

Agradecimentos

Aos meus pais, pelo exemplo de vida, incentivo aos estudos, compreensão e amor. A minhas irmãs pelo carinho e incentivo.

Ao Prof. Dr. Raphael Hypólito, pelos ensinamentos científicos e de vida, pela confiança depositada, paciência, pelo apoio, amizade e conselhos fundamentais durante todo esse período. Ao Prof. Dr. Teodoro Isnard (Coordenador do Programa de Recursos Minerais e Hidrogeologia) e ao Prof. Dr. Uriel Duarte (Diretor do CEPAS), pelo incentivo e apoio.

Aos Diretores da Arcadis Hidro Ambiente, André Rebouças, Prof. Dr. Nelson Elert, Dra. Rosa Chamma e Edison Pires, pelo apoio e incentivo. Ao Eng. Sérgio Vanalli, por permitir a utilização dos dados analíticos e de campo.

À equipe do Laboratório de Hidrogeoquímica III: Claudia, Janaina, Silvia, Marisa, Daniela, Vinícius, Fernando, Bruna e Mariana, pela agradável convivência durante esses anos, além da indispensável ajuda nos trabalhos de laboratório e discussões, em especial para Sibeles Esaki pelo apoio em todas as fases do trabalho. Aos funcionários do CEPAS, Paulinho, Lucia Helena, Gisele e Alyne, pelo apoio em equipamentos e análises químicas. Aos técnicos e pesquisadores do Instituto de Geociências que auxiliaram com trabalhos de análises e laboratoriais, Flavio Carvalho (DRX), Paulo Mori (FRX), Sueli (Geoquímica), Isac (MEV), José Paulo (preparação de amostra). Aos funcionários do Setor Administrativo, Ana Paula, Magali, Tadeu; da Gráfica, Sr. José e Henrique; da Biblioteca, Érica, Brenda, Sandra e Stella.

Aos amigos e colegas de trabalho Kátia Mellito e André Hori, pelo apoio e incentivo. Aos amigos da Arcadis Hidro Ambiente, Gabriel, Rizia, Thiago, Leandro, Chris, Pedro, Bruno, Jenilton, Claudia, Camila, Thais, Palloma, Luiz, Janaina, Raoni, Tati, Kenichi, Tadeu, Viera, , Dona Lazara, Dona Ju, Bia, Iraci, Aline, Tamara, Joyce, Ingrid, Nakata, Carlos, Ricardo, Raphael, Amanda, Rodrigo, Felipe, João Paulo e Lissandra.

Aos amigos da graduação e pós-graduação, Kagohara, Maurício (Macaco), Claudio (Cox), Barel (Pai), Alexandre (Nunsei), Monocelha, Lucas (Falcon), Ceará, Ernesto (Sr.Miague), Leandro (Podicre), Rafael (Kiki), Daniel (Issão), Thiago (Babacu), Sarita, Kleber (Leão), Marcos (Zeca), Rogério (Flamingo), André (Genillete), Horácio, Paulo (Vermei), Alexandre (Baralho), Diego (Mateu), Marcelo (Feijão), Débora (Bacinho), Carolina (Carniceira), Alessandra (Sexta), Nicolas (Mexa), Sueli (Sussu), Antônio (Keys), Bueno (Sivuca) e Joly (Copró).

Ao Curso de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo por toda infra-estrutura colocada à disposição.

À CAPES pela bolsa de estudos e auxílio à pesquisa.

Resumo

A área de estudo deste trabalho, localizada no Município de Cubatão, abrange um terreno industrial desativado onde no passado foram descartados resíduos, bem como, manipulados e estocados materiais com elevados teores de substâncias orgânicas e iônicas. Por esse motivo constitui-se num sistema bastante complexo para disponibilidade iônica ao meio ambiente.

Foram definidas quatro Áreas (A, B, C e D) para amostragens de solo e água subterrânea e efetuadas análises texturais, mineralógicas e químicas. Os resultados analíticos das águas subterrânea e superficial dos outros setores da área de estudo, bem como os dados utilizados para elaboração do modelo matemático e interpretação dos testes de permeabilidade foram cedidos por uma empresa de consultoria ambiental.

Nas Áreas B, C e D as águas subterrâneas apresentam-se contaminadas com íons Pb e Ni ultrapassando os valores orientadores da CETESB. A presença de Al e Fe na água subterrânea, apesar dos valores de pH incompatíveis, encontram-se na forma aquosa de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e iônica devido o elevado conteúdo iônico graças às atividades industriais.

A amônia foi identificada na água subterrânea em concentrações acima do limite estabelecido pela Portaria 518 do Ministério da Saúde em boa parte da área de estudo. Quando dissolvida na água subterrânea a amônia forma íons amônio, que sofrem adsorção junto às partículas do solo. Além de ser solúvel em água o NH_4^+ é envolvido no processo biológico de fixação do nitrogênio, assim como na sua mineralização e nitrificação.

O nitrato apresentou valores acima do limite de intervenção da CETESB em poços localizados nas Áreas B e C, a concentração de nitrito, por sua vez, foi insignificante, por ser um ânion bastante instável oxidando-se a nitrato.

A condutividade hidráulica média na área de estudo é de $4,7 \times 10^{-4}$ cm/s. Elaborou-se um modelo matemático interpolando dados de condutividade hidráulica e de análise químicas permitindo definir que o fluxo subterrâneo principal segue no sentido oeste, em direção ao Rio Perequê. Os resultados do modelo sugerem que o aporte de água com concentrações acima dos padrões adotados para amônia do aquífero para o rio tende a sofrer declínio até extinção num período de 10 anos. Em função da dimensão atual da pluma e dos níveis de concentrações observados, a modelagem indicou que a pluma com concentrações acima do limite de intervenção não é extinta ao passar de 20 anos (final do período simulado), porém deixando de atingir o Rio Perequê antes de passados 15 anos.

Como resultado deste trabalho é recomendado que a remediação do impacto causado pelos íons metálicos na água subterrânea podem ser obtida pela fixação de Pb e Ni nas formas de sulfato e óxidos/hidróxidos de chumbo e hidróxidos de níquel. No caso dos compostos nitrogenados em especial o amônio, é recomendada a biorremediação para induzir a nitrificação e posterior denitrificação, através de técnicas tais como *biosparging* (injeção de oxigênio), *MRZ* (Zona de Reação Microbial), fitoremediação e barreira reativa.

Abstract

The study area of this work, located in the Cubatão city, is an industrial deactivated land where in the past were undergrounded residuals, as well as were manipulated and kept high percentage of organic and ionic substance materials. It became, for that reason, a very complex system for ionic availability to environment.

Four areas (A, B, C, and D) were defined for soil and groundwater sampling, and were made textural, mineralogical, and chemical analysis. Analytical results of ground and superficial water, as well as data used for elaboration of a mathematical model and for interpretation of permeability tests of the remaining part of the study area, were facilitated by a private company of environment consultancy.

Groundwater in Areas B, C, and D shows contamination with Pb and Ni ions overtaking CETESB standard values. The presence of Al and Fe in groundwater, despite of incompatible pH values, are found in a liquid form of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3$, and ionic, due to high content owing to the industrial activities.

Ammonia was indentified in groundwater in larger concentrations than the limit established by *Portaria 518 do Ministério da Saúde* in a larger portion of the study area. Ammonia forms ions ammonium when dissolved in groundwater that suffers adsorption with the soil particles. Besides being soluble in water the NH_4^+ is involved into biological processes of nitrogen fixation, as well as in its mineralization and nitrification. In wells localized in Areas B and C, nitrate presented higher values them than the limit established by CETESB. Nitrite concentration is insignificant, by being quite instable oxidizing to nitrate.

Mean hydraulic conductivity in the study area is $4,7 \times 10^{-4}$ cm/s. A mathematical model was elaborated by hydraulic conductivity dates interpolations and by chemical analyses defining the mean underground flow follows to the west, towards the Perequê River. The model results suggest that the water flow with ammonia concentration larger than the allowed standard, from the aquifer to the river tends to decline until extinction in a 10 years period. By considerer the present plum dimension and the observed concentration levels the modeling indicated that plum with the concentrations larger than the allowed limit is not extinct in 20 years (the end of the simulated period), however, without reaching the Perequê River before 15 years.

As a result of this work it is recommended that the remediation of impact provoked in groundwater by the metallic ions could be obtained by fixing Pb and Ni in the sulfate and oxides/hydroxides form of lead and nickel hydroxides. In the case of nitrogen compounds, especially ammonia, it is recommended the bioremediation for

inducing the nitrification, and later denitrification, through to techniques such as biosparging (oxygen injection), MRZ (Microbial Reaction Zone), Fitoremediation and reactive barrier.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Generalidades	1
1.2	Objetivos	4
2	Área de Estudo	5
2.1	Localização	5
2.2	Contexto geológico	6
2.3	Hidrogeologia	10
2.4	Geomorfologia	13
2.5	Hidrografia	14
2.6	Vegetação	15
2.7	Clima	16
2.8	Aspectos Sócio-Econômicos	17
3	Fundamentos teóricos	18
3.1	Transporte de contaminantes em subsuperfície	18
3.1.1	Processos Hidrodinâmicos	19
3.1.2	Processos Abióticos	22
3.1.3	Processos Bióticos	25
3.2	Determinação da condutividade hidráulica in situ	26
3.2.1	Diretrizes para a realização de slug test	28
3.2.2	Efeito do envoltório do poço (efeito skin) no slug test	29
3.3	Íons metálicos de interesse neste trabalho	30
3.4	Compostos Nitrogenados	34
3.5	Técnicas de remediação para os Compostos Nitrogenados	44
3.6	Modelagem numérica	49
4	Materiais e métodos	52
4.1	Atividades de campo	52
4.2	Trabalhos laboratoriais	58
4.3	Modelagem matemática de fluxo e transporte	59
5	Resultados experimentais - Áreas A, B, C e D	60
5.1	Solo	60
5.2	Água subterrânea	68
6	Dados totais da área	70
6.1	Testes de permeabilidade	70
6.2	Parâmetros determinados in situ	70
6.3	Resultados analíticos da série nitrogenada das águas superficial e subterrânea.	72
6.4	Modelagem Numérica	77
6.4.1	Modelo de fluxo	78
6.4.2	Modelo de transporte	85
7	Conclusões	98
8	Referências Bibliográficas	101

Índice de figuras

Figura 2.1 - Localização da área.....	5
Figura – 2.2 -Geologia da Baixada Santista - escala 1:750.000, (modificado de Perrota et.al., 2005).	9
Figura 2.3 -Esboço representativo das formas de relevo e as distribuições geográficas e estratigráficas dos depósitos quaternário (Ribeiro, 2003).	10
Figura 3.1 -Dispersão microscópica no solo: (a) efeito da distribuição da velocidade através de um único poro; (b) efeito da variação no tamanho dos poros; e (c) efeito da tortuosidade no escoamento do fluxo. Fonte: Freeze & Cherry (1979).	21
Figura 3.2 -Teste de condutividade hidráulica in situ Slug e Bail Test (Oliva, 2001).	27
Figura 3.4 - Diagrama da concentração de chumbo em função dos valores de pH. Fonte: Stumm & Morgan, 1996	32
Figura 3.5 -Diagrama Eh-pH para o sistema Ni-O-H segundo Brookins (1988).	33
Figura 3.6 -Diagrama de equilíbrio Eh- pH para o sistema nitrogenado a 25° C e pN ₂ = 0,77 atm (modificado de Starr, 1988 apud Araujo, 2001).	35
Figura 3.7 —O Ciclo do Nitrogênio (Hypolito, 2008).	35
Figura 3.8 -Equilíbrio Amônio-Amônia em função do pH (Klee, 1975 apud Fenzl, 1988).	39
Figura 4.2 —Perfuração para amostragem de solo e instalação de poço (P-03).	52
Figura 4.1 - Mapa de atividades na área de estudo.....	53
Figura 4.3 –Amostragem de solo (P-01).	54
Figura 4.4 –Instalação de poço de monitoramento (P-04).	56
Figura 4.5 –Medição de parâmetros físico-químicos em campo.	57
Figura 5.1 –Diagrama triangular de Shepard (1954).	60
Figura 5.2 –Difratogramas das amostras P-01(a – e), P-02 (a – c) e P-03 (a –d).	62
Figura 6.1 –Área considerada para a modelagem.....	79
Figura 6.2 –Modelo digital do terreno.....	80
Figura 6.3 –Grade do modelo.....	82
Figura 6.4 –Linhas equipotenciais e vetores de direção defluxo	86
Figura 6.5 - Delimitação em perfil da pluma de amônia (tempo atual).	90
Figura 6.6 - Delimitação em planta da pluma de amônia (tempo atual).	91
Figura 6.7 – Delimitação em planta da pluma de amônia (tempo de 02 anos).	92
Figura 6.8 – Delimitação em planta da pluma de amônia (tempo de 05 anos).	93
Figura 6.9 – Delimitação em planta da pluma de amônia (tempo de 10 anos).	94
Figura 6.10 –Delimitação em planta da pluma de amônia (tempo de 15 anos).	95
Figura 6.11 –Delimitação em planta da pluma de amônia (tempo de 20 anos).	96
Figura 6.12 –Calibração do modelo de transporte	97

Índice de tabelas

Tabela 3.1- Estado de oxidação dos compostos nitrogenados.....	34
Tabela 3.2 – Processos e produtos da fixação.....	36
Tabela 4.1 – Relação das amostras de solo coletadas e análises efetuadas.....	55
Tabela 4.2 – Profundidade, NA e localização dos poços de monitoramento instalados.....	56
Tabela 5.1 – Análise granulométrica dos pontos de amostragem	60
Tabela 5.2 – Resultados das determinações de pH e Δ pH do solo.....	63
Tabela 5.3 – Resultados das determinações de Matéria Orgânica e CTC do solo.....	64
Tabela 5.4 - Análises químicas dos constituintes maiores (a) em (%) e elementos traço (b) em (mg/kg) das amostras de solo das Áreas A, B e C, obtidas através da Espectrometria por Fluorescência de Raios X.....	65
Tabela 5.5 – Extração seletiva de ânions (a) e cátions (b) do solo em água, e extração seletiva de cátions do solo com HNO ₃ (c).....	66
Tabela 5.6 – Parâmetros químicos e físico-químicos das águas subterrâneas obtidos em campo.....	68
Tabela 5.7 - Resultados analíticos dos ânions da água subterrânea em mg/L.....	69
Tabela 5.8 - Resultados analíticos dos cátions da água subterrânea em mg/L (em azul valores acima do limite CETESB).....	69
Tabela 6.1 – Dados dos testes de permeabilidade	70
Tabela 6.2 – Medições de parâmetros in situ da água superficial e subterrânea.....	71
Tabela 6.3 – Quadro geral das medições dos parâmetros físico-químicos.....	72
Tabela 6.4 – Resultados analíticos de série nitrogenada em água superficial (mg/L).....	73
Tabela 6.5 – Resultados analíticos de série nitrogenada em água subterrânea (mg/L).....	74
Tabela 6.6 – Informações aplicadas à modelagem.....	83
Tabela 6.7 – Cargas utilizadas na calibração do modelo (abril de 2007).....	83
Tabela 6.8: Extensão e concentração estimadas para as áreas do Rio Perequê atingidas pela pluma de Amônia.....	90