindível o estudo desses elementos no solo.

Os solos possuem características únicas quando comparados aos outros componentes da biosfera (ar, água e biota), uma vez que se apresentam não apenas como um local para descarte de contaminantes, mas também como tampões naturais que controlam o transporte de elementos químicos e substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

É interessante mencionar que as atividades industriais e agrícolas, de modo geral, utilizam quantidades significativas de substâncias contendo íons metálicos (LI & LI, 2001). De acordo com Chotpantarat *et al*. (2011) a contaminação por íons metálicos, devido sua toxicidade, persistência e não degradabilidade, são uma grave ameaça não só para o meio ambiente, mas também para a saúde humana. Estas substâncias, se descartadas no solo, eventualmente entram na cadeia alimentar e/ou podem causar contaminação dos recursos hídricos subterrâneos (SAYYAD *et al*., 2010). Salienta-se ainda que grande parte das propriedades químicas das águas subterrâneas é modificada rapidamente durante sua percolação da Zona Não Saturada para Zona Saturada. Essas águas têm suas características quase que totalmente estabelecidas na zona insaturada e os processos naturais podem alterar significativamente sua qualidade.

Embora possam ocorrer pequenas mudanças na mineralização da água na Zona Saturada ela pode ser transferida para a superfície por convecção, bolhas de

ar, dilatação, difusão e migração eletroquímica (ANAND; ASPANDIAR; NOBLE, 2015). É interessante lembrar que os processos químicos e físicos são modificados a partir da Zona Não Saturada levando à remoção e fixação de agentes contaminantes para as zonas inferiores.

No meio natural, vários são os fatores que influenciam a composição química dos solos e águas. Na atmosfera encontram-se íons de diversas naturezas como nos gases, nas partículas provenientes de atividades humanas e do ciclo hidrológico. Este último atua intimamente na ciclagem dos nutrientes que serão disponibilizados na superfície do terreno juntamente com as águas pluviométricas.

Inicialmente, em uma das etapas, as águas meteóricas percolam o solo atravessando a Zona Não Saturada e chegam à Zona Saturada. A composição química destas águas é controlada pela dissolução de gases atmosféricos, como dióxido de carbono, compostos de enxofre (SO_2, SO_3, H_2S etc.), óxidos de nitrogênio (NO, NO_2 etc.) provenientes, entre outros, de borrifos marinhos. Um parâmetro de grande importância é o pH das águas que pode ser acentuadamente ácido em uma região e chegar a ser fortemente básico em outras.

A característica química da precipitação atmosférica reflete marcadamente sua proximidade de regiões mais ou menos poluídas. Assim, solutos de origem marinha, como Cl^- e Na^+ dominam a composição química das águas de chuva. Outros íons como sulfatos e nitratos tornam-se cada vez mais importantes nas proximidades das emissões industriais. Nessas regiões os sulfetos podem contribuir com até 70% da acidez das chuvas (JÚNIOR, 2004).

As águas pluviométricas podem alterar a concentração de constituintes iônicos e são importantes fontes de espécies químicas dissolvidas (MAGALHÃES, 2006).

Outro fator importante que pode afetar significativamente a composição das águas subterrâneas é a vegetação. Dependendo de suas características, das condições meteorológicas e mesmo da presença de luz se constituem em fatores que influenciam na qualidade das águas. Estudos mostram que há aumento na concentração da maioria dos solutos interceptados e escoados por troncos de árvores (EDMUNDS & KINNIBURG, 1984). A Vegetação retoma e metaboliza ampla gama de elementos químicos dispostos nas superfícies do solo e nas águas subterrâneas (BROOKS; DUNN; HALL, 1995; DUNN, 2007). Desta forma, as propriedades da vegetação que recobre o solo têm grande importância na proteção dos recursos hídricos.

Da água doce existente na Terra, 68,9% formam as calotas polares, geleiras e neves eternas (que cobrem os cumes das montanhas), 0,9% corresponde à umidade do solo e pântanos, 0,3% aos rios e lagos, e os 29,9% restantes são águas subterrâneas (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2007).

As reservas subterrâneas são, de modo geral, formadas e realimentadas especialmente pelas águas das chuvas. Normalmente, devido os processos naturais de filtragem, esses reservatórios possuem água de boa qualidade para uso humano. No Brasil os volumes de reservas de águas subterrâneas armazenados nos sistemas aquíferos somam pouco mais de 112 000 km^3, considerando profundidade de até 1000 metros, com volume de reabastecimento (recarga) de 3.500 km^3anuais (REBOUÇAS, 1997).

As propriedades das águas subterrâneas dependem, entre outras, das características das fontes de recarga como, por exemplo, rios influentes, águas pluviométricas e gases atmosféricos. Essas águas subterrâneas recebem o nome de aquífero, que são Unidades Geológicas (Formação ou Grupo de Formações) com suficiente permeabilidade e porosidade interconectada para armazenar e transmitir quantidades significativas de água, sob gradientes naturais (CLEARY, 1989). Aquífero também pode ser definido como corpo hidrogeológico com capacidade de acumular e transmitir água através de seus poros, fissuras ou espaços resultantes da dissolução e carreamento de materiais rochosos (CONAMA, 2008).

Em um aquífero distinguem-se: Zona Não Saturada, Franja Capilar e Zona Saturada onde, cada uma, possui características hidráulicas e geológicas distintas.

Zona Não Saturada

Segundo Freeze & Cherry (1979), Custodio e Lhamas (1996), Domenico e Schwartz (1998), Fetter (2001) e Fitts (2002) a classificação da água, quanto sua distribuição na subsuperfície entre a região do nível freático e a superfície do terreno é que provoca as maiores divergências entre os pesquisadores. Foram introduzidas divisões e subdivisões, no entanto, os nomes de Zona Não Saturada (ZNS) ou Zona Vadosa (ZV) são mais aceitos.

Na Zona Não Saturada encontra-se o ambiente de evapotranspiração com os espaços intergranulares preenchidos por fases fluidas como solução aquosa, gases carbônico, sulfuroso, amônia, óxidos de nitrogênio, vapor d’água etc. Esta Zona localiza-se entre a Franja Capilar e as raízes mais profundas das plantas sendo a zona que atua como ambiente de defesa natural para a proteção das águas subterrâneas.

Os componentes da Zona Não Saturada, devido à tensão superficial entre ela e o ambiente geológico encontra-se sob pressão negativa. Assume-se que a fração gasosa da Zona Não Saturada a partir da superfície do solo pode mover-se livremente através d os espaços porosos.

Zona Saturada

Segundo, Rebouças (1997) a Zona Saturada é a região abaixo da Zona Não Saturada onde os espaços intergranulares e/ou fraturas da rocha acham-se totalmente preenchidos por água. As águas atingem esta zona por gravidade fluindo pelos grãos de solo e/ou fraturas até alcançar profundidade limite, onde se encontra o substrato rochoso impermeável.

Franja Capilar

Na Franja Capilar tem-se a fração do solo situada entre as Zonas Não Saturada e Zona Saturada. Segundo Cherry (1979) na Franja Capilar a pressão é menor do que a atmosférica. A maioria dos livros e muitos trabalhos referem-se à Franja Capilar como a zona acima do nível freático com pressão nos capilares inferior à pressão atmosférica (BEAR, 1972; MARSILY, 1986; DOMENICO e SCHWARTZ, 1990; FETTER, 1992).

O arranjo das partículas do solo no ambiente capilar, com os espaços que criam, define as dimensões dos dutos capilares, a altura da água, a pressão e a disponibilidade de partículas em solução. A ascensão capilar depende dos vazios intergranulares, das impurezas presentes na água e do diâmetro efetivo dos grãos (HYPOLITO, ANDRADE e EZAKI, 2011).

A heterogeneidade natural da maioria dos materiais geológicos pode vir a ter uma influência significativa sobre a Franja Capilar. Além disso, as entradas que conduzem a frequentes flutuações na altura do nível d'água, tais como infiltração e/ou evaporação ou mesmo de bombeamento, também têm efeito significativo sobre a espessura da Franja Capilar. Devido a não uniformidade da fase aquosa o "limite" superior da Franja Capilar apresenta formas irregulares.

Com relação ao bombeamento de poços em aquíferos livres Nwankwor *et al*., 1992; Akindunni e Gillham, 1992; Lee *et al*., 2001; Zhang e Selim, 2011), observaram que a variação da espessura da Franja Capilar pode resultar em excesso de armazenamento da água acima do nível freático. Esta água pode ter efeito significativo sobre o sistema hidráulico do aquífero retardando a resposta do aquífero livre ao bombeamento.

Por mais homogêneo que um solo possa parecer ele apresenta variações em suas características e somente o acompanhamento experimental possibilita estabelecer as verdadeiras relações entre suas propriedades e seus constituintes. Experimentalmente é possível acompanhar e controlar, dentre outras, as condições químicas, físico-químicas dos experimentos variando-as, isolando-as ou trabalhando com apenas uma delas ou com um conjunto de dois ou mais parâmetros.

Muitas vezes os aquíferos, devido ás atividades antrópicas, têm sua qualidade comprometida propiciando riscos ao meio ambiente e ao homem (CLEARY, 1989). A infiltração de contaminantes no solo pode ocorrer de inúmeras maneiras, sejam acidentais, intencionais e por negligência, Hypolito; Andrade e Ezaki (2011) definem poluição pontual como: vazamentos, explosões, descartes/despejos de resíduos etc. As fontes de poluição podem ser pontuais

ocorrendo em locais bem definidos, como desembocadura de rios poluídos, locais de descartes industriais em rios e mares, descargas de emissários submarinos, sumidouros de esgotos, local de descarga de efluentes de aterros sanitários, vazamento de oleodutos, vazamento de gasolina de tambores em postos de gasolinas, óleos de navios petroleiros acidentados e poluição difusa ou dispersa onde não se tem definido o local de entrada do líquido poluente no corpo receptor.

Nos processos de remediação é importante conhecer o comportamento dos agentes poluidores para que sejam definidas as técnicas a serem aplicadas. Desta forma é de extrema importância o conhecimento da dinâmica dos componentes intersticiais e adsorvidos junto às partículas coloidais do solo.

Conforme Basso (2010), os estudos de laboratório propiciam melhor entendimento dos fatores que afetam os mecanismos de migração e retenção de contaminantes; dentre eles os métodos comumente empregados são o os ensaios de equilíbrio em lote (*batch test*) e em colunas. Dentre as vantagens do ensaio de coluna pode-se destacar melhor controle das variáveis envolvidas, o não comprometimento do meio ambiente e informações mais realistas e em condições mais próximas das ocorridas em campo.

Com o intuito de se deter maior controle sobre os principiais parâmetros que influem no comportamento iônico do solo, neste trabalho, ao invés de utilizar recipientes com grandes dimensões, os ensaios foram realizados em tubos de pequenos diâmetros com solos artificiais e solo natural, cuja movimentação iônica se dá praticamente em apenas uma direção, a vertical pela ação da gravidade.

Neste trabalho estudou-se o comportamento dos íons sódio, potássio e cobre em colunas acrílicas contendo substrato natural (Latossolo) e artificiais (pérolas de vidro, areia e caulim) e os resultados obtidos em laboratório foram também testados

em trabalhos de campo. Os íons sódio e potássio foram escolhidos por fazerem parte, dos constituintes maiores, da composição mineralógica dos mais comuns minerais da crosta terrestres – feldspatos. E o cobre (II) foi escolhido como representante dos íons de metálicos poluentes por ser frenquentemente detectado em concentrações elevadas em áreas impactadas antrópicamante.

2. OBJETIVOS

Determinar experimentalmente, em laboratório utilizando colunas acrílicas e em trabalho de campo, o comportamento dos íons Na, K, Cu em diversos perfis contendo como substrato material artificial (microesferas de vidro e areia quartzosa) e natural (caulim e solo). Estudar a distribuição iônica nas diferentes Zonas dos aquíferos artificiais (Zona Saturada, Franja Capilar e Zona Não Saturada) em experimentos com soluções iônicas de diferentes concentrações e períodos de contato substrato/solução.

3. ÍONS DE INTERESSE

3.1. Sódio

O sódio é reconhecido como o sexto elemento em abundância na natureza, com 2,6% da composição da crosta terrestre, sendo também o mais abundante dos elementos do grupo de metais alcalinos (PEIXOTO, 1999).

A salinidade no solo é caracterizada pela presença de altas concentrações de sais solúveis sendo os principais íons: Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ e Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, CO_3^{2-} e NO_3^- (CARMONA; ANGHINON; WEBER, 2011).

O excesso de cloreto de sódio trocável dificulta a absorção de água do solo pelas plantas, induz à toxicidade de íons específicos (sódio e cloreto, principalmente), causa desequilíbrio nutricional e impede a infiltração de água provocando redução do crescimento e diminuição do rendimento das culturas (AYERS e WESTCOT, 1994; AMORIM et al., 2002; AMORIM; HOLANDA, FERNANDES, 2008; HOLANDA *et al.,* 2010).

A classificação dos solos quanto à sodicidade tem por base os teores de sais solúveis e de sódio trocável. Assim, a quantidade de sódio trocável presente no solo, em relação aos demais cátions adsorvidos, é muito importante nos estudos de solos afetados por sais, sobretudo quando há predominância do íon sódio em relação aos demais cátions trocáveis no complexo sortivo (EMBRAPA, 2010).

Na Tabela 1 tem-se a classificação do solo quanto sua sodicidade.

Tabela 1- Classificação dos solos em função da Porcentagem de Sódio Trocável - PST.

Classe	PST
Não-sódicos	< 7%
Ligeiramente sódicos	7% - 10%
Mediamente sódicos	11% - 20%
Fortemente sódicos	21% - 30%
Excessivamente sódicos	> 30%

Fonte: Embrapa (2010).

O impacto da salinidade do solo sobre a produtividade agrícola é um problema principalmente em regiões áridas e semiáridas.

Os íons sódio são encontrados em todas as águas naturais, já que se trata de um dos elementos mais abundantes na Terra. Seus sais são altamente solúveis em água encontrando-se na forma iônica nas plantas e animais consistindo um elemento ativo para os organismos vivos.

Nas áreas litorâneas, a intrusão de águas marinhas (cunha salina) podem também resultar em níveis mais elevados de sódio.

Muitas águas superficiais incluindo aquelas que recebem efluentes, têm níveis bem abaixo de 50 mgL^{-1}. Nas águas subterrâneas as concentrações frequentemente excedem esse valor.e embora sua concentração na água potável geralmente seja menor que 20 mg L^{-1}, esse valor em alguns países,pode se exceder valores acima de 200 mg L^{-1}.

3.2. Potássio

O teor médio de potássio na litosfera, até a profundidade de 16 km, é 2,58%, expresso em K_2O.

No solo o teor de potássio varia de acordo com o material do qual se originou. Ele ocorre em maior concentração nas rochas ígneas (3,13% em K_2O) e nos xistos

(3,84%) e em concentrações menores são encontrados nos arenitos (1,31% de K_2O) e calcários (0,33% de K_2O) (MELLO et al., 1983).

O potássio pode ser encontrado no solo nas seguintes formas:

- Redes cristalinas (90 a 98%) - presente nos minerais que deram origem aos solos como feldspatos, micas e argilas micácias;

- fixado: (1 a 10%) imobilizado nas lâminas de argila 2:1 (vermiculita e montmorillonita);

- trocável: K^+ adsorvido nos colóides do solo;

- solúvel, na solução do solo e associado às matérias orgânicas (0,5 a 2%) que é a principal fonte de potássio orgânico.

Normalmente a presença de nitrogênio nos solos e nos vegetais, aumenta a absorção de K^+; por outro lado, a elevação de Ca^{2+} na solução do solo seu teor é diminuído junto com o Mg^{2+}. A elevação do K^+ na solução leva a uma diminuição na absorção dos íons Ca e Mg.

O potássio tem alta afinidade pela troca iônica e na pluma de contaminação é bastante retardado.

Os íons potássio e sódio competem pelo mesmo sítio ativo de adsorção e o alumínio desloca o potássio do colóide resultando em maior lixiviação do potássio no perfil do solo (RIBEIRO;VILELA, 2007).

As concentrações de potássio normalmente encontradas na água para consumo humano são baixas e não representam risco à saúde. O uso de cloreto de potássio para tratamento da água dura de uso doméstico pode aumentar

significativamente sua exposição (CETESB, 2013). Também pode ocorrer na água potável devido o uso de permanganato de potássio (agente oxidante) utilizado no tratamento para águas de abastecimento.

O nitrato e sulfeto de potássio são bastante utilizados na agricultura como fertilizantes e se constituem nas principais fontes de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. (CETESB,2013).

3.3. Cobre

O cobre (II), foi escolhido para estes estudos por se tratar de um íon metálico poluente e pelo fato de seus compostos apresentarem vasto campo de aplicação. Ele é encontrado na natureza principalmente nas formas de sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos.

As principais fontes antropogênicas do cobre são: mineração, fundição, queima de carvão como fonte de energia, incineração de resíduos municipais etc. Também é largamente utilizado na agricultura e no tratamento e controle de algas. Quando presente no ser humano nas devidas proporções é essencial e exerce função catalítica no organismo, no entanto seu excesso é nocivo à saúde causando doenças como epilepsia, melanoma e artrite reumatoide. (CETESB, 2013).

Em geral, no solo o cobre apresenta-se associado a carbonatos oxihidróxidos de ferro, manganês e alumínio, argilominerais etc. (McBride, 1994). Ele apresenta-se disponível no solo, nas soluções intersticiais ou adsorvido como íon trocável, e sua disponibilidade é maior em solos ácidos.

O equilíbrio entre o Cu^{2+} as substâncias insolúveis a ele associadas que o contém (fosfato, hidróxido, carbonato, etc.) pode ser representado pela equação:

$Cu^{2+}(aq) + 2\ H – solo \rightleftharpoons Cu\text{-}solo + 2H^{+}(aq)$ (MELLO *et al*., 1983)

Nos animais a ingestão dos íons cobre ocasiona danos ao fígado e rins podendo chegar à morte. Estudos realizados pela agência norte americana de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR, 2002) indicam para limite máximo de cobre 340 µg/dia para crianças de 1-3 anos; 440 µg/dia para crianças de 4-8 anos; 700 µg/dia para crianças de 10-13 anos; 890 µg/dia para jovens de 14-18 anos e de 900 µg/dia para adultos. Ele é um micronutriente essencial para plantas e animais, inclusive para o homem sendo, neste caso sua principal função atuar como catalisador de reações bioquímicas, participando da síntese da hemoglobina e outras proteínas que contém ferro. É constituinte de numerosas enzimas, entre elas a tirosinase responsável pela pigmentação da pele.

Nos solos e em solução aquosa encontra-se sempre como cátion bivalente e sua redução para cobre (I) e cobre metálico é possível somente em condições fortemente redutoras como, na presença de sulfitos (SO_3^{2-}) (McBRIDE, 1994; ALLOWAY, 1995). Nas soluções a forma orgânica mais comum é a complexada. Estima-se que mais de 80% das formas orgânicas solúveis do cobre sejam quelatos orgânicos. Dada sua grande afinidade com constituintes orgânicos do solo a complexação orgânica pode influir em sua biodisponibilidade e migração inclusive nas reações com componentes inorgânicos (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

Nas águas intersticiais os principais oxidantes que controlam a mobilidade do Cu^{2+} são: O_2, NO_3^- e Fe^{3+}.

O Cu^{2+} complexa mais fortemente e em maior proporção com substâncias orgânicas logo, sua mobilidade ocorre somente em pH próximo a 3,0 (ISLAM *et al*., 2000). Essa peculiaridade explica a concentração desse íon nos primeiros

centímetros do solo. Estima-se que, aproximadamente 50% do cobre encontram-se ligados à matéria orgânica, cerca de 18% na forma de hidroxicarbonatos, 11% ligados a outros ânions, 7% no estado adsorvido e 6% irreversivelmente adsorvido. Somente 3% são extraídos em pH 4,5 indicando ser esta a porcentagem de cobre móvel (HSDB, 2000).

O metal é adsorvido por oxidohidróxidos de ferro, alumínio e manganês, por argilas e húmus, sendo este comportamento favorecido pelo aumento do pH (McBRIDE, 1994).

Fortes ligações são as existentes entre Cu^{2+} e sulfetos (S^{2-}). Em silicatos e rochas máficas, onde são encontradas altas concentrações de Mg^{2+} e Fe^{2+}, por substituição isomórfica o cobre pode substituir os íons metálicos com número de coordenação seis como Mg^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} e Mn^{2+} assim limitando a substituição isomórfica desses elementos (McBRIDE,1994; ALLOWAY, 1995). De acordo com Martins (2005) o teor médio de cobre no solo é de aproximadamente 35 mg kg^{-1}, sendo 45 mg kg^{-1} na litosfera. Valadares (1975), determinou valores que variaram, em média, 187,7 mg kg^{-1} para solos derivados de rochas básicas até 8,7 mg kg^{-1}, para solos derivaos do arenito Bauru e 7,0 mg Kg^{-1} para solos derivados de origem arenosa.

Em solo com pH baixo (1 a 4) no mecanismo de troca de cátions (dessorção e dissolução) predominam metais pesados como o Cu^{2+} que ganha mobilidade com o decréscimo da adsorção no solo e competição com H^{+}. Com pH> 8 predomina o fenômeno de precipitação com aumento da adsorção (YOUNG; MOHAMED; WARKENTIN, 1992).

Na natureza, o cobre apresenta forte tendência a ligar-se quimicamente ao enxofre, formando minerais pouco solúveis como calcocita (Cu_2S) mais rico dos sulfetos (80% em cobre) e a calcopirita ($CuFeS_2$) que é o principal minério de cobre (ALLOWAY, 1995; NASCIMENTO, 2007)

A disponibilidade de cobre para as plantas é controlada pelo pH em pH< 6,9 predominam os íons cobre e produtos de sua hidrólise como $[Cu(OH)]^+$ e $[Cu_2(OH)_2]^{2+}$. Em pH > 7,0 tem-se $Cu(OH)_2$ como espécie predominante. Assim, em solos ácidos o cobre encontra-se disponível na forma $[Cu(H_2O)]^{2+}$ e em solos neutro/alcalinos, como $Cu(OH)_2$ e $CuCO_3$ (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001; ALLOWAY, 1995; SPOSITO, 1989).

Altas concentrações de íons cobre levam a ações tóxicas resultando, em particular, na atrofia de vários órgãos e tecidos, anemia endêmica etc. (MERIAN, 1991; MATTIAZZO-PREZOTO, 1994). A exposição humana à poeiras e fumos contendo cobre pode irritar olhos, nariz e garganta ou ainda, provocar úlceras e perfuração de septo (WHO, 1998). A maior fonte de contaminação é sua presença nas águas. A ingestão de água contaminada com Cu^{2+} pode causar vômito, diarréia, cólicas estomacais, náusea e tontura.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

De acordo com Leite (2000) a obtenção de atributos relativos ao transporte de contaminantes fundamenta-se em procedimentos básicos como: análises empíricas; analogias e estimativas; monitoramentos; modelagem matemática e ensaios "*in situ*" e em laboratório. Os ensaios em laboratório são favoráveis ao melhor entendimento dos fatores que afetam os mecanismos de migração e retenção de contaminantes. Dentre eles, mais especificamente, os ensaios em tubos ou colunas são os que permitem melhores condições para o desenvolvimento de pesquisas, principalmente pela facilidade de controle das variáveis envolvidas e também por não comprometerem o meio ambiente (PEREIRA , 2011).

Para Leite (2000), Pang, Greenfield e Stanton (2004), Yocubal e Akyol (2009) e Zhao *et al.* (2009) o ensaio de laboratório que melhor representa as condições de transporte de contaminantes, juntamente com as propriedades de atenuação em materiais naturais, diz respeito aqueles realizados em colunas.

A estimativa dos movimentos intensos de cátions metálicos em solos exige melhor aproximação dos processos químicos de retardamento que podem ser efetuados utilizando experimentos com colunas. Desta forma experiências operadas com colunas permitem, pela sua verticalidade, estudos de perfis de solo, uma vez que as soluções são dirigidas apenas na direção vertical pela ação da gravidade.

Os experimentos deste trabalho foram realizados no Laboratório de Hidrogeoquímica III do Centro de Pesquisas de Água Subterrânea (CEPAS) do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Executaram-se 15 experimentos em bancada utilizando colunas de acrílico contendo solo natural e solos artificiais. Foram estudados os comportamentos dos íons Na, K e Cu em

aquíferos artificiais montados com microesferas de vidro, areia quartzosa, caulim e com solo não contaminado coletado em uma área da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). A validade dos resultados experimentais foi comprovada com dados obtidos com solo contaminado também coletado na RMSP.

4.1. Testes para escolha das colunas

Foram inicialmente testadas colunas de vidro com 0,2 cm de espessura, 4,0 cm de diâmetro e 60,0 cm de altura. Foram também testados tubos de vidro com e sem duto lateral (Figura1).

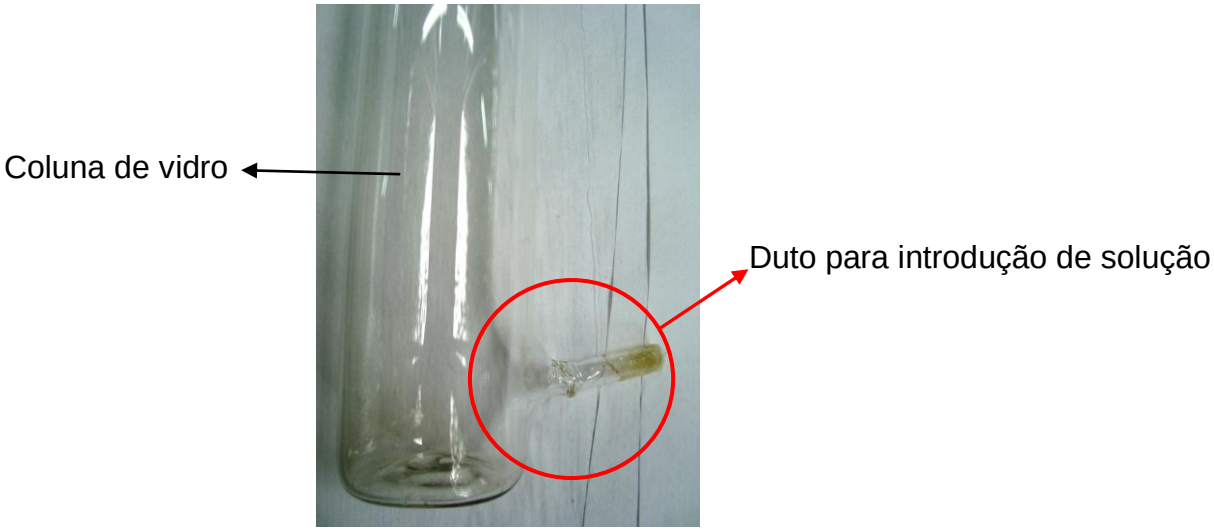


Figura 1- Coluna de vidro com duto para introdução de solução.

Foram também avaliadas colunas de policloreto de polivinila (PVC) com 50 cm de altura, 2,5 cm de diâmetro e 0,2 cm de espessura. Para simular poços de monitoramento, dentro das colunas, foram introduzidas mangueiras de silicone com pequeno diâmetro (Figura 2).

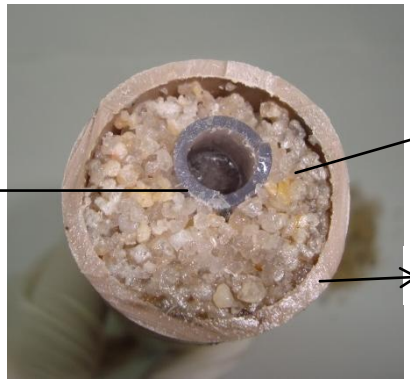


Figura 2 - Vista superior da coluna de PVC com poço de monitoramento (mangueira de silicone).

Para a retirada dos substratos foram realizados vários testes como, por exemplo, o uso de placas vazadas de acrílico. Foram também realizados testes fatiando as colunas de PVC a cada 10 cm antes da colocação dos substratos (Figura 3).

Figura 3 - Coluna de PVC seccionada em 6 porções posteriormente ligadas para a retirada de substratos.

Foram também avaliadas colunas de acrílico com dimensões diversas. As colunas utilizadas nos testes variaram de 50 cm a 80 cm de altura, diâmetros com 3,00 cm a 4,00 cm e espessura de 0,10 cm a 0,25 cm. As colunas apresentaram as bases vedadas com “cap” de PVC ou placa de acrílico colado.

Nas colunas para melhor visualização do nível d’água fixou-se um tubo nas paredes internas da coluna (visor), também de PVC, de menor diâmetro, cortado longitudinalmente pela metade (Figura 4).

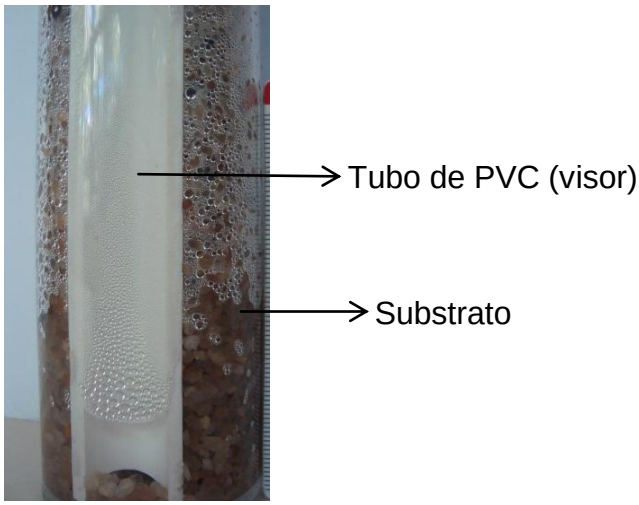


Figura 4 – Coluna de acrílico com visor confeccionado em tubo de PVC.

Foram testadas colunas de PVC, de vidro e de acrílico e optou-se, para todos os experimentos, o uso de tubos de acrílico (cast) por serem transparentes, de menor custo e por permitirem a identificação e separação exata das frações dos substratos. Para manter constante a pressão no interior das colunas elas foram fechadas com papel plástico onde foram feitos pequenos orifícios com agulha para manter o equilíbrio das pressões interna/externa.

4.2. Preparo das Colunas

As colunas de acrílico foram lavadas, secas, graduadas em centímetros e fixadas em uma grade de aço sobre a bancada do laboratório (Figura 5).

Figura 5 - Colunas de acrílico fixadas sobre a bancada do laboratório.

No processo de preenchimento das colunas teve-se o cuidado de garantir a homogeneidade do meio. Os substratos que consistiram de pérolas de vidro, areia quartzosa e latossolo foram peneirados e separadas frações menores que 2 mm (270 #). Durante a compactação os substratos foram arranjados de a tornar a distribuição uniforme.

As colunas foram preenchidas até 40 cm a altura (Figura 6), sendo todos os experimentos preparados da mesma forma variando somente o período de percolação de 10 minutos á 8 meses.

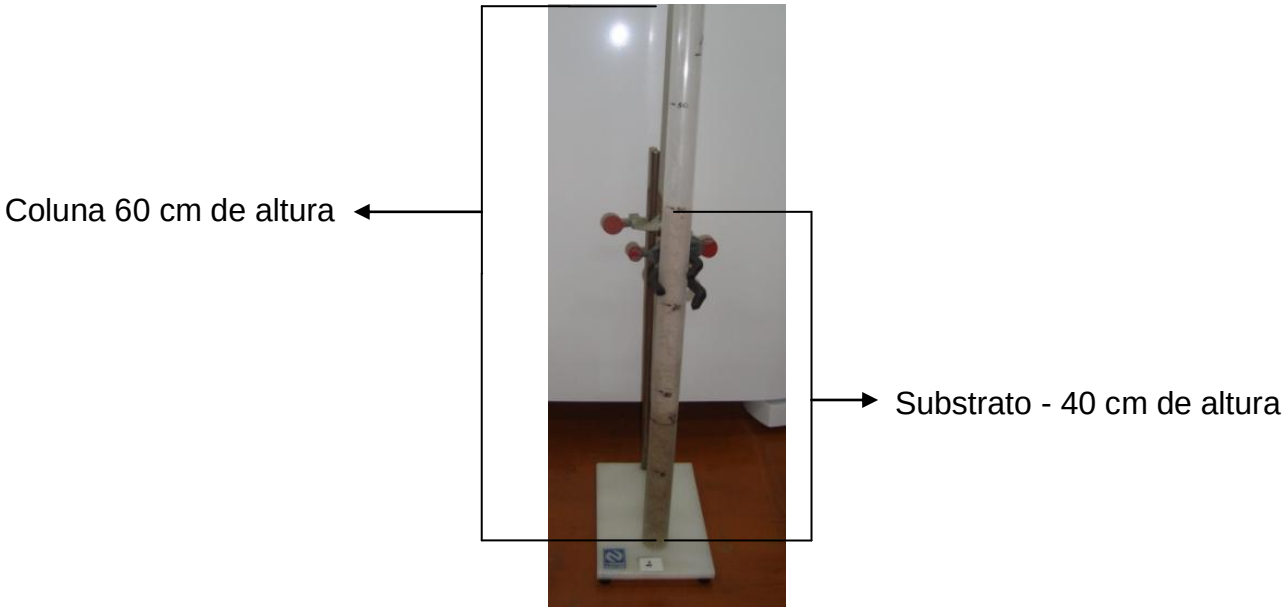


Figura 6 - Coluna de acrílico utilizada nos experimentos.

No final dos experimentos as colunas foram mantidas a -14°C por 24 horas e, em seguida, com auxílio de serra circular (Makita®) fatiadas com auxílio de serra circular (Makita®) foram separadas porções 2 cm das diferentes zonas (Figura 7).

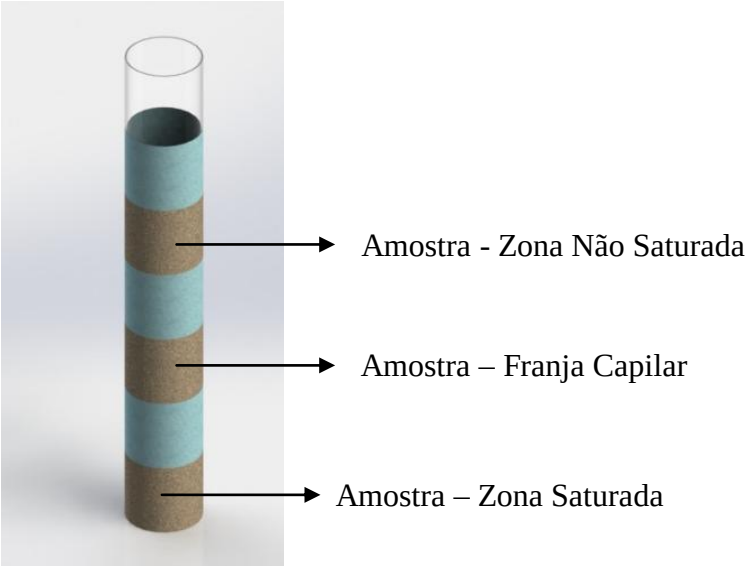


Figura 7 – Representação esquemática das porções das colunas de acrílico que foram retiradas para análises.

Para determinação dos íons metálicos intersticiais e adsorvidos foram efetuadas respectivamente extrações com água deionizada e com ácido nítrico (8M). Nas extrações iônicas intersticiais as amostras foram mantidas em estufa a 40ºC e em dessecador por 1 h. A seguir pesou-se 1,0000 g de amostra em béquer de 200,00 mL adicionados 100,00 mL de água; o mesmo andamento foi executado com solução nítrica. As misturas, a cada 30 minutos, foram agitadas e, após 2 h, filtradas. Estas extrações iônicas foram enviadas para análises químicas que utilizou o equipamento ICPOES - Marca Perkin Elmer - Modelo Optima 7300 DV .

Toda a vidraria utilizada foi previamente lavada utilizando imersão em Extran©, posteriormente lavada com soluções e água deionizada.

4.3. Materiais utilizados como substrato nas simulações em colunas

4.3.1. Microesferas de Vidro

As esferas de vidro foram peneiradas, separando-se a fração menor que 2 mm (< fração areia) lavadas com água corrente, tratada com ácido clorídrico (50%), lavada exaustivamente com água deionizada até ausência de cloreto, testada com

solução de sal de prata. O material tratado foi seco em estufa a 40ºC – 50ºC, acondicionado em sacos plásticos e etiquetados.

4.3.2. Areia Quartzosa

A areia utilizada trata-se de areia selecionada, oriunda de Jacareí. Para auxiliar na remoção de impurezas a areia, depois de lavada, passa por forno de alta temperatura e, em seguida, peneirada. A fração areia utilizada nos experimentos passou por processos de tamisação com separação dos grãos menores que 2 mm. Ela foi tratada com solução de 1:1 de H_2SO_4, lavada até a ausência de íons sulfato (Ba^{2+}), e também com HCl (1:1) lavada até a eliminação dos íons cloreto (Ag^{+}). Esse material foi seco em estufa a 40ºC – 50ºC e acondicionado em sacos plásticos devidamente etiquetados.

4.3.3. Caulim

O caulim foi a argila utilizada nos experimentos. Trata-se de material praticamente puro, fornecido pela Empresa Horii Ltda que extrai e o beneficia na Região de Mogi das Cruzes SP. O caulim foi cominuído a 200 mesh e suas propriedades de interesse foram cuidadosamente estudas.

4.3.4. Solo

A coleta deste material foi realizada em uma única campanha. A área de amostragem se localiza no Município de Cotia (Figura 8), Região Metropolitana da Capital Paulista, situado cerca de 33 km de São Paulo (Capital), nas coordenadas geográficas 23°37´38´´S e 46°58´14´´W.

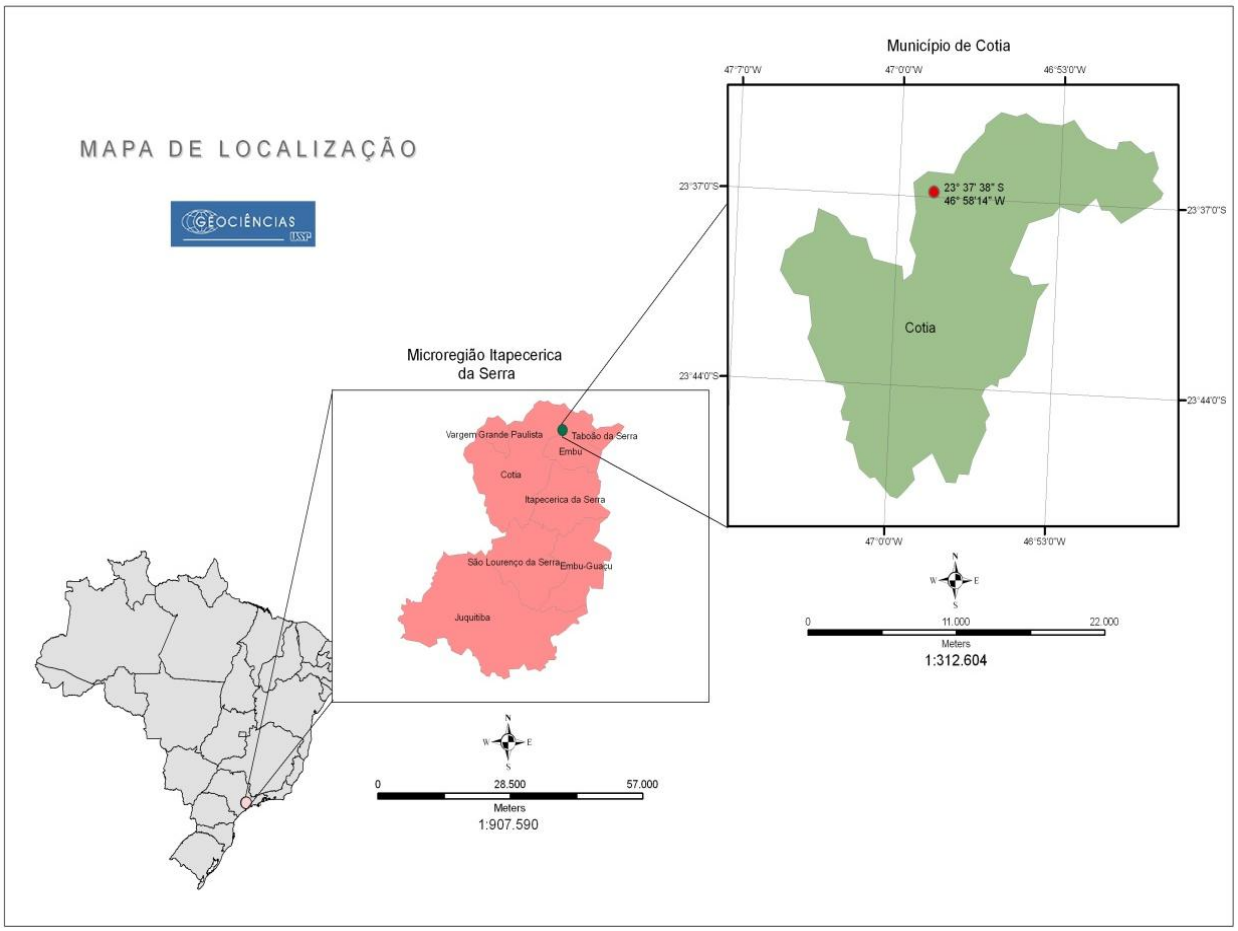


Figura 8 - Mapa de localização da área de coleta das amostras de solo.

As amostras foram coletadas em local sabidamente isento de qualquer tipo de contaminação.

A coleta foi realizada em estação seca e limitou-se à amostragem na zona não saturada até 1 metro de profundidade. Foram coletados cerca de 50,0 kg de amostras utilizando trado manual tipo holandês Ø 3”.

Antes da perfuração, teve-se o cuidado de remover a serrapilheira e, durante a perfuração, separaram-se as frações com características diferentes no perfil do solo como cor, textura etc. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, lacrados e identificados.

No laboratório, as amostras de solo foram espalhadas sobre tabuleiros de madeira (40 x 25 x 6 cm) e secas ao ar em local isento de poeira, a temperatura ambiente. Após a secagem o solo foi destorroado, selecionado em peneiras granulométricas com malha de 2 mm de abertura separando-se as frações menores que 2 mm e quarteado. A seguir o solo foi caracterizado quanto suas propriedades texturais, sua composição química e mineralógica.

Caracterização Textural

A análise granulométrica do solo foi realizada pelos Métodos de Peneiramento e Pipeta de Robson no Laboratório de Geoquímica – GSA/IGc-USP.

Análise Mineralógica

A composição mineralógica do solo (LT) foi determinada por Difração de Raios X, com radiação Cu Kα (equipamento SIEMENS-D5000) realizado no Laboratório GGG/IGc – USP. Os difratogramas variaram de 2 a 65 graus, passo 0,05º, contagem de 1,0 passo/seg.

Análises Químicas

A composição química do solo (LT) foi determinada no Laboratório de Química - GMG/IGc-USP, por Fluorescência de Raios X (PW2400/Philips) .

pH e Capacidade de Troca Catiônica

As determinações de pH e Capacidade de Troca Catiônica (CTC) do solo (LT) (Tabela 7) foram realizadas no Laboratório de Fertilidade dos Solos – ESALQ, Piracicaba - SP (VAN-RAIJ *et al.,* 2001).

Extrações Iônicas (Aquosas e Nítricas)

As extrações foram realizadas conforme Hypolito, Andrade e Ezaki (2011), e os materiais extraídos foram encaminhados para análise no Laboratório SGS Geosol no equipamento ICPOES - Marca PerkinElmer - Modelo Optima 7300 DV.

4.4. Soluções

As soluções de Na^+, K^+ e Cu^{2+} utilizadas nos experimentos foram preparadas em concentrações: 1/10 e 1/100 dos equivalentes grama de cada íon, estas soluções foram preparadas a partir dos sais NaCl , KCl e $CuSo_4^{2-}.5H_2O$ respectivamente.

As soluções foram preparadas em volumes de 2,0L cada e armazenadas em frascos limpos e identificados.

Para Foram determinados os valores médios de pH e condutividades das soluções (Tabela 2).

Tabela 2 - Valores médios de pH e Condutividade Elétrica (mV) das soluções usadas nos ensaios em colunas.

Íons	pH	Condutividade (mV)
Na^+	5,18	129,85
K^+	4,62	170,45
Cu^{2+}	4,96	153,65

5. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS COMO SUBSTRATO

5.1. Microesferas de Vidro

As microesferas são fabricadas com vidro soda-cal inerte, utilizadas especialmente na moagem de pigmentos nas indústrias de tintas e revestimentos. Apresentam elevado grau de esfericidade, acima de 90%, não apresentam bolhas de ar internas e possuem superfícies isentas de porosidades. Percentualmente são compostas quimicamente por SiO_2 (70,0 ± 2,0), Na_2O + K_2O (14,0 ± 2,0), CaO (8,5 ± 1,0), Al_2O_3 (3,0 ± 1,0), MgO (3,0 ± 1,0) e Fe_2O_3 (≤ 0,4). As propriedades, fornecidas pelo fabricante são as seguintes: esfericidade mínima - 90%; densidade - 2,5 g/cm^3; densidade Aparente - 1,5 g/cm^3; resistência à compressão - 29 kg/mm^{-2}; dureza – 6 Mhos; índice de refração - 1,5 e 0 % em sílica livre.

5.2. Areia Quartzosa

As areias escolhidas foram as utilizadas como pré-filtro na construção de poços de monitoramento. São areias selecionadas, inertes, com grãos arredondados, contendo 90-95% de quartzo, coeficiente de uniformidade menor que 2,5, oriunda de Jacareí. Para auxiliar na remoção de impurezas a areia, depois de lavada, passa por forno de alta temperatura e, em seguida, peneirada.

A composição química dos elementos maiores e traço da areia por Fluorescência de Raios X. Os resultados referentes aos elementos maiores encontram-se na Tabela 3 e, dentre para os elementos-traço de interesse, apenas a concentração de cobre (6 mg kg^{-1}) foi significante.

Tabela 3 - Composição química da areia quartzosa de Jacareí (%). – elementos maiores.

Analito	Solo
SiO_2	98,82
Al_2O_3	<0,02
MnO	0,01
Fe_2O_5	0,11
MgO	<0,01
CaO	<0,01
Na_2O	<0,02
K_2O	0,04
TiO_2	0,01

5.3. Caulim

O caulim foi a argila utilizada nos experimentos. Trata-se de material praticamente puro, fornecido pela Empresa Horii Ltda que extrai e o beneficia na Região de Mogi das Cruzes SP.

A composição mineralógica do caulim foi determinada por Difração de Raios X. Os difratogramas variaram de 2 a 65 graus, passo 0,05º, contagem de 1,0 passo/seg, e indicam presença de caulinita e illita, esta última com baixo grau de cristalinidade (Figura 9).

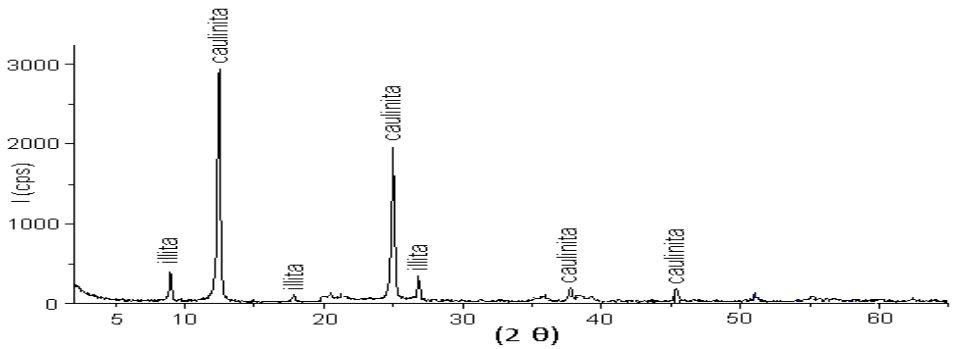


Figura 9 - Difração de Raios X do caulim da mineradora Horii - São Paulo.

De acordo com o fornecedor, o caulim utilizado nestes experimentos possui pH de 6,0 a 7,0, perda ao fogo de 13%, composição química percentual: Fe_2O_3< 1%, Al_2O_3 - 37%, K_2O - 1%, SiO_2 - 48%, TiO_2 - 0,1%.

5.4. Solo

Os Latossolos possuem algumas características distintas que são de extrema importância e que devem ser consideradas na execução dos experimentos.

Nas regiões que são formados, devido a elevadas temperaturas e pluviosidade, ocorre rápida decomposição da matéria orgânica originando o ácido carbônico que torna as soluções percolantes ácidas (pH 5,0 – 5,5). Essas soluções têm controle fundamental na alteração dos constituintes minerais e fazem com que íons menos solúveis como Al^{3+} e Fe^{2+} e a sílica se preservem na forma de óxidos, hidróxidos e argilominerais (BOFF,1999).

De acordo com Boff (1999), pedologicamente consiste de uma variedade de solo tropical típico de regiões bem drenadas, possuindo as seguintes características:

- mineralogia, composta essencialmente por quartzo, minerais pesados (magnetita, ilmenita, rutilo, turmalina, zircão etc.);

- estrutura porosa, cimentada por óxi-hidroxi de ferro e alumínio (Fe_2O_3 e Al_2O_3), e alto teor de umidade natural;

- presença de película de óxidos de ferro capeando quartzo, sílica e caulinita, produzem dando tonalidade avermelhada, rósea ou amarelada ao conjunto;

- elevada percentagem de argila;

- eventual contribuição de matéria orgânica na fração argila, sob a forma de húmus.

No sistema solo/solução o fenômeno de troca iônica é bastante comum, assim que um íon da solução entra em contato com os componentes do solo ocorrem trocas parciais ou totais. Os cátions adsorvidos nos coloides do solo acham-se ligados por forças com intensidades variadas podendo ser trocadas com facilidade. As reações de troca variam em função da temperatura, da concentração dos íons adsorvidos e trocáveis, dimensões das partículas em solução (raio iônico) e das propriedades dos coloides como suas cargas superficiais (HYPOLITO; ANDRADE; EZAKI, 2011).

Em geral, no solo, a afinidade dos coloides em adsorver cátions com diferentes valência segue a ordem $M^{+} < M^{2+} < M^{3+}$, no entanto, cada metal apresenta diferentes características e pode precipitar ou ser adsorvido em condições específicas. Valores elevados de potencial iônico (carga/raio iônico), por exemplo, indicam maior grau de hidratação possibilitando a interação solo íon. Entre cátions de mesmo número de oxidação, aqueles que apresentam menor raio aproximam-se com maior facilidade da superfície coloidal favorecendo a adsorção (JI & LI, 1997; CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001).

Os processos de troca iônica também são influenciados pela valência e grau de hidratação dos cátions (SPOSITO, 1989), matéria orgânica, pH e constituintes mineralógicos do solo (montmorillonita, vermiculita>illita, clorita > caulinita >haloisita) (KABATA & PENDIAS, 2001).

Os solos estão ainda sujeitos às variações do estado de óxidorredução principalmente compostos de C, N, O, S, Cr, Fe e Mn. As reações redox no solo são frequentemente lentas embora sejam catalisadas por microorganismos e raízes de plantas que consomem quantidades significativas de oxigênio (SPOSITO,1989).

O pH da solução do solo é provavelmente o fator que mais afeta a concentração dos micronutrientes na solução do solo e também a disponibilidade dos íons de metais pesados. No geral, o metal pesado na forma catiônica é muito móvel em condições ácidas. O aumento do pH que pode ocorrer em função de calagem reduz a fitodisponibilidade (GONÇALVES, 2008).

O solo utilizado no desenvolvimento dos experimentos é representativo do Estado de São Paulo – Latossolos que ocupam cerca de 52% da área deste Estado (OLIVEIRA, 1999).

Caracterização Textural

A análise granulométrica do solo foi realizada pelos Métodos de Peneiramento e Pipeta de Robson no Laboratório de Geoquímica – GSA/IGc-USP (Tabela 4).

Tabela 4 - Análise granulométrica dos solos utilizados no experimento.

Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)
43,75	17,54	38,80

Os resultados foram projetados em diagrama triangular de Sheppard (1954) (Figura 10) e o solo (LT) foi classificado como argilo arenoso.

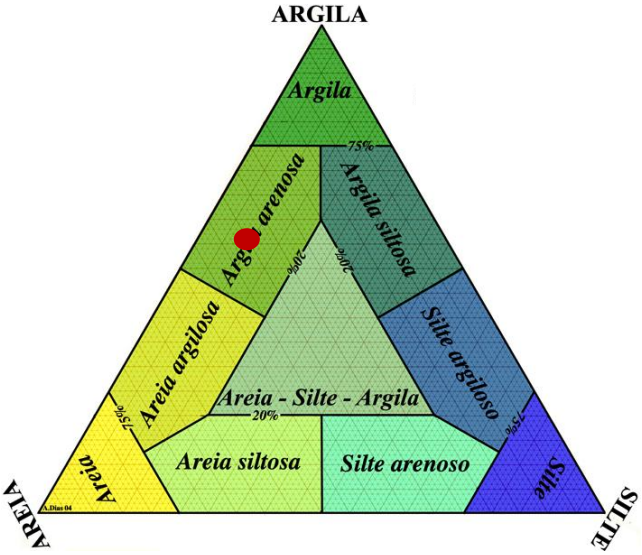


Figura 10 - Projeção em Diagrama Triangular de Sheppard (1954) dos dados granulométricos de amostra de solo utilizadas nos experimentos em colunas.

Análise Mineralógica

A composição mineralógica do solo (LT) foi determinada por Difração de Raios X. Os difratogramas variaram de 2 a 65 graus, passo 0,05º, contagem de 1,0 passo/seg (Figura 11).

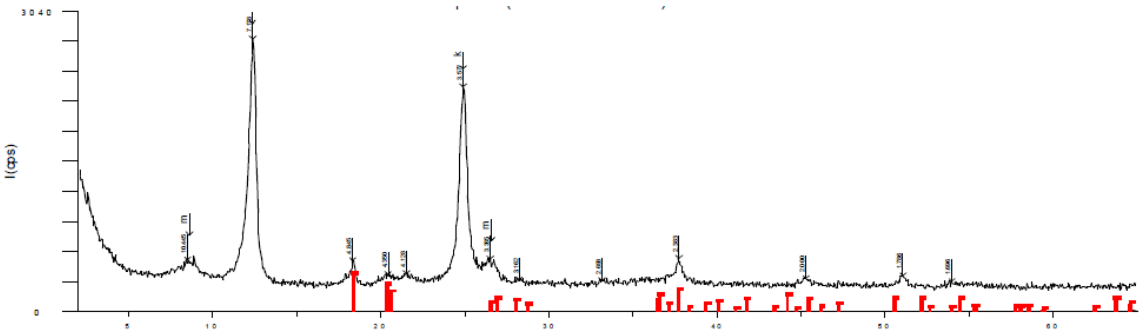


Figura 11 - Difração de Raios X do latossolo utilizado nos experimentos.

Identificou-se que nos solos ocorre predominância de caulinita ($Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$.

Análises Químicas

A composição química do solo (LT) foi determinada no Laboratório de Química - GMG/IGc-USP, por Fluorescência de Raios X (Tabelas 5 e 6).

Tabela 5 - Composição química dos solos – elementos maiores.

Analito	%
SiO_2	61,29
Al_2O_3	19,37
Fe_2O_5	6,75
K_2O	1,74
TiO_2	0,12
MgO	0,55
MnO	0,07
P_2O_5	0,11
CaO	0,01
Na_2O	0,07

Tabela 6 - Composição química dos solos – elementos - traço.

Analito	mg kg^{-1}
Cu	10
Zn	50
Pb	39
Cr	49
Ni	27

pH e Capacidade de Troca Catiônica

As determinações de pH e Capacidade de Troca Catiônica (CTC) do solo (LT) (Tabela 7) foram realizadas no Laboratório de Fertilidade dos Solos – ESALQ, Piracicaba - SP (RAIJ *et al.,* 2001).

As cargas das partículas coloidais do solo são determinadas pelos valores de ΔpH ou seja $\Delta pH = pH_{KCl} - pH_{H_2O}$.

Tabela 7 - Resultados de pH e Capacidade de Troca Catiônica (CTC) do solo (LT).

Amostra	pH (H_2O)	pH (KCl)	ΔpH	Matéria Orgânica (g kg^{-1})	Al	H+Al	K	Ca	Mg	T	t	m	SB
					(mmol$_c$ kg^{-1})							%	
Solo (LT)	4,0	3,7	-0,3	5	8	29	0,5	3	2	42,5	13,5	59,3	40,7

T = CTC a pH 7 / t = CTC específica
m = % de saturação por Al
SB = % de saturação por bases.

Extrações Iônicas (Aquosas e Nítricas)

As extrações foram realizadas conforme Hypolito, Andrade e Ezaki (2011) (Tabela 8).

Tabela 8 - Análises químicas (mg kg^{-1}) das extrações de íons metálicos com H_2O e HNO_3 (8M) do solos (LT).

Íons	Amostra	
	H_2O	HNO_3
Al^{3+}	0,38	184,58
Cd^{2+}	0,07	0,55
Pb^{2+}	0,11	64,6
Cu^{2+}	0,03	7,38
Cr (t)	0,05	1,11
Fe (t)	0,96	959,85
Mn^{2+}	0,09	64,60
Ni^{2+}	0,03	0,64
Zn^{2+}	1,35	10,75

6. EXPERIMENTOS EM COLUNAS

Neste trabalho foram tratados experimentalmente os processos de mobilização iônica que envolvem os fenômenos de advecção, difusão, dispersão e sorção/dessorção. São fenômenos que ocorrem entre partículas do solo e solução intersticial. A estabilidade dessas partículas depende de sua localização em um perfil de solo que pode ser numa das zonas: saturada, não saturada e na zona intermediaria a Franja Capilar.

A especiação química de íons metálicos, portanto, é influenciada essencialmente por fatores como pH, potencial de oxirredução (Eh), presença de cátions competidores, agentes complexantes orgânicos e inorgânicos, concentração, força iônica etc. A combinação de processos químicos (complexação, precipitação etc.) e físicos (sorção, dessorção etc.) controla os mecanismos de fixação e mobilidade dos íons alterando a qualidade das águas.

Neste trabalho foram desenvolvidos 15 experimentos utilizando 84 colunas acrílicas. Destes 1 teve como substrato esferas de vidro (Experimentos 1), 10 tiveram como substrato areia quartzosa(Experimentos 2 a 11), dois utilizaram caulim (Experimentos 12 e 13) e em outros dois utilizou-se solo natural (latossolo) (Experimentos 14 e 15). Nestes experimentos foram percoladas soluções dos íons Na, K e Cu e os períodos de contato destas soluções com substratos variaram de 10 minutos a 8 meses.

6.1. EXPERIMENTO COM ESFERAS DE VIDRO

5.1.1. EXPERIMENTOS 1 (Na^+, K^+, Cu^{2+}, $Na^+/K^+/ Cu^{2+}$)

Neste experimento foram executados testes em 10 colunas usando como substrato pérolas de vidro e soluções com concentrações de 1/100 dos

equivalentes-grama dos íons Na, K e Cu. Mantidas em repouso por períodos que variaram de 4 horas e 7 dias. As colunas de acrílico (Figura 6) foram preenchidas com 910,00 de esferas de vidro até a altura de 40 cm. Primeiramente em cada uma das colunas foram introduzidos 50 mL de água deionizada simulando água não contaminada da Zona Saturada, e posteriormente foram introduzidos 20 mL de solução iônica.

Neste experimento inicialmente, na primeira série foram utilizadas 4 colunas. Em três delas foram introduzidas, separadamente soluções com concentração de 1/100 de Na^{+}, K^{+}, Cu^{2+} e mista com mistura dos três íons, e em uma coluna utilizou-se solução de Cu^{2+} com concentração de 2M, estas colunas ficaram em contato substrato/solução por 4 horas, posteriormente foram congeladas e fatiadas para a retirada das amostras de cada zona (Figura 7). Em um segundo momento foram da mesma forma preparadas mais 5 colunas utilizado mesmo tipo de substrato e soluções, que permaneceram em contato por 7 dias. Estas colunas também foram congeladas e retiraram-se amostras representativas de cada zona. De cada fração foram efetuadas extrações para determinar o teor iônico intersticial com água e total extraído com ácido nítrico (8M).

Apesar de trabalhos publicados por Simmons, Pierini e Hutson (1992), Pereira (2000), Haberer *et al.* (2014) onde afirmam que experimentos com esferas de vidro oferecem resultados confiáveis , aqui não se conseguiram dados satisfatórios o que levaram ao abandono dos experimentos com esferas de vidro.

6.2. EXPERIMENTOS COM AREIA QUARTZOSA

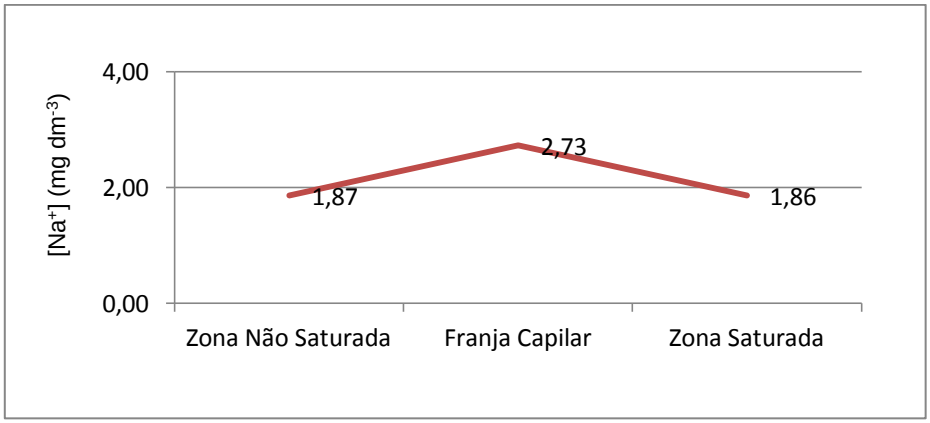
6.2.1. EXPERIMENTOS 2 (Na^+, K^+, Cu^{2+}, $Na^+/K^+/ Cu^{2+}$)

Nestes experimentos foram utilizadas 4 colunas e, com auxílio de pipeta graduada, foram introduzidos em cada uma delas 50 ml de água deionizada. Aguardou-se o estabelecimento do equilíbrio adicionaram-se 20 ml das soluções com concentração de 1/100 dos equivalentes-grama dos íons Na, K e Cu em cada uma das colunas e em uma delas adicionou-se solução contendo os três íons.

As colunas permaneceram em repouso por sete dias e, em seguida, congeladas a -14C°.

Neste experimento os resultados analíticos indicaram que as concentrações iônicas se mostraram abaixo dos limites de detecção, exceto na coluna onde se misturaram os três íons, apenas na extração nítrica, na experiência utilizando a mistura dos íons, foi detectada a presença de sódio; cuja concentração em função das diferentes zonas encontra-se no Gráfico 1.

Gráfico 1 – Concentração de íons sódio em função das diferentes zonas do aquífero artificial (areia quartzosa) em extração nítrica de coluna com solução mista.



Neste experimento, conforme indicado no Gráfico 1, tem-se a projeção dos teores de sódio em função das diferentes zonas indicando uma maior adsorção na Franja Capilar.

6.2.2. EXPERIMENTOS 3 (Na^+)

Quando se examina o gráfico do experimento anterior tem realçado o comportamento iônico na Franja Capilar, isto é o tempo de residência dos íons é bastante acentuado nessa região. Para estudar esse comportamento foram executados os Experimentos 3.

Inicialmente em cada uma das seis colunas utilizadas neste experimento, foi assentada areia ocupando 2/3 da coluna e, posteriormente, pelo seu topo foram percolados 50 mL de água pura. Aguardou-se o equilíbrio hídrico e percolaram-se 20 mL de solução de Na^+ com concentração de 1/10 de seu equivalente-grama.

Os períodos de contato solução/areia variaram de 10 a 120 minutos. As colunas foram congeladas e separadas três amostras de cada uma delas. Os resultados das análises químicas das extrações são apresentados na Tabela 9 bem como projeção dos dados analíticos encontram-se nos Gráficos 2 (a) a (f).

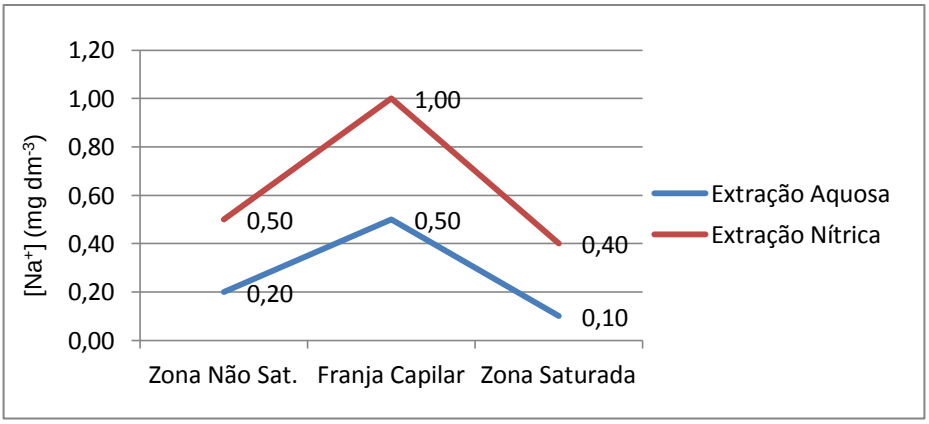
Tabela 9 - Concentração dos íons sódio (mg dm^{-3}) das extrações iônicas (aquosas e nítricas) dos seis aquíferos artificiais montados com areia quartzosa - Experimentos 3.

Zonas	Extração Iônica		Íons adsorvidos
	Aquosa	Nítrica	
10 minutos (a)			
Não Saturada	0,20	0,50	0,30
Franja Capilar	0,50	1,00	0,50
Saturada	0,10	0,40	0,30
20 minutos (b)			
Não Saturada	0,20	0,40	0,20
Franja Capilar	0,50	0,70	0,20
Saturada	0,20	0,50	0,30
30 minutos (c)			
Não Saturada	0,30	0,40	0,10
Franja Capilar	0,50	0,90	0,40
Saturada	0,10	0,40	0,30
50 minutos (d)			
Não Saturada	0,10	0,30	0,20
Franja Capilar	0,30	0,70	0,40
Saturada	0,10	0,50	0,40
80 minutos (e)			
Não Saturada	0,10	0,40	0,30
Franja Capilar	0,30	0,80	0,50
Saturada	0,10	0,40	0,30
120 minutos (f)			
Não Saturada	0,10	0,50	0,40
Franja Capilar	0,30	0,80	0,50
Saturada	0,20	0,70	0,50

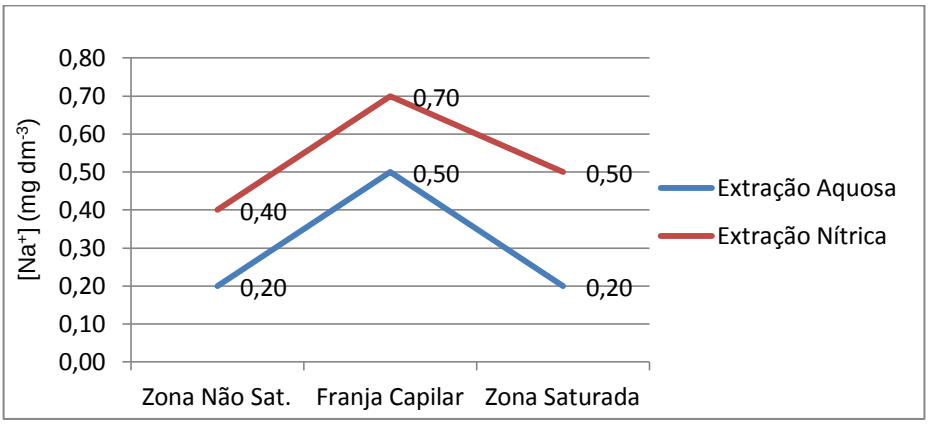
A seguir tem-se as projeções gráficas das concentrações dos íons Na nas amostras dos Experimentos 3.

Gráfico 2 (a) a (f) – Concentração dos íons sódio (mg dm^{-3}) em função das diferentes zonas do aquífero artificial (areia quartzosa) do Experimentos 3.

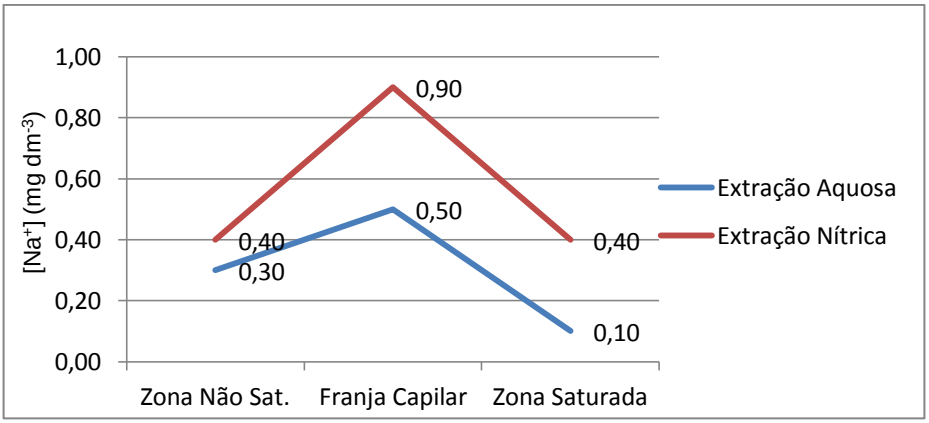
(a) 10 minutos



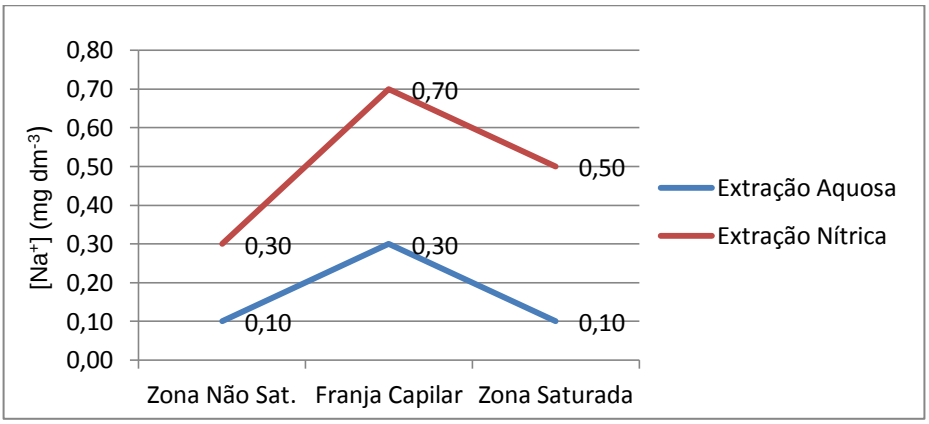
(b) 20 minutos



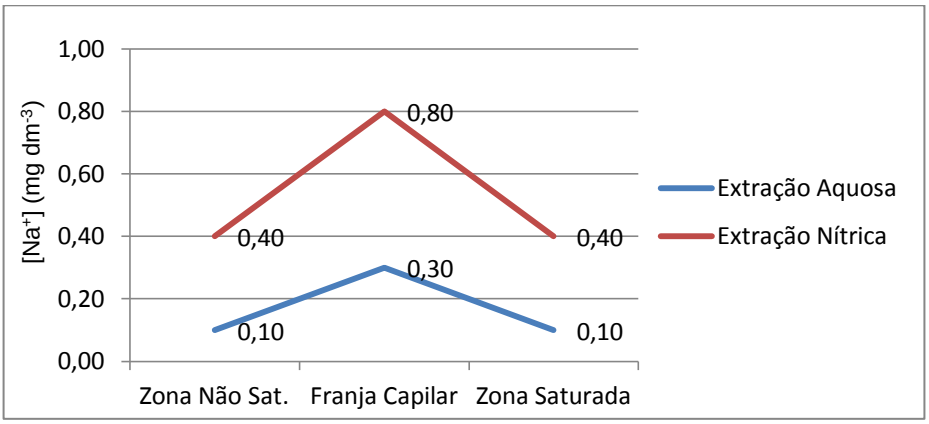
(c) 30 minutos



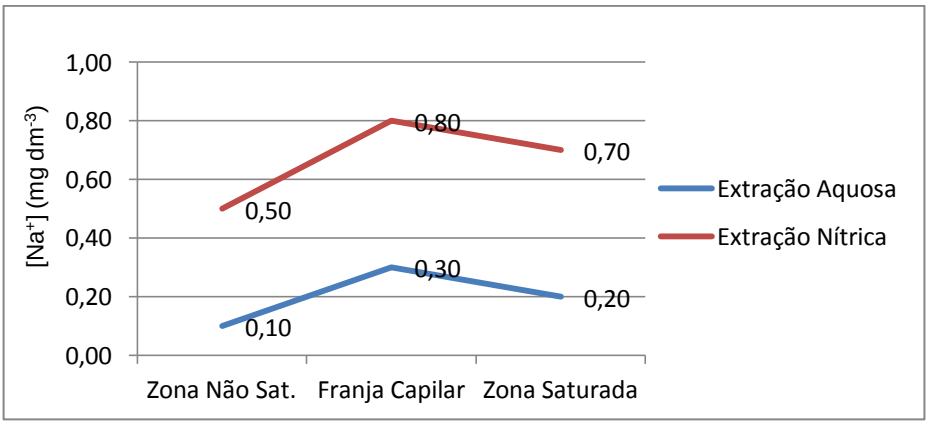
(d) 50 minutos



(e) 80 minutos



(f) 120 minutos



Verifica-se que o comportamento também dos íons sódio apresentaram maior adsorção na Franja Capilar. O sistema tende ao equilíbrio, explicado pela maior concentração de sódio no experimento com 10 minutos.

6.2.3. EXPERIMENTOS 4 (K^+)

Estes experimentos foram preparados utilizando seis colunas tendo como substrato areia. Percolaram-se 50 mL de água deionizada, aguardou-se que o nível freático estivesse estabilizado e, em seguida, foram percolados 20 mL de solução com concentração de 1/10 do equivalente-grama de K^+ (0,745 g/L).

Após os períodos de contato solução/areia, as colunas foram congeladas, serradas e separadas amostras representativas de cada zona. Os resultados das análises químicas são apresentados na Tabela 10 bem como as projeções nos Gráficos 3 (a) a (f).

Tabela 10 - Concentração dos íons potássio (mg dm^{-3}) das extrações iônicas (aquosas e nítricas) realizadas nos seis aquíferos artificiais (areia quartzosa) dos Experimentos 4.

Zonas	Extração Iônica	
	Aquosa	**Nítrica**
10 minutos (a)		
Não Saturada	0,21	0,47
Franja Capilar	0,53	0,98
Saturada	0,12	0,42
20 minutos (b)		
Não Saturada	0,11	0,43
Franja Capilar	0,53	0,77
.Saturada	0,21	0,55
30 minutos (c)		
Não Saturada	0,33	0,45
Franja Capilar	0,55	0,98
Saturada	0,27	0,42
50 minutos (d)		
Não Saturada	0,37	0,48
Franja Capilar	0,43	0,70
Saturada	0,32	0,43
80 minutos (e)		
Não Saturada	0,39	0,53
Franja Capilar	0,47	0,77
Saturada	0,32	0,40

continua

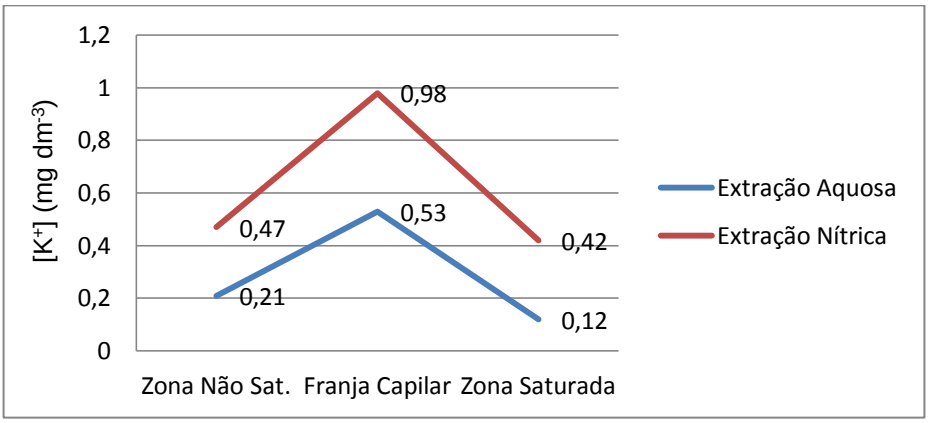
Tabela 10 - Concentração dos íons potássio (mg dm^{-3}) das extrações iônicas (aquosas e nítricas) realizadas nos seis aquíferos artificiais (areia quartzosa) dos Experimentos 4.

continuação

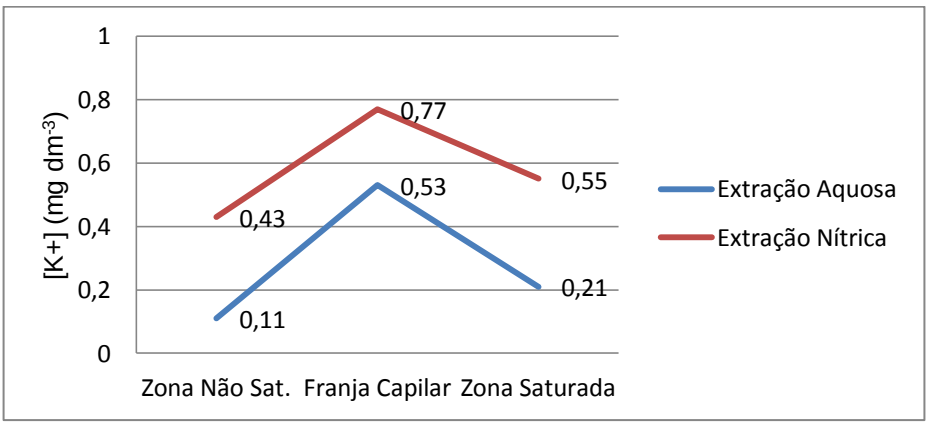
Zonas	Extração Iônica	
	Aquosa	**Nítrica**
120 minutos (f)		
Não Saturada	0,42	0,55
Franja Capilar	0,55	0,80
Saturada	0,34	0,46

Gráficos 3 (a) a (f) – Concentração dos íons potássio (mg dm^{-3}) em função das diferentes zonas do aquífero artificial (areia quartzosa) - Experimentos 4.

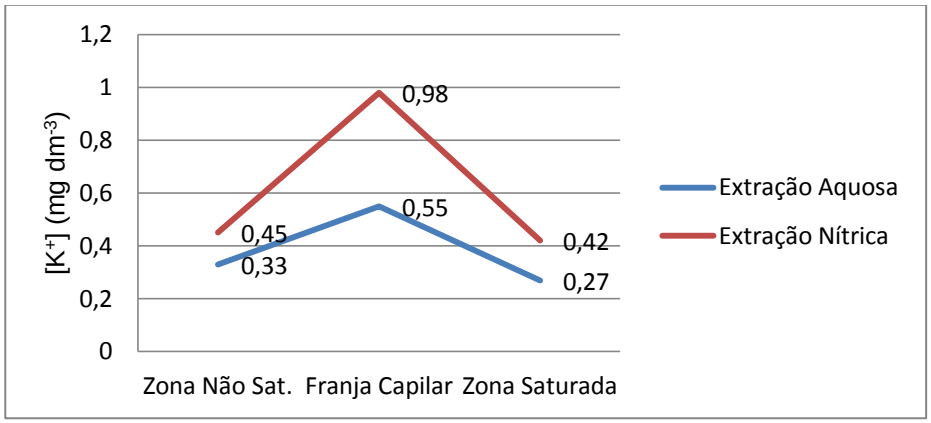
(a) 10 minutos



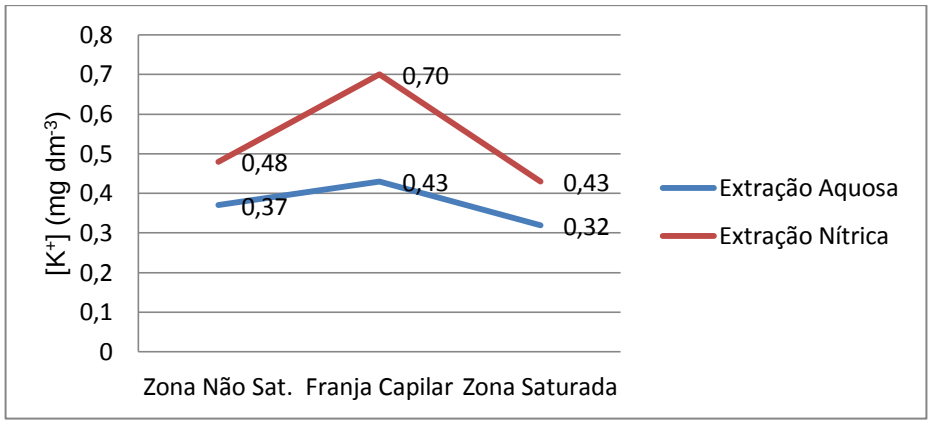
(b) 20 minutos



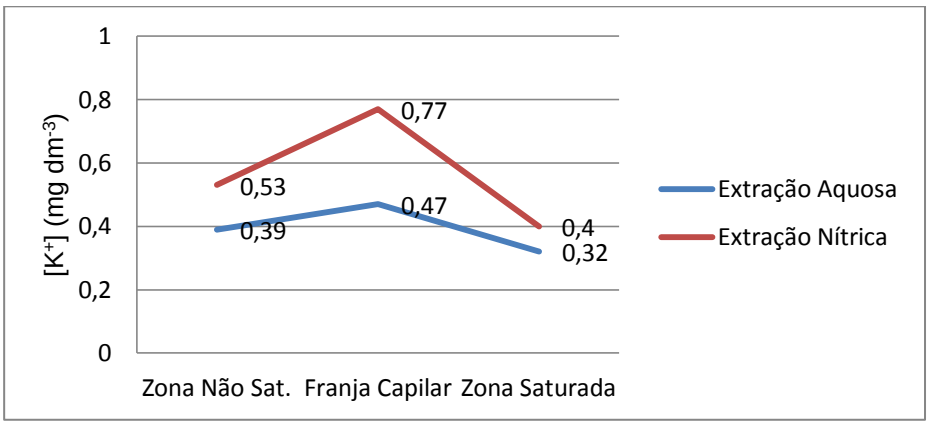
(c) 30 minutos



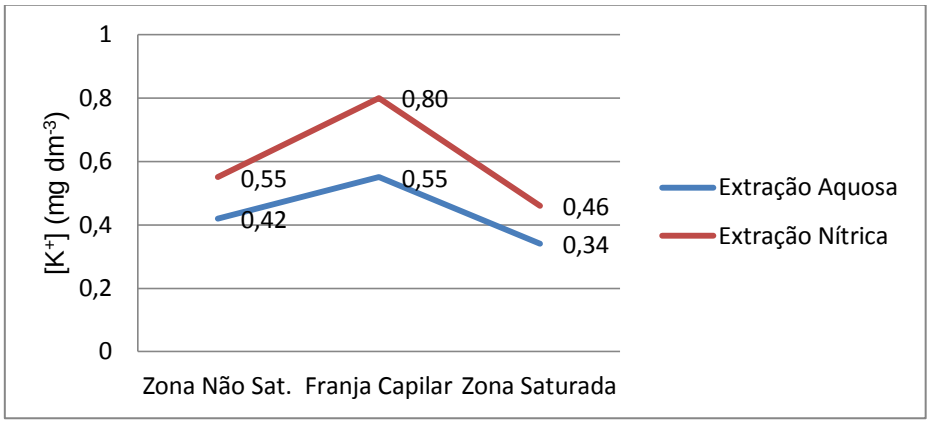
(d) 50 minutos



(e) 80 minutos



(f) 120 minutos



Constatou-se que o comportamento do K^+ foi semelhante ao do Na^+ apresentando concentrações maiores na Franja Capilar. Em seguida testaram-se experiências semelhantes com íons cobre.

6.2.4. EXPERIMENTOS 5 (Cu^{2+})

Neste experimento foram utilizadas seis colunas preparadas com areia quartzosa. Adicionaram-se 50 mL de água deionizada e, após o equilíbrio, pelo topo de cada coluna foram introduzidos 20 mL de solução 1/10 do equivalente-grama de cobre (II). Variaram-se os tempos de contato cátion/substrato As colunas foram congeladas e retiradas três amostras, cada uma correspondente a uma zona do aquífero. Foram efetuadas extrações aquosas e nítricas e analisadas quimicamente. Os resultados encontram-se na Tabela 11 e representados nos Gráfico 4 (a) a (f).

Tabela 11 - Concentração dos íons cobre (mg dm^{-3}) das extrações aquosas e nítricas realizadas nos seis aquíferos artificiais (areia quartzosa) dos Experimentos 5.

Zonas	Extração Iônica	
	Aquosa	Nítrica
10 minutos (a)		
Não Saturada	0,07	0,17
Franja Capilar	0,30	0,58
Saturada	0,05	0,20

continua

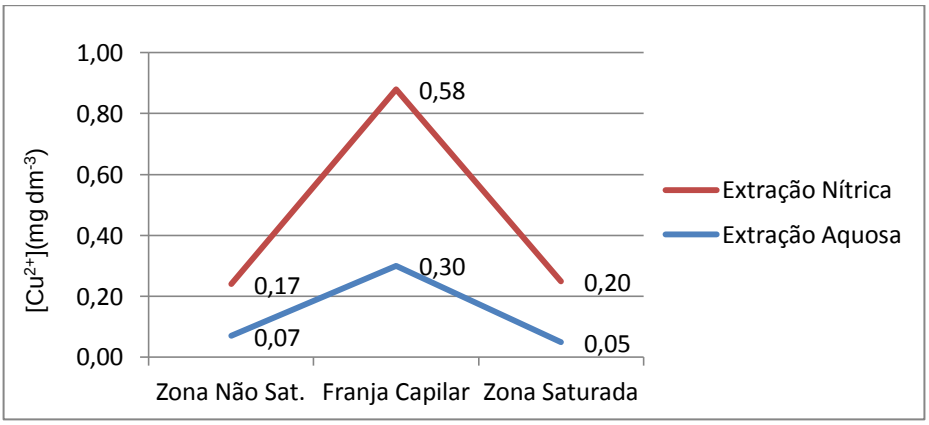
Tabela 11 - Concentração dos íons cobre (mg dm^{-3}) das extrações aquosas e nítricas realizadas nos seis aquíferos artificiais (areia quartzosa) dos Experimentos 5.

continuação

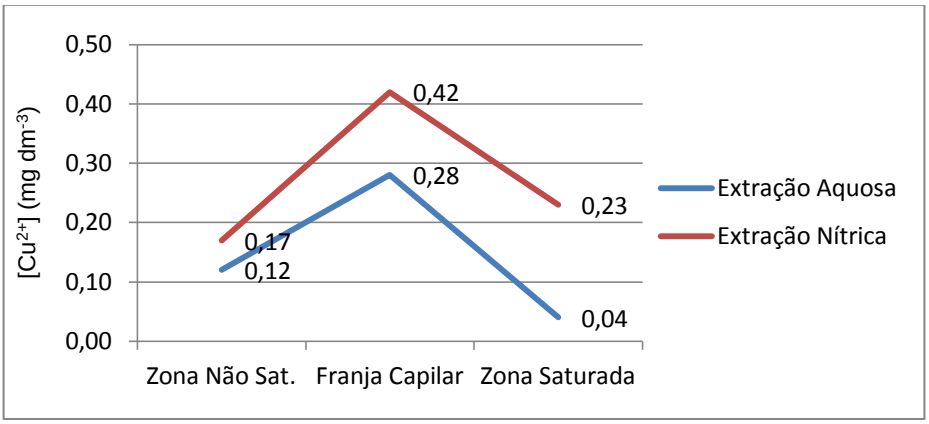
20 minutos (b)		
Não Saturada	0,12	0,17
Franja Capilar	0,28	0,42
Saturada	0,04	0,23
30 minutos (c)		
Não Saturada	0,12	0,13
Franja Capilar	0,31	0,75
Saturada	0,07	0,14
50 minutos (d)		
Não Saturada	0,05	0,12
Franja Capilar	0,35	0,44
Saturada	0,08	0,21
80 minutos (e)		
Não Saturada	0,10	0,14
Franja Capilar	0,65	0,85
Saturada	0,01	0,11
120 minutos (f)		
Não Saturada	0,02	0,46
Franja Capilar	0,10	0,39
Saturada	0,11	0,19

Gráficos 4 (a) a (f) – Concentração dos íons cobre (mg dm^{-3}) em função das diferentes zonas dos aquíferos artificiais (areia quartzosa), Experimentos 5.

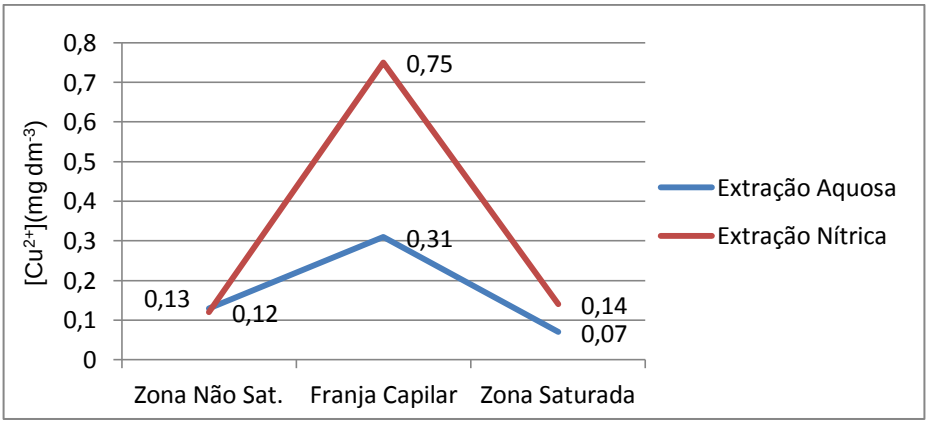
(a) 10 minutos



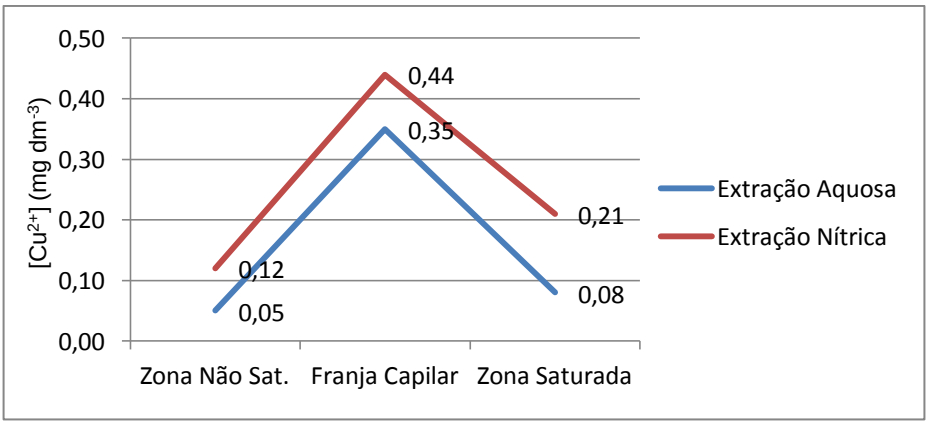
(b) 20 minutos



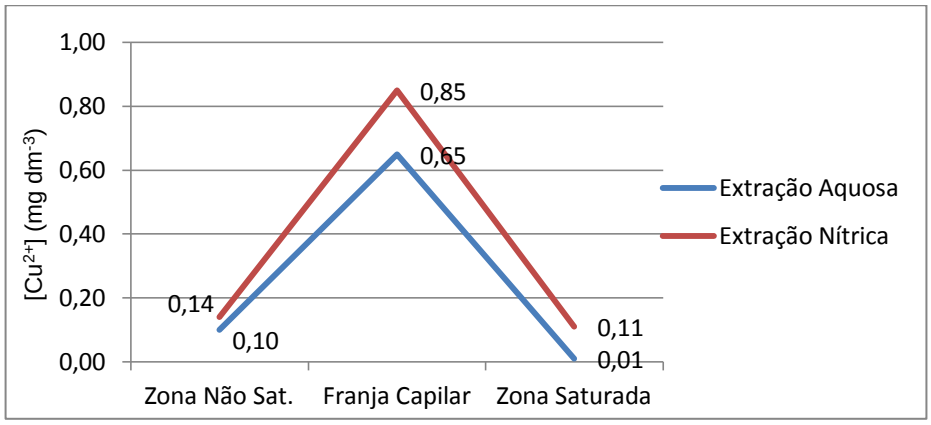
(c) 30 minutos



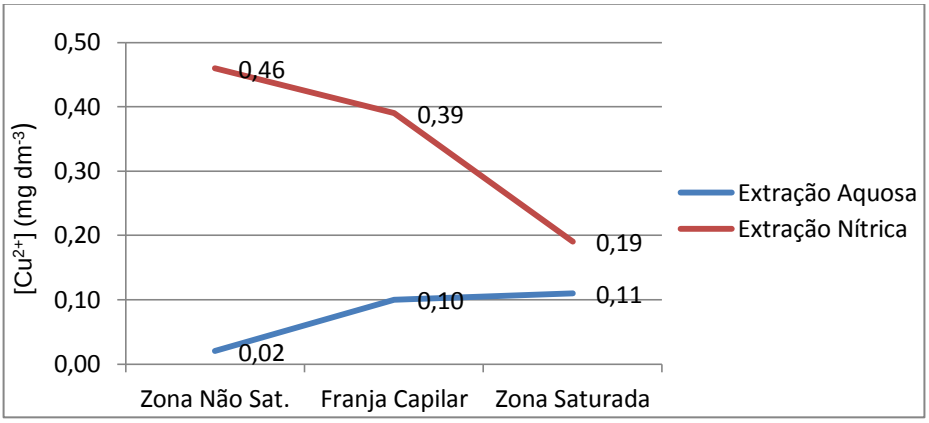
(d) 50 minutos



(e) 80 minutos



(f) 120 minutos



Nota-se que o comportamento do cobre, nestes experimentos, é semelhante aos do sódio e potássio no sistema areia/solução. É necessário ressaltar que em 120 minutos obteve-se maior mobilidade dos íons cobre em relação ao sódio e potássio e, com isso, maior concentração na Zona Saturada.

6.2.5. EXPERIMENTOS 6 (Cu^{2+})

Nos experimentos 6, para avaliar o comportamento dos íons cobre quando em maior concentração, em diferentes períodos de tempo, foram utilizadas 4 colunas. Inicialmente, em cada coluna, foram percolados 50 mL de água deionizada e aguardou-se a estabilização do sistema. A seguir adicionaram-se pelo topo da coluna 20 mL de solução com concentração 2M de cobre. Em cada uma das colunas a solução de cobre foi introduzida pelo topo e os períodos de contato

solução/substrato variaram de 30 a 120 minutos. Após cada período as colunas foram congeladas e fatiadas separando amostras representativas de cada zona.

As amostras foram secas a 40 °C quarteadas, pesadas quantitativamente e destinadas às extrações aquosas e nítricas. As amostras foram analisadas e os resultados encontram-se na Tabela 12.

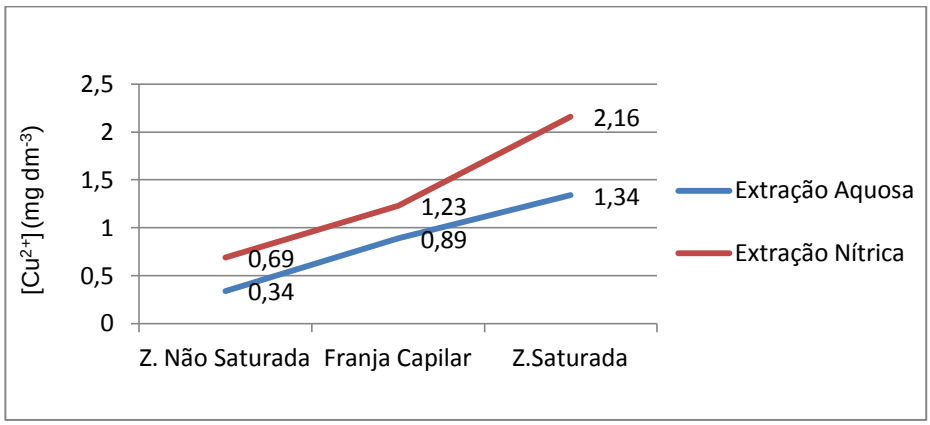
Tabela 12 – Concentração dos íons cobre (mg dm^{-3}) das extrações iônicas (aquosas e nítricas) dos quatro aquíferos artificiais (areia quartzosa)e os teores de Cu^{2+} adsorvidos (teores em solução nítrica menos teores em solução aquosa).

Zonas	Extração Iônica	
	Aquosa	**Nítrica**
30 minutos (a)		
Não Saturada	0,34	0,69
Franja Capilar	0,89	1,23
Saturada	1,34	2,16
60 minutos (b)		
Não Saturada	0,44	1,01
Franja Capilar	3,01	3,83
Saturada	1,61	2,26
90 minutos (c)		
Não Saturada	0,34	0,92
Franja Capilar	0,93	2,87
Saturada	2,48	2,69
120 minutos (d)		
Não Saturada	0,75	0,97
Franja Capilar	1,52	3,47
Saturada	0,51	1,39

Os resultados foram projetados em diagramas de concentração em função das zonas do aquífero (Gráfico 5 (a) a (d)) nos diferentes tempos.

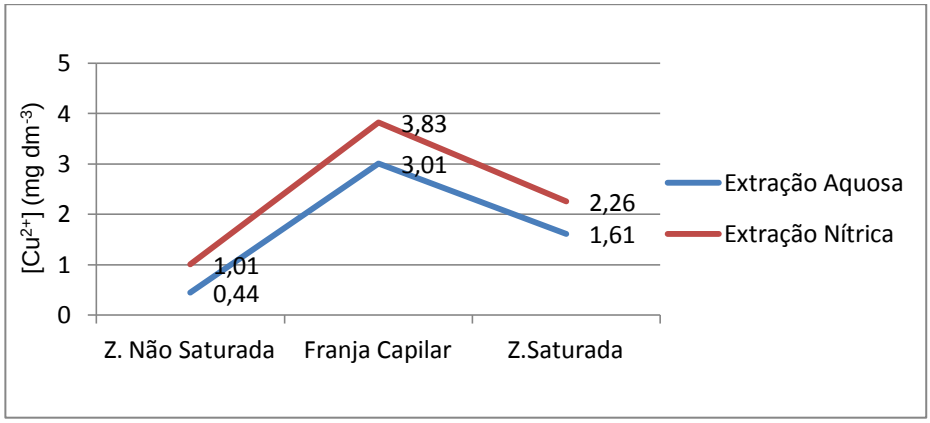
Gráfico 5 (a) a (d) - Concentração de íons cobre em função das diferentes zonas do aquífero artificial (areia quartzosa).

(a) 30 minutos



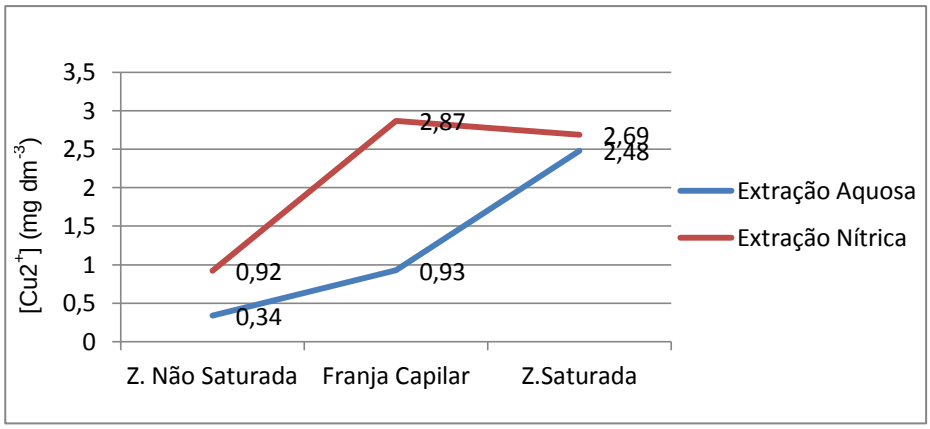
Verifica-se pelo gráfico que nos primeiros 30 minutos a passagem da solução percolantes da Zona Não Saturada para a Saturada aumenta uniformemente procurando atingir o equilíbrio dos íons livres e adsorvidos.

(b) 60 minutos

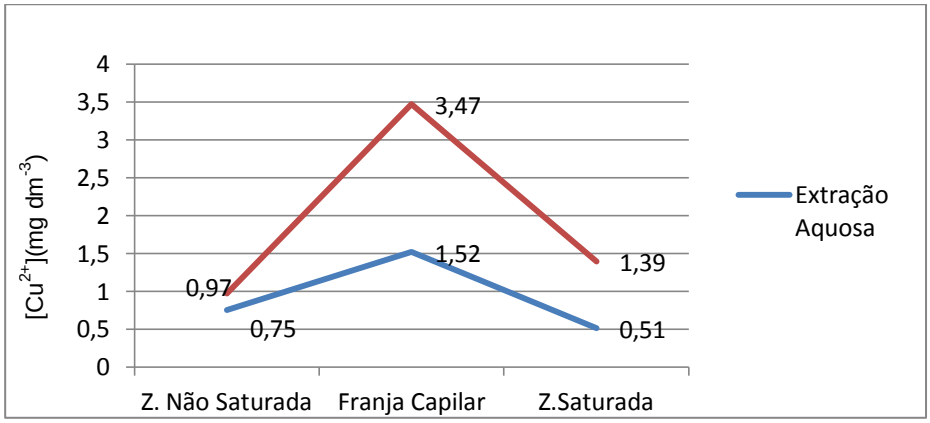


Neste gráfico constata-se aumento da concentração de Cu^{2+} na região da Franja Capilar.

(c) 90 minutos



(d) 120 minutos



Examinando os gráficos dos experimentos constata-se um acentuado aumento na concentração de cobre na franja capilar em relação às outras zonas do aquífero. Nota-se que de modo geral, com maior tempo tem-se aumento das concentrações dos íons adsorvidos.

6.2.6. EXPERIMENTOS 7 (Na^+/K^+)

Nestes experimentos foram utilizadas 6 colunas tendo como substrato areia quartzosa. Os períodos de contato substrato/solução variaram de 10 a 120 minutos. As soluções utilizadas continham Na^+ e K^+ com concentração de 1/10 do equivalente grama. Os resultados analíticos, em sua maioria, se apresentaram abaixo do limite

de detecção, no entanto, os resultados que se apresentaram superiores a esses limites foram aqueles que apresentaram maior tempo de contato na região da Franja Capilar (120 minutos).

Tabela 13 – Experimentos 7 - Concentração dos íons sódio (mg dm^{-3}) das extrações iônicas (aquosas e nítricas) realizadas nos 6 sistemas artificiais (areia quartzosa).

Zonas	Extração Iônica	
	Aquosa	Nítrica
120 minutos		
Não Saturada	<0,01	<0,01
Franja Capilar	<0,01	0,23
Saturada	<0,01	<0,01

6.2.7. EXPERIMENTOS 8 (Na^{+}/Cu^{2+})

No experimentos 8 foram utilizadas 6 colunas com tempo de contato solução/areia também foram semelhantes aos anteriores. Foram preparadas soluções contendo os pares Na^{+}/Cu^{2+} com concentração de 1/10 do equivalente grama de cada íon. Na Tabela 14 tem-se os resultados das análises químicas destes experimentos e suas representações gráficas encontram-se nos Gráficos 6 (a) a (f). Nos Experimentos 8 os teores de Na^{+} foram inferiores aos limites de detecção.

Tabela 14 – Concentração de Cu^{2+} (mg dm^{-3}) das extrações iônicas (aquosa e nítricas) realizadas nos 6 sistemas.

Zonas	Extração Iônica	
	Aquosa	Nítrica
10 minutos (a)		
Não Saturada	0,17	0,40
Franja Capilar	0,47	1,37
Saturada	0,70	1,12

continua

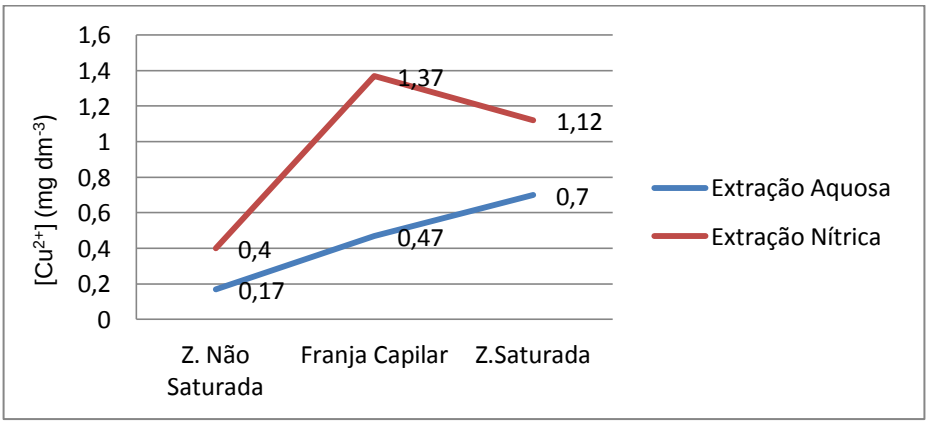
Tabela 14 – Concentração de Cu^{2+} (mg dm^{-3}) das extrações iônicas (aquosa e nítricas) realizadas nos 6 sistemas.

continuação

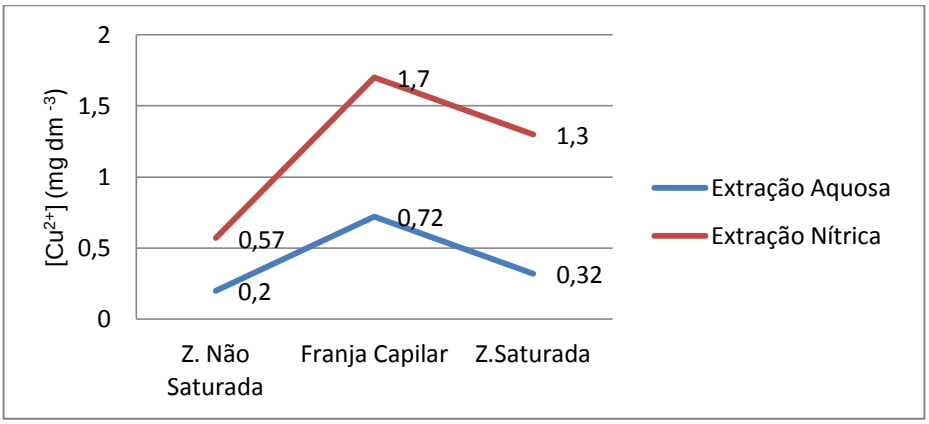
Zonas	Extração Iônica	
	Aquosa	Nítrica
30 minutos (c)		
Não Saturada	0,20	0,57
Franja Capilar	0,72	1,70
Saturada	0,32	1,30
30 minutos (c)		
Não Saturada	0,17	0,45
Franja Capilar	0,95	1,45
Saturada	1,15	2,12
50 minutos (d)		
Não Saturada	0,17	0,40
Franja Capilar	0,35	1,05
Saturada	1,37	2,70
80 minutos (e)		
Não Saturada	0,20	0,45
Franja Capilar	0,92	1,72
Saturada	0,45	0,65
Coluna 120 (f)		
Não Saturada	0,22	0,45
Franja Capilar	0,77	0,90
Saturada	0,35	0,82

Gráficos 6 (a) a (f) – Concentração de íons cobre em função das diferentes zonas do aquífero artificial (areia) dos Experimentos 8.

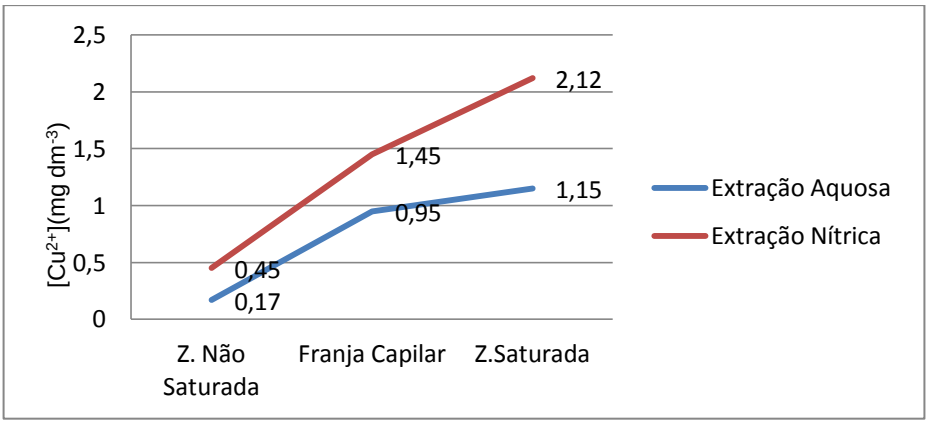
(a) 10 minutos



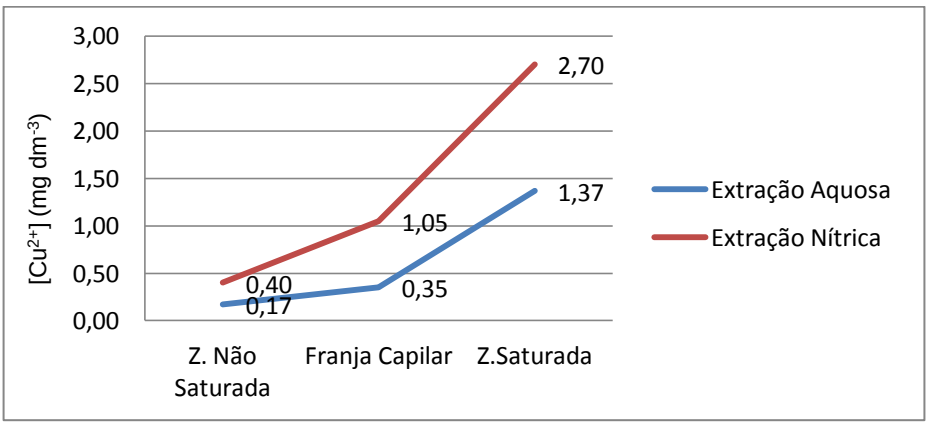
(b) 20 minutos



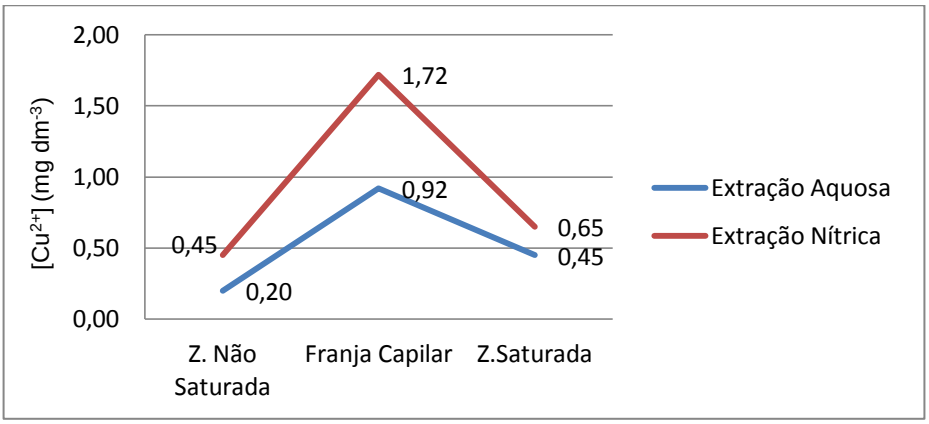
(c) 30 minutos



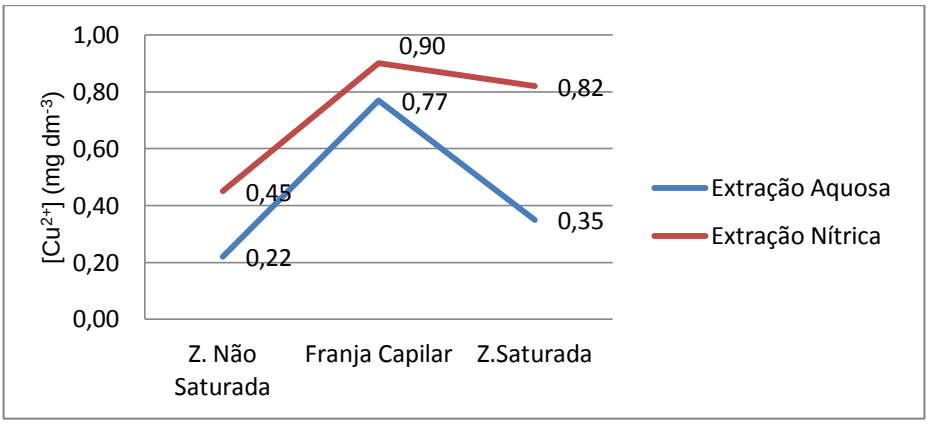
(d) 50 minutos



(e) 80 minutos



(f) 120 minutos



6.2.8. EXPERIMENTOS 9 (K^+/Cu^{2+})

Nestes experimentos foram utilizadas 6 colunas tendo como substrato areia quartzosa e mantiveram-se os mesmos períodos de contato das soluções iônicas do experimento anterior (1/10 do equivalente-grama) do par de íons K/Cu.

Novamente, as concentrações de K^+ apresentaram-se abaixo do limite de detecção, ou seja, menores que 5 mg dm^{-3}.

A seguir, na Tabela 15 são apresentadas as concentrações dos íons cobre nas amostras dos aquíferos artificiais e suas representações gráficas (Gráfico 7 (a) a (f).

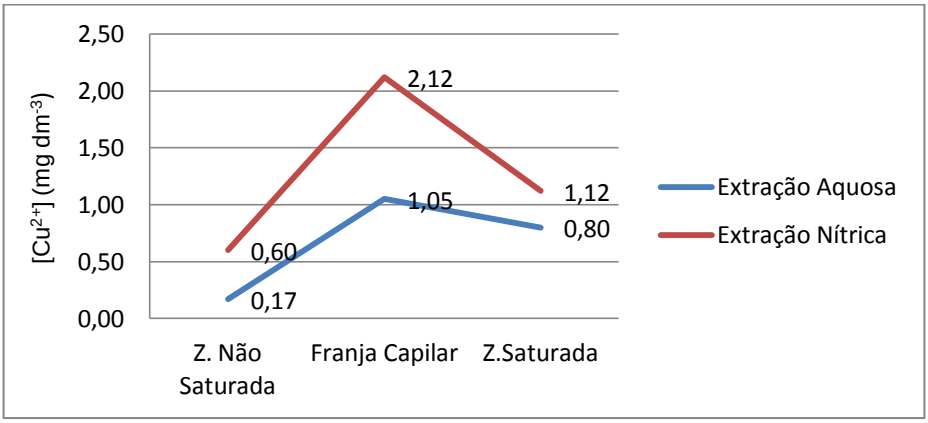
Tabela 15 – Concentração (mg dm^{-3}) do Cu^{2+} das extrações iônicas (aquosa e nítricas) dos Experimentos 9.

Zonas	Extração Iônica	
	Aquosa	**Nítrica**
10 minutos (a)		
Não Saturada	0,17	0,60
Franja Capilar	1,05	2,12
Saturada	0,80	1,12
20 minutos (b)		
Não Saturada	0,15	0,97
Franja Capilar	0,27	4,27
Saturada	0,52	1,92
30 minutos (c)		
Não Saturada	0,20	0,55
Franja Capilar	0,72	1,07
Saturada	0,70	1,35
50 minutos (d)		
Não Saturada	0,07	0,60
Franja Capilar	0,32	2,05
Saturada	0,45	1,17
80 minutos (e)		
Não Saturada	0,15	0,87
Franja Capilar	0,27	1,47
Z.Saturada	0,15	0,60
120 minutos (f)		
Não Saturada	0,10	0,52
Franja Capilar	0,12	1,27
Saturada	0,05	0,47

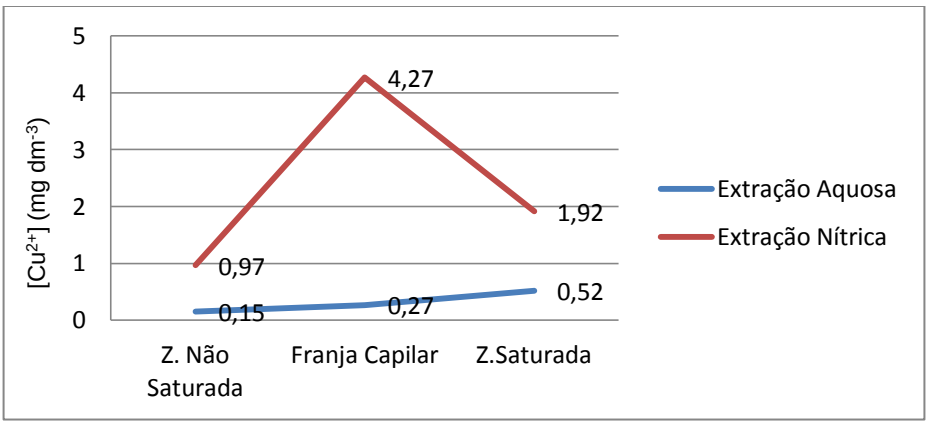
Em seguida tem-se as representações gráficas das concentrações dos íons Cu determinadas nas amostras deste experimento em função das três zonas.

Gráfico 7 (a) a (f) – Concentração de íons cobre em função das diferentes zonas do aquífero artificial (areia) dos Experimentos 9.

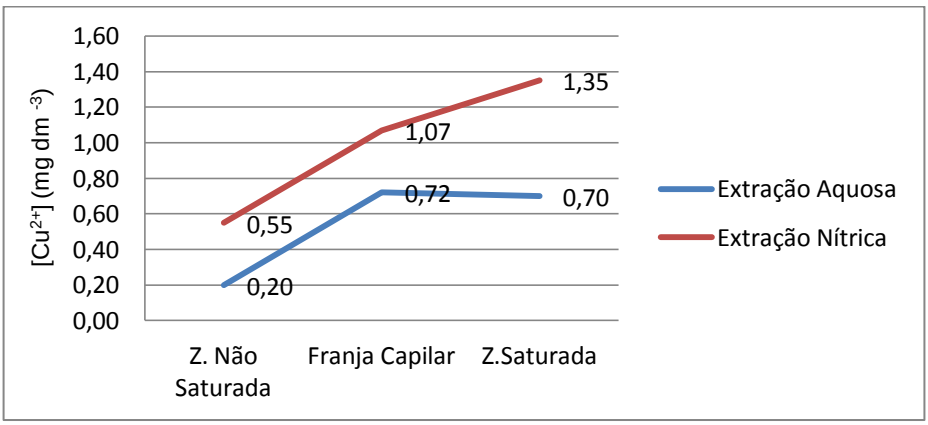
(a) 10 minutos



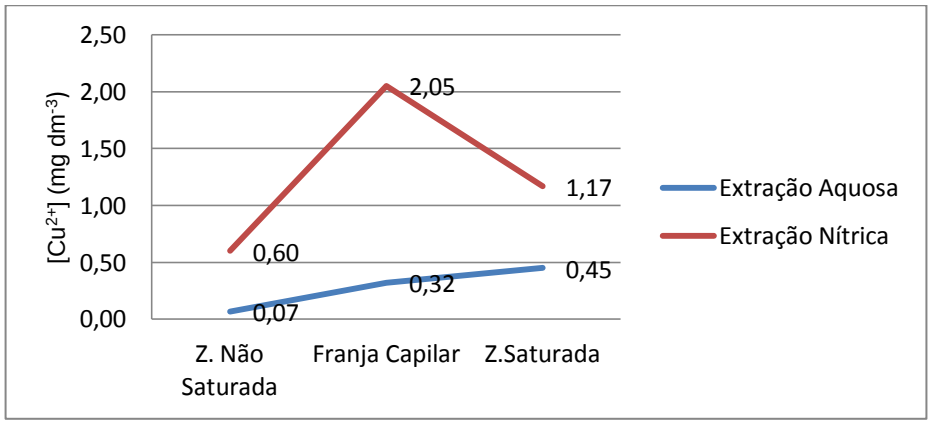
(b) 20 minutos



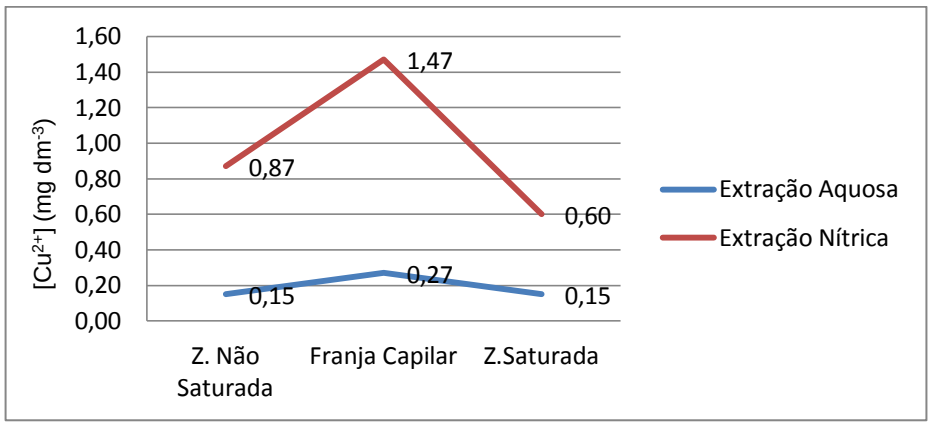
(c) 30 minutos



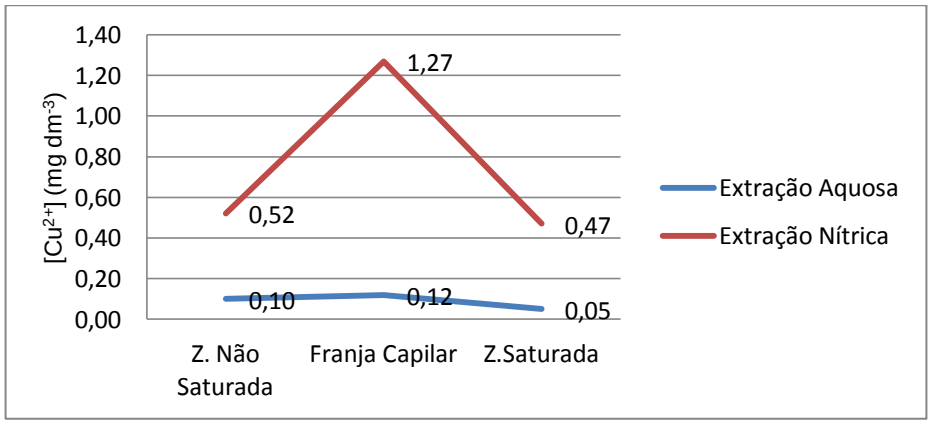
(d) 50 minutos



(e) 80 minutos



(f) 120 minutos



De modo geral, o cobre apresentou mesmo comportamento observado nos experimentos anteriores, isto é, novamente foi evidenciando maior período de residência na região da Franja Capilar.

6.2.9. EXPERIMENTOS 10 ($Na^+/K^+/Cu^{2+}$)

Foram utilizadas 6 colunas e em cada uma foram adicionados 50 mL de água deionizada e após 24 horas, ao atingir o equilíbrio, e acrescentaram-se 20 mL da solução com misturas de 1/10 dos equivalentes grama dos íons Na, K e Cu.

Nestas experiências o período de contato dos substratos sólidos com a solução também variou de 10 á 120 minutos. Após esse tempo as colunas foram congeladas e separaram-se as frações representativas de cada região do aquífero.

Na Tabela 16 são apresentados os resultados das extrações aquosas e nítricas dos Experimentos 10.

Tabela 16 - Concentração (mg dm^{-3}) dos íons sódio e cobre das extrações iônicas (aquosas e nítricas) realizadas nos 6 testes do Experimentos 10 nos diferentes tempos.

Zonas	Extração Iônica			
	Sódio		Cobre	
	Aquosa	Nítrica	Aquosa	Nítrica
10 minutos (a)				
Não Saturada	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Franja Capilar	0,18	0,51	0,21	1,50
Saturada	0,18	0,22	0,18	0,48
20 minutos (b)				
Não Saturada	<0,01	0,49	<0,01	0,28
Franja Capilar	0,35	0,60	0,60	1,03
Saturada	0,04	0,13	0,09	0,65
30 minutos (c)				
Não Saturada	<0,01	0,06	<0,01	<0,01
Franja Capilar	<0,01	0,64	<0,01	0,60
Saturada	0,42	0,10	0,10	1,20
50 minutos (d)				
Não Saturada	<0,01	0,23	<0,01	<0,01
Franja Capilar	0,11	0,46	0,23	0,55
Saturada	0,17	0,19	<0,01	0,43

continua

Tabela 16 - Concentração (mg dm^{-3}) dos íons sódio e cobre das extrações iônicas (aquosas e nítricas) realizadas nos 6 testes do Experimentos 10 nos diferentes tempos.

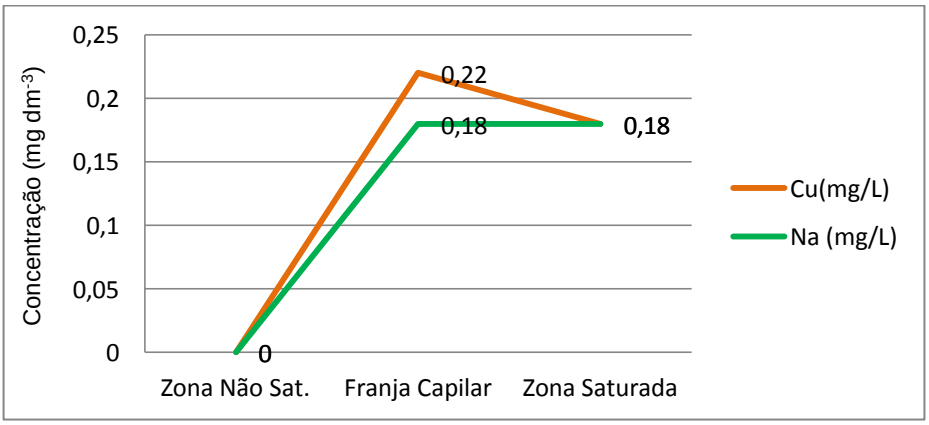
continuação

Zonas	Extração Iônica			
	Sódio		Cobre	
	Aquosa	Nítrica	Aquosa	Nítrica
80 minutos (e)				
Não Saturada	<0,01	0,36	<0,01	<0,01
Franja Capilar	<0,01	0,37	<0,01	0,25
Saturada	<0,01	0,91	<0,01	0,60
120 minutos (f)				
Não Saturada	<0,01	0,18	<0,01	<0,01
Franja Capilar	<0,01	0,30	<0,01	0,23
Saturada	<0,01	0,07	<0,01	0,33

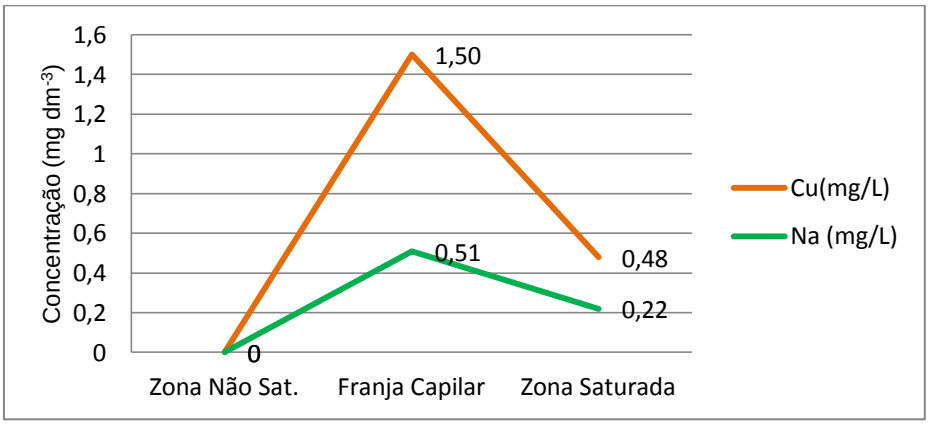
Para as representações gráficas foram adotados dados do resultados com 10, 20 e 50 minutos de contato são apresentados nos Gráfico 8 (a) a (f) a seguir, os demais resultados detinham muitos valores abaixo do limite detecção, e não foram considerados para as projeções gráficas.

Gráfico 8 – Concentração dos íons sódio e cobre em função das diferentes zonas do aquífero artificial (areia) dos Experimentos 10.

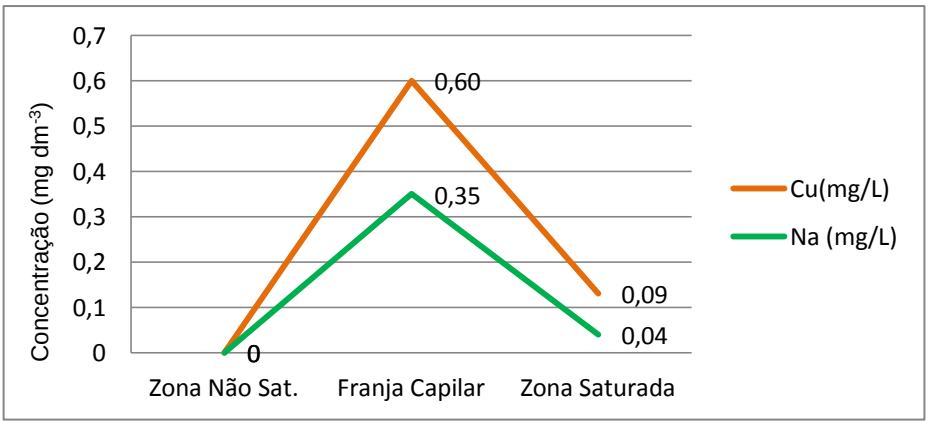
(a) 10 minutos - Extração Aquosa



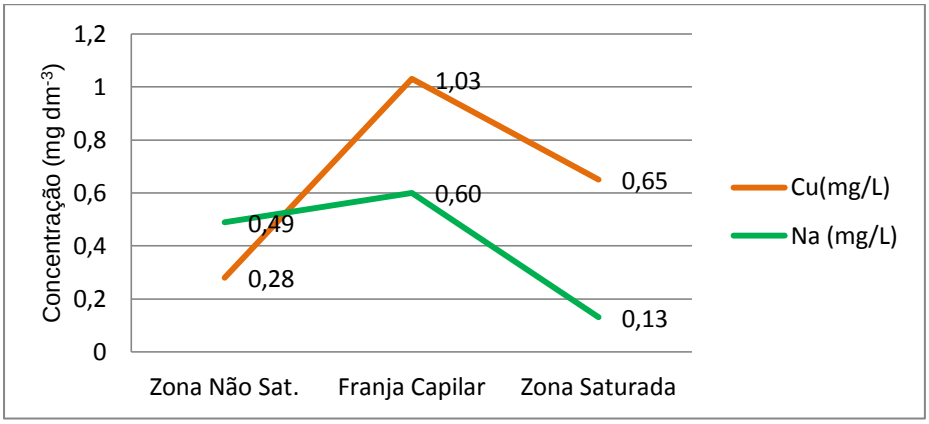
(b) 10 minutos – Extração Nítrica



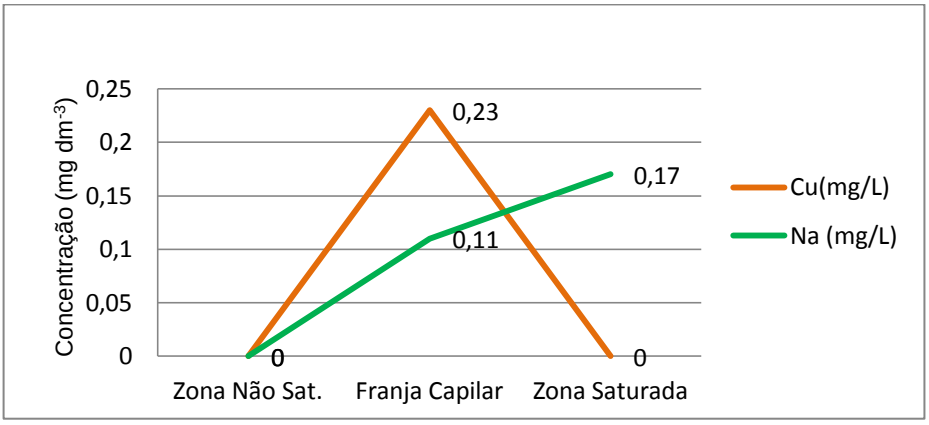
(c) 20 minutos – Extração Aquosa



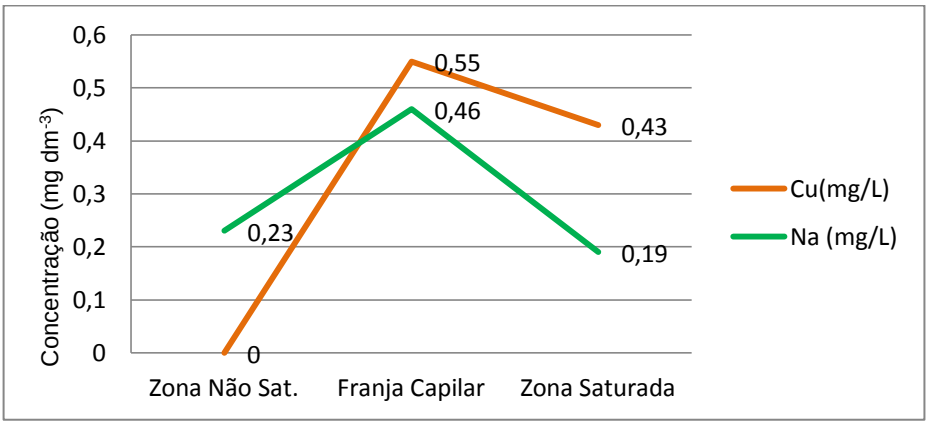
(d) 20 minutos – Extração Nítrica



(e) 50 minutos – Extração Aquosa



(f) 50 minutos – Extração Nítrica



Observa-se neste experimento que ocorre uma rápida adsorção de íons cobre e potássio, e posteriormente estes íons migram para a solução aquosa.

6.2.10. EXPERIMENTOS 11 (Na^+, K^+, Cu^{2+}, $Na^+/K^+/Cu^{2+}$)

Este experimento teve como objetivo avaliar o comportamento da mistura de Na+, K+ e Cu^{2+}, bem como misturas destes íons em solo artificial (areia quartzosa) ao longo de 8 meses.

Os sistemas artificiais foram preparados em 4 colunas,empregando como substrato areia quartzosa. Em cada uma delas previamente também foram adicionados 50 mL de água deionizada e aplicadas soluções que continham, ora

íons Na, K e Cu individualmente e em uma delas trabalhou-se com a mistura dos três íons com concentração de 1/10 de equivalente grama.

Depois de oito meses de experiência as colunas foram congeladas, fatiadas, separadas as três zonas do aquífero.

Foram coletadas amostras representativas de cada zona e tratadas com água e com solução nítrica 50% (Tabela 17). A concentração iônica das amostras retiradas da coluna que continha solução mista apresentaram-se abaixo do limite de detecção.

Tabela 17 – Concentrações (mg dm^{-3}) das extrações iônicas dos íons sódio, potássio e cobre nos Experimentos 11.

Zonas	Extrações Iônicas	
	Aquosa	Nítrica
Sódio		
Não Saturada	<0,01	<0,01
Franja Capilar	<0,01	<0,01
Saturada	<0,01	0,31
Potássio		
Não Saturada	<5	<5
Franja Capilar	<5	<5
Saturada	<5	<5
Cobre		
Não Saturada	<0,01	0,65
Franja Capilar	0,25	0,95
Saturada	0,23	1,72

Os resultados da Tabela 17 indicaram que após 8 meses de contato areia/solução o Na^+ estava presente somente na Zona Saturada na forma adsorvida. O potássio nas três regiões das colunas não foi detectado na extração aquosa nem na nítrica. O cobre, por sua vez, somente não foi detectado na Zona Não Saturada na forma intersticial.

Na coluna onde foi percolada solução mista os teores obtidos com as extrações aquosas ficaram todos abaixo do limite de detecção, no entanto, as concentrações dos íons Cu nas extrações nítricas das amostras da Zona Não Saturada, Franja Capilar e Zona Saturada foram respectivamente de <0,01; 0,08 e 0,03.

Na Zona Saturada o teor de cobre adsorvido foi da ordem de 1,72; certamente esse comportamento, devido a amostra coletada na coluna não tenha sido representativa.

6.3. EXPERIMENTOS COM CAULIM

6.3.1. EXPERIMENTOS 12 (Cu^{2+})

Para estes experimentos foram utilizadas 4 colunas preenchidas com misturas de areia quartzosa em mistura com caulim, argilomineral praticamente puro. A adição de areia ao caulim foi com o intuito de facilitar a mobilidade da fase líquida entre as partículas do caulim.

Em trabalhos prévios, objetivando um escoamento razoável das soluções, foram testadas várias proporções de areia e caulim. Constatou-se que a proporção ideal das misturas é de 8 partes de areia para uma de caulim. Em cada coluna, foram utilizadas 300g da mistura caulim/areia até a altura de 40 cm.

Foram percoladas soluções preparadas a partir de 12,48 g de $CuSO_4 . 5H_2O$, pesados quantitativamente, que corresponde a 1/10 do equivalente grama do cobre. Os tempos de contato solução/substrato sólido variaram de 30 a 120 minutos. Após esses tempos as colunas foram congeladas fatiadas em três porções e tratadas da mesma forma que os experimentos anteriores. As extrações iônicas (aquosas e

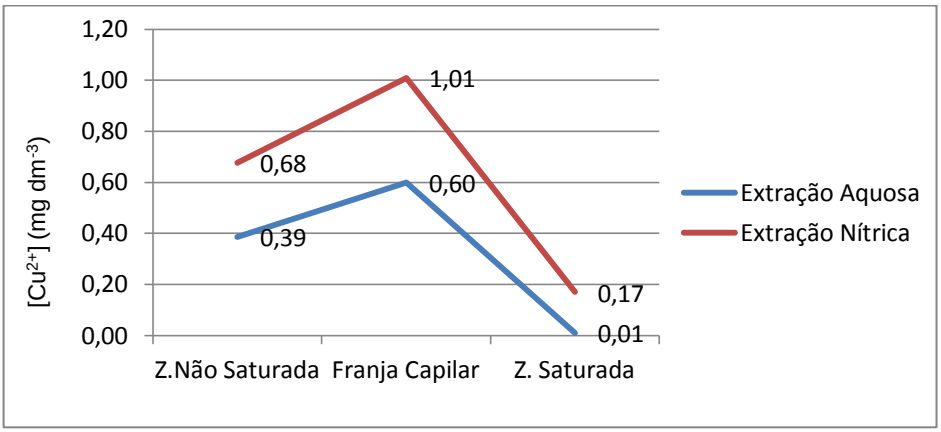
nítricas) das amostras representativas de cada região da coluna foram analisadas quimicamente e os resultados são apresentados na Tabela 18. A projeção dos dados das diferentes zonas encontram-se nos Gráficos 9 (a) a (d).

Tabela 18 - Concentração dos íons cobre (mg dm^{-3}) das extrações iônicas (aquosas e nítricas) realizadas com areia quartzosa + caulim nos diferentes tempos de contato.

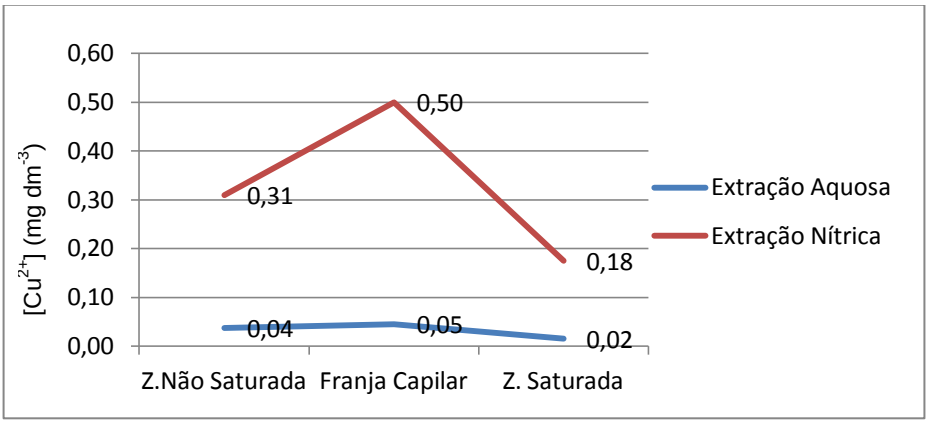
Zonas	Extrações Iônicas	
	Aquosa	Nítrica
30 minutos (a)		
Não Saturada	0,39	0,68
Franja Capilar	0,60	1,01
Saturada	0,01	0,17
60 minutos (b)		
Não Saturada	0,04	0,31
Franja Capilar	0,05	0,50
Saturada	0,02	0,18
90 minutos (c)		
Não Saturada	0,03	0,31
Franja Capilar	0,11	0,49
Saturada	0,01	0,09
120 minutos (d)		
Não Saturada	0,03	0,22
Franja Capilar	0,04	0,35
Saturada	0,03	0,11

Gráficos 9 (a) a (d) – Concentração de íons cobre em função das zonas do aquífero artificial (areia quartzosa+ caulim) - Experimentos 12.

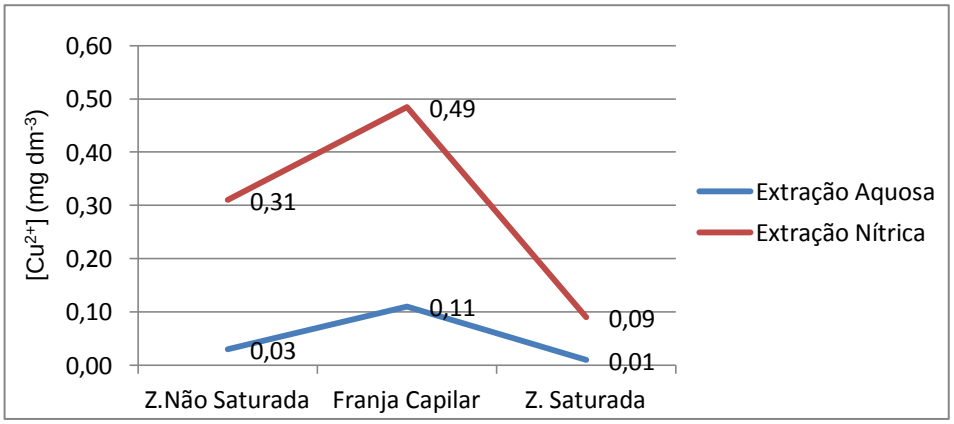
(a) 30 minutos



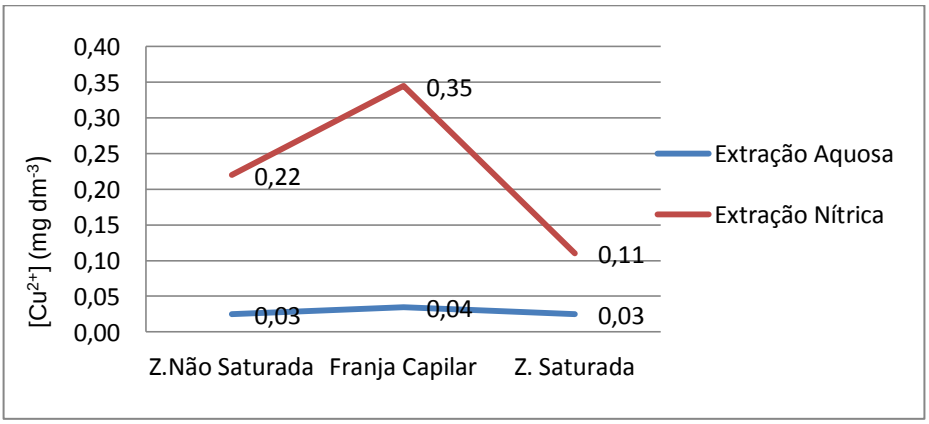
(b) 60 minutos



(c) 90 minutos



(d) 120 minutos



Nessas experiências novamente constata-se o comportamento dos íons nas diferentes regiões do aquífero – maiores concentrações na franja capilar.

6.3.2. EXPERIMENTOS 13 (Na^+,K^+,Cu^{2+}, Na^+/K^+, Na^+/Cu^{2+}, K^+/Cu^{2+}, $Na^+/K^+/Cu^{2+}$)

Para a preparação dos aquíferos artificiais nestes experimentos foram utilizadas 7 colunas contendo misturas de areia quartzosa e caulim (8:1), inseridos nas colunas até a altura de 40 cm.

Com o objetivo de garantir melhor visualização da frente de molhamento da Franja Capilar foram adicionados 10 mL de solução colorida preparada com 0,05g de corante alimentício dissolvido em 100 mL de água deionizada (Figura 12).

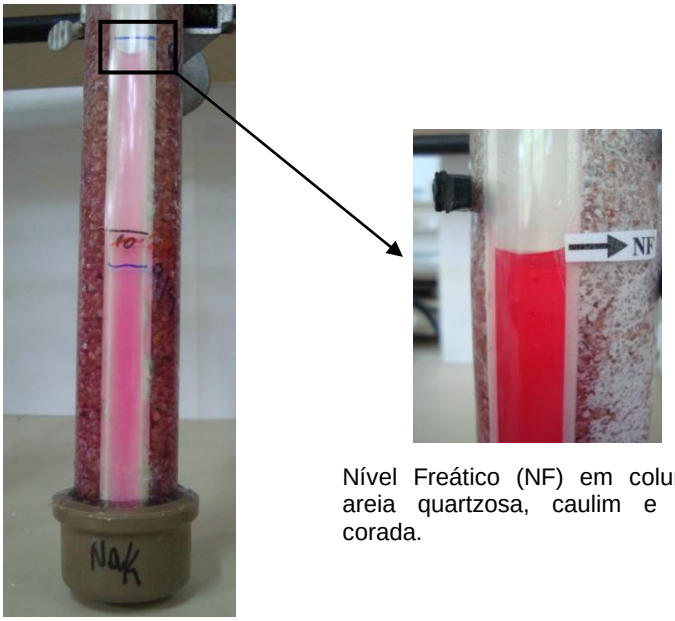


Figura 12 – Coluna acrílica (Experimentos 13) contendo mistura de caulim, areia quartzosa e solução corada.

Neste experimento, como o espaço intersticial do substrato é reduzido, utilizou-se menor volume de água. Inicialmente, pelo visor foram introduzidos 10 mL de solução corada; aguardaram-se 24 horas para que o conjunto entrasse em equilíbrio e, a seguir, foram introduzidos 20 mL de solução contaminante.

Foram preparadas sete soluções com concentração de 1/10 do equivalente-grama de Na^+, K^+ e Cu^{2+}. Foram utilizadas misturas de Na^+/K^+, Na^+/Cu^{2+}, K^+/Cu^{2+} e $Na^+/ K^+/Cu^{2+}$.

O fluxo d' água por ser mais lento em materiais argilosos foram necessárias 120 horas para estabilização. A seguir as colunas foram congeladas por 24 horas e tratadas como já visto.

Neste este experimento novamente os íons K apresentaram concentração inferior ao limite de detecção.

A seguir nas Tabelas 19 a 24 são apresentados os resultados das análises químicas realizadas nos aquíferos artificiais do Experimentos 13, e suas representações nos Gráficos 10 a 15.

Tabela 19 – Concentração de Na^+ (mg dm^{-3}) das extrações nítricas do aquífero artificial (areia+caulim) contendo apenas solução sódica.

Coluna Solução Sódio - 120 horas	
Zonas	Na^+(mg dm^{-3})
Não Saturada	0,61
Franja Capilar	2,75
Saturada	2,31

Tabela 20 – Concentração dos íons Cu (mg dm^{-3}) das extrações nítricas da realizadas do aquífero artificial contendo apenas solução cúprica.

Coluna Solução Cobre - 120 horas	
Zonas	Cu^{2+} (mg dm^{-3})
Não Saturada	0,78
Franja Capilar	1,88
Saturada	1,15

Tabela 21 – Concentração dos íons Na (mg dm^{-3}) das extrações nítricas da realizadas do aquífero artificial contendo solução com o par de íons Na/K.

Coluna Solução Sódio/Potássio- 120 horas		
Zonas	Na^{+}(mg dm^{-3})	K^{+}(mg dm^{-3})
Não Saturada	0,18	< 0,01
Franja Capilar	1,03	< 0,01
Saturada	0,23	< 0,01

Tabela 22 – Concentração dos íons Na e Cu (mg dm^{-3}) das extrações nítricas da realizadas no aquífero artificial contendo com mesmo par de íons.

Coluna Solução Na/Cu - 120 horas		
Zonas	Na^{+}(mg dm^{-3})	Cu^{2+}(mg dm^{-3})
Não Saturada	1,10	0,15
Franja Capilar	1,18	4,76
Saturada	2,32	1,53

Tabela 23 – Concentração dos íons Cu (mg dm^{-3}) das extrações nítricas da realizadas no aquífero artificial contendo solução com par de íon Cu/K.

Coluna Solução Cu/K - 120 horas		
Zonas	Cu^{2+}(mg dm^{-3})	K^{+}(mg dm^{-3})
Não Saturada	0,25	< 0,01
Franja Capilar	0,78	< 0,01
Saturada	0,88	< 0,01

Tabela 24 – Concentração dos íons Na e Cu (mg dm^{-3}) das extrações nítricas da realizadas no aquífero artificial contendo solução mista.

Coluna Solução Mista - 120 horas			
Zonas	Cu^{2+} (mg dm^{-3})	Na^{+}(mg dm^{-3})	K^{+}(mg dm^{-3})
Não Saturada	0,55	1,60	< 0,01
Franja Capilar	1,56	5,42	< 0,01
Saturada	0,50	1,27	< 0,01

Gráfico 10 – Concentração dos íons Na em aquífero artificial do Experimento 13 contendo apenas solução sódica.

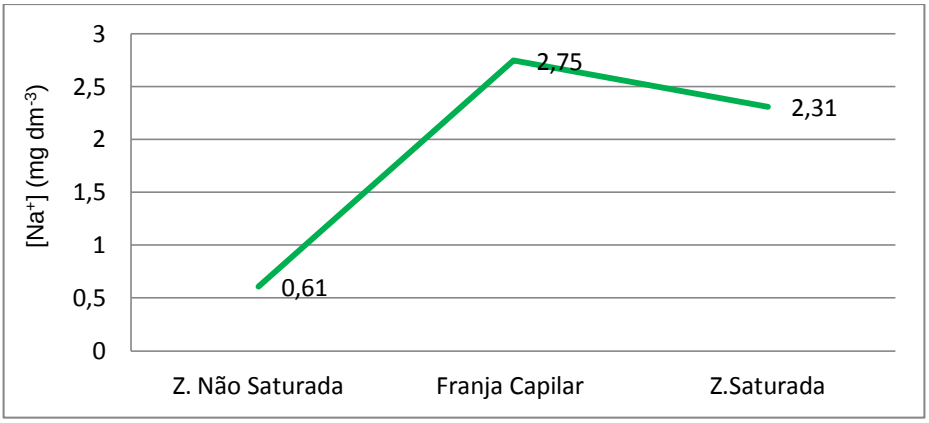


Gráfico 11 – Concentração dos íons Cu em aquífero artificial do Experimento 13 contendo apenas solução cúprica.

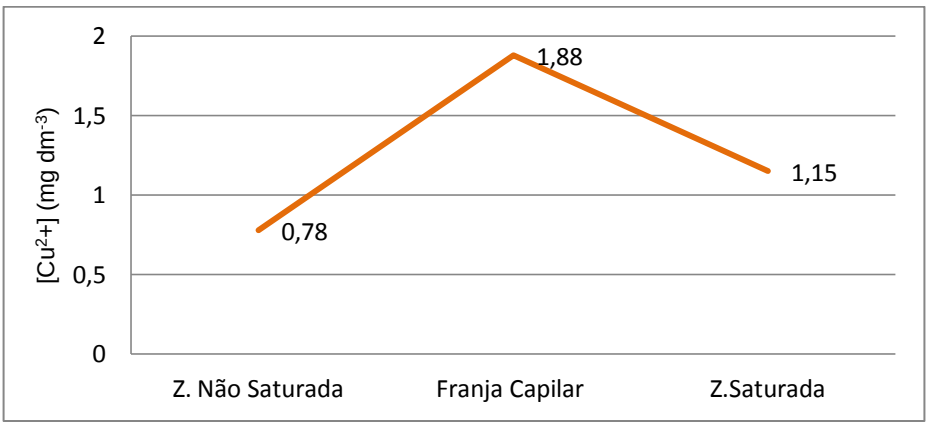


Gráfico 12 – Concentração dos íons Na em aquífero artificial do Experimento 13 contendo solução com par íons Na/K.

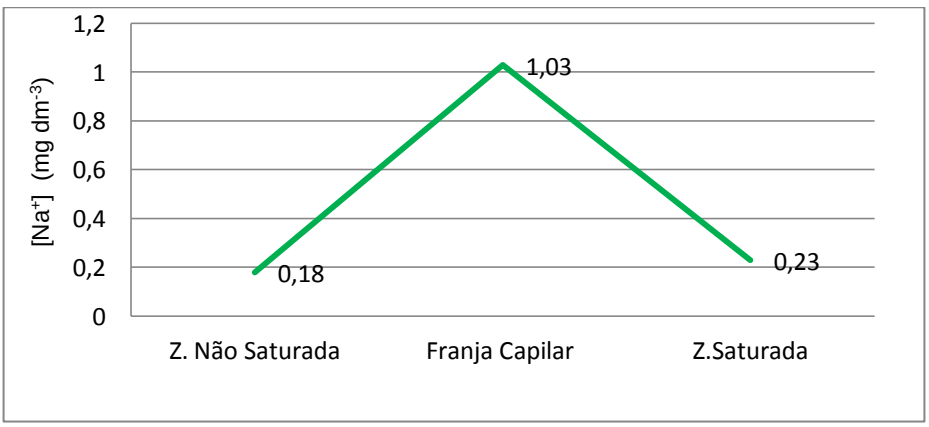


Gráfico 13 – Concentração dos íons Na e Cu (mg dm^{-3}) em aquífero artificial do Experimento 13 contendo solução com par íons Na/Cu.

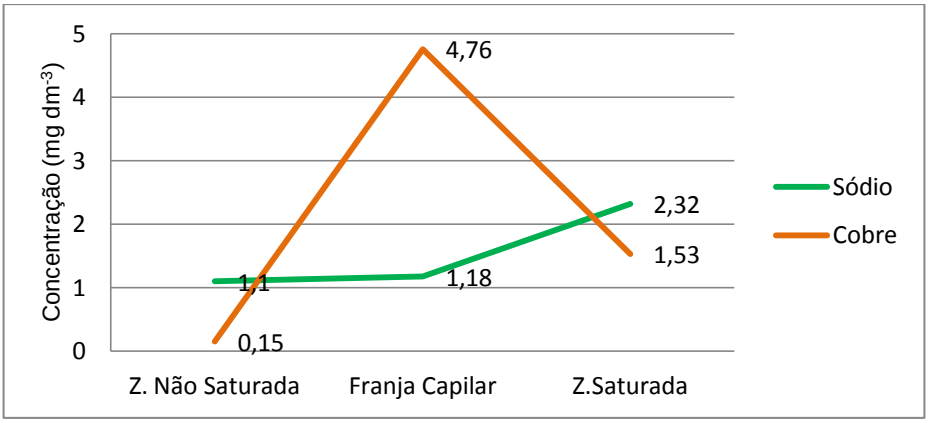


Gráfico 14 – Concentração dos íons Cu em aquífero artificial do Experimento 13 contendo solução com par de íons Cu/K.

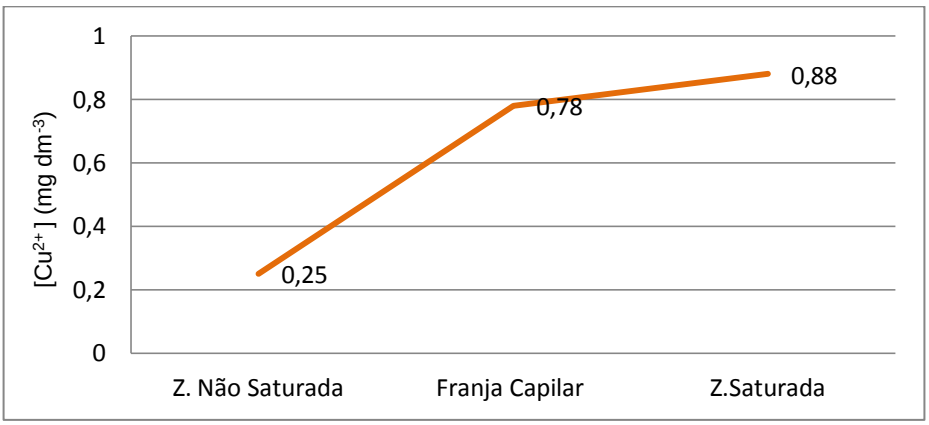
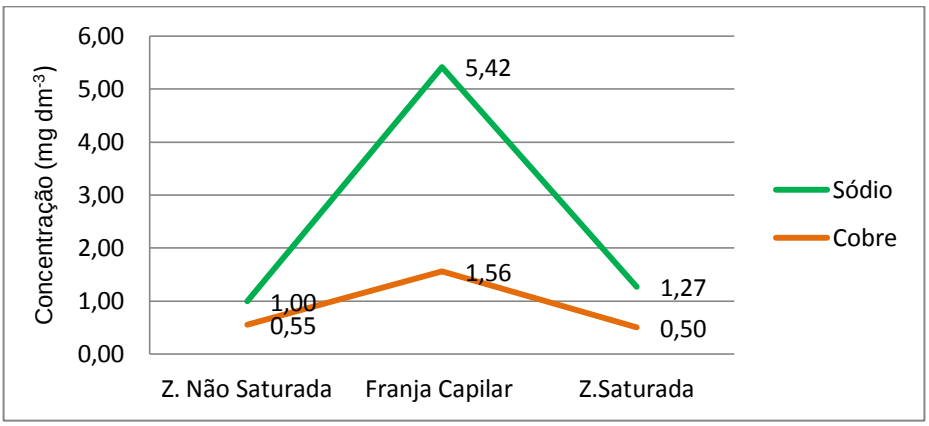


Gráfico 15 – Concentração dos íons sódio e cobre em aquífero artificial do Experimento 13 contendo solução mista.



Nestes experimentos observa-se também a maior retenção iônica na zona da Franja Capilar; além disso pode-se observar claramente a competição iônica pelos sítios adsortivos evidenciadas nos experimentos envolvendo pares de íons.

6.4. EXPERIMENTOS COM SOLO

6.4.1. EXPERIMENTOS 14 (Na^+,K^+,Cu^{2+}, Na^+/K^+, Na^+/Cu^{2+}, K^+/ Cu^{2+}, $Na^+/K^+/Cu^{2+}$)

Nestes experimentos foram utilizadas 7 colunas acrílicas preparadas como nos experimentos anteriores e continham latossolo como substrato. Nestas colunas foram adicionadas soluções com concentração de 1/10 do equivalente-grama de Na^+, K^+ e Cu^{2+}. As soluções foram introduzidas nas colunas individualmente, ao pares e em mistura dos três íons.

Após 72 horas retirou-se 1 amostra de cada região e efetuaram-se extrações nítricas. As amostras foram analisadas quimicamente e os resultados são apresentados nas Tabelas 25 a 30. Esses dados encontram-se representados nos gráficos 16 a 21. Neste experimento as concentrações do íon K também apresentaram-se abaixo do limite de detecção de <0,01mg dm^{-3}.

Tabela 25 – Concentração dos íons Na (mg dm^{-3}) das extrações nítricas - Experimentos 14.

Coluna Solução Na^+ - 72 horas	
Zonas	Na^+ (mg dm^{-3})
Não Saturada	0,65
Franja Capilar	3,14
Saturada	1,94

Tabela 26 – Concentração Cu^{2+} (mg dm^{-3}) das extrações – Experimentos 14

Coluna Solução Cu^{2+} - 72 horas	
Zonas	Cu^{2+}(mg dm^{-3})
Não Saturada	0,04
Franja Capilar	6,90
Saturada	0,17

Tabela 27 – Concentração dos íons Na (mg dm^{-3}) das extrações nítricas realizadas no aquífero artificial contendo solução com o par de íons Na/K - Experimentos 14.

Coluna Solução Na/K- 72 horas		
Zonas	Na^{+} (mg dm^{-3})	K^{+}(mg dm^{-3})
Não Saturada	1,36	< 0,01
Franja Capilar	2,99	< 0,01
Saturada	2,55	< 0,01

Tabela 28 – Concentração dos íons Na e Cu (mg dm^{-3}) das extrações nítricas da realizadas no aquífero artificial contendo com mesmo par de íons.

Coluna Solução Na/Cu - 72 horas		
Zonas	Na^{+}(mg dm^{-3})	Cu^{2+}(mg dm^{-3})
Não Saturada	1,09	0,20
Franja Capilar	1,87	1,12
Saturada	1,63	0,39

Tabela 29 – Concentração dos íons Cu (mg dm^{-3}) das extrações nítricas da realizadas no aquífero artificial contendo solução com par de íons Cu/K.

Coluna Solução Cu/K - 72 horas		
Zonas	Cu^{2+}(mg dm^{-3})	K^{+}(mg dm^{-3})
Não Saturada	0,07	< 0,01
Franja Capilar	2,55	< 0,01
Saturada	0,97	< 0,01

Tabela 30 – Concentração dos íons Na e Cu (mg dm^{-3}) das extrações nítricas da realizadas no aquífero artificial contendo solução mista.

Coluna Solução Mista - 72 horas			
Zona	Na^{+} (mg dm^{-3})	Cu^{2+}(mg dm^{-3})	K^{+}(mg dm^{-3})
Não Saturada	1,26	0,04	< 0,01
Franja Capilar	1,62	1,80	< 0,01
Saturada	1,14	0,32	< 0,01

Gráfico 16 – Concentração dos íons Na em aquífero artificial do Experimentos 14 contendo apenas soluções sódicas.

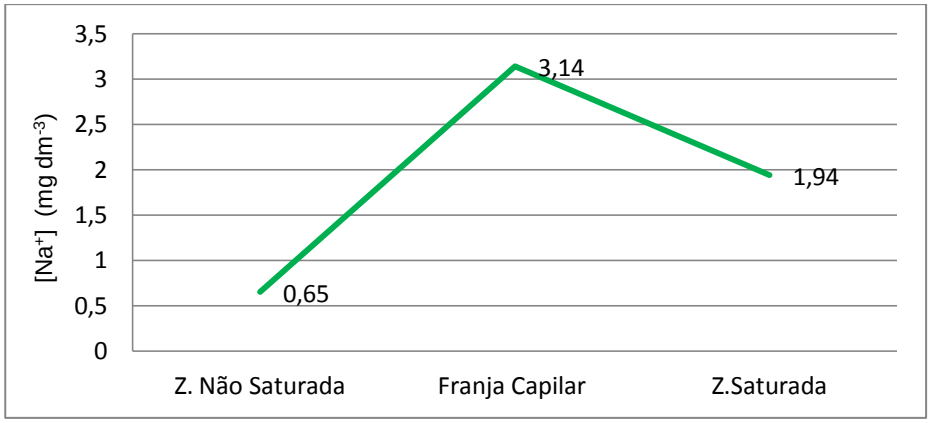


Gráfico 17 – Comportamento do Cu^{2+} do Experimentos 14.

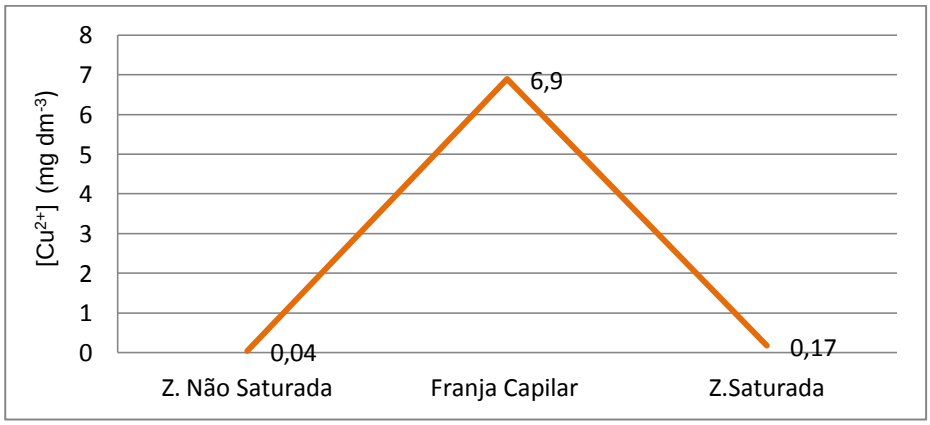


Gráfico 18 – Concentração de Na^{+} (mg dm^{-3}) em aquífero artificial do Experimentos 14 contendo solução com par dos íons Na/K.

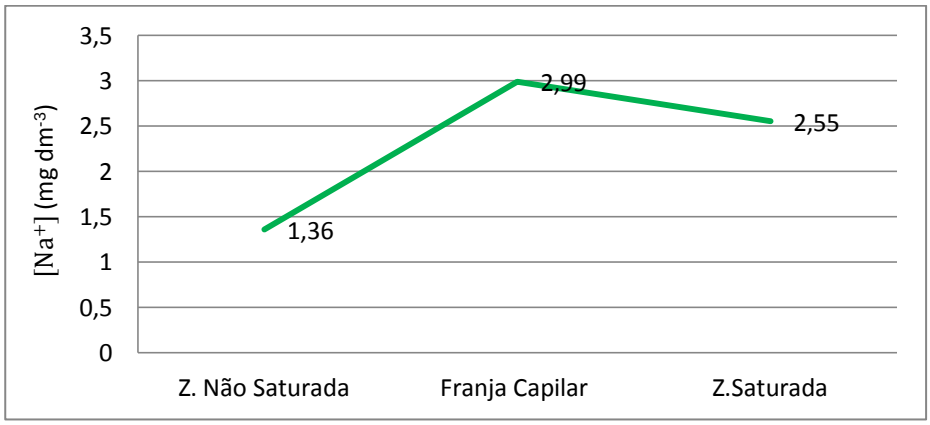


Gráfico 19 – Concentração dos íons Na e Cu (mg dm^{-3}) em aquífero artificial - Experimentos 14 .

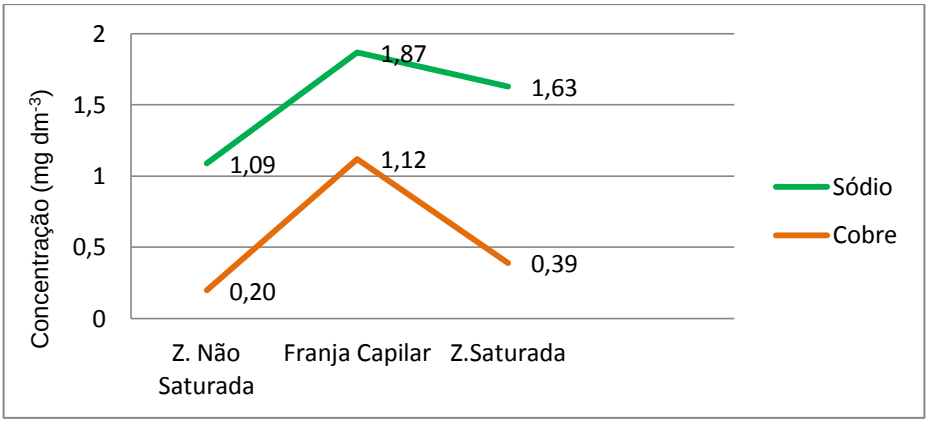


Gráfico 20 – Concentração dos íons Cu em aquífero artificial do Experimento 14 contendo solução com par dos íons K/Cu.

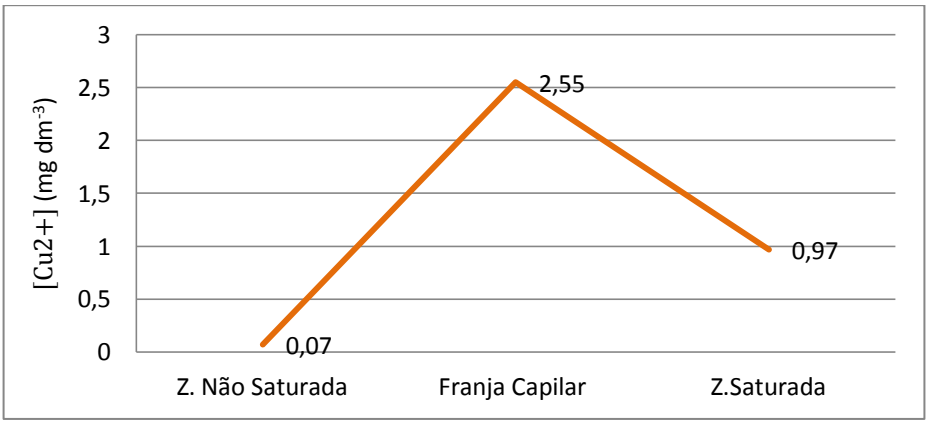
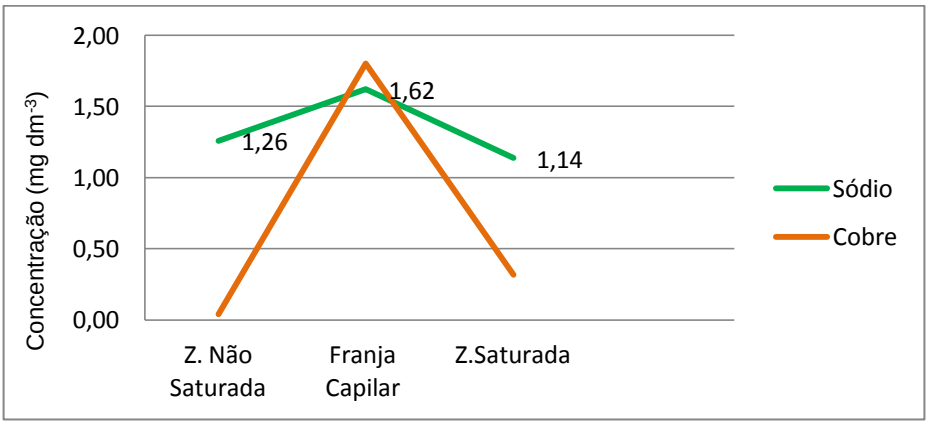


Gráfico 21 – Concentração dos íons Na e Cu em aquífero artificial do Experimento 14 contendo solução mista.



De maneira geral neste experimento o comportamento iônico foi semelhante aos experimentos anteriores, ficando evidente a maior adsorção iônica na região da Franja Capilar.

6.4.2. EXPERIMENTOS 15 (Cu^{2+})

Foram preparadas duas colunas (AQ1 e AQ2), assentando-se o latossolo até a altura de 40 cm. Adicionou-se água deionizada (50,00 mL) e após 96 horas, quando o nível freático se estabilizou adicionaram-se 50,00 mL da solução de cobre com concentração de 2M. Em AQ1 a solução foi introduzida pela base e em AQ2 pelo topo.

Após 72 horas, estabilizados os sistemas as colunas foram congeladas e fatiadas.

Devido a presença de altos teores de argila no solo, a Franja Capilar apresentou altura 12 cm acima do nível d'água. Devido a elevada altura da Franja Capilar as colunas foram fatiadas em 6 frações (Figura 13).

Figura 13 – Representação gráfica das amostragens dos aquíferos artificiais do Experimentos 15.

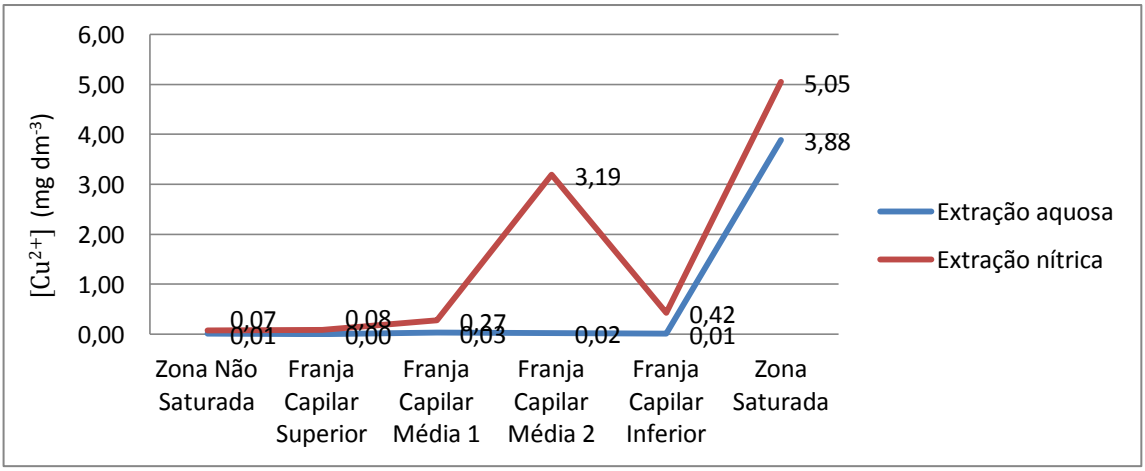
Os resultados das análises químicas das extrações iônicas (aquosas e nítricas) encontram-se na Tabela 31 e suas projeções gráficas são apresentadas no Gráfico 22 (a) e (b).

Tabela 31 – Concentração dos íons cobre (mg dm^{-3}) das extrações iônicas (aquosas e nítricas) realizadas nos dois aquíferos artificiais do Experimentos 15.

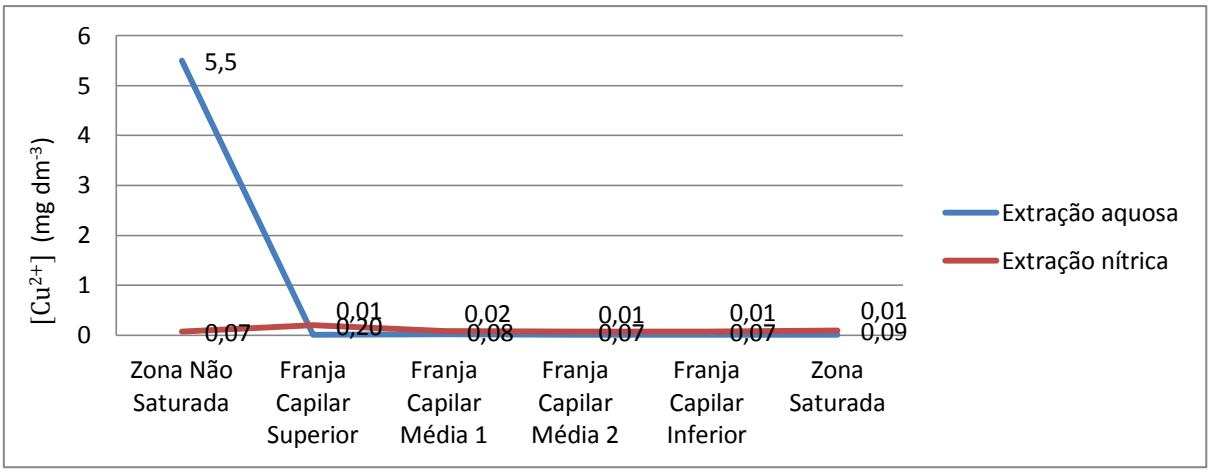
Zonas	Extração Iônica	
	Aquosa	**Nítrica**
Coluna AQ1 - Solução percolada pela base (a)		
Não Saturada	0,01	0,07
Franja Capilar Superior	0,00	0,08
Franja Capilar Média 1	0,03	0,27
Franja Capilar Média 2	0,02	3,19
Franja Capilar Inferior	0,01	0,42
Saturada	3,88	5,05
Coluna AQ2 – Solução percolada pelo topo (b)		
Não Saturada	5,5	27,14
Franja Capilar Superior	0,01	0,20
Franja Capilar Média 1	0,02	0,08
Franja Capilar Média 2	0,01	0,07
Franja Capilar Inferior	0,01	0,07
Saturada	0,01	0,09

Gráfico 22 – Concentração dos íons cobre (mg dm^{-3}) em função das diferentes zonas do aquífero artificial do Experimento 15 (latossolo) .

(a) Distribuição iônica de Cu^{2+} nas diferentes frações da coluna com solução inserida pela base



(b) Distribuição iônica de Cu^{2+} nas diferentes frações da coluna com solução inserida pelo topo.



Nesta experiência em que o agente contaminante foi adicionado pela base da coluna o comportamento iônico se repete sempre, ou seja, tem-se na porção medial da franja aumento considerável da concentração iônica. Constata-se ainda que, certamente com o aumento do tempo haverá mais migração iônica da Zona Saturada para a Franja Capilar (Primeira Lei de Fick).

Encontra-se no ANEXO A tabela complementar contendo informações compiladas de todos os experimentos.

7. TRABALHOS DE CAMPO

Para confirmar os resultados obtidos em bancada foram coletadas amostras de solo em uma área contaminada (π) na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Essa indústria por realizar tratamentos químicos em superfícies, apresenta sérios problemas de contaminação de solo gerando resíduos sólidos e efluentes ricos em íons metálicos.

No local onde foram realizadas coletas de amostras de solo, as atividades tiveram início na década de 60 quando as operações eram, principalmente, a fabricação de esmaltes e pigmentos para cerâmica.

O setor de tratamento de superfície desta indústria teve início na década de 70 e encerrou suas atividades por volta de 2000. Atualmente a área abriga equipamentos e fornos para recuperação de metais preciosos

A área de estudos está localizada especificamente no sudeste do Município de Guarulhos. Os principais acessos a ela podem ser feitos pela Rodovia Presidente Dutra (BR 116), Fernão Dias e pela Rodovia Ayrton Sena (SP-70).

De acordo com o mapa de macrozoneamento da cidade de Guarulhos, a área de estudo está situada numa Macrozona de Dinamização Econômica e Urbana, em local de ocupação mista com presença de instalações residenciais, comerciais, industriais etc, além da presença de corpos d’água (GUARULHOS, 2008).

Com base nos perfis geológicos obtidos com a realização de sondagens realizadas por empresas de consultoria, o solo local é localmente recoberto por

aterro e por sedimentos da Bacia de São Paulo. O perfil representativo do solo da área de estudo pode ser assim descrito:

• Aterro - camada abaixo das áreas pavimentadas, constituída principalmente por argila arenosa;

• Sedimentos da bacia de São Paulo - agilito siltoso ou arenoso, espessuras variando de 1,5m a 15m, coloração vermelha ou roxa. Subordinadamente ocorrem camadas de arenito argiloso;

• Solo residual composto por argila siltosa de cor marrom avermelhada, compacta, pouco plástica, por vezes pouco arenosa e levemente úmida e espessuras entre 3,20 e 8,00 m de profundidade;

• Saprólito - variando de silte a silte arenoso, com minerais micáceos orientados, com veios de quartzo centimétricos intercalados, de coloração cinza-amarelada. Trata-se da alteração das rochas do embasamento cristalino, principalmente migmatíto, típico daquela região. Pode ocorrer a partir de 2m de profundidade, sob sedimentos da bacia de São Paulo ou sob o aterro;

• Alteração de Rocha nas maiores profundidades, pouco a medianamente alterada com minerais maiores de feldspatos em meio a matriz composta de quartzo e micáceos orientados, de coloração cinza-amarela.

Na ocasião, para a coleta de solo, perfurou-se um poço (α) com 4'' de Ø. Esta perfuração foi efetuada com auxílio de perfuratriz Geoprobe® (Figura 14), modelo 6712DT, com método "direct push". Este equipamento permitiu amostragem com liners até profundidade de 21,50 m. Essa profundidade foi

definida tomando por base o nível freático de um poço construído já há algum tempo distante cerca de 3 m da área do poço.

Figura 14 – Perfuração de poço α, com perfuratriz Geoprobe® 6712DT.

Foram coletadas amostras separadas segundo as características do solo como, por exemplo coloração, granulometria e umidade.

Tratamentos Laboratoriais

As amostras de solo coletadas na indústria π, foram levadas para o Laboratório de Hidrogeoquímica III do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS), separadas, secas, pesadas e encaminhadas para análises químicas.

Foram determinadas as águas higroscópicas em seis porções do perfil. As amostras foram secas ao ar e transferidas para cápsulas taradas e determinados os teores das águas higroscópicas (Tabela 32).

Tabela 32 – Água higroscópica presente nas amostras de solo da área de estudos.

Zona	Profundidade(m)	% de Água
Não Saturada	2,60 – 2,85	10,78
Franja Capilar (1)	6,00 – 6,30	18,35
Franja Capilar (2)	7,50 – 8,00	20,40
Franja Capilar (3)	8,60 – 9,00	26,65
Saturada (1)	9,00 – 10,00	29,69
Saturada (2)	11,00 – 12,00	30,48

Os resultados permitiram que se definissem as 3 zonas do perfil. Do total de amostras coletadas separaram-se 14. As amostras foram analisadas por Fluorescência de Raios X (Tabela 34), e efetuadas extrações aquosas para determinação dos íons intersticiais e extrações nítricas para determinação dos constituintes iônicos adsorvidos. Estas extrações foram realizadas conforme Hypolito, Andrade e Ezaki (2011).

Na Tabela 33 são exibidos os resultados das extrações iônicas intersticiais (H_2O) e totais (HNO_3) do solo.

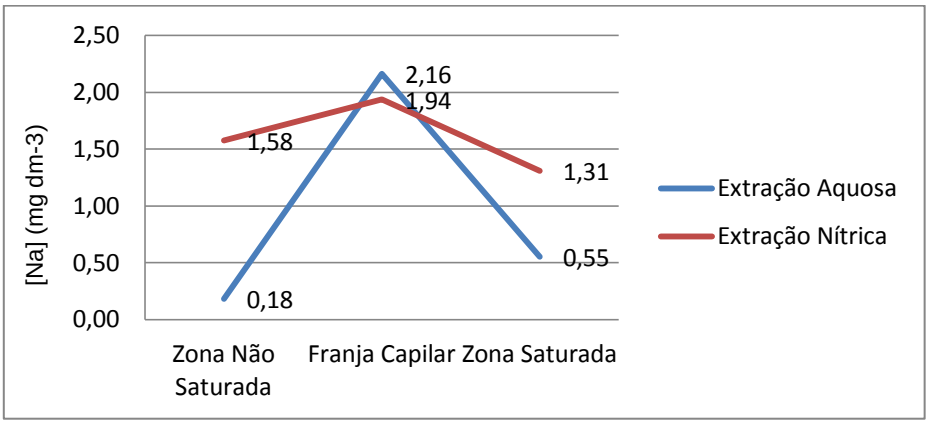
Tabela 33 – Resultados das análises de íons intersticiais (extraídos com H_2O), adsorvidos e totais (extraídos com HNO_3 8M) dos solos.

Profundidade	Sódio		Cobre	
	Intersticial	Total	Intersticial	Total
0,00 - 3,50	<0,01	0,26	<0,01	0,13
4,50 - 4,80	0,18	2,89	0,05	0,20
6,30 - 6,50	2,64	<0,01	0,05	1,33
6,50 - 7,50	1,6	1,89	3,78	6,23
7,50 - 8,00	1,27	1,33	2,83	4,55
8,00 - 8,40	2,01	2,30	3,5	5,70
8,40 - 8,60	<0,01	3,47	<0,01	1,43
8,60 - 9,00	1,97	2,22	3,3	4,75
9,00 - 10,00	1,35	2,09	2,1	3,55
10,00 - 10,20	0,22	0,63	0,03	2,38
10,20 - 10,30	0,75	1,08	1,75	4,50
10,30 - 10,50	0,13	0,21	1,03	3,23
10,50 - 10,60	0,56	2,87	0,03	2,33
13,00 - 14,50	0,3	0,98	0,02	2,98

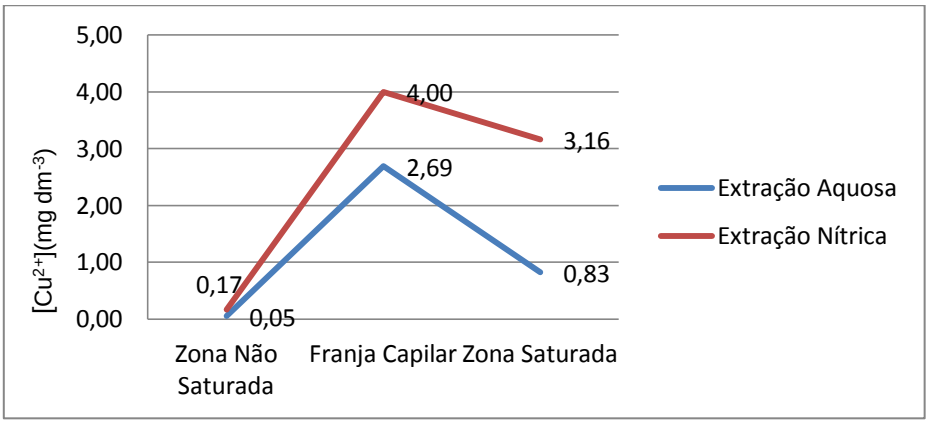
Para melhor interpretação dos resultados, os dados foram agrupados conforme a região do perfil e os valores médios de concentração foram projetados em gráficos (Gráfico 23 (a) e (b)).

Gráfico 23 – Valores médios das concentrações de íons sódio e cobre, produtos das extrações iônicas das três porções do perfil (Zona Não Saturada, Saturada e Franja Capilar) de solo.

(a) Concentração Sódio



(b)Concentração Cobre



Como verificado experimentalmente tem-se maior concentração iônica na Franja Capilar.

A caracterização química do solo contaminado também foi realizada através de Fluorescência de Raios X (Tabela 34) (a) e (b))

Tabela 34 - Composição química das amostras de solo (FRX) – elementos maiores (%) (a) e Cobre (b).

Profundidade / Analito	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5
0,00 – 0,50	62,53	1,40	19,65	6,04	0,02	< 0,01	0,15	< 0,02	0,08	0,05
4,50 – 4,80	78,77	0,62	11,03	3,22	0,01	< 0,01	0,12	< 0,02	0,11	0,04
6,30 -6,50	79,28	0,66	10,38	3,24	0,01	< 0,01	0,10	< 0,02	0,08	0,04
6,50 – 7,50	58,17	1,07	23,83	6,19	0,01	< 0,01	<0,01	< 0,02	0,04	0,21
7,50- 8,00	64,35	0,92	20,88	4,95	0,01	< 0,01	<0,01	< 0,02	0,05	0,15
8,00 – 8,40	59,92	1,08	23,36	5,16	0,01	< 0,01	0,01	< 0,02	0,03	0,16
8,40 – 8,60	76,79	0,72	12,11	3,40	0,01	< 0,01	0,07	< 0,02	0,08	0,06
8,60 – 9,00	55,40	1,39	26,10	5,59	0,01	< 0,01	0,01	< 0,02	0,08	0,22
9,00 – 10,00	56,32	1,48	25,67	5,59	0,02	< 0,01	0,03	< 0,02	0,09	0,23
10,00 -10,20	67,70	0,97	17,52	4,69	0,03	< 0,01	0,06	< 0,02	0,21	0,12
10,20 – 10,30	56,68	1,54	22,30	9,02	0,05	< 0,01	<0,01	< 0,02	0,48	0,14
10,30 – 10,50	48,74	1,23	29,12	6,52	0,28	0,42	<0,01	< 0,02	1,70	0,17
10,50 – 10,60	54,64	1,20	26,10	6,51	0,08	0,25	0,04	< 0,02	1,07	0,12
13,00 – 14,50	54,14	1,32	25,15	6,48	0,06	0,56	<0,01	< 0,02	2,33	0,11

(b) Concentração Cobre

Profundidade	Cu (mg kg^{-1})
0,00 – 0,50	14
4,50 – 4,80	30
6,30 -6,50	65
6,50 – 7,50	636
7,50- 8,00	538
8,00 – 8,40	635
8,40 – 8,60	152
8,60 – 9,00	573
9,00 – 10,00	480
10,00 -10,20	275
10,20 – 10,30	526
10,30 – 10,50	436
10,50 – 10,60	311
13,00 – 14,50	372

Dentre os elementos mais abundantes do solo tem-se, em média, 60% de óxido de silício, 22% de óxido de alumínio, 5,60% de óxido de ferro e óxido de potássio apresenta um aumento concomitante com a profundidade.

Quanto aos elementos traço o cobre apresenta aumento bastante significativo nas amostras correspondentes à porção da Franja Capilar, por vezes ultrapassando os limites de concentração estipulados pelo CONAMA (Resolução 420/2009) para solos industriais.

7. CÁLCULOS DO COEFICIENTE DE GAPON

De acordo com Nunes (2005) a troca de cátions no ambiente do solo é um dos fenômenos mais importantes para a manutenção da vida na forma que a conhecemos. É através desse processo que os elementos oriundos do intemperismo químico de minerais primários e secundários, além dos adicionados, por exemplo, via adubação, são retidos temporariamente no solo, podendo ser incorporados à cadeia trófica ou serem lixiviados e continuarem no ciclo geoquímico.

Durante o tempo de residência no solo os elementos estão sujeitos a um equilíbrio dinâmico entre a adsorção aos colóides e a solubilização na solução do solo regido por regras que variam em função das propriedades dos íons envolvidos, das partículas coloidais e do ambiente no entorno dessas partículas.

A relativa preferência ou especificidade dos sítios de troca das partículas indica a quantidade de um determinado cátion que um solo pode reter. Esse processo pode ser descrito por uma equação análoga à Lei de Ação das Massas. A equação mais utilizada para quantificar esse fenômeno é a equação proposta por Gapon (1933, *apud* WIETHÖLTER, 2007). Esta equação também permite prever a preferência de um cátion pelas cargas negativas através do Coeficiente de Seletividade ou Coeficiente de Gapon. Quando o coeficiente de seletividade for maior que 1(mmolL^{-1}) o cátion adsorvido que estiver no numerador terá preferência pelas cargas negativas sobre o que estiver no denominador. Se o coeficiente de seletividade for menor que 1(mmolL^{-1}) ocorre o inverso, ou seja, o cátion adsorvido presente no denominador terá preferência pelas cargas negativas em relação ao que estiver no numerador. Quando o coeficiente de seletividade for igual a 1(mmolL^{-1}), não há preferência de nenhum cátion pelas cargas negativas, sistema encontra-se em equilíbrio.

Seja o equilíbrio:

$$A^{0}_{\text{adsorvido}} = A^{x+}_{solução} + xe^{-}$$

$$K = \frac{A+_{solução}}{A^{0}_{(adsorvido)}}$$

Para o estudo do coeficiente de seletividade ou Gapon (K) foram adotadas as concentrações iônicas das três zonas dos aquíferos artificiais com diferentes tempos de contato dos Experimentos 3,5 e 8 por apresentarem maior quantidade de resultados dentro dos limites de detecção .

Dados e Calculos do Coeficiente de Gapon

Seja: $K^{TEMPO\ DE\ CONTATO}_{ZONAS}$

Experimento 3 (Na^{+})

Cálculo para tempo de contato de 10 minutos

Zona Não Saturada

Na^{+} = 0,20

Na^{0}= 0,30

$$K^{10}_{ZNS} = \frac{0,20}{0,30} = 0,67\ \text{mmolL}^{-1}$$

Franja Capilar

Na^{+} = 0,50

Na^{0} = 0,50

$$K^{10}_{FC} = \frac{0,50}{0,50} = 1,00\ \text{mmolL}^{-1}$$

Zona Saturada

Na^{+} = 0,10

Na^{0} = 0,30

$$K^{10}_{ZST} = \frac{0,10}{0,30} = 0,33\ \text{mmolL}^{-1}$$

Cálculo para tempo de contato de 120 minutos

Zona Não Saturada

Na^{+} = 0,10

Na^{0}= 0,40

$$K_{ZNS}^{120}= \frac{0,10}{0,40} = 0,25 \text{ mmolL}^{-1}$$

Franja Capilar

Na^{+} = 0,30

Na^{0} = 0,50

$$K_{FC}^{120}= \frac{0,30}{0,50} = 0,60 \text{ mmolL}^{-1}$$

Zona Saturada

Na^{+} = 0,20

Na^{0} = 0,50

$$K_{ZST}^{120}= \frac{0,20}{0,50} = 0,40 \text{ mmolL}^{-1}$$

Experimento 5 (Cu^{2+})

Cálculo para tempo de contato de 10 minutos

Zona Não Saturada

Cu^{2+} = 0,07

Cu^{0}= 0,10

$$K_{ZNS}^{10}= \frac{0,07}{0,10} = 0,7 \text{ mmolL}^{-1}$$

Franja Capilar

Cu^{2+} = 0,30

Cu^{0} = 0,28

$$K_{FC}^{10}= \frac{0,30}{0,28} = 1,07 \text{ mmolL}^{-1}$$

Zona Saturada

Cu^{2+} = 0,05

Cu^{0} = 0,15

$$K_{ZST}^{10} = \frac{0,05}{0,15} = 0,33 \text{ mmolL}^{-1}$$

Experimento 8 ($K+/Cu^{2+}$)

Cálculo para tempo de contato de 10 minutos

Zona Não Saturada

Cu^{2+} = 0,17

Cu^{0}= 0,43

$$K_{ZNS}^{10} = \frac{0,17}{0,43} = 0,39 \text{ mmolL}^{-1}$$

Franja Capilar

Cu^{2+} = 1,05

Cu^{0} = 1,07

$$K_{FC}^{10} = \frac{1,05}{1,07} = 0,98 \text{ mmolL}^{-1}$$

Zona Saturada

Cu^{2+} = 0,80

Cu^{0} = 0,32

$$K_{ZST}^{10} = \frac{0,80}{0,32} = 2,5 \text{ mmolL}^{-1}$$

Quando o valor de K (Coeficiente de Seletividade) for igual a unidade tem-se equilíbrio entre os íons adsorvidos e em solução.

Examinando os resultados acima constata-se, em função, do tempo de contato solução/substrato, comportamentos diferentes nas três regiões de cada aquífero. No entanto, os valores encontrados quando são utilizados dados das concentrações iônicas encontradas nas Franjas Capilares são próximos a 1 , indicando maior estabilidade.

9. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste trabalho foi analisado o comportamento geoquímico dos íons Na, K e Cu. Objetivando simular o que ocorre no meio natural, foram realizadas 15 séries de experimentos em colunas acrílicas. Para estes experimentos foram escolhidos quatro tipos de substratos diferentes: esferas de vidro e areia quartzosa, caulim e solo.

Nos experimentos com esferas de vidro não foi possível detectar concentrações iônicas intersticiais e adsorvidas, devido a baixa concentração das soluções utilizadas.

Inicialmente nos experimentos com areia quartzosa foi utilizada solução contaminante com baixa concentração, que combinada com a mineralogia da areia, rica em quartzo não possibilitou a adsorção iônica nos experimentos realizados com solução com concentração de 1/100 do equivalente-grama. No entanto, quando se eleva a concentração das soluções introduzidas nos experimentos é possível verificar que com aumento da concentração iônica intersticial e adsorvida.

Nos experimentos realizados com areia quartzosa com tempo de contato variando de 10 a 120 minutos (experimentos 1 a 11) é possível observar que o íon cobre apresenta comportamento semelhante nas colunas que permaneceram com a solução contaminante por 30 e 50 minutos, nestes experimentos é possível observar que os sistemas não entraram em equilíbrio, apresentando discreto aumento das concentrações iônicas na região saturada. Nestes experimentos também é possível observar que a concentração de cobre é diminuída quando há combinação deste íon com outros íons.

Nos experimentos 12 é possível observar que no substrato preferencialmente ocorre adsorção dos íons cobre. Isto se deve a maior capacidade de o íon cobre ligar-se as argilas e superfícies trocáveis possuindo pequeno raio iônico (0,53Å). A seletividade preferida de um íon de metal pesados sobre outro é chamado de adsorção seletiva (RATHER, 1992). A ordem de seletividade é assumida ser inversamente proporcional ao tamanho do raio hidratado do íon metálico (GOMES, 2001).

Nos experimentos comprovou-se, através de um grande número de experiências, que na Franja Capilar sempre, numa altura média do perfil do solo da coluna, tem-se um máximo de concentração iônica, constatando-se um acréscimo bem definido seguido de uma diminuição marcante, indicando um tempo de residência iônico elevado bastante acentuado.

Isto ocorre porque na Franja Capilar já se tem equilíbrio entre os íons da solução e os adsorvidos nas partículas coloidais. Neste caso a difusão é diminuída uma vez que os íons se encontram num ambiente seco/úmido, não se movem tão rapidamente como na Zona Saturada e nem lento como na Zona Não Saturada. Na Zona Não Saturada os íons encontram-se parcialmente fixos, secos, imóveis, e distribuídos em todas as partículas sólidas ocupando os sítios de adsorção e na Franja Capilar eles se encontram parcialmente imóveis nas regiões superiores e moveis na Região Saturada por Capilaridade.

A maior concentração atingida na porção central da franja se deve aos capilares que compõem a fase fixa e que limitam a difusão iônica entre os meios líquidos. Nessa região se tem uma fase estacionária seca, consequência da parte da franja que impede, pelas extremidades capilares, a passagem líquida. Esta fase

seca, na região capilar, muitas vezes contém gases além da fase líquida de soluções.

Ainda na franja capilar para a passagem de íons para a Zona Saturada eles têm de vencer a Região Saturada por Capilaridade que consiste em uma fase móvel, semi-saturada, que se estende até o início da Zona Saturada.

Na Zona Saturada, os íons que não foram adsorvidos, que não reagiram e que para aí migraram, inicialmente é de baixa concentração e aumenta gradativamente em função do gradiente de concentração que obedece a Primeira Lei de Fick que trata de um fenômeno de difusão e sobrepõe seu efeito de região de maior concentração para a mais diluída.

Na Zona Saturada tem-se maior quantidade de água, maior mobilidade iônica e,com isso, maior dispersão e menor concentração para igual área de outra zona.

Os experimentos realizados neste trabalho permitem afirmar que, de modo geral, há contínua fixação (adsorção) do Na^+, K^+ e Cu^{2+}, em função do tempo e que, apesar de distribuídos nas três regiões do “aquífero”, apresenta na maioria dos experimentos, um tempo de residência significativamente mais elevado na franja capilar.

10. CONCLUSÕES

A aplicação de esferas de vidro, apesar de Simmons *et al.* (1992), Pereira (2000) e Haberer (2014) afirmarem que produzem dados confiáveis elas, neste trabalho, não produziram os resultados esperados. Nos experimentos com esferas de vidro não foi possível detectar concentrações iônicas intersticiais e adsorvidas, devido a ausência de sítios adsortivos nas superfícies das esferas.

Dos materiais utilizados como substrato a areia quartzosa foi a que melhor produziu bons resultados.

A percolação das soluções iônicas em diferentes substratos permitiu o estabelecimento de uma ordem de distribuição iônica nos aquíferos.

O íon sódio apresentou comportamento uniforme em todos os experimentos, inclusive quando os substratos foram caulim e solo natural.

Verificou-se os teores de sódio foram acentuadamente maiores na região da Franja Capilar.

Dada a complexidade do comportamento dos íons potássio nos solos, nos experimentos ele apresentou comportamento anômalo. Isto é explicado pelos valores dos potenciais iônicos: para o sódio que é $0{,}98.10^{-2}$ pm e que para o potássio é $0{,}072.10^{-2}$ pm. Esses valores indicam que o potássio possui menor poder de hidratação, maior adsorção, contudo menor mobilidade. Nos experimentos também este fato foi comprovado pelas análises químicas das águas da Zona Saturada. É de se levar em conta também sua competição com os íons cobre bivalentes.

O cobre por ser, dentre os três íon, o de maior valência apresentou poder de adsorção elevada e da mesma forma que o sódio, seu conteúdo na Franja Capilar foi maior.

De modo geral, então, os resultados experimentais obtidos permitem afirmar que os íons estudados apresentam na região da Franja Capilar maior concentração, isto é maior tempo de residência iônica.

São conclusões muito úteis para orientar, por exemplo, as empresas que trabalham com remediação eletrocinética instalando eletrodos em pontos estratégicos e profundidades adequadas do solo para extração de íons poluentes. O trabalho contribui também para orientar e definir os locais de retirada de solos contaminados para tratamento *ex situ.*

Outra aplicação muito importante é a de orientar agricultores que, em função do terreno do plantio, pode determinar a profundidade de gradagem, aração e na aplicação de insumos agrícolas, especialmente em regiões próximas de terras baixas e alagadiças.

Também contribui, de maneira efetiva, nos processos de fitorremediação, ou seja, na escolha das plantas com profundidade de suas raízes próprias para imobilizar, remover ou tornar inofensivos os contaminantes orgânicos e inorgânicos no solo e na água.

Ainda, como exemplo, tem-se florestas com capacidade de se regenerar dos distúrbios naturais ou antrópicos. Desta forma é recomendado utilizar grande número de espécies para gerar diversidade florísticas, imitando uma floresta nativa cuja técnica de plantio pode ser auxiliada pela zona de maior concentração de nutrientes que, graças a esse trabalho, sabe-se ocorre na Franja Capilar.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKINDUNNI, F.F.; GILLHAM, R. W. (1992). Unsaturated and saturated flow in response to pumping of an unconfined aquifer.Numerical investigation of delayed drainage. Ground Water 30: 873 – 884.

ALLOWAY, B. J., (1995). Heavy metals in soils.Blackie Academic & Professional.368 p.

AMORIM, J. R. A.; FERNANDES, P. D.; GHEYI, H. R.; AZEVEDO, N. C. (2002) Efeito da salinidade e modo de aplicação da água de irrigação no crescimento e produção do alho (Alliumsativun L.). Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 37, n. 2, p. 167-176, fev.

AMORIM, J. R. A. de; HOLANDA, J. S. de; FERNANDES, P. D. (2008) Qualidade da água na agricultura irrigada. Uso e manejo de irrigação. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica. cap. 6, p. 255-316.

Anand, R.R; ASPANDIAR, M. F. ; NOBLE, R. R.P. A review of metal transfer mechanisms through transported cover with on the vadose zone within the Australian regolith. Ore Geology Reviews Volume 73, Part 3, March 2016, Pages 394–416

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2002). Toxicological profile for copper. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (2008). Toxicological profile for manganese. Atlanta. 539p.

AYERS, R. S.; WESTCOT, D. W. (1994).Water Quality for Agriculture. 3. ed. Rome: FAO,.174 p. (FAO. Irrigation and Drainage, Paper 29).

BASSO, J.B.(2010). Migração de K+, Cu2+ e Cl- em solos do subgrupo Itararé no estado de São Paulo: ensaios sorcivos, percolação em colunas e simulações geoquímicas. 189p.Tese. Universidade Estadual Paulista “Júlio De Mesquita Filho” Instituto De Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro.

BEAR, J. (1972) .Dynamics of fluids in porous media. Elsevier, NewYork.757p.

BOFF, F.E.(1999). Avaliação do comportamento de uma mistura compactada de solos lateríticos frente a soluções de Cu++, K+, e Cl- em colunas de percolação. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos. Dissertação (Mestrado) 182p.

BROOKS, R.R., DUNN, C.E., HALL, G.E.M., 1995. Biological Systems in Mineral Exploration and Processing. Ellis Harwood Limited, New York.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. (2001). Reações dos Micronutrientes e Elementos Tóxicos. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. da.; RAIJ, B.V.; ABREU, C.A. de. (Ed.). Micronutrientes e Elementos Tóxicos na Agricultura. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, cap.5, p. 89 – 124.

CARMONA, F. C.; ANGHINONI, I.; WEBER, E. J. (2011).Salinidade da Água e do Solo e Seus Efeitos Sobre o Arroz Irrigado no Rio Grande Do Sul. Boletim Técnico Nº 10. Instituto Rio Grandense do Arroz. Estação Experimental do Arroz. Divisão de Pesquisa. Cachoeirinha. RS. 54p.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. (2013). Variáveis de qualidade das águas. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/%C3%81guasSuperficiais/34Vari%C3%A1veis-de-Qualidade-das-%C3%81guas#potassio>. Acessoem 02/06/2013.

CHEREMISINOFF, P. N.(1995). Waste Minimization and Cost Reduction for theIndustries.New Jersey: NoyesPublications.

CHOTPANTARAT, S.; ONG, S.K; SUTTHIRAT, C. OSATHAPHAN, K.Competitive sorption and transport of Pb2+, Ni2+, Mn2+, and Zn2+ in lateritic soil Columns. Journal of Hazardous Materials 190 (2011) 391–396

CLEARY,R.(1989). Águas Subterrâneas. São Paulo, Marques Saraiva Gráficos e Editores, Associação Brasileira de Recursos Hídricos-ABRH, Clean Environment Brasil. Disponível em :<www.clean.com.br>. e<www.priceton_groundwater.com>.

CONAMA-COMISSÃO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (2008) Resolução n° 396. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá providências.DOU n°66, Secção 1, p.64-68.

CONAMA 420 - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. (2009). Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Publicado no DOU nº 249, de 30/12/2009, págs. 81-84

Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais –CPRM. (1998) Ministério de Minas e Energia -Serviço Geológico do Brasil. 1998. Noções básicas sobre poços tubulares. Brasília, 21p.

CUNHA, G. R.; SANTI A.; Dalmago, G. A.; PIRES, J. L. F.; PASINATO, A. (2009). Dinâmica do pH da água das chuvas em Passo Fundo, RS 2009. Pesq. agropec. bras. vol.44 no.4 Brasília.

CUSTÓDIO, E. e LLAMAS, M. R. (1983). Hidrologia Subterrânea. Ed. Omega (I e II): Barcelona, 359 p.

DOMENICO, P.A. ; SCHWARTZ, F.W.(1990). Physical and Chemical Hydrogeology, John Wiley & Sons, New York, 824 p

Dunn, C.E., 2007. Biogeochemistry in mineral exploration. Handbook of Exploration and Environmental Geochemistry 9. Elsevier, Amsterdam (480 pp.).

EDMUNDS, W. M.; KINNIBURGH, D. G.The susceptibility of UK groundwaters to acidic deposition (in Geochemical aspects of acid rain) Journal of the Geological Society of London(July 1986), 143(4):707-720.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.(2010). Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 61. Espacialização da Porcentagem de Sódio Trocável do Solo no Perímetro Irrigado Califórnia, em Canindé de São Francisco .Sergipe. 17p.

FETTER, J. (2001) Contaminant Hydrogeology. NY Mc Millan Publish Company, 458p.

FITTS, C.R.(2002) Ground Water Science. Second edition. Oxford. Elseiver . 665p.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J.A. (1979) Groundwater.Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 604 p.

GONÇALVES, F.A.(2008). Fertilidade e Fitodisponibilidade de metais pesados em solo com resíduo de sucata automobilística. Instituto Agronômico. Campinas, SP. Dissertação (Mestrado). 78p.

HABERER, C. M.; CIRPKA O. A.; ROLLE, M.; Grathwohl, P. Vol. 52, No. 1–Groundwater–January-February 2014 :37– 49

HOLANDA, J. S. de; AMORIM, J. R. A. (1997). Qualidade da água para irrigação.Manejo e controle de salinidade em agricultura irrigada. Campina Grande: SBEA/UFPB, 1997. cap. 5. p. 1-27.

HOLANDA, J. S.; AMORIM, J. R. A.; FERREIRA NETO, M.; HOLANDA, A. C. (2010). Qualidade da água para irrigação. Manejo da salinidade na agricultura: estudos básicos e aplicados. Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Salinidade. Fortaleza. cap. 4, p. 41-60.

Holanda, J.S.; Vitti, G.C.; Salviano, A.A.C. (1998). Alterações nas propriedades químicas de um solo aluvial salino-sódico decorrentes da subsolagem e do uso de condicionadores. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v.22, p.387-394.

HSDB - Hazardous Substances Data Bank.(2000).Manganese; National Library Medicine; Canadian Center for Occupational Health and Safety.

HYPOLITO, R.; ANDRADE, S.; EZAKI, S. (2011). Geoquímica da Interação Água/Rocha/Solo – Estudos Preliminares. São Paulo, Editora All Print, 454 p.

IRITANI, M.A.; EZAKI, S. (2008). Cadernos de Educação Ambiental. As águas subterrâneas do Estado de São Paulo. Secretaria de Estado do Meio Ambiente – SMA 2a Edição. p. 104.

ISLAM, M. R.; LAHERMO, P.;S ALMINEN, R.; ROJSTACZER, S.; PEURANIEMI, V. (2000). Lake and reservoir water quality affected by metals leaching from tropical soils, Bangladesh, Environmental Geology 39(10): 1083-1089.

JI, G.L.;LI, H.Y. (1997). Eletrostatic Adsorption of Cations. In: YU, T.R. Chemistry of Variable Charge Soils. New York: Oxford University Press, p. 65 – 79.

JÚNIOR, V. N. C. 2004. RevistaTecnologia.Universidade de Fortaleza. Fortaleza.CE. v. 25, n. 2, p. 61-71, dez. 2004.

KABATA-PENDIAS, A; PENDIAS, H. A. (2001).Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press. Boca Raton London.3ª Edição. 413p.

LEE, S.S.,KIM.J.S.;KIM,D.J.(2001). Monitoring of drawdow pattern during pumping in na unconfined physical aquifer model. Hydrol. Process.15:479 – 492.

LEITE, J.C. Estudos laboratoriais de percolação em colunas de misturas de solos lateríticos compactados: Equipamentos e Ensaios. (2000). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. Tese (Doutorado). 223p.

LIMA , L. A. (2013). Teoria 3. Salinidade, seu efeito sobre o solo e recuperação de solos salinizados: DISPONÍVEL: http://www.lalima.com.br/lalima/arquivos/teoria3.pdf. Acessado 29/08/2013.

LIMA, J. C. P. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; LIMA, J. G. C.; LIRA-JUNIOR, M. A. (2007). Níveis críticos e tóxicos de boro em solos de Pernambuco determinados em casa de vegetação. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.31, p.73-79.

MAGALHÃES A.O.(2006). Análise ambiental do alto curso da microbacia do Rio da Batateira no município do Crato/CE: subsídios ao zoneamento ecológico-econômico. Dissertação de mestrado, UFC, Fortaleza.

MARSILY, G. (1986). Quantitative hydrogeology: Ground water hydrology for engineers Academic Press. Orlando. 440 p.

MARTINS,S.C.(2005). Adsorção e dessorção de cobre em solos sob aplicação de lodo de esgoto e calda bordalesa. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Dissertação (Mestrado).

MATTIAZZO-PREZOTTO, M. E. (1994). Comportamento de cobre, cádmio, crômio, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH. Tese (Livre-Docência) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba. 197 f.

McBRIDE, M. B. (1994). Environmental Chemistry of soils. New York. Oxford University Press. 415 p.

MELLO, F. de A.; BRASIL SOBRINHO, M. de O. C.; ARZOLLA, S.; SILVEIRA, R. I.; COBRA NETO, A.; KIEHL, J. de C.(1983). Fertilidade do solo. São Paulo: Nobel, 1983. 400 p.

MERIAN. E. (1991) .Metals and their compounds in the environment occurrence, analysis and biological relevance. VCH.,Weinhem.1438p.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (2007). Águas Subterrâneas um recurso a ser conhecido e protegido. Secretaria de Recursos Hídricos e Ambiente Urbano. Brasília.

NASCIMENTO, S.C (2007). Comportamento de íons e sua associação a resíduos de indústria siderúrgica em manguezal do sistema estuarino de Santos - Cubatão/SP. Tese. Universidade de São Paulo.Instituto de Geociências. São Paulo.

NUNES, W.A.G.A.(2005). NUNESA Troca Catiônica sob Termodinâmica Fatores Intervenientes e as Equações de Ação de Massas. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Ministério da Agricultura, Pecuária e

Abastecimento Centro de Pesquisa Agropecuária do Oeste Embrapa Agropecuária Oeste. Dourados, MS.

NWANKWOR, G.I.;GILLHAM,R.W,, KAMP. Van der. G.; AKINDUNNI, F.F., (1992).Unsatured and satured flow in response to pumping of an unconfined aquifer – Fiel evidence of delayed drainage. GroudWater30:690 – 700.

OLIVEIRA, J.B. (1999). Solos do Estado de São Paulo: Descrição das Classes Registradas no Mapa Pedológico. Campinas, IAC, 108p.

PANG, L.M.; GREENFIELD, C. H.; STANTON, G. (2004). Adsorption and transport of cadmium in pumice sand columns, New Zeal. J. Mar. Freshwat. Res. 38 367–378.

Pereira, M. A. C. (2000). Alteração da espessura da fase livre da gasolina sob ação co-solvente do etanol. Dissertação de Mestrado.Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo. São Paulo.

PEREIRA, E.M.; CHANG, H. K.; SOTO.M.A.A. (2011). Estimativa de alguns parâmetros de transporte de alguns contaminantes para solos brasileiros. Revista Geociências, São Paulo, v.30, n. 3, p. 383 – 398.

PEIXOTO,E.M.A.,(1999). Sódio. Elemento Químico N° 10. Revista Química Nova na Escola. NOVEMBRO 1999.

PREFEIRURA MUNICIPAL DE GUARULHOS - (2011).Plano local de habitação de interesse social de Guarulhos diagnóstico do setor habitacional etapa II (2011). Prefeitura Municipal De Guarulhos Secretaria De Habitação.

REBOUÇAS, A.C. 1997. Água na Região Nordeste: desperdício e escassez. Universidade de São Paulo, São Paulo. Vol. 11(29): 127-154

RIBEIRO, D. O.; VILELA,L.A.F. (2007). Macronutrientes. Instituto de Ciências Agrárias - ICA. Mineiros-GO. Disponível em: http://www.ebah.com.br/content/ABAAAArwwAK/nutrientes-solo

RIBEIRO-FILHO, M. R.; CURI, N.; SIQUEIRA J. O.; MOTTA P. E. F.(1999). Metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de zinco. RevistaBrasileira de Ciência do Solo, v.23, p.453-464.

SAYYAD, G. ; AFYUNI , M.; MOUSAVI, S.F.; ABBASPOUR, K.C. ; RICHARDS, B. K.;SCHULIN , R .Transport of Cd, Cu, Pb and Zn in a calcareous soil under wheat and safflower cultivation— A column study Geoderma 154 (2010) 311–320

SHANNON, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systejatic studies of interatomic distances in halides and chacogenides.ActaCrystallogr. V. 32, 751-767.

SHEPARD, F.P. (1954). Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. Journal Sedimentary Petrology, 24:151-158.

SIMMOMNS , C.T.; PIERINI,M.L.; HUTSON, J.L. (2002). Laboratory investigation of variable-density flow and solute transport in unsaturated-saturated porous media. Tranp. Porous Media: 47: 215-244.

SPOSITO, G. (1989). The Chemistry of Soils. New York: Oxford University Press, 277p.

THORNTON, I . (1995).Metals in the global environment; Ottawa: Int. Council; 1 st ed., 53p.

VALADARES, J.M.A.S. (1975) Cobre em solos do Estado de São Paulo: 1 - cobre total. Bragantia, Campinas,v.34, n.4, p.125-132.

VAN RAIJ, Bernardo.(1991). Fertilidade do Solo e Adubação. Piracicaba: Ceres / POTAFOS. 343 p.

VERDADE,F.C. (1960). Bragantina- Boletim Técnico do Instituto Agronômico do Estado de São Paulo. Composição química de alguns solos do Estado de São Paulo. Campinas . Vol.19:547.

WIETHÖLTER, S. (2007). Bases teóricas e experimentais da fatores relacionados com a disponibilidade de Potássio no solo às plantas usando trigo como referência. Revista Brasileira de Ciências do Solo.31:1011-1021, 2007.

WHO - World Health Organization.(1999).Concise International Chemical Assessment Document n° 12.Manganese and its compounds. Geneva.

WHO - World Health Organization. (1998). Copper. Geneva, Environmental Helth Criteria.

YOLCUBAL,I.; AKYOL, N.H. (2007). Retention and transport of hexavalent chromium in Calcareous Karst soils, Turk. J. Earth Sci. 16 363–379.

YONG, R. N.; MOHAMED, A. M O.; WARKENTIN, B. P. (1992). Principles of contaminant transport in soils. Amsterdam: Elsevier, 327 p.

ZHAO, X.;DONG, D.; HUA, X., DONG,S. Investigation of the transport and fate of Pb, Cd, Cr(VI) and As(V) in soil zones derived from moderately contaminated farmland in Northeast, China, J. Hazard. Mater. 170 (2009) 570–577.

ZHANG, H., SELIM, H.M.(2011). Second order modeling of arsenite transport in soils. J. Contam. Hydrol.126:121-129.

ANEXO A – Tabela complementar com dados de todos os Experimentos

Experimentos	Número de colunas	Substrato	Período de Contato	Solução	
				Íon	Concentração
1	10	esferas de vidro	4 horas (grupo 1) 5 dias (grupo 2)	Na^{+},K^{+},Cu^{2+}	1/100 Equivalente Grama e 2M
2	4	areia quartzosa	7 dias	Na^{+},K^{+},Cu^{2+}	1/100 Equivalente Grama
3	6		10 a 120 minutos	Na+	1/10 Equivalente Grama
4	6			K+	
5	6			Cu2+	
6	4		30 a 120 minutos	Cu2+	2M
7	6		10 a 120 minutos	Na+,K+,	1/10 Equivalente Grama
8	6		10 a 120 minutos	Na+,Cu2+	
9	6		10 a 120 minutos	K+,Cu2+	
10	6		10 a 120 minutos	Na^{+},K^{+},Cu^{2+}	
11	4		8 meses		
12	4	Caulim	30 a 90 minutos	Cu2+	
13	7		120 horas	Na^{+},K^{+},Cu^{2+}	
14	7	Solo	72 horas		
15	2			Cu2+	2M