

METODOLOGIA PRELIMINAR PARA O ESTUDO DA MOBILIDADE DE METAIS PESADOS NA ZONA NÃO SATURADA EM CLIMA TROPICAL

Mária SZIKSZAY *
Gizela A. L. ALEXANDRE *
Raphael HYPOLITO *
Maria Cristina TOLEDO-GROKE *
Danuza M. O. AGUIAR *
Denise SHIMIZU *
Elizabeth D. N. FERNANDES **
Richard C. ORLANDO **

ABSTRACT

Studies concerning the geochemical behavior of heavy metals in the unsaturated zone of a profile of the São Paulo Sedimentary Basin, are carried out on the Campus of University of São Paulo at an Experimental Station (Institute of Geosciences - CEPAS - Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas). To prevent the pollution of the groundwater a preliminary study is undertaken in the laboratory. Therefore, a sampling technique was developed to obtain least deformed samples with the original structures of the weathered profile, which consists in keeping the samples in the sampling column. On these columns a solution simulating an approximate landfill leachate is being applied. The previous results of the chemical and mineralogical composition of the profile and known concentrations of heavy metals in the solutions, will contribute to the study of the mobility of these metals.

RESUMO

Estudos sobre o comportamento geoquímico de metais pesados na zona não saturada, em terrenos da Bacia Sedimentar de São Paulo, em desenvolvimento no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, na Estação Experimental do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas, na Cidade Universitária, em São Paulo, tem sua fase de aplicação das soluções realizada em laboratório para evitar a poluição do aquífero. Assim, desenvolveu-se uma técnica de amostragem para atender a necessidade de preservar ao

máximo as estruturas do perfil de alteração e mantê-lo no próprio tubo amostrador onde serão introduzidas soluções semelhantes às de um chorume, no que diz respeito ao conteúdo em metais pesados. Com o prévio conhecimento da composição química e mineralógica desse perfil e da constituição das soluções introduzidas, será possível estudar a mobilidade desses metais.

1 - INTRODUÇÃO

O estudo da poluição de água subterrânea por metais pesados impõe a elucidação da mobilidade e do comportamento geoquímico dos mesmos na zona não saturada. Esses estudos se revestem de grande importância quando se trata de regiões de clima tropical, onde a temperatura e as precipitações, mais intensas, aceleram a dinâmica e as reações químicas. Sobre essas regiões são poucos os estudos realizados.

Processos geoquímicos, como a absorção, adsorção, precipitação, troca iônica, reações de redox e neoformação de minerais, estão sendo estudados na Estação Experimental do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (CEPAS - Centro de Pesquisa de Águas Subterrâneas), situada no campus da Universidade de São Paulo, de onde se dispõe de vários dados sobre a zona não saturada.

* Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo
** Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), Piracicaba, São Paulo

Com o objetivo de analisar o comportamento de metais pesados nessa zona, na fase de introdução dos mesmos, surgiu a necessidade de se desenvolver uma metodologia que não implique em poluição do aquífero. Esse método, para ser desenvolvido em laboratório, é pouco dispendioso, não causa grande movimentação de solo como no uso de trincheiras, fornece amostras pouco deformadas, característica importante quando se trata de preservar as condições naturais do perfil de alteração, e permite a monitoração dos teores das soluções lixiviadas.

2 - DETERMINAÇÕES PRELIMINARES

Estudos realizados no local forneceram os seguintes dados: a litologia é constituída por camadas alternadas de areia, argila e silte da Bacia Terciária de São Paulo; as precipitações atingem 1400 mm a^{-1} , com infiltração até o aquífero em 50 a 120 dias; a linha de evaporação está situada entre as profundidades de 0.50 e 1.50 m; a condutividade hidráulica, medida no campo, é de $10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$. A água contida na parte superior da zona não saturada - sulfo-bicarbonatada-cálcica - é diretamente influenciada pelo clima, e na parte inferior - bicarbonatada-sódica - é influenciada pela litologia (SZIKSZAY et al., 1990).

A camada escolhida para a amostragem é constituída por argila siltosa marrom, com predominância dos minerais: caolinita, smectita, muscovita e goethita (SZIKSZAY & TOLEDO-GROKE, 1989).

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

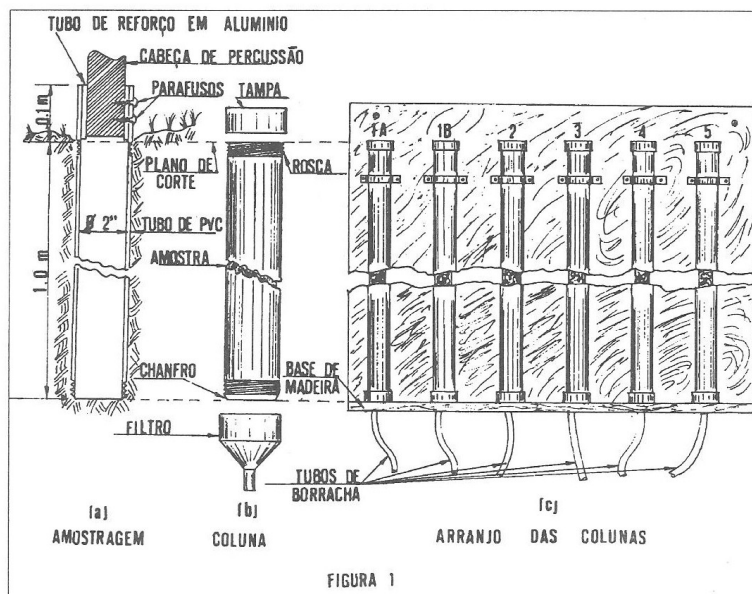
Em vista da necessidade de introdução de soluções contendo metais pesados e do risco de se poluir o aquífero, optou-se por coletar testemunhos e transportá-los, no próprio tubo amostrador, para o laboratório com a mínima deformação possível. Dessa forma preservam-se as estruturas

do perfil, que podem influenciar o comportamento geoquímico desses elementos. Soluções contendo íons desses metais poderão ser introduzidas diretamente, possibilitando o controle dos teores das soluções lixiviadas.

Para a aplicação desta técnica foi escolhida uma camada situada entre profundidades de 1.80 e 3.10 m, de constituição mineralógica favorável à retenção de metais pesados, ou seja, com minerais supérgenos ferruginosos e argila (GADDE & LAITINEN, 1974; FARRAH & PICKERING, 1976; FORBES et al., KOPPELMAN & DILLARD, 1977).

3.1. EQUIPAMENTO DE AMOSTRAGEM

O amostrador consta de um tubo PVC, para evitar a transferência de metais presentes em amostradores comuns, com 2" de diâmetro e 1.10 m de comprimento (Figura 1.a) no topo do qual se adapta o equipamento de percussão. Essa extremidade tem um reforço interno em alumínio, descartado após a amostragem. Na extremidade inferior do tubo, uma rosca permite a adaptação de um funil que, com uma tela de nylon, captará as soluções lixiviadas do testemunho (Figura 1.b).



3.2. AMOSTRAGEM E ANÁLISE QUÍMICA DO PERFIL DE SEDIMENTOS ALTERADOS

Como a camada a ser amostrada se situa abaixo da profundidade de 1.80 m, perfurou-se com trado manual até 2.00 m, a partir de onde procedeu-se à introdução do tubo através de hastes, e à aplicação da percussão com marteleto. As amostragens efetuadas apresentaram compactação variando de 2 a 13%.

Para a análise da composição dos elementos maiores dos sedimentos alterados utilizou-se o Espectrofotômetro de Absorção Atômica. Parte dos elementos traços foi analisada por Absorção Atômica e os demais através de Ativação Neutrônica, no CENA - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, em Piracicaba (SP). Nesse método as amostras, coletadas e preparadas, e as amostras padrão do IAEA - International Atomic Energy Agency - são irradiadas durante aproximadamente 6 horas, submetidas a um fluxo termal médio de nêutrons de $4 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ no reator nuclear do IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, em São Paulo.

Os resultados das análises químicas, em teores máximo e mínimo, são apresentados nas Tabelas 1, elementos maiores, e 2, elementos traços.

3.3. PREPARO E APLICAÇÃO DAS SOLUÇÕES CONTENDO METAIS PESADOS

Instalados em série no laboratório (Figura 1.c.), as colunas com o sedimento amostrado são submetidas à

Tabela 1: Composição Química da Camada Amostrada, em % em Peso dos Óxidos dos Elementos Maiores

Composto	% mínima	% máxima
SiO ₂	85.56	92.01
Al ₂ O ₃	4.88	8.93
Fe ₂ O ₃	0.94	1.19
CaO	0.10	0.12
MgO	0.03	0.07
Na ₂ O	0.03	0.08
K ₂ O	0.12	0.19
P ₂ O ₅	0.02	0.05
TiO ₂	0.14	0.29

Tabela 2: Elementos Traços Presentes na Camada Amostrada (em ppm)

Elemento	Mínimo	Máximo
Mn	23	47
Pb	12	26
Cu	< 10	< 10
Ni	< 10	12
Cr (*)	11.84	13.59
Sc (*)	4.49	4.9
Zn (*)	12.54	16.87
Co (*)	1.2	1.33

(*) Analisados pelo Método de Ativação Neutrônica.

aplicação de soluções com metais pesados. Após 30 dias da introdução dessas soluções, as colunas serão submetidas a regimes de "chuvas" simuladas.

•**Coluna 1 A:** "branco A", será submetida a "chuvas" de água saturada em CO₂, à temperatura ambiente, de 100 ml durante 2 dias, com 30 dias sem "chuvas" durante um ano. Nessa coluna não serão introduzidos íons de metais pesados.

•**Coluna 1 B:** "branco B", será submetida a "chuvas" semanais de 100 ml de água saturada em CO₂, à temperatura ambiente durante 5 meses. Nos outros 7 meses do ano em que se realizarão as simulações, as "chuvas" serão as mesmas da Coluna 1 A. Nesta coluna também não serão introduzidas soluções contendo íons de metais pesados.

•**Coluna 2:** Aplicação do mesmo sistema de "chuvas" da Coluna 1 A, com a introdução prévia de uma solução cujos teores de íons de metais pesados são iguais à metade dos teores aplicados na coluna 3.

•**Coluna 3:** Aplicação do mesmo sistema de "chuvas" da Coluna 1 A, com a introdução prévia de uma solução com teores de metais pesados similares aos de um líquido lixiviado a partir da disposição de aterros de lixo. Esta solução, com pH 5.0, contém, em mg/l:

Cr 100	Cu 100	Pb 100	Ni 100
Co 100	Zn 100	Hg 10	As 10
Ácido Acético	500		

•**Coluna 4:** Submetida ao mesmo regime de chuvas" da Coluna 1 A, com aplicação prévia da solução com teores 10 vezes maiores que os introduzidos na Coluna 3.

•**Coluna 5:** Nesta coluna será aplicada solução contendo

íons de metais pesados com os mesmos teores da Coluna 3, mas com o regime de "chuvas" da Coluna 1 B.

Até o presente momento as seguintes etapas foram realizadas:

- a) Coleta de água contida originalmente nas amostras para análise posterior, com a finalidade de verificar possíveis concentrações de metais pesados, que por gravidade, atravessaram a coluna. Este dado permitirá, na conclusão da pesquisa, calcular o balanço de massa.
- b) Nas colunas 3 e 5 foi aplicada, através de gotejadores, a solução preparada com os seguintes íons:
 - 100 mg/l de Cu, na forma de Cu metálico
 - 100 mg/l de Pb, na forma de $PbNO_3$
 - 100 mg/l de Co, na forma de $CoNO_3 \cdot 6H_2O$
 - 100 mg/l de Zn, na forma de ZnO
 - 10 mg/l de As, na forma de As_2O_3
 - 500 mg/l de Ácido Acético

3.4. MONITORAÇÃO

A partir da introdução dos íons de metais pesados serão coletadas as soluções lixiviadas, captadas na base das colunas, e realizadas periodicamente análises dos teores desses elementos.

4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração da técnica do Laboratório de Química do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, Sandra Andrade e o apoio recebido do FINEP - PADCT, que financiam este estudo através do programa "Ciclo Hidrogeoquímico e Poluição", de número 43.89.0124.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FARRAH, H & PICKERING, W.F. 1976. The Sorption of Cooper Species by Clays. I- Kaolinite; II- Illite and Montmorillonite. *Aust. J. Chem.*; 29:1167-1184.
- FORBES, E.A.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. 1976. The Specific Adsorption of Divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on Goethite. *J. Soil Sci.*, 27-154-166.
- GADDE, R.R. & LAITINEN, H.A. 1974. Study of Heavy

Metal adsorption by Hydrous Iron and Manganese Oxides. *Anal. Chem.* (46) 13:2022-2026.

KOPPELMAN, H.H. & DILLARD, J.G. 1977. A Study of the Adsorption of Ni (II) and Cu (ii) by Clay Minerals. *Clays Clay Miner.*, 25:457-462.

SZIKSZAY, M. & TOLEDO-GROKE, M. C. 1989. Correlation of the Chemical Composition of Water from the Unsaturated Zone with the Mineralogy of a Profile in the São Paulo Basin, Brasil. *Proc. 6th Internat. Symposium on Water-Rock Interaction*: 669-672, Rotterdam: Balkema.

SZIKSZAY, M.; KIMMELMANN, A.A.; HYPOLITO, R.; FIGUEIRA, R.M.; SAMESHIMA, R. II. 1990. Evolution of the Chemical Composition of Water Passing Through the Unsaturated Zone to Groundwater at an Experimental Site at university of São Paulo, Brasil. *Journ. of Hydrology*, 118:175-190, Elsevier Sci. Publishers, B/V. Amsterdam.