

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ CENTRO DE GEOCIÊNCIAS CURSO DE PÓS–GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO EXPERIMENTAL DO COMPORTAMENTO DE FENÓIS EM AQUÍFERO LIVRE NA ÁREA DA ALBRAS – BARCARENA/PA

ÁLVARO DE CASTRO PACHECO JÚNIOR

BELÉM/PA 2003

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ CURSO DE PÓS–GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

ESTUDO EXPERIMENTAL DO COMPORTAMENTO DE FENÓIS EM AQUÍFERO LIVRE NA ÁREA DA ALBRAS –BARCARENA/PA

Dissertação Apresentada por

Álvaro de Castro Pacheco Júnior

Como requisito parcial à obtenção do grau em

MESTRE EM CIÊNCIAS

Na área de Hidrogeologia

PACHECO JÚNIOR, Álvaro de Castro Pacheco Júnior. Estudo experimental do comportamento de fenóis em aqüífero livre na área da Albras – Barcarena/Pa.Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências, UFPA, 2003.

Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) – Curso de Pós-Graduação Em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, UFPA, 2003.

1.FENÓIS. 2. MODELAGEM. 3. AQÜÍFERO LIVRE. 4. INDÚSTRIA DE ALUMÍNIO. 5. ALBRAS. 6.BARCARENA (PA). 7. AMAZÔNIA.

Dedico este trabalho:

- Aos meus pais Álvaro de Castro Pacheco (Em Memória) & Rosalina de Castro Pacheco, pessoas que sempre me apoiaram em todos os momentos de minha vida;
- Ao meu filho Felipe Victor Almeida Pacheco, fonte de ternura e de alegria;
- Á minha esposa Ana Lúcia pelo seu apoio, carinho, compreensão e amor. Sentimentos esses que me faz sentir fortalecido para superar os desafios profissional e pessoal.

AGRADECIMENTOS

A Deus – Fonte de sabedoria

À Profa. Dra. Eliene Lopes de Souza – Pela valiosa orientação prestada para realização desta dissertação e pelo grande incentivo na aquisição de um melhor aperfeiçoamento teórico e prático dos conhecimentos hidrogeológicos

Ao prof. Dr. Geraldo Narciso - Pela orientação nos trabalhos de laboratório

Ao Prof.Dr. Geílson Demetrio - Pelos ensinamentos de modelagem hidrogeológica

Ao Prof.Dr. José Gouvêa Luiz – Pela ajuda nos trabalhos de modelamento computacional para a zona não saturada

Aos meus familiares - Pelo apoio prestado nos momentos bons e ruins de minha vida

À Geógrafa e amiga Vânia Bahia – Pela cessão do Programa Visual Modflow 3.0, sem o qual dificultaria a obtenção dos resultados da modelagem da água subterrânea e do transporte hipotético de fenóis na zona saturada

À CAPES – Pela concessão da bolsa de mestrado

Á ALBRAS – Por toda infraestrutura disponibilizada no decorrer dos trabalhos de campo e de laboratório

Ao Centro de Química – Pela utilização do laboratório de Hidroquímica

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	viii
RESUMO	1
ABSTRACT	2
1 – INTRODUÇÃO	3
1.1. APRESENTAÇÃO E JUSTIFICATIVA	3
1.2. OBJETIVOS	5
1.3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA	6
1.3.1. Localização e Acesso	
1.3.2. Aspectos Fisiográficos	
1.3.2.1 Clima	
1.3.2.2. Vegetação	
1.3.2.3. Solo	
1.3.2.4. Hidrografia	
1.3.2.5 Relevo	
2 – CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA	14
2.1. GEOLOGIA REGIONAL	14
2.2. GEOLOGIA LOCAL	
3 – CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOLÓGICA	21
3.1. CARACTERÍSTICAS GERAIS	21
3.2. CARACTERÍSTICAS LOCAIS	
3.3. QUALIDADE DAS ÁGUAS	25

4 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
4.1. PROCESSO DE OBTENÇÃO DO ALUMÍNIO PRIMÁRIO	26
4.2. TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO FINAL DOS RESÍDUOS INDUSTRIAIS	27
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS FENÓIS	29
4.2.1. Fenóis	27
4.2.1.1. Características gerais	29
4.2.1.2. Origem	29
4.2.1.3 – Atenuação natural dos fenóis no meio subterrâneo	30
4.2.1.4 – Principais produtos de reações dos fenóis na água subterrânea	33
4.2.1.5 – Limites de Potabilidade e Efeitos sobre a Saúde Humana	34
4.2.1.6 - Processos de remoção de fenóis da água	34
4.2.1.7 – Presença dos fenóis no meio ambiente	36
4.3. MODELAGEM HIDROGEOLÓGICO	
4.3.1. Conceitos e classificação	37
4.3.2. Aplicação e etapas do modelo numérico computacional em hidrogeologia	38
4.3.3 Modelo conceitual	40
4.3.4 – Obtenção de dados	42
4.3.5 – Condições de contorno	42
4.3.6 - Fundamentos de modelos de transporte de poluentes	43
5 – MATERIAIS E MÉTODOS	45
5.1. LEVANTAMENTO PRELIMINAR DE DADOS	45
5.2. TRABALHO DE CAMPO	46
5.2.1. Construção e levantamento de poços de monitoramento	44
5.2.2. Coleta de amostras de solo	50
5.2.3. Medida de nível estático do aqüífero livre	50

5.3. TRABALHOS DE LABORATÓRIO	51
5.3.1. Análises Granulométricas	51
5.3.2. Determinação do pH do solo	52
5.3.3. Determinação de carbono orgânico	52
5.3.4. Determinação da porosidade	54
5.3.5. Análise por difração de Raios-X	56
5.3.6. Ensaios de sorção e desorção de fenóis	56
5.3.7. Determinação de fenóis	58
5.4. MODELAGEM COMPUTACIONAL DA ÁREA ESTUDADA	
5.4.1 –Programa 1Dcontr	60
5.4.2 – Programa Visual MODFLOW	62
5.4.2.1- Construção do modelo de fluxo	63
5.4.2.2- Transporte de massa de fenóis	65
5.4.2.3 – Simulação dos modelos MODFLOW, MODPATH e MT3DMS	65

6 - RESULTADOS OBTIDOS	66
6.1 - CARACTERIZAÇÃO DO AQUÍFERO LIVRE	66
6.1.1 – Geometria	66
6.1.2 – Variação Sazonal do Nível Estático	69
6.1.3 – Padrão de Fluxo	72
6.1.3.1 – Área da fábrica	72
6.1.3.2 – Área do complexo ALBRAS/ALUNORTE e adjacências	74
6.1.4 – Características Hidrodinâmicas	77
6.1.4.1 – Condutividade Hidráulica na zona não saturada	77
6.1.4.2 – Condutividade Hidráulica na zona saturada	79
6.1.4.3 – Recarga do Aquífero Livre	81
6.2 – PARÂMETROS INTERVENIENTES NO TRANSPORTE DE POLUENTES	86
6.2.1 – pH do Solo	86
6.2.2 – Mineralogia do solo	89
6.2.3 – Granulometria do solo	94

6.2.4 – Teor de carbono orgânico	95
6.2.5 Porosidade das zonas não saturada e saturada	96
6.2.6 –velocidade de fluxo subterrâneo	98
6.2.6.1 – Velocidade de fluxo na zona não saturada	98
6.2.6.2 – Velocidade de fluxo na zona saturada	100
6.2.7 – Capacidade de sorção e desorção de fenóis na zona não saturada	101
6.2.7.1 – Concentração natural de fenóis no solo	101
6.2.7.2 – Ensaios de sorção de fenóis	102
6.2.7.3 – Ensaios de desorção de fenóis	119

6.3 – MODELAGEM DO AQUÍFERO LIVRE NA ÁREA DA ALBRAS
6.3.1 – Zona não Saturada
6.3.1.1 - Formulação matemática para a migração do contaminante 120
6.3.1.2 – Desenvolvimento e uso da equação unidimensional do transporte de
contaminante
6.3.1.3 – Simulação da concentração final de fenóis esperada
6.3.1.4 – Simulação da concentração final de fenóis no solo127
6.3.2 – Zona Saturada
6.3.2.1 – Modelo conceitual
6.3.2.2 – Parâmetros Hidrogeológicos da modelagem
6.3.2.3– Calibração do modelo de fluxo
6.3.2.4 – Calibração do modelo de transporte
6.3.2.5 – Cenários hipotéticos de simulação140
6.3.2.5.1 – Cenário 1
6.3.2.5.2 – Cenário 2
7 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES153
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANEXOS	
Anexo I	
Anexo II	172
Anexo III	
Anexo IV	
Anexo V	
Anexo VI	
Anexo VII	

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1 – Mapa de localização da área de trabalho7
Figura 2 - Mapa de localização em detalhe da área de estudo no complexo industrial
ALBRAS/ALUNORTE. Fonte: ALBRAS (2002)
Figura 3 – Mapa de localização destacando a Alça Viária, novo acesso que liga a capital e o
nordeste com o sul do Pará, assim como ao distrito industrial de Barcarena onde está localizada a
área do complexo ALBRAS/ALUNORTE, área alvo desse estudo (Fonte: SETRAN/PA)
Figura 4 – Localização das principais drenagens na Região de Barcarena (modificado de Lima,
1997)
Figura 5- Coluna estratigráfica da região de Belém e adjacências (adaptada e modificada de
Pinheiro, 1987)
Figura 6 – Coluna estratigráfica da área estudada (adaptada e modificada de Pinheiro, 1987)20
Figura 7 – Seção geológica regional mostrando a continuidade lateral dos sistemas aqüíferos da
região de Barcarena (adaptado e modificado de Lima, 1997)
Figura 8 - Etapas da modelagem (adaptado de Anderson & Woessner, 1992)
Figura 9 – Perfil litológico/construtivo dos poços de monitoramento na área da fábrica
Figura 10 - Mapa de localização dos poços de monitoramento residenciais (PMR) próximos da
área da fábrica
Figura 11– Mapa planialtimétrico mostrando a área modelada do complexo
ALBRAS/ALUNORTE
Figura 12- Seção geológica SP–NP mostrando a litologia em sub-superfície na área da fábrica .67
Figura 13–Seção geológica WP–EP mostrando a litologia em sub-superfície na área da fábrica.68
Figura 14 – Relação entre pluviometria e profundidade do nível da água subterrânea no aqüífero
livre da região de Barcarena, no período de Janeiro a outubro de 2002
Figura 15 – Mapa potenciométrico da área da fábrica mostrando os principais sentidos de fluxo
subterrâneo

Figura 16 - Mana potenciométrico do Aqüífero Livre no período chuvoso, com coordenadas de
Tigura to - Mapa potencionienteo do Aquinero Ervie no periodo enuvoso, com coordenadas de
projeto e de UTM, mostrando as linhas potenciometricas e sentido de fluxo
Figura 17 - Mapa potenciométrico do Aqüífero Livre no período seco, com coordenadas de
projeto e de UTM, mostrando as linhas potenciométricas e sentido de fluxo
Figura 18 - Gráfico do rebaixamento x tempo (s x t) obtido a partir do teste de bombeamento de
curta duração em poço captando o aquífero livre. Fonte: Melo Júnior (2001)
Figura 19 - Difratograma da amostra coletada na zona não saturada, a uma profundidade de 0-
30cm na área da fábrica (amostra 1A)
Figura 20 - Difratograma da amostra coletada na zona não saturada, a uma profundidade de 30-
60cm na área da fábrica (amostra 1B)91
Figura 21 - Difratograma da amostra coletada na zona não saturada, a uma profundidade de 0-
30cm na área preservada (amostra 2A)92
Figura 22 - Difratograma da amostra coletada na zona não saturada, a uma profundidade de 30-
60cm na área preservada (amostra 2B)
Figura 23 – Teores de fenóis sorvidos pela amostra 1A versus tempo, em pH 5 e 8, para uma
concentração inicial de fenóis de 25 mg/L 103
Figura 24 - Relação entre a porcentagem de fenóis sorvidos na amostra 1A com a variação do
tempo de contato e pH a uma concentração inicial de 25 mg/L 104
Figura 25 - Teores de fenóis sorvidos pela amostra 1B versus tempo, em pH 5 e 8 para uma
concentração inicial de fenóis de 25 mg/L 107
Figura 26 - Relação entre a porcentagem de fenóis sorvidas na amostra 1B com a variação do
tempo de contato e pH a uma concentração inicial de 25 mg/L 108
Figura 27 – Teores de fenóis sorvidos pela amostra de solo 1A versus tempo, em pH 5 e 8 para
uma concentração inicial de fenóis de 50 mg/L 112
Figura 28 - Relação entre a porcentagem de fenóis sorvidas na amostra 1A com a variação do
tempo de contato e pH a uma concentração inicial de 50 mg/L 113
Figura 29 – Teores de fenóis sorvidos pela amostra de solo 1B versus tempo, em pH 5 e 8 para
uma concentração inicial de 50 mg/L 116

Figura 30 - Relação entre a porcentagem de fenóis sorvidos na amostra 1B com a variação do
tempo de contato e pH a uma concentração inicial de 50 mg/L 117
Figura 31 - Relação entre a porcentagem de fenóis sorvidos nos quatro ensaios de sorção das
amostras 1A e 1B, para as concentrações iniciais 25 mg/L e 50 mg/L de fenóis, a pH 5 e 8 e
tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas118
Figura 32 - Relação entre a capacidade de desorção de fenóis a partir das amostras sorvidas 1A e
1B, a pH 5 e 8 e tempo de agitação de 48 horas 121
Figura 33 – Bloco diagrama mostrando a simulação de injeção de fenóis na área da fábrica para
previsão da concentração final esperada após estes atravessarem toda a coluna da zona não
saturada 128
Figura 34 - Área do complexo ALBRAS/ALUNORTE mostrando os limites do domínio do
modelo hidrogeológico e a discretização da malha de modelamento 136
Figura 35 - Mapa potenciométrico mostrando direção de fluxo e pluma de fenóis na zona
saturada
Figura 36 – Simulação da trajetória de quatro partículas vindas da área dos galpões antigos (parte
leste) e da área dos poços de abastecimento (parte norte), acompanhando a direção de fluxo no
sentido do Igarapé Dendê 138
Figura 37 – Seção vertical W-E na área da fábrica da ALBRAS mostrando a trajetória hipotética
de quatro partículas em direção ao Igarapé Dendê 139
Figura 38 – Desenho em detalhe da fábrica mostrando as isoconcentrações de fenóis para um
tempo de 1 ano após a infiltração do poluente na superfície freática141
Figura 39 - Desenho em detalhe da fábrica mostrando as isoconcentrações de fenóis para um
tempo de 10 anos após a infiltração do poluente na superfície freática142
Figura 40 - Desenho em detalhe da fábrica mostrando as isoconcentrações de fenóis para um
tempo de 20 anos após a infiltração do poluente na superfície freática
Figura 41 - Desenho em detalhe da fábrica mostrando as isoconcentrações de fenóis para um
tempo de 50 anos após a infiltração do poluente na superfície freática144
Figura 42 - Desenho em detalhe mostrando em perfil as isoconcentrações de fenóis para um
tempo de 1 ano após a infiltração do poluente na superfície freática

TABELAS

$\label{eq:tables} \textbf{Tabela 1} - Valores \ representativos \ da \ porosidade \ efetiva \ para \ alguns \ materiais \ geológicos. \ Fonte:$
Driscoll (1987)
Tabela 2 – Número de análises feitas durante o estudo experimental de sorção e desorção de fenóis
nas amostras 1A e 1B. Nesta tabela: (•) corresponde às análises de concentração natural de fenóis,
X às análises de sorção de fenóis a partir de solução de concentração conhecida, e (\blacklozenge) às análises
de desorção de fenóis nas amostras de solo 59
Tabela 3 - Medida do nível estático do aqüífero livre na área da ALBRAS/ALUNORTE e
adjacências
Tabela 4 – Valores de condutividade hidráulica parta a zona não saturada determinados através de
análise granulométrica e de ensaio de infiltração
Tabela 5 – Faixa de valores de condutividade hidráulica para vários materiais não consolidados.
Fonte:Fetter (1988)
Tabela 6 – Determinação mensal da evapotranspiração potencial e de suas variáveis
Tabela 7 - Parâmetros utilizados para a determinação da Evapotranspiração Real na Região de
Barcarena através da metodologia desenvolvida por Thonrtwaithe & Mather. Fonte: Vasconcelos
(1994)
Tabela 8 - Valores de pH determinados nas amostras coletadas nas áreas da Fábrica e em área
preservada (AP)
Tabela 9 - Resultados da análise percentual das frações granulométricas do solo da área em
estudo
Tabela 10 – Caracterização granulométrica predominante dos solos
Tabela 11 – Teor de carbono orgânico e de matéria orgânica determinado nas áreas da Fábrica da
ALBRAS e na AP
Tabela 12 – Valores de porosidade obtida a partir de amostras deformada coletadas na área da
fábrica e ADRS
Tabela 13 - Determinação da porosidade com base nas análises granulométricas

Tabela 14 - Concentração natural de fenóis nas amostras 1A e 1B, a pH 5 e 8 e tempos de
agitação de 6, 24 e 48 horas. Valores expressos em mg/L 101
Tabela 15 - Teores de fenóis livres em solução, em duplicata, correspondentes ao ensaio de
sorção da amostra 1A com concentração inicial de fenóis igual de 25 mg/L, a pH 5 e 8 e tempos
de agitação de 6, 24 e 48 horas102
Tabela 16 - Teores de fenóis sorvidos pela amostra 1A, adotando-se uma concentração inicial de
fenóis de 25 mg/L, pH 5 e 8 e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas 103
Tabela 17 - Porcentagens de fenóis sorvidos pela amostra 1A para concentração inicial de fenóis
de 25 mg/L
Tabela 18 - Teores de fenóis livres em solução expressos em mg/L, em duplicata,
correspondentes à amostra 1B com concentração inicial de fenóis de 25 mg/L, a pH 5 e 8 e tempo
de agitação de 6, 24 e 48 horas 105
Tabela 19 - Teores de fenóis sorvidos pela amostra 1B, em duplicata adotando-se uma
concentração inicial de fenóis de 25 mg/L, pH 5 e 8 e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas106
Tabela 20 - Porcentagens de fenóis sorvidas pela amostra de solo 1B para uma concentração
inicial de fenóis de 25 mg/L, a pH 5 e 8 a tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas 108
Tabela 21 - Teores de fenóis livres em solução (em mg/L) correspondentes ao ensaio de sorção da
amostra 1A com concentração inicial de fenóis de 50 mg/L, a pH 5 e 8 a tempos de agitação de 6,
24 e 48 horas 110
Tabela 22 - Teores de fenóis sorvidos pela amostra 1A, em duplicata, adotando-se uma
concentração inicial de fenóis de 50 mg/L, pH 5 e 8 e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas 111
Tabela 23 - Porcentagens de fenóis sorvidas pela amostra de solo 1B para uma concentração
inicial de fenóis de 50 mg/L, a pH 5 e 8 a tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas113
Tabela 24 - Teores de fenóis livres em solução correspondentes ao ensaio de sorção utilizando-se
a amostra 1B com concentração inicial de fenóis de 50 mg/L, pH 5 e 8 e tempos de agitação de 6,
24 e 48 horas 114
Tabela 25 - Teores de fenóis sorvidos pela amostra de solo ALBRAS 1B (30 - 60 Cm), adotando-
se uma concentração inicial de fenóis de 50 mg/L 115

RESUMO

Este trabalho elaborou um modelo hidrogeológico computacional para avaliar o comportamento de fenóis no aqüífero livre, na área de influência direta do Complexo ALBRAS/ALUNORTE. Para tanto, foram considerados os coeficientes de sorção de experimentalmente, fenóis, obtidos bem como parâmetros OS hidrodinâmicos, a velocidade e o padrão de fluxo do aqüífero considerado. Os ensaios de sorção foram realizados nas amostras da fábrica (1A e 1B), para concentrações iniciais de fenóis de 25 e 50 mg/L, em condições de pH 5 e 8 e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas. Para a concentração inicial de 25 mg/L e tempos de contato de 6, 24 e 48 horas, os teores de fenóis sorvidos foram maiores para valores de pH 5. Para a concentração inicial de fenóis de 50 mg/L, não foram observadas diferenças significativas nos teores de fenóis sorvidos para os dois níveis de solo estudados, independentemente das condições de pH e tempo de agitação. Os ensaios de desorção mostraram que para as amostras 1A e 1B originalmente misturadas à solução de concentração 25 mg/L de fenóis, os teores ressolubilizados foram bastante baixos, próximos de 0,01 mg/L, tanto no ensaio com pH 5 como naquele com pH 8. Para amostras originalmente misturadas com a solução de 50 mg/L os teores de fenóis ressolubilizados também foram baixos, porém em pH 8 as concentrações foram próximas de 0,02 mg/L, cerca de duas vezes aquelas obtidas para pH 5. Com base nos valores de desorção obtidos verificou-se que a sorção de fenóis se mostrou irreversível. Os resultados praticamente do modelamento do aqüífero livre feito através do programa 1DContr para a zona não saturada mostraram que quanto maior o fator de retardamento, menor é a concentração final de fenóis após a passagem por essa zona. Mostraram ainda que quanto maior a quantidade inicial de fenóis infiltrada na superfície do terreno maior é a concentração final de fenóis na interface com a zona saturada. O resultado do modelo de fluxo mostrou que as principais linhas de fluxo partem da ALBRAS e da Alunorte em direção a duas áreas de descargas, uma na parte leste e outra na oeste formando com isso um divisor de água que passa pela área da fábrica. O transporte de massa de fenóis mostrou para 0 cenário 1 (que considerou as características de degradação e sorção dos fenóis) uma discreta evolução da pluma com o passar do tempo. Para o cenário 2 (que considerou os substância conservativa), fenóis como uma а evolução da pluma foi mais rápida com o passar do tempo.

ABSTRACT

This work elaborated a computational hydrogeologic model to evaluate the behavior of Phenols in the unconfinaded aquifer in the area of influences direct of the complex Albras/Alunorte. For that, had been considered the coefficients of sorption of Phenols, gotten experimentally, as well as the hydrodynamic parameters, the speed and the standard of flow of the considered aquifer. The sorption assays had been carried through in the samples of Complex (1A and 1B), for the initial concentrations of 25 and 50 mg/L Phenol in conditions of pH 5 and Ph 8, shaking time of 6, 24 and 48 hours. For 25 mg/L initial concentration and shaking time of 6, 24 and 48 the sorved phenol content had been higher for values of pH 5. For the initial concentration of 50 mg/L phenol, had not been observed significant differences in sorved phenol content for the two studied levels of soil, independently of the conditions of pH and shaking. The desorption assays had shown that for the 1A and 1B samples, originally mixed to the solution of 25 mg/L of phenols, the ressolubilized contents had been very low, next to 0,01 mg/L. In both pH 5 and pH 8. For 50 mg/L of solution, the ressolubilized phenol content had been also low. However in pH 8 the concentrations had been next to 0,02 mg/L, about two times those gotten for pH 5. The obtained desoption values showed that phenol sorption is practically irreversible. The modeling results of unconfined aquifer made through the 1Dcontr program for the unsaturated zone had shown that how much higher the retardation factor, minor is the final phenol concentration after flow for unsaturated zone, and when bigger the initial amount of phenols infiltrated in the surface higher is the final phenol concentration in the saturated zone interface. The result of the flow model showed that the main flow lines come out from ALBRAS and ALUNORTE toward two discharge areas, one in the East and another in the West forming with this a watershed through plant. The transport of phenol mass showed (that considered the real characteristics for scene 1 of degradation and sorption of phenol) showed a discrete evolution of the plume with time. For the scene 2 (which considered phenol as a conservative substance) the plume evolution was faster with the time in relation to scene 1.

1. INTRODUÇÃO

1.1. APRESENTAÇÃO E JUSTIFICATIVA

Durante o processo de fabricação do alumínio ocorre a geração de resíduos sólidos, líquidos e emissões de gases e poeiras, constituindo fontes pontuais de contaminação que, em caso de uma eventual liberação no ambiente externo podem causar efeitos negativos sobre os recursos ambientais, particularmente o solo e as águas superficiais e subterrâneas. Entre as substâncias geradas a partir desses resíduos estão os fenóis, enfocados no presente estudo.

Os fenóis são compostos orgânicos aromáticos relativamente ácidos ligados diretamente ao núcleo benzênico (Nascimento, 2002). São muito tóxicos aos organismos vivos, podendo prejudicar os processos biológicos de tratamento de esgoto ou a digestão do iodo (ALBRAS, 2002). Concentrações tóxicas para o homem são da ordem de 13 mg/Kg, bem superiores às normalmente encontradas nas águas (Nascimento, 2002) sendo que para estes o valor máximo permissível estabelecido no artigo 5 da Resolução N° 20 de 1986 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) para água de classe 1 é de 0,001 mg/L.

Na indústria do alumínio os fenóis provêem principalmente das fábricas de ânodo onde ocorre em pequenas concentrações, originadas a partir dos resíduos finos da matéria-prima coque e piche (ALBRAS, informação verbal).

A falta de conhecimento sobre o comportamento de fenóis nos sedimentos da zona não saturada, aliada à alta vulnerabilidade de contaminação das águas subterrâneas do aqüífero livre (Melo Júnior, 2001), motivaram a realização desse estudo na área da ALBRAS. Foram desenvolvidos experimentos em laboratório para se investigar os processos de sorção e desorção da espécie química em questão nas amostras de solo da fábrica e modelamento numérico computacional para avaliar situações hipotéticas de infiltração de fenóis nas zonas não saturada e saturada.

A sorção é um processo complexo que envolve os processos mais conhecidos de remoção e atenuação de poluentes no solo e água que são: adsorção (se baseia na fixação do soluto, sob a forma de átomos, moléculas ou íons, na superfície de um sólido), absorção (ocorre quando o solo apresenta relativa porosidade, a ponto do soluto se difundir nesse meio retendo-se na superfície do grão), troca iônica (consiste na atração de cátions nas regiões próximas às superfícies de minerais de argila carregadas negativamente e que contêm forças eletrostáticas), quimiosorção (ocorre quando o soluto é incorporado em sedimentos, solo ou superfícies rochosas por reações químicas), precipitação (ocorre só quando há a formação de partículas sólidas a partir de uma solução) (Fetter, 1992). É um processo determinante para entender o comportamento dos fenóis, pois está relacionado diretamente com a sua retenção e a mobilidade nos sedimentos das zonas não saturada e saturada. A sorção é governada pelas propriedades físicas e químicas dessas zonas, além das propriedades da substância envolvida (Vieira, et al. 1998).

A desorção corresponde à capacidade de ressolubilização do soluto (fenóis) sorvido na superfície dos grãos. Este processo é importante, pois permite prognosticar a concentração desorvida do poluente através do solo.

A simulação de infiltração de fenóis na zona não saturada é importante na previsão da concentração final esperada de fenóis após atravessar toda a espessura da mesma a um tempo de trânsito especificado.

A elaboração do modelo de fluxo subterrâneo e da simulação do transporte de massa de fenóis na área de estudo é fundamental na compreensão mais detalhada do padrão de fluxo subterrâneo e da evolução da pluma de fenóis sob cenários

hipotéticos. No primeiro cenário considerou-se as reais características degradativa e sorciva dos fenóis na zona saturada, a intervalos de tempo de 1, 10, 20 e 50 anos. No segundo, admitiu-se uma característica conservativa para os fenóis a intervalos de 1 mês, 1 e 20 anos. Nos dois cenários adotou-se como fonte primária de fenóis os galpões de rejeito de cubas na área da fábrica.

Diante do exposto, um estudo da caracterização do comportamento dos fenóis nas zonas não saturada e saturada é fundamental nos processos de prevenção de contaminação ambiental, pois fornece um melhor detalhamento quanto aos processos de eliminação ou de atenuação dos fenóis nos sedimentos do aqüífero livre. Em caso de uma eventual contaminação do aqüífero livre por essa espécie química, o modelamento computacional fornecerá subsídio para o melhor entendimento do transporte de massa e da evolução da pluma no decorrer do tempo. Esse estudo irá, portanto, auxiliar à ALBRAS a otimizar suas ações de controle e planejamento para prever e/ou conter qualquer contaminação por fenóis que venha a ocorrer nos seus locais de deposição de resíduo, tanto nos galpões de rejeito de cubas da fábrica como na área de deposição de resíduos sólidos (ADRS).

1.2- OBJETIVOS

Esta pesquisa teve como objetivo principal a elaboração de modelo hidrogeológico computacional um para avaliar 0 comportamento de fenóis nas zonas não saturada e saturada na área de influência direta do Complexo ALBRAS/ALUNORTE, tendo como base a capacidade de sorção e desorção de fenóis na zona não saturada, hidrodinâmicos assim como parâmetros (condutividade OS hidráulica, transmissividade e porosidade efetiva) do aqüífero livre.

1.3 - CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

1.3.1 - Localização e Acesso

O complexo industrial ALBRAS/ALUNORTE situa-se a nordeste do Estado do Pará no Município de Barcarena (Figuras 1 e 2) entre os paralelos 1° 30'S a 1° 40'S e entre os meridianos 48° 30' W a 48° 50' W. Está inserido na Folha SA.22-X-D-V (ABAETETUBA) na escala de 1:100.000. O acesso se dá por meio de embarcações regulares saindo de Belém até as vilas de São Francisco e Cafezal, seguindo pelas rodovias PA-481 e 483, ou por balsa, atravessando a Baía do Guajará até o porto Arapari, e a partir dali seguindo as PA-151 e 483.

Mais recentemente foram construídas quatro pontes que ligam Belém ao sul do Pará, dando também acesso à área de estudo (Figura 3). Esse novo acesso, chamado de Alça Viária, inicia-se no quilômetro 10 da margem direita da rodovia BR-316 no sentido Belém - Marituba. A partir daí percorre-se 69 Km até chegar ao trevo que liga a rodovia PA-151, a qual está interligada à rodovia PA-483 que dá acesso à área de estudo.



Figura 1 - Mapa de localização da área de trabalho.



Figura 2 - Mapa de localização em detalhe da área de estudo no complexo industrial ALBRAS/ALUNORTE. Fonte: ALBRAS (2002).



Figura 3 - Mapa de localização destacando a Alça Viária, novo acesso que liga a capital e o nordeste com o sul do Pará, assim como ao distrito industrial de Barcarena onde está localizada a área do complexo ALBRAS/ALUNORTE , alvo desse estudo (Fonte: SETRAN/PA).

1.3.2 - Aspectos Fisiográficos

1.3.2.1 - Clima

A região de Barcarena apresenta clima do tipo quente e úmido, com temperatura média anual de 27° C e, segundo o método de Köppen, é definido como clima de floresta tropical úmida da classe Afi (A-clima tropical chuvoso, com temperatura média do mês mais frio superior a 18° C; f- ocorrência de chuvas durante todo o ano, quando o mês de menor cota pluviométrica atinge 60mm; i- não há variação de estação sensível, pois a diferença entre as temperaturas máxima e mínima é menor que 5° C). As chuvas são freqüentes e abundantes, sendo mais intensas entre os meses de dezembro a junho e menos intensas entre os meses de julho a novembro. Os índices pluviométricos são altos, com médias anuais que variam de 2500 a 3000 mm, sendo que o mês de março é o mais chuvoso com taxas de precipitação que alcançam 425 mm. Por sua vez, o mês de agosto possui as menores taxas, não atingindo 111 mm (BRASIL-SUDAM, 1984).

1.3.2.2 - Vegetação

A vegetação que ocorre na região de Barcarena está condicionada a diferentes variáveis geomorfológicas e segundo (RADAM, 1974) foram definidos três tipos: (1) Vegetação de áreas pediplanares mais elevadas; floresta densa nas (2) Vegetação de várzea, representada pelas vegetações de mangue que ocupam áreas deprimidas e periodicamente alagadas; (3) florestas secundárias, resultantes da devastação da floresta primária seguida por uma regeneração natural, em princípio com ervas e arbustos heliófilos de larga distribuição. Além desses tipos, encontram-se também matas ciliares nos baixos cursos de rios e igarapés.

1.3.2.3 - Solos

Na região de Barcarena são encontrados predominantemente três tipos de solo: Latossolo Amarelo Distrófico, Podzol Hidromórfico e o Concrecionário Laterítico (RADAM,1974).

O Latossolo Amarelo Distrófico corresponde ao solo muito espesso, bastante intemperizado, maturo, fortemente ácido, de textura média a muito argilosa, com baixo conteúdo de carbono orgânico, alta saturação em alumínio, baixo conteúdo de fósforo assimilável e alto teor de fósforo total. Esse tipo de solo ocorre de forma predominante sob os sedimentos do Grupo Barreiras, formado em relevo plano, podendo ocorrer sob vegetação de floresta densa.

O Podzol Hidromórfico é constituído por sedimentos arenosos, predominantemente do Quaternário. Caracteriza-se por possuir textura arenosa em todo o perfil, com a presença do horizonte A de coloração branca a cinza claro e um horizonte B com acúmulo de húmus e sesquióxidos, acidez elevada e baixo conteúdo de bases trocáveis.

O Concrecionário Laterítico consiste em solos argilosos ou argilo-arenosos, com presença de concreções ferruginosas, formadas em relevos planos ou suavemente ondulados, sob floresta densa (RADAM, 1974).

Os solos da região também podem ser subdivididos em relação às unidades geomorfológicas locais a que estão condicionados. Nas terras firmes, o solo possui profundidade média de 3m, textura arenosa, com níveis de húmus, fortemente lixiviado e com pH ácido. Nos tesos, o solo apresenta profundidade de 3m, textura arenosa e pequenos níveis de húmus, sendo fortemente lixiviado e com pH ácido. Nas várzeas, o solo tem espessura variável, textura argilo-arenosa, mostrando-se forte a moderadamente lixiviado com o pH variando com os níveis de inundação (RADAM, 1974).

1.3.2.4 - Hidrografia

A hidrografia da região estudada é composta pelos rios, Arapiranga, Arienga, Barcarena, Murucupí, Itaporanga e Dendê, pelos igarapés, Cujarí, Tauá, Japiinzinho, Água Verde, Pau Amarelo e Mucuripe, bem como pelo Furo do Arrozal. A maior parte destes deságua na baía do Marajó (Figura 4).

Essa área faz parte da zona estuarina do sistema Amazonas-Tocantins-Guamá, composto por rios, igarapés e furos que sofrem forte influência das marés, com intrusões de águas da baía do Marajó até a cabeceira dessas drenagens. Tais drenagens podem sofrer represamento nas cabeceiras formando pequenos lagos intermitentes que, dependendo da litologia, formariam ótimas áreas de recarga dos aqüíferos livres (Saraiva, 2001).

As águas da baía do Marajó possuem turbidez elevada, devido à ocorrência de grande quantidade de argila em suspensão e, no período de estiagem (julho a novembro) tornaram-se salobras devido à penetração das águas oceânicas.



Figura 4 - Localização das principais drenagens na Região de Barcarena (modificado de Lima, 1997).

1.3.2.5 - Relevo

Na região de Barcarena são distinguidas três unidades geomorfológicas (RIMA ALBRAS/ALUNORTE¹ apud Benvenuti,1995): Terras Firmes,Tesos e Várzeas.

As Terras Firmes são constituídas por terrenos terciários que estão fora da ação das águas dos rios e marés, caracterizados pela escassez de drenagem e por apresentarem altitudes que variam entre 10 a 30m.

Os Tesos (ou terraços) correspondem às áreas planas ou levemente inclinadas que ficam fora do alcance das inundações, são resultantes do processo de erosão fluvial ao longo dos rios e caracterizados pela presença de drenagens e pela variação de altitude de 5 a 12 m.

Várzeas são representadas por terrenos As baixos Р relativamente planos, junto às margens dos rios. Estão subdivididas em áreas alagáveis periodicamente, caracterizadas por restingas e cordões arenosos com altitudes que variam de 3 a 12 m e áreas alagadas constantemente, representadas por igapós e lagos com níveis altimétricos variando de 0 a 3m. Nas várzeas, os rios sofrem constante influência das marés.

¹ RIMA ALBRAS/ALUNORTE. 1984. Relatório de Impacto Ambiental. Belém.

2 - CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA

2.1 - GEOLOGIA REGIONAL

Segundo Schaller *et al.* (1971), o arcabouço estrutural da Bacia Sedimentar da Foz do Rio Amazonas, no qual se insere a região de Barcarena, está subdividido nas plataformas do Pará e do Amapá e, ainda, nos grabens de Limoeiro e de Mexiana.

A Plataforma do Pará tem sua litoestratigrafia representada por sedimentos do Cenozóico, do Mioceno Inferior, correspondente à Formação Pirabas, por sedimentos do Mioceno-Pleistoceno do Grupo Barreiras, e por sedimentos aluvionares atuais, datados do Quaternário Recente (Figura 5).

A Formação Pirabas tem sua ocorrência registrada na costa dos estados do Pará, Maranhão e Piauí. No Pará é encontrada em subsuperfície na Zona Bragantina e melhor exposta em superfície na faixa litorânea da Zona do Salgado, onde a ocorrência de maior expressão situa-se na ilha de Fortaleza, no Município de São João de Pirabas/PA (Ferreira 1982², apud Pinheiro, 1987).

Na Região Metropolitana de Belém, a Formação Pirabas só é identificada em subsuperfície a partir de profundidades que variam entre 70-90 metros. Na Região de Barcarena, a mesma ocorre em profundidades superiores a 300m, provavelmente devido ao fato de estar situada no Graben Mexiana do Oeste.

Devido às variações lito-paleontológicas, a Formação Pirabas foi individualizada em três fácies (Francisco & Ferrerira, 1988): (inferior), constituída Castelo por calcários puros micritos, biohermitos, dolmicritos; diversificados, Baunilha Grande (intermediária), composta por argilas negras apresentando vegetais piritizados e carcinólitos e; Capanema (superior), micritos, bioclásticos, representada por margas, folhelhos

² FERREIRA, C.S.1982. Notas Estratigráficas sobre o cenozóico marinho do Estado do Pará. In: Anais do Simp. De Geol. da Amaz. Belém, SBG – Norte, v.1, p.84-88.

rítmicos e arenitos calcíferos. Esta formação foi depositada durante o Mioceno Inferior, em ambientes de águas marinhas rasas, límpidas, quentes e pouco agitadas, contendo porções de mar aberto, lagunares, estuarinas e mangues em suas adjacências (Petri 1957, Ferreira 1966, Truckenbrodt 1981, Fernandes 1984, e Góes et al. 1990).

Com base em foraminíferos, Ferreira *et al.* (1984) limitaram a sua ocorrência ao intervalo Oligoceno Superior - Mioceno Inferior, enquanto que Fernandes (1984 e 1988) a enquadraram no Mioceno inferior. Normalmente, os sedimentos da Formação Pirabas estão sotopostos às camadas do Grupo Barreiras, geralmente em contato concordante.

A denominação de Grupo Barreiras foi inicialmente definida por Bigarella & Andrade (1964) para os sedimentos cenozóicos que ocorrem desde o litoral do Rio de Janeiro até o Estado do Pará, sob a forma de falésias ou terraços, nas margens dos rios. Este apresenta nos mais variados tipos se de depósitos Grupo continentais, possuindo litologia extremamente diversificada, constituindo-se de arenitos, siltitos, argilitos e conglomerados geralmente horizontalizadas, е COM as camadas por vezes inclinadas, apresentando cores variadas e sob a forma de perfis imaturos. Sua deposição segue o esquema de legues aluviais, areia, planícies de planícies de lama, sendo provável a influência das marés (Rossetti et al. 1989).

A idade dessa unidade é relacionada ao Mioceno-Plioceno com base em palinomorfos (Arai *et al.* 1988). Góes (1981) considera os sedimentos Barreiras, em parte, interdigitados com os da Formação Pirabas.

Silva & Loewenstein (1968) propuseram para os sedimentos do Quaternário a terminologia Pós-Barreiras. Essa unidade é representada por sedimentos areno-argilosos, inconsolidados, compostos principalmente por grãos de quartzo e frações de silte

e argila, com leitos finos de seixos de arenito ferruginoso, sobrepostos às camadas do Grupo Barreiras.

O contato com o Grupo Barreiras é reconhecido por níveis de paleopavimento composto por fragmentos lateríticos discóides (Sá 1969; Rossetti *et al.* 1989). Seu posicionamento dentro da idade holocênica foi determinado a partir da interpretação de fósseis (fragmento de conchas) encontrados nesses sedimentos (Simões³, apud Rosseti et al., 1989).

O Quaternário Superior é representado pelos sedimentos modernos, que ocupam as calhas dos rios e igarapés e formam dunas litorâneas. São constituídas por areias finas a médias, siltes e argilas escuras intercaladas por areia (Sá *op cit.*).

³ SIMÕES, M.F. 1981 Coletores-pescadores ceramistas do litoral do salgado (Pará). Mus. Para. Emílio Goeldi; Nova sér. Antropol., Belém (78): 1-33.

ERA	PER.	ÉPOCA	LITOLOGIA
C E N O Z Ó I C O	Q U A T E R N Á R I O	HOLOCENO	SEDIMENTOS RECENTES Areias de granulometria fina a média, marrons, intercaladas com argilas escuras distribuídas nas orlas dos rios e igarapés
		PLESTOCENO	SEDIMENTOS PÓS - BARREIRAS sedimentos inconsolidados de coloração amarelada, granulação fina a média sem qualquer evidência de estrutura sedimentar.
	T E R C I Á R I O	PLIOCENO MIOCENO	GRUPO BARREIRAS argilas, siltes, areia fina, leitos argilosos e leitos conglomeráticos, apresentando baixo grau de compactaçao e coloração variegada (vermelho, amarelo e tons esbranquiçados) podem apresentar nódulos e concreções ferruginosas.
		MIOCENO INFERIOR	FORMAÇÃO PIRABAS Fácie Capanema - calcário, argila e areia em leitos alternados e apresentando cores variadas e muito fossilífero; Fácie Baunilha Grande - argilas negras apresentando vegetais piritizados e carcinólitos; Fácie Castelo - calcários puros compactos com teores elevados de sílica e MgO.

Figura 5- Coluna estratigráfica da região de Belém e adjacências (adaptada e modificada de Pinheiro, 1987).

2.2 - GEOLOGIA LOCAL

A geologia da área estudada e adjacências é representada por sedimentos aluvionares do Quaternário, sobrepostos a sedimentos flúvio-lacustrinos terciários do Grupo Barreiras (Figura 6).

O afloramento mais expressivo do Grupo Barreiras na área está representado na falésia de Vila do Conde, onde se nota uma superposição de sedimentos e níveis de concreções ferruginosas indicando uma sucessão de fases distintas de acumulações de detritos e alterações químicas.

Os sedimentos aluvionares recentes correspondem aos domínios das várzeas periodicamente inundadas pelos rios, igarapés e furos (drenagem de ligação entre dois rios). Esses sedimentos são produzidos pelo retrabalhamento dos depósitos aluvionares mais antigos, os tesos (terraços), que foram originados pelos processos de erosão e retrabalhamento dos sedimentos terciários do Grupo Barreiras (Benvenuti, 1995).

A geologia de sub-superfície indica que os sedimentos aluvionares quaternários ocorrem até profundidades de aproximadamente 12 m e são constituídos por sedimentos arenoargilosos, argilo-arenosos, silto-areno-argilosos, de coloração esbranquiçada, amarelada e avermelhada. Em torno de 6m, ocorrem de forma pontual níveis de concreções lateríticas e, a cerca de 8m, ocorrem seixos concrecionários (Rodrigues, 1999).

Estudos realizados pelo IPT (1984), através das análises de amostras de calha dos poços perfurados na área da fábrica da ALBRAS mostraram que no intervalo entre 0 e 100 m ocorre uma alternância de sedimentos finos a médios, com predominância de argilas e siltes, e progressivo desaparecimento da fração fina com a profundidade, dando lugar aos arenitos médios a grossos, principalmente no intervalo entre 170 a 210 m de profundidade. De 210 até os 250 m, os arenitos voltam a apresentar uma granulometria mais fina com intercalações de lentes de folhelhos esverdeados, às vezes azulados, em forma de delgadas lâminas.

Ainda com base nos trabalhos do IPT (1984), na área da fabrica da ALBRAS não foi detectada a ocorrência de níveis carbonáticos em poço construído por este instituto, cuja profundidade foi de 250m. Isso vem reforçar a tese que a área estudada está situada na porção oriental do "Graben Mexiana do Oeste", numa região de abatimento onde foi depositado um pacote sedimentar constituído pelo conjunto dos aluviões e sedimentos Barreiras, com uma espessura superior a 300m.
ERA	PERÍODO	ÉPOCA	UNIDADE	DESCRIÇÃO LITOLOGICA
	Q		SEDIMENTOS	Sedimentos
	U	HOLOCENO	MODERNOS	inconsolidados
С	A			observados às margens
	Т			dos rios e igarapés.
Е	E			
	R			Sedimentos areno-
N	N		PÓS-	argilosos, quartzosos,
	Á	PLESTOCENO	BARREIRAS	inconsolidados, de
0	R			coloração amarelada e
	I			sem estruturas
z	0			sedimentares.
Ó	Т			Seqüência sedimentar
	E			siliciclástica,
I	R	MIOCENO	GRUPO	variando desde argilas
	С	PLIOCENO	BARREIRAS	multicoloridas e
С	I			sedimentos
	Á			inconsolidados argilo-
A	R			arenosos e areno-
	I			argilosos, às vezes com
	0			material
				conglomerático.

Figura 6 – Coluna estratigráfica da área estudada (adaptada e modificada de Pinheiro, 1987).

3 - CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOLÓGICA

3.1- CARACTERÍSTICAS GERAIS

Em função da litologia das duas unidades encontradas (Barreiras e Pós-Barreiras), identificaram-se dois tipos de aqüíferos para a região de Barcarena: os Aqüíferos Livres e os Aqüíferos Semiconfinados (IPT, 1984). Os aqüíferos confinados da Formação Pirabas não ocorrem na área, pelo menos até a profundidade em torno de 300 m.

Os aqüíferos livres são constituídos por sedimentos aluvionares do Quaternário e por sedimentos terciários do Grupo Barreiras. Os primeiros são compostos por areias, areias argilosas, argilas arenosas e siltes (Rodrigues, 1999).

O aqüífero semiconfinado ocorre no Grupo Barreiras e está subdivididos em aqüífero superior, com matriz arenosa fina a média, e aqüífero inferior com matriz arenosa grossa, heterogênea. O aqüífero superior está semiconfinado por camadas de siltitos e argilas de espessura variável (15 a 47 m), enquanto que o inferior por uma camada semiconfinante de argila e de laterita, com espessura máxima de 30m (IPT, 1984).

A continuidade lateral dos aqüíferos semiconfinados na região de Barcarena foi estudada por Lima (1997), com base nos dados de perfuração e de produção de 13 poços da empresa CODEBAR. O autor relacionou as características litológicas, hidrogeológicas е geométricas dos pacotes arenosos nos quais identificou OS aqüíferos denominados de superior e inferior (Figura 7). O Pacote superior, posicionado até a profundidade de 70 m, possui zonas arenosas que apresentam aqüíferos explotados por poços com vazões entre 80 e 90 m³/h. É caracterizado por zonas arenosas com elevado teor de argila e de espessura variada entre 2 a 20 m. O Pacote inferior, posicionado a partir de 70 m, apresenta um maior alargamento de suas camadas arenosas em relação ao pacote

superior. As camadas de areia e argila passam a ter espessura métrica a decamétrica e grande continuidade lateral. O aqüífero deste pacote já vem sendo explotado por poços tubulares com vazões acima de 160 m^3/h .

SEÇÃO GEOLÓGICA REGIONAL - NW-SE



Figura 7 – Seção Geológica regional mostrando a continuidade lateral dos sistemas aqüíferos da região de Barcarena (adaptado e modificado de Lima, 1997).

3.2 - CARACTERÍSTICAS LOCAIS

constantes variações litológicas As em sub-superfície verificadas nos perfis litológicos dos poços na área da ALBRAS mostraram a dificuldade em se definir a espessura da camada aqüífera do sistema Barreiras, tanto na porção superior quanto na inferior. Entretanto, perfis de poços menos profundos na área da fábrica da ALBRAS mostraram que a espessura do aqüífero superior varia de 2,5 a 24 m com seu topo sendo delimitado a partir da profundidade de 35m e sua base até a profundidade de 80m. Para o aqüífero inferior, os perfis de poços profundos mostraram que a espessura mínima é de 80 m, sendo o seu topo delimitado na profundidade de 110 m. Neste caso, porém, a espessura máxima não pôde ser determinada, uma vez que no poço mais profundo a espessura atingida foi de 160 m, não chegando a atingir a base deste aqüífero (IPT, 1984).

Os parâmetros hidrodinâmicos dos aqüíferos superior e inferior foram obtidos através de teste de aqüífero e teste de produção realizados nos poços da ALBRAS pelo IPT (1984). Segundo esses testes, o aqüífero superior apresentou transmissividade (T) de 19,86 m²/h e coeficiente de armazenamento (S) de 4,65 x 10^{-4} . Os resultados do teste de aqüífero foram interpretados através do método de Cooper & Jacob⁴ (1946 apud Feitosa 1996).

aqüífero inferior teve suas propriedades hidráulicas 0 avaliadas pelo método de Hantush⁵ (1956 apud Feitosa, 1996) utilizado na interpretação de teste de aqüífero realizado em aqüíferos confinados ou semiconfinados. No teste realizado em dois poços, os valores médios de transmissividade е do coeficiente de armazenamento foram de 57,17 m^2/h e 3,7 x 10^{-4} ,

⁴ COOPER, H.H., JACOB, C. E. 1946. A generalized graphisycal method for evaluating formation constants and summaring weel filed story. Transactions Am. Geophysical, v.27. p.526-534.

⁵ HANTUSH, M. S. Análisis of data from pumping tests in leaky aquifers. Trasns. Am. Geophysical Union. v. 37 n. 6. p.702-714.

respectivamente, enquanto que o fator de drenança (B) foi de 1.200 m.

3.3 - QUALIDADE DAS ÁGUAS

Na região de Barcarena, as águas subterrâneas dos aqüíferos do Grupo Barreiras têm aplicações tanto para consumo humano nas várias vilas existentes, como para abastecimento industrial, como é o caso da ALBRAS.

As águas subterrâneas de Barcarena quando comparadas com as de outras áreas nas proximidades de Belém mostram certa semelhança, principalmente no que diz respeito à acidez, à baixa à baixa condutividade elétrica e à dureza, pobreza de determinados cátions, notadamente o cálcio. Embora apresentando teores de ferro relativamente elevados, em alguns pontos, águas dessa região podem ser consideradas de potabilidade aceitável para o consumo humano (Lima & Kobayashi, 1988).

4 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 - PROCESSO DE OBTENÇÃO DO ALUMÍNIO PRIMÁRIO

A bauxita é a matéria-prima utilizada para a produção do alumínio primário. No processo de transformação, a bauxita é digerida para transformar-se em alumina (Al₂O₃), na qual é adicionada criolita (Na₃AlF₆) e/ou Fluoreto de Alumínio (AlF₃) (Leithe⁶, apud Benvenuti,1995), formando uma mistura. A partir daí a mistura é eletrolisada a alta temperatura, num processo que envolve grande consumo de energia elétrica.

A obtenção do alumínio primário está dividida em dois processos. O primeiro corresponde à obtenção da alumina a partir da bauxita e o segundo corresponde à obtenção do alumínio primário a partir da alumina.

O primeiro processo, utilizado pela ALUNORTE, denomina-se processo Bayer. Neste processo, a bauxita é transformada em alumina (Al₂O₃), através das seguintes etapas: a) Moagem da bauxita; b) Digestão e aquecimento da bauxita com hidróxido de sódio; c) Diluição e filtragem do licor de aluminato de sódio; d) Separação do hidróxido de alumínio por precipitação; e) Espessamento do Iodo de hidróxido de alumínio; f) Calcinação a 1100°C; e g) Armazenagem da alumina em silos (Benvenuti, 1995).

O segundo processo, utilizado pela ALBRAS, denomina-se Hall-Herould que corresponde à transformação da alumina em alumínio primário. Nesse processo, as principais etapas são: a) Adição de criolita (Na₃AlF₆) e/ou fluoreto de alumínio à alumina; b) Eletrólise, em fornos de redução revestidos de carbono, com objetivo de dissolver a alumina em banho de fluoretos; c) Passagem de corrente elétrica que decompõe a alumina em alumínio e oxigênio; d) Retirada do alumínio produzido dos fornos e seu

⁶ LEITHE, W. 1971. The analysis of air pollutant. New York, Springer – Verlag. 211p.

transporte em cadinhos para os fornos de espera; e) Lingoteamento do alumínio (Benvenuti, 1995).

4.2 - TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO FINAL DOS RESÍDUOS INDUSTRIAIS

Em áreas industriais, existe um risco potencial de contaminação das águas superficiais e subterrâneas, assim como dos solos, da vegetação e do ar. Este risco é eminente, devido ao fato das indústrias instaladas nessas áreas produzirem grande quantidade de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, tornando-se agravante quando o sistema de tratamento, disposição e/ou lançamento desses efluentes são inadequados e/ou ineficientes. No caso da área da ALBRAS/ALUNORTE, todos os cuidados quanto ao tratamento, disposição e/ou lançamento são tomados para se evitar a poluição do meio ambiente.

Os efluentes gasosos gerados na ALBRAS durante o processo de produção de alumínio passam por dois sistemas de controle e tratamento antes de serem emitidos para a atmosfera. O primeiro controla as emissões primárias através do tratamento de lavagem a seco dos gases e partículas geradas durante o processo de eletrólise. O segundo controla as emissões secundárias através do tratamento dos gases e partículas liberadas durante a abertura dos fornos para a retirada do alumínio. Segundo a Companhia Vale do Rio Doce - CVRD (1986), os sistemas de controle primário e secundário contam com uma eficiência de 98% е 928, respectivamente. Junto com os gases e materiais particulados que escapam dos sistemas de tratamento estão presentes os fluoretos qasosos.

Segundo a CETESB (1992), as formas de disposição final de resíduos industriais podem ser a deposição em aterros industriais, a injeção em poços profundos e a colocação em minas abandonadas. Na área em avaliação, os resíduos sólidos são dispostos em aterros industriais, na denominada Área de Disposição de Resíduos Sólidos (ADRS), fora da área da fabrica, e em galpões de rejeito localizados na área da fábrica.

Na ADRS, o resíduo sólido é disposto em valos estanques seguindo recomendações técnicas, as quais garantem a integridade do aterro no que se refere a recalques, desabamentos, deslizamentos ou erosão dos elementos constituintes e a sua operacionalidade. Na área da fábrica encontram-se os galpões de rejeito de cubas eletrolíticas, tendo o cianeto como um dos poluentes potenciais.

Além do cianeto (CN⁻), outras espécies químicas estão presentes nos resíduos sólidos, algumas podendo causar danos à saúde humana, como o fluoreto (F) e os fenóis (C_6H_5OH) , enquanto outros podem, sobretudo, alterar as propriedades organolépticas da áqua (cor, sabor e odor) como é o caso do sulfato $(SO_4)^{-2}$. deve-se ressaltar concentrações acima Porém, que em do estabelecido pela Portaria 1469 do Ministério da Saúde de 29/12/2000 (250 ppm), o sulfato pode trazer danos à saúde humana.

Atualmente, a filosofia dominante em termos de projeto e implantação de aterros é a adoção de múltiplas barreiras à liberação de poluentes para o meio ambiente, através da associação das barreiras naturalmente disponíveis (hidrogeologia favorável e isolamento com relação a aqüíferos aproveitáveis) homem (construção àquelas criadas pelo de camada impermeabilizante e sistemas de coleta e tratamento de líquidos percolados). Essa forma de disposição final de resíduos é fundamentada em critérios de engenharia e normas operacionais específicas, garantindo um confinamento seguro em termos de poluição ambiental e proteção à saúde pública (Saraiva, 2001).

4.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS FENÓIS

Embora no processo de fabricação do alumínio sejam gerados diversos poluentes como fluoretos, cianetos e sulfatos, serão tratados aqui apenas os fenóis, cujo transporte no meio subterrâneo foi avaliado neste trabalho.

4.2.1 - Fenóis (C₆H₅OH)

4.2.1.1 - Características gerais

São compostos orgânicos aromáticos relativamente ácidos ligados diretamente ao núcleo benzênico (Nascimento, 2002). São muito tóxicos aos organismos vivos, podendo prejudicar os processos biológicos de tratamento de esgoto ou a digestão do iodo (ALBRAS, 2002).

São classificados em fenol, fenóis orto e meta substituídos determinadas condições de pH), e os fenóis (sob parasubstituídos, nos quais os substituintes são OS grupos carboxilas, haletos, metoxila ou sufônico (ABNT, série NBR 10740 - 1989). Classifica-se também por fenóis os compostos derivados como, por exemplo, os cresóis e xilenóis (Thornton et al.,2001).

4.2.1.2 - Origem

Sob forma natural, os fenóis podem ser gerados nas águas naturais a partir da decomposição da matéria orgânica. Numerosos derivados dos fenóis estão também difundidos na natureza como, por exemplo, o eugenol e o isoeugenol, que constituem essências de cravo e noz-moscada (Rocha, 1999). Também, sob condições naturais, podem advir da decomposição de certas folhas como as do carvalho, de algumas raízes, ou ainda durante a decomposição bioquímica de algas mortas (Nascimento, 2002).

Entretanto, a principal origem dos fenóis vem das atividades antrópicas em forma de efluentes industriais (químicos, farmacêuticos e siderúrgicos, de fábricas de matéria plástica, corantes, revestimentos e pinturas betuminosas), de despejos de mineração, de insumos agrícolas (pesticidas, produtos para o gado). Podem ser gerados na indústria do petróleo, petroquímicas e de conversão de carvão, estando também presentes em esgotos domésticos e hospitalares devido ao uso de desinfetantes (Nascimento, 2002).

Na indústria do alumínio, os fenóis provêem principalmente das fábricas de ânodo onde ocorre em pequenas concentrações, originadas a partir dos resíduos finos da matéria-prima coque e piche. Esses resíduos são acondicionados na Área de Disposição de Resíduos sólidos (ADRS) e, juntamente com os óleos e graxas, podem vir a liberar fenóis caso tenham contato com a água da chuva. No Rejeito Gasto de Cubas (RGC) também ocorrem pequenas quantidades de fenóis, vindo dos blocos catódicos. No processo de redução do alumínio não ocorre nenhuma reação para a formação dos fenóis (ALBRAS, 2002).

4.2.1.3 - Atenuação natural dos fenóis no meio subterrâneo

Para o melhor entendimento do processo de atenuação natural é necessário entender a distribuição vertical da água subterrânea. Esta distribuição está dividida em duas zonas horizontais, não saturada e saturada, de acordo com a proporção relativa do espaço poroso que é ocupada pela água. A zona não saturada situa-se entre a superfície freática e a superfície do terreno e nela os poros estão parcialmente preenchidos por água e ar. A zona saturada fica situada abaixo da superfície freática e nela todos os poros estão preenchidos por água (Manoel Filho, 1996).

Os processos mais conhecidos de remoção e atenuação de poluentes no solo e água são: adsorção, absorção, troca iônica,

quimiosorção e precipitação, sendo que tais processos fazem parte do processo de sorção.

Grande importância deve ser dada à zona não saturada, pois ela não só representa a primeira linha de defesa natural contra a poluição entre a superfície e os aqüíferos, como também possui um ambiente favorável para atenuação e eliminação de poluentes, como resultado de seu conteúdo mineral/orgânico, do teor de argila e da presença de elevada população bacteriana. O ambiente químico é normalmente aeróbico e freqüentemente alcalino, propiciando um potencial considerável para: a intercepção, sorção e eliminação de microorganismos patogênicos; a retenção de metais pesados e outras substâncias químicas inorgânicas mediante precipitação, sorção ou intercâmbio de cátions. Nessa zona também pode ocorrer a sorção e a biodegradação de muitos hidrocarbonetos e compostos orgânicos naturais e sintéticos (FOSTER *et al.*, 1993).

Na zona saturada a redução das concentrações dos poluentes dependerá principalmente da diluição que é resultado da dispersão hidrodinâmica, a qual não é eficiente para poluentes altamente tóxicos.

Diversos estudos têm sido realizados para melhorar os conhecimentos dos vários processos de atenuação natural nas zonas não saturada e saturada, a fim de utilizá-los com mais eficiência nos mecanismos de remoção de poluentes que venham a atingir essas zonas.

Estudando os processos de decomposição de fenóis Tauk (1990) constatou que as propriedades do solo como teor e tipo de argila, pH e teor de matéria orgânica são importantes no processo de atenuação de tal poluente. O autor mostrou que em contato com a matéria orgânica os fenóis sofrem reações enzimáticas e de polimerização auto-oxidativa de grande importância na formação de moléculas de ácidos húmicos que são as reservas de matéria orgânica do solo. Neste caso, deve-se esperar que os produtos de degradação parcial de compostos organo-fenólicos fabricados pelo homem (como os herbicidas, pesticidas, entre outros) integrem-se aos polímeros do húmus do solo.

Dependendo do teor e tipo de argila pode ocorrer uma maior, menor, ou nenhuma atenuação de fenóis no solo. No caso da caulinita (argilomineral comum em solos tropicais), Vieira et al., (1998) mostraram que a baixa adsorção do 2,4D (composto orgânico que leva fenóis em sua fórmula) pode ser atribuída ao fato de que as cargas negativas das superfícies da caulinita repelem o herbicida que também está na forma aniônica em solução aquosa, portanto carregado negativamente. No caso da bentonita, Banat et al. (1999) mostraram que em concentrações iniciais de fenóis de 250 e 500 mg/L, houve um leve aumento no espaçamento basal desse argilomineral de 5,54 e 9,12% respectivamente, sendo esse aumento relacionado com os efeitos de adsorção dessa espécie química na superfície interlamelar da bentonita.

O pH do solo é um fator importante na atenuação dos fenóis, pois em contato com solos ácidos e com a água das chuvas, os fenóis terão maior capacidade de adsorção do que solução de fenóis gerada da lixiviação pela chuva em solo básico. Segundo Banat et al. (1999), a menor capacidade de adsorção em pH básico resulta do fato das forças repulsivas entre os íons de fenóis e os íons dos argilominerais prevalecerem em valores altos de pH.

4.2.1.4 - Principais produtos de reações dos fenóis na água subterrânea

Segundo Thornton et al. (2001) os principais produtos das reações dos fenóis (fenol orto, meta e para substituídos; cresóis e xilenóis) com algumas espécies químicas em um aquífero profundo ocorrem pela respiração anaeróbica, redução de NO_3^- , redução do Mn^{+4} , Fe⁺³ e SO_4^{-2} , metanogênese e fermentação. Esses processos são representados pelas reações:

- Com O_2 Processos $C_6H_6O + 7O_2 = 6CO_2 + 3H_2O$ Respiração aeróbica - Com NO3 $5C_6H_6O + 28NO_3 + 28H^+ = 14N_2 + 30CO_2 + 29 H_2O$ Denitrificação - Com Mn $C_6H_6O + 14MnO_2 + 28H^+ = 14Mn$ (II) + $6CO_2 + 17H_2O$ Redução do Mn - Com Fe $C_6H_6O + 28FeOOH + 56H^+ = 28Fe$ (II) + $6CO_2 + 45H_2O$ Redução do Fe - Com SO4 $2C_6H_6O + 7SO_4 = 7S^{-2} + 12CO_2 + 6H_2OSO_4^{-1}$ Redução do SO4⁻² - Com H_2O $2C_6H_6O + 8H_2O = 7CH_4 + 5CO_2$ Metanogênese

Os principais produtos da reação dos fenóis na água subterrânea são principalmente o CO_2 e H_2O . No processo de degradação microbiológica, os fenóis têm como produto a formação de polímeros de ácidos húmicos que são fontes de reserva da matéria orgânica (Tauk, 1990). 4.2.1.5 - Limites de Potabilidade e Efeitos sobre a Saúde Humana

No Brasil as normas e padrões de potabilidade são instituídos pelo Ministério da Saúde, tomando por base OS critérios adotados a nível nacional e internacional pelos órgãos: Organização seguintes Mundial da Saúde (OMS), Environmental Protection Agency (EPA), Associação Brasileira de Normas Técnicas e United States Public Health Service (USPHS).

Segundo o artigo 5 da Resolução N° 20 de 1986 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) os valores máximos permissíveis de potabilidade estabelecido para água de classe 1 é de 0,001 mg/L.

Para o homem, os fenóis são considerados um grande veneno trófico, causando efeito de cauterização no local em que entram em contato através da ingestão. Os resultados de intoxicação são náuseas, vômito, dores na cavidade bucal, na garganta e estômago, entre outros. Inicialmente, há uma excitação seguida de depressão e queda na pressão arterial, desenvolvimento de coma, convulsão e endemia dos pulmões (CETESB, 2001a). Concentrações tóxicas para o homem são da ordem de 13 mg/Kg, bem superiores às normalmente encontradas nas águas (Nascimento, 2002).

4.2.1.6 - Processos de remoção de fenóis da água

Segundo Dutta et. al. (1998), o processo de tratamento de águas residuárias contendo fenóis pode ser classificado em duas categorias: processos destrutivos, tais como os que utilizam ozônio (Hoigne, 1985), peróxido de hidrogênio (Kochany & Bolton, 1992) ou óxido de manganês (Ukrainczyk & Mcbride, 1992) e; processos recuperativos, tais como adsorção em matriz porosa (Danis et. al., 1998), separação por membrana (Mcgbray & Ray, 1987), e extração em solvente (Eahart et. al., 1977).

Os processos recuperativos são os mais utilizados na remoção de fenóis, dentre os quais destaca-se o de adsorção por carvão ativado, o qual está entre os mais efetivos adsorventes por ter uma alta área superficial por unidade de massa e com isso alta capacidade de adsorção de componentes fenólicos.

Devido ao alto custo do carvão ativado, atualmente outros adsorventes de menor custo estão sendo estudados experimentalmente para remover contaminantes traços orgânicos e inorgânicos das águas residuárias. Entre esses adsorventes cresce interesse pelos minerais naturais de argilas (do tipo 0 montimorilonita, caulinita e ilita), os quais estão sendo usados para a remoção de metais tóxicos e alguns poluentes orgânicos das soluções aquosas (Boyd et. al., 1988; Brigatti et. al., 1995; Gutierrez & Fuents, 1996; Lo et. al⁷., 1997 apud Banat et. al., 1999). Com base nesta tendência, Banat et. al. (1999) estudaram a adsorção de fenóis pela bentonita, avaliando o efeito do tempo de contato, a concentração inicial da solução de fenóis, variações de pH, presença de solventes e as características de desorção da bentonita. Esse trabalho mostrou que a adsorção de fenóis aumenta com o aumento da sua concentração inicial e diminui com o aumento do valor de pH da solução. O estudo também revelou a influência do tipo de solvente (água, metanol e ciclohexano) em que o fenol foi adsorvido, sendo que o metanol foi o solvente de mais baixa adsorção enquanto que o ciclohexano foi o de maior adsorção.

⁷ LO, B., MARK, R., LEE, S., 1997. Modified clays for waste containment and pollutant attenuation. Journal of Environmental Engineersing 123, 25-32.

4.2.1.7 - Presença dos fenóis no meio ambiente

A potabilidade de uma água serve para definir o padrão de qualidade da mesma para o consumo humano. Os padrões de potabilidade estabelecem as quantidades limites para as características físicas, químicas e organolépticas, componentes orgânicos e inorgânicos, que podem ser toleradas nas águas de abastecimento (Mestrinho, 2000).

Concentrações de compostos fenólicos menores que 1 mg/L afetam as propriedades organolépticas da água para consumo humano e acima de 1mg/L produzem sabor e odor perceptíveis. (Souza & Perrone, 2001).

4.3 - MODELAGEM HIDROGEOLÓGICA

4.3.1 - Conceitos e classificação

Os modelos de um modo geral são simplificações de uma realidade, e são ferramentas fundamentais para o planejamento e previsões. Os modelos podem ser classificados como físicos e matemáticos.

Os modelos físicos simulam diretamente o fluxo da água subterrânea através de experimentos de laboratórios como, por exemplo, tanques de areia. Esses modelos foram usados por um bom tempo, mas foram suplantados pelos modelos matemáticos (Cabral & Demétrio, 1996). No entanto, têm muita utilidade para análise de fenômenos e processos que ainda não puderam ser descritos de uma forma matemática adequada.

Os modelos matemáticos simulam o fluxo da água subterrânea ou o transporte de massa por meio de equações que representam os processos físicos que ocorrem no meio subterrâneo. Podem ser classificados como analíticos e numéricos.

Os modelos analíticos utilizam soluções matemáticas deduzidas para situações simplificadas como, por exemplo, em bombeamento transiente num aqüífero homogêneo e isotrópico. Neste caso, o modelo é utilizado com sucesso sem haver a necessidade da utilização de modelos numéricos mais sofisticados.

Uma vez que, na maioria dos casos, os aqüíferos não são homogêneos e seus contornos não são polígonos regulares, torna-se difícil ou impossível obter uma solução analítica. Então surgiram os métodos numéricos em que as equações diferenciais do fluxo subterrâneo são resolvidas utilizando-se técnicas de aproximação numéricas obtidas através de discretização do aqüífero e da solução de um sistema de equações com incógnitas obtidas da discretização (Cabral & Demétrio 1996).

4.3.2 - Aplicação e etapas do modelo numérico computacional em hidrogeologia

Os modelos matemáticos numéricos utilizam programas computacionais para resolver as diversas equações diferenciais que representam os processos físicos e, no final, gerar um modelo mais próximo da situação real. No caso da Hidrogeologia, as equações diferenciais representam as equações que regem o fluxo subterrâneo. Atualmente, esses modelos são extremamente úteis para realizar análises complexas dos aqüíferos e expandir a capacidade do hidrogeólogo de entender e gerenciar os recursos hídricos subterrâneos.

Segundo Cabral & Demétrio (1996) a modelagem de aqüífero envolve diversas etapas em que a simulação computacional é apenas um dos passos que deve ser realizado de acordo com uma seqüência, englobando desde a definição dos objetivos até a apresentação dos resultados (Figura 8). As etapas da modelagem compreendem definição do modelo conceitual, escolha do pacote computacional, esquematização do modelo, calibração e verificação, previsão e verificação em longo prazo.



Figura 8 - Etapas da modelagem (adaptado de Anderson & Woessner, 1992).

A definição do modelo conceitual é importante para definir a geometria do sistema aqüífero com suas camadas geológicas, seus contornos, suas interconexões hidráulicas, suas recargas e bombeamentos.

A escolha do pacote computacional busca adequar a formulação matemática do problema a ser analisado à ferramenta computacional a ser utilizada para resolver as equações que regem o fluxo.

A etapa de esquematização do modelo envolve a discretização da área modelada, a seleção do intervalo de tempo de simulação (*time-step*), o estabelecimento das condições de contorno, bem como a definição dos parâmetros hidrodinâmicos e da recarga do aqüífero livre.

Na etapa de calibração e verificação são feitos os ajustes dos parâmetros do modelo para reproduzir as cargas hidráulicas e fluxos medidos no campo.

A previsão, na modelagem, fornece a resposta que se precisa para entender o funcionamento do sistema aqüífero submetido a futuros bombeamentos e recargas.

A verificação de longo prazo é importante para o aprimoramento da modelagem, pois à medida que novos dados de campo são obtidos, as simulações ao longo do tempo tendem a ser mais precisas possibilitando assim corrigir, pelo menos em parte, as imprecisões cometidas nas modelagens anteriores.

4.3.3 Modelo conceitual

A elaboração do modelo conceitual é utilizada como forma esquemática de representação do sistema aquífero, das camadas confinantes e semiconfinadas, das interconexões hidráulicas, das recargas е bombeamentos. Seu objetivo é simplificar as informações de campo para permitira implementação do modelo computacional, em que se procure conciliar a representação da realidade hidrogeológica da melhor forma possível com algumas

simplificações que facilitem a aplicação do modelo numérico (Cabral & Demétrio, 1996).

Na elaboração do modelo conceitual, devem ser observados os seguintes passos: identificação dos sistemas aqüíferos, das fronteiras do modelo e das condições de contorno; levantamento dos valores dos parâmetros hidrogeológicos e das entradas e saídas hídricas (recargas e bombeamentos).

Para a elaboração de um modelo conceitual são necessários informações sobre os sequintes parâmetros e variáveis: geometria do aqüífero (cota da base e topo, localização dos limites, vazão de poços); variáveis externas (recargas, condições de contorno, condições iniciais, carga piezométrica, vazão); variáveis de estado (velocidade, concentração, temperatura, áreas de recarga e descarga, relações entre aqüíferos, conexão com água superficial, coeficiente armazenamento, transmissividade); de parâmetros (condutividade hidráulica, capacidade de infiltração, resistência hidráulica, viscosidade) e; constantes (massa específica, coeficiente de compressividade, aceleração da gravidade).

Os modelos conceituais podem ser classificados como: modelo tridimensional (quando os componentes de fluxo vertical são importantes e torna-se necessário levá-los em consideração); bidimensional horizontal modelo (quando não há variações significativas na direção vertical e utilizam-se as equações baseadas apenas nas variáveis X e Y); modelo bidimensional vertical (quando as características físicas e hidrogeológicas são constantes ao longo de uma direção)e; modelo quase tridimensional (simula uma seqüência de aqüíferos superpostos com intercalações de outras camadas semipermeáveis).

4.3.4 - Obtenção de dados

Os dados necessários para alimentar um modelo computacional são do tipo físico e do tipo hidrogeológico. O primeiro corresponde à geometria do aquífero, incluindo extensão e espessura. O segundo inclui informações sobre porosidade, condutividade hidráulica, cargas hidráulicas, fluxos e coeficiente de armazenamento.

A definição da geometria do aquífero é muito importante para o modelamento, sendo necessário, para tal, obter todos os dados disponíveis através de sondagens diretas, mapas e perfis geológicos e geofísicos, mapas de isópacas e mapas de contorno estrutural. Através das análises das informações obtidas por estes meios é que se poderão definir a área de ocorrência e a forma do aquífero.

Os parâmetros hidrodinâmicos do aquífero como transmissividade, armazenamento e condutividade hidráulica são obtidos por meio de teste de aqüíferos.

4.3.5 - Condições de contorno

As condições de contorno podem ser do tipo físico ou hidráulico. As primeiras referem-se à presença física de características que influenciam o escoamento, como, por exemplo, rochas impermeáveis, falhas geológicas, corpos d'água superficial. As do tipo hidráulico estão relacionadas com as condições de escoamento, sendo que as mais comuns são divisores de água e linhas de fluxo.

As condições de contorno podem ser classificadas sob o ponto de vista matemático em três tipos: carga hidráulica especificada; fluxo especificado e; fluxo dependendo da carga hidráulica (Cabral & Demétrio, 1996). A carga hidráulica especificada (condição de Dirichlet) ocorre, por exemplo, quandoe o aquífero tem conexão com um lago.

O fluxo especificado (condição de Neumann) pode ser nulo ou não. È considerado nulo num contorno impermeável, numa linha de simetria ou numa linha de corrente. Não é nulo quando, através do conhecimento do gradiente hidráulico, tem-se condições de avaliar o fluxo.

O fluxo dependendo da carga hidráulica (condições mistas ou condições de Robin ou de Cauchy) ocorre em contorno semipermeável e obtém-se uma expressão que é função linear da carga hidráulica e do fluxo.

4.3.6 - Fundamentos de modelos de transporte de poluentes

A preocupação com a poluição da água subterrânea vem aumentando a cada dia, uma vez que vêm ocorrendo inúmeros casos de contaminação desse recurso ambiental, despertando o interesse de órgãos públicos, indústrias e empresas de consultoria em avaliar a propagação dos poluentes liberados.

O melhor conhecimento das características de um poluente tornou-se um fator positivo nos estudos de remediação de áreas contaminadas.

Os poluentes podem ser classificados em miscíveis e imiscíveis, de acordo com sua propriedade de se misturar com a água. Fluidos miscíveis diluem-se, formam uma solução com a água e propagam-se devido ao fluxo subterrâneo e devido à dispersão do poluente. Fluidos imiscíveis mantêm-se separados e a pluma de poluente propaga-se mantendo a interface de separação com a água. Nesse caso a análise é feita considerando escoamento bifásico. Para aplicação dos modelos de transporte de poluentes é necessário conhecer o campo de velocidade de um aqüífero, que geralmente é obtido aplicando previamente um modelo de fluxo. Existem, no entanto, alguns casos mais complexos em que a concentração dos poluentes é grande e chega a modificar o escoamento. Neste caso é necessário resolver conjuntamente as equações de fluxo e de transporte de massa (Cabral & Demétrio, 1996).

Para aplicação de um modelo de transporte de poluente é necessário também conhecer os principais fatores que influenciam o transporte de poluentes. Dentre esses fatores destacam-se: a velocidade real da água, a dispersão hidrodinâmica, o decaimento e o retardamento.

A dispersão hidrodinâmica de um poluente deve-se à dispersão mecânica e à difusão molecular. A dispersão mecânica ocorre devido às variações de velocidades nos poros causadas pela resistência das superfícies sólidas, pelos diferentes tamanhos dos poros e pelo desvio do fluido ao redor dos grãos do subsolo. A difusão molecular ocorre devido ao movimento oscilatório das moléculas, com as partículas do poluente movendo-se das áreas de maior concentração para as áreas de menor concentração (Cabral & Demétrio, 1996).

O decaimento ocorre quando alguns poluentes se transformam em outras espécies químicas com o passar do tempo, podendo ser de forma radioativa ou degradativa.

O retardamento é um fenômeno em que a velocidade de propagação do poluente é menor que a da água subterrânea. As principais causas do retardamento são a absorção e a adsorção do poluente pelos grãos do material poroso do aquífero.

5 - MATERIAIS E MÉTODOS

A primeira etapa do trabalho consistiu em um levantamento de dados compreendendo o levantamento de perfis de sondagens geotécnicas e de mapas plani-altimétirco de detalhe da área da fábrica da ALBRAS e do Projeto ALBRAS/ALUNORTE nas escalas 1:4.000 e 1:10.000 respectivamente.

A segunda etapa compreendeu os levantamentos de dados de campo, a realização de ensaios de sorção/desorção de fenóis e as análises físicas do solo.

Finalmente, foi elaborado o modelo de fluxo subterrâneo e realizadas simulações de transporte de fenóis para as zonas não saturada e saturada, na área do Complexo ALBRAS/ALUNORTE, tendo como base os Programas 1Dcontr, para a migração dos fenóis na zona não saturada, e o VISUAL MODFLOW Versão 3.00 da Waterloo Hydrogeologic Software, utilizado tanto no modelo de fluxo quanto na simulação do transporte de fenóis na zona saturada.

5.1 - LEVANTAMENTO PRELIMINAR DE DADOS

Inicialmente foi realizado, na ALBRAS, o levantamento de perfis de sondagens a percussão (SP) feitos na época da implantação da fábrica. Estes perfis, num total de noventa, serviram para elaboração de seções geológicas, como também para a definição da profundidade do nível estático, na época em que as sondagens foram executadas. Esses últimos dados, juntamente com as cotas dos perfis de SP foram utilizados na elaboração dos mapas de fluxo do aqüífero livre, no período considerado.

Também foram levantados mapas plani-altimétrico de detalhe da área da fábrica da ALBRAS e do Projeto ALBRAS/ALUNORTE nas escalas 1:4.000 e 1:10.000, respectivamente. Esses mapas foram digitalizados e sobrepostos, para servir de mapa base para a delimitação dos contornos da área a ser modelada.

5.2 - TRABALHOS DE CAMPO

As atividades de campo envolveram o reconhecimento geológico local, a construção de poços de monitoramento, a coleta de amostras deformadas para testes de porosidade, ensaios físicos, químicos e mineralógicos de solos, além de medidas mensais do nível estático do aqüífero livre na área do Complexo ALBRAS/ALUNORTE e adjacências.

5.2.1 - Construção e levantamento de poços de monitoramento

Além de três já existentes, foram construídos dois poços de monitoramento na área da fábrica da ALBRAS, totalizando cinco poços. Estes poços são rasos, com profundidades em torno de 12 m e servem para fazer medidas mensais do nível estático do aquífero livre e monitoramento da qualidade da água pela ALBRAS.

Os dois poços perfurados no âmbito deste trabalho seguiram a metodologia de construção de Bertolo & Hirata (2000), na qual o espaço anelar entre a parede da perfuração e o revestimento, no trecho acima do nível d'água, é preenchido com a mistura de bentonita e o próprio solo perfurado. O restante do espaço anelar, até a superfície do terreno, é preenchido com cimento. Este procedimento promove a impermeabilização do espaço anular, evitando assim que a água da zona não saturada possa penetrar no poço. Na parte superficial em volta ao poço foi construída uma laje de cimento com área de 1 m² e 10 cm de espessura para evitar entrada de água de superfície (Figura 9).

Devido a extensão da área a ser modelada extrapolar a área da fábrica e ao pequeno número de poços de monitoramento existentes na fábrica, foi necessário fazer um levantamento dos poços residenciais existentes nas áreas adjacentes. Dentre os poços residenciais identificados foram selecionados 12 para medidas mensais do nível da água (Figura 10). Trata-se de poços rasos (com profundidade variando de 6 a 15 m), todos captando o aqüífero livre objeto deste estudo. Foram ainda selecionados 2 poços de monitoramento localizados na ALUNORTE. Estes últimos têm profundidades em torno de 18 m, captando o aqüífero livre. Dessa forma, os poços de monitoramento totalizaram dezenove e permitiram obter informações do nível estático em uma área mais abrangente, possibilitando uma melhor definição das condições de contorno da área a ser modelada.

PERFIL LITOLÓGICO/CONSTRUTIVO - PM 04





Cimentação

Material da formação



Figura 9 – Perfil litológico/construtivo dos poços de monitoramento na área da fábrica



Figura 10 - Mapa de localização dos poços de monitoramento residenciais (PMR) próximos da área da fábrica.

5.2.2 - Coleta de amostras de solo

As amostras de solo foram coletadas utilizando-se trado manual de 100 mm de diâmetro em dois pontos da área estudada, um a 4 m do poço de monitoramento 4, na área da fábrica da ALBRAS (ponto 1), e outro (ponto 2), em área de vegetação preservada, nas proximidades da ADRS. Em cada um desses pontos foram coletadas duas amostras em profundidades de 0-30cm (amostras 1A e 2A) e de 30-60 cm (amostras 1B e 2B). O solo coletado nas proximidades da fábrica é representativo da maior parte da área estudada, ocupada por construções diversas, com vegetação arbustiva. Por outro lado, o solo coletado na área preservada (AP), é representativo de alguns "bolsões" de floresta de terra firme que ainda existem na região.

A escolha dos dois pontos de coleta de solo na área de estudo teve como objetivo identificar prováveis variações quanto ao conteúdo de matéria orgânica, teor de argila e pH no solo da fábrica, em relação ao da área preservada, parâmetros esses que podem alterar a sua capacidade de sorção de poluentes.

As amostras retiradas a cada profundidade foram dispostas sobre uma bacia de plástico para evitar qualquer tipo de interferência. Depois foram homogeneizadas e quarteadas, obtendose uma amostra de aproximadamente 2Kg, a qual foi acondicionada em saco plástico devidamente etiquetado. Essas amostras foram utilizadas nos ensaios físicos, químicos e mineralógicos de solo. As coletas de amostras de solo obedeceram à metodologia de Lemos & Santos (1991).

5.2.3 - Medida de nível estático do aqüífero livre

Esta atividade consistiu em se fazer medidas mensais do nível estático do aqüífero livre nos poços de monitoramento da ALBRAS/ALUNORTE e nos poços residenciais, localizados próximos à área deste complexo industrial, através de um medidor de nível. Um possível efeito de bombeamento dos poços da ALBRAS sobre as medidas efetuadas foi considerado negligenciável. Isto porque os poços de abastecimento da ALBRAS e da ALUNORTE captam água a partir de 100 m de profundidade, existindo camadas de argila que se encontram em profundidades menores minimizando o efeito de drenança do aqüífero livre para o semiconfinado. Quanto aos poços residenciais, a influência de bombeamento é inexistente já que tais poços são do tipo escavado (amazonas) e não utilizam bombas para a captação de água. Nesses poços a água é retirada manualmente, através de baldes ou outros utensílios.

5.3 - TRABALHOS DE LABORATÓRIO

Estas análises foram realizadas nos laboratórios de sedimentologia do Centro de Geociências e de Hidroquímica do Departamento de Química, ambos da UFPA.

Nas amostras de solo foram feitas: análise granulométrica, determinação do pH, da porosidade e do teor de carbono orgânico, análise mineralógica por difração de Raios-X, além dos ensaios de sorção, desorção e determinação de fenóis.

5.3.1 - Análises Granulométricas

Estas análises foram realizadas através do método de sedimentação e peneiramento, conforme os procedimentos descritos na norma ABNT (1984). Essa determinação foi realizada no laboratório de sedimentologia do Centro de Geociências.

O procedimento metodológico consistiu, primeiramente, em secar as amostras para serem pesadas. Em seguida o material grosso foi separado do mais fino por lavagem e colocado novamente para secar na estufa a 100° C.

Após a secagem da fração areia, foi feito o peneiramento, utilizando um conjunto de 12 peneiras, com aberturas variando entre as frações > 2,00 mm e < 0,062 mm.

Para as frações silte e argila, frações inferiores a 0,062 mm, utilizou-se o processo de lavagem para separar esses materiais mais finos da areia. A partir daí, a fase líquida contendo silte e argila foi agitada por centrifugação a 1000 RPM (Rotações Por Minuto), num tempo de dois minutos, seguidos de uma decantação por centrifugação para separar o silte da argila.

O peso seco da argila foi determinado a partir do peso seco total da amostra menos o peso seco das frações areia e silte obtidas durante o processo.

5.3.2 - Determinação do pH do solo

O método utilizado para determinação do pH foi aquele recomendado por Guimarães *et al.* (1970). Foram pesados 100 g de sedimento fino (<2mm) em bequer de 100 ml de capacidade. À amostra foram adicionados 100 ml de H₂O ou 100ml de solução normal de KCl. A mistura foi então agitada com bastão de vidro e deixada em repouso por tempo superior a uma hora. Após o repouso, agitou-se novamente o conteúdo do bequer com bastão de vidro e determinou-se imediatamente o pH da suspensão de solo por meio de pHmetro de laboratório.

5.3.3 - Determinação de carbono orgânico

Através do método dicromatométrico, foi determinada a presença percentual de carbono orgânico e de matéria orgânica nas amostras 1A e 1B(área da fábrica) e 2A e 2B (AP), sendo cada amostra analisada em duplicata.

Para essa determinação foi pesado 0,5g das amostras de solo, sendo essa alíquota transferida para um erlenmeyer de 250 ml. A essas amostras foram acrescentados 10 ml de solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,4 N e mais 5 ml de H_2SO_4 . Para cada erlenmeyer foi colocado um tubo de ensaio cheio de água (funcionando como um condensador) sendo o conjunto (erlenmeyer/tubo de ensaio)

colocado sobre um aquecedor com chapa elétrica até o início do processo de ebulição.

Após o início da ebulição, retirou-se os erlenmeyers da chapa elétrica deixando-os esfriar por alguns minutos adicionando-se em seguida 50 ml de água deionizada e 5 ml de H₃PO₄. Após agitação, foram acrescentadas cinco gotas do indicador difenilamina a 1%, titulando-se com a solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1N (SFA) até atingir a mudança de coloração do azul para o verde. Finalmente, anotou-se o volume gasto do titulante. O cálculo da porcentagem de carbono orgânico (CORG) é feito através das equações:

 $meqC = meq K_2Cr_2O_7 adic. - meq SFA gasto na titulação$ $meqC = K_2Cr_2O_7 (mg) - N.V.f (SFA)$ (1) onde: 294/6

meqC \rightarrow miliequivalente de carbono; meqK₂Cr₂O₇ \rightarrow miliequivalente de dicromato; N \rightarrow normalidade da solução de SFA; V \rightarrow volume gasto de SFA durante a titulação; $f \rightarrow$ fator de correção da solução de SFA. mC = meqC x EgC = meqC x 12/4 = 3(meqC) mg = 3 x 10⁻³ (meqC)g

 $%Corg = \frac{3 \times 10^{-3} (meqC)g \times 100}{peso da amostra (g)}$ (2)

mC \rightarrow massa de carbono;

 $EgC \rightarrow equivalente grama do carbono.$

De posse do percentual de carbono orgânico, a porcentagem de matéria orgânica (%MORG) foi determinada através da relação:

 $MORG = CORG \times 1,724$ (3)

5.3.4 - Determinação da porosidade

Na área estudada observa-se um aumento na granulometria da zona não saturada com a profundidade. A mudança de material ocorre nas proximidades do lençol freático, onde o material passa de areia fina silto-argilosa para areia grossa com cascalho esparso. Em função dessa variação granulométrica foram feitas duas determinações de porosidade. Uma delas para a areia fina, considerada representativa da zona não saturada e a outra, para a areia grossa, representativa de zona saturada. Esses parâmetros foram utilizados na estimativa da velocidade de fluxo nesses dois meios.

Para a zona não saturada

Para a determinação da porosidade total dos sedimentos da zona não saturada, foram utilizados dois métodos: um através de amostras deformadas (EMBRAPA, 1979) e o outro a partir da análise granulométrica. A obtenção da porosidade a partir dos dois métodos serviu como parâmetro de comparação para se ter maior confiabilidade nos valores de porosidade obtidos.

A porosidade das amostras deformadas foi obtida colocando uma determinada quantidade de amostra seca (em estufa) em um balão volumétrico de 100 ml, tendo o cuidado de empacotar a amostra até que esta atinja a marca do balão. Uma vez cheio, pesou-se o balão com a amostra colocando-se água em seguida até o da marca do balão. Depois de adicionada água pesou-se o balão com amostra + água para posterior determinação da porosidade. Essa determinação é expressa em termos percentuais utilizando a seguinte fórmula:

Porosidade = [(p3 - p2)/ volume do balão] x 100 (4), onde p2 é o peso do balão cheio de amostra até a marca, e p3 é o peso do balão com amostra e água.

A determinação indireta da porosidade (n) se fez a partir da equação de Vukovic & Soro (1992) sendo:

$n = 0,255(1 + 0,83^{\eta}) \times 100$ (5)

onde η é o coeficiente de uniformidade determinado da relação $\eta = d_{40}/d_{90}$ (6). Os valores para d_{40} e d_{90} são obtidos da curva granulométrica cumulativa e representam frações de tamanho correspondentes a 40% e 90%, respectivamente, da fração retida nas peneiras.

Para a zona saturada

O valor da porosidade (η) foi considerado como sendo similar ao da porosidade efetiva (η e) (Barcelona, 1985).

Para esta zona, onde a litologia predominante é do tipo areia grossa, adotou-se um valor estimado da literatura (Tabela 1).

Tabela 1 - Valores representativos da porosidade efetiva
para alguns materiais geológicos. Fonte: Driscoll (1987).

LITOLOGIA	POROSIDADE EFETIVA (%)	
argila	1 – 10	
areia	10 – 30	
cascalho	15 – 30	
areia e cascalho	15 – 25	
arenito	5 – 15	
folhelho	0,5 – 5	
calcário	0,5 - 5	
5.3.5 - Análise por difração de Raios-X

A composição mineralógica do solo foi determinada através do método de difração de raios X, utilizando-se um difratograma do tipo Philips PW 1050 com monocromador de grafite e tubo de ânodo de cobre. Essa determinação foi realizada no Laboratório de Difração de Raios - X do Centro de Geociências.

5.3.6 - Ensaios de sorção e desorção de fenóis

A metodologia adotada nesses ensaios seguiu aquela adotada no trabalho de Banat *et al.* (1999) que estudaram os processos de sorção e desorção de fenóis em bentonita, considerando que a redução nos teores de fenóis na solução seria resultante apenas da adsorção na bentonita, não sendo possível avaliar a possível diminuição no teor de fenóis relacionada a outros processos.

Para o presente estudo, os ensaios de sorção e desorção de fenóis foram realizados somente com as amostras de solo 1A e 1B, coletadas na área da fábrica da ALBRAS.

Os ensaios de sorção consistiram na mistura de solução de concentração conhecida de fenóis com as amostras 1A e 1B. Cada amostra foi analisada em duplicata e em cada uma delas também foi determinada a concentração natural de fenóis.

Foram misturados 10 g de cada amostra com 200 ml de soluções com concentração de fenóis de 25 e 50 mg/L, preparadas a partir da diluição da solução estoque de fenóis (C_6H_5OH). Essas misturas foram colocadas em garrafas de vidro escuras, tampadas, para evitar foto-oxidação, e agitadas em agitador magnético durante 6, 24 e 48 h. Os ensaios foram realizados em pH 5 e 8, sendo os valores ajustados no início e no fim de cada tempo de agitação. Esses valores de pH foram os mesmos adotados nos experimentos de Banat et al. (1999) nos quais foi verificado que a capacidade de sorção de fenóis na bentonita foi mais alta em pH5 do que em pH8. Além disso, o pH 5 é próximo daquele característico das águas dos aqüíferos do Pós-Barreiras (Lima & Kobayashi, 1988 e; Gaspar, 2001), enfocados neste trabalho.

Dessa forma, ao realizar ensaios de sorção de fenóis em pH 5 procurou-se adotar uma condição próxima daquela que seria encontrada no meio natural, pelo menos no que diz respeito à acidez da água. Quanto aos ensaios em pH 8, simulam, aproximadamente, a condição encontrada em um setor da área da fábrica (item 6.2.1).

A escolha dos tempos de agitação também baseou-se nos estudos de Banat et. al. (1999) nos quais foi constatado que o tempo de equilíbrio requerido para adsorção dos fenóis na bentonita foi em torno de 6 horas. Entretanto, nos experimentos subseqüentes, as amostras foram deixadas até 48 horas para garantir o equilíbrio.

No final de cada etapa de agitação as amostras foram filtradas a vácuo, para separação das fases sólida e líquida. Posteriormente, a fase sólida foi guardada para o processo de desorção, enquanto que a fase líquida foi centrifugada por uma hora, a 1200 rotações por minuto. Após a centrifugação, o sobrenadante foi analisado para a concentração residual de fenóis utilizando o Método A da metodologia da ABNT - NBR 10740. Os fenóis sorvidos foram determinados a partir da equação (7) de conservação de massa:

Fen (inicial) = Fen (em solução) + n Fen (sorvido) (7)

Após as análises de sorção, a parte sólida, separada durante a filtração, foi misturada com 200 ml de água deionizada, agitada por 6, 24 e 48 h, ajustando-se o pH a 5 e 8. A fase líquida foi então centrifugada e a quantidade de fenóis desorvida foi estimada pela concentração de fenóis na solução sobrenadante, utilizando-se para isso o Método B da metodologia da ABNT - NBR 10740.

74

5.3.7. - Determinação de fenóis

A determinação de fenóis envolvidos nos processos de sorção e desorção do solo foi feita, respectivamente, pelos métodos: colorimétrico direto com 4-aminoantipirina (Método A) e colorimétrico com 4-aminoantipirina de extração com clorofórmio (Método B), ambos da ABNT - NBR 10740 (1989). Por estes métodos, os fenóis reagem com 4-aminoantipirina em pH 10±0,2 na presença de ferricianeto de potássio para formar a corante antipirina, cuja absorvância foi lida no espectrofotômetro modelo GBC 911A UV/VIS. No Método B, este corante é extraído com clorofórmio, antes da leitura da absorvância no espectrofotômetro.

Durante os ensaios foram realizadas 76 análises, sendo 12 para determinação da concentração natural de fenóis, 48 para determinação da capacidade de sorção e 16 para avaliação da capacidade de desorção das amostras consideradas.

A tabela 2 mostra de forma esquemática o número de análises feitas durante os ensaios, envolvendo as análises de concentração natural de fenóis no solo e os experimentos de sorção e desorção. Tabela 2 - Análises feitas durante o estudo experimental de sorção e desorção de fenóis nas amostras 1A e 1B. Nesta tabela:

(●) corresponde às análises de concentração natural de fenóis, X
às análises de sorção de fenóis a partir de solução de concentração conhecida, e (◆) às análises de desorção de fenóis nas amostras de solo.

Amostra	pH5	pH8	Concentração		Tempo de Agitação(h)			
			25mg/L	50mg/L	6	24	48	-
	х •		x		х•			_
	х •		x			x •		_
cm)	x 🔹 🔹		x •				x ♦ ●	_
30	х			х	Х			_
- o	х			х		Х		_
1A	x 🔶			X ♦			х 🔶	_
		х	х		Х			_
AS AS		х	х			Х		_
а В		X 🔶	X 🔶				X 🔶	_
AL		х		х	Х			_
		х		х		Х		
		x 🔶		x 🔶			х 🔶	X2=76 análises
	х •		x		х •			_
Ē	x •		x			х •		_
) cu	x 🔹 🔹		x •				X 🔶 🗕	_
-90	х			х	Х			_
(30	Х			Х		Х		-
BRAS - 1B (x 🔶			x ♦			X ♦	<u>.</u>
		Х	х		Х			-
		Х	х			Х		-
		х 🔶	X 🔶				X 🔶	<u>.</u>
AL		х		X	Х			-
		Х		X		Х		-
		X 🔶		X 🔶			х 🔶	

5.4 - MODELAGEM COMPUTACIONAL DA ÁREA ESTUDADA

Para simulação da infiltração de fenóis na zona não saturada foi utilizado o programa 1DContr (Cokca, 2002) enquanto que para elaboração do modelo de fluxo e de transporte de fenóis na zona saturada foi utilizado o Visual Modflow, Versão 3.00, da Waterloo Hydrogeologic Software.

5.4.1 - Programa 1DContr

O programa computacional 1Dcontr avalia o fluxo subterrâneo em uma direção, sendo a equação de transporte de massa programada desenvolvida em ambiente linguagem FORTRAN е Windows. em Dependendo do tipo de problema encontrado, este programa gera modelos de pulso ou de pluma de contaminante. O primeiro infiltração de à um contaminante em corresponde um tempo instantâneo como, por exemplo, um vazamento subterrâneo de tanque de armazenamento ou um derramamento acidental de uma substância perigosa num determinado local. O segundo corresponde a uma infiltração contínua de resíduos perigosos no meio subterrâneo como, por exemplo, chorumes derivados de aterro sanitário.

Para esta simulação foi utilizado o modelo de pulso que corresponde à injeção de uma quantidade conhecida de poluente em um determinado instante de tempo e em um determinado ponto no terreno. Para execução desta simulação são necessários os seguintes parâmetros de entrada para alimentar o programa computacional: a massa espalhada por uma unidade de área - M (g/m^2) ; o coeficiente de dispersão - Dz (m^2/dia) ; a porosidade da camada de solo - n; o fator de retardamento - R; a velocidade da água na zona não saturada - Vz (m/dia) e; o fator de degradação - k (1/dia).

77

Para a massa de fenóis espalhada por uma unidade de área foram adotados valores arbitrários de 250 e 500 g/m^2 .

O coeficiente de dispersão hidrodinâmica foi determinado com base na fórmula Dh = $\alpha_L v$ + D* (8), onde: α_L = dispersividade longitudinal; v = velocidade do fluxo; D* = coeficiente de difusão molecular. A dispersividade longitudinal e o coeficiente de difusão molecular foram adotados da literatura (Manoel Filho, 1996). Neste último caso considerou-se o valor atribuído para sedimentos areno-argilosos que é de 5x10⁻¹⁰ m²/s (0,0000432 m²/dia). Por sua vez a velocidade de fluxo foi obtida conforme o item 6.2.6.1 do capítulo 6.

A porosidade da zona não saturada foi determinada a partir de amostras deformadas de solo da área e de forma empírica a partir da curva percentual cumulativa da análise granulométrica (item 6.2.5).

A velocidade de fluxo do contaminante foi determinada com base na velocidade da água na zona não saturada (item 6.2.6.1). Essa velocidade foi adotada para os fenóis uma vez que estes possuem alta solubilidade em água.

O fator de retardamento é um coeficiente adimensional que indica um atraso no avanço da frente poluidora no meio subterrâneo, como conseqüência do processo de adsorção que retém parte da massa do contaminante na superfície dos grãos do meio poroso (Manoel Filho, 1996). Esse fator foi determinado com base na fórmula R = 1 + ρ_s Kd / θ (9) (Fetter,1993), onde: R = fator de retardamento; ρ_s = densidade do solo; Kd (Kd = qe/ce) coeficiente de distribuição entre a massa do poluente adsorvida na superfície dos grãos da fase sólida (qe) e a concentração do poluente na fase líquida em equilíbrio (ce) e; θ = teor de umidade do solo.

O fator de degradação foi considerado com base no trabalho de Tauk (1990) que estudou a biodegradação de resíduos orgânicos no solo e determinou, entre outros substratos orgânicos, a velocidade de decomposição de ácidos fenólicos.

A espessura da zona não saturada foi estimada a partir da média mensal da profundidade do nível da água encontrada no aquífero livre da área do complexo ALBRAS/ALUNORTE e adjacências.

O tempo de trânsito foi calculado com base na espessura estimada da zona não saturada e da velocidade de fluxo da água.

Cada parâmetro obtido corresponde a um item solicitado do programa, no final sendo mostrado o valor esperado da concentração de fenóis em mg/L após atravessar toda a zona não saturada.

5.4.2 - Programa Visual Modflow

Este tipo de modelo computacional possui aplicações práticas no modelamento ambiental de fluxo de água subterrânea e de simulações de transporte de contaminante em três dimensões. Combina os programas MODFLOW, MODPATH e MT3DMS com uma interface gráfica para entrada dos dados e outra para os resultados das simulações, o que facilita bastante a alimentação dos modelos e a análise dos resultados. Esse programa possui uma Tela para entrada de dados, outra Tela para execução do Modflow, e por último, a Tela para a saída dos resultados.

A Tela de entrada dos dados permite designar graficamente todos os parâmetros de entrada necessários para a construção do modelo de fluxo de água subterrânea ou para o modelo de transporte de contaminante em três dimensões. Este módulo reúne um conjunto de dados para o MODFLOW, MODPATH e MT3DMS, e está exposto em ordem lógica para instruir o modelador a designar os dados necessários para alimentar o modelo a que se propõe.

A Tela de execução do Visual Modflow permite modificar parâmetros hidrodinâmicos e físico-químicos do MODFLOW, MODPATH e

MT3DMS, assim como opções de funcionamento específico, como carga inicial, parâmetros de ajuste e especificar os controles de saída dos dados. A Tela de saída dos resultados permite mostrar os resultados da modelagem para o MODFLOW, MODPATH e MT3DMS.

5.4.2.1- Construção do modelo de fluxo

Para a construção do modelo de fluxo foi necessário primeiro importar para o programa visual Modflow o mapa base cuja área do domínio modelada foi de 16 km². Em seguida foi construída a grade do modelo, discretizada em 100 linhas e 100 colunas, em três camadas saturadas com z máximo de 20 m. Os dados de entrada foram os parâmetros hidrogeológicos e as condições de contorno do domínio do modelo.

Os parâmetros hidrogeológicos determinados foram a condutividade hidráulica e a recarga. A condutividade hidráulica encontrada para este aqüífero foi de 1,88 m/dia (item 6.1.4.2) sendo adotada para as três camadas do aqüífero. A capacidade de infiltração que corresponde à recarga do aqüífero livre foi estimada em torno de 813 mm por ano (item 6.1.4.3).

As condições de contorno foram: a carga hidráulica conhecida para o limite leste do domínio, a carga constante representada pelo Rio Pará, no limite oeste, e o fluxo nulo para os limites norte e sul. Essas condições de contorno são vistas na Figura 11.

A condição carga hidráulica conhecida foi determinada a partir das medidas mensais da profundidade do nível da água do aqüífero em questão do período de estiagem, tendo sido obtido um valor próximo de 6 m (item 6.1.2). A condição tipo rio foi definida utilizando o pacote **River** do MODFLOW, onde foram adotados para o Rio Pará valores de nível máximo e mínimo de 5 e 1 m, respectivamente, e condutividade hidráulica de 0,864 m/dia. A partir desses dados, o MODFLOW calculou o valor da condutância do rio.



Figura 11 - Mapa pani-altimétrico mostrando a área modelada do Complexo ALBRAS/ALUNORTE

Dentro do modelo de fluxo estabelecido, foram adicionadas quatro partículas para "alimentar" o pacote MODPATH. O resultado do processamento executado por este pacote mostrou a trajetória dessas partículas na água subterrânea partindo de duas áreas diferentes da fábrica, uma na parte dos galpões de rejeito de cubas (1,2,3 e 4) e outra entre os poços de abastecimento 516-003 e 516-004. Essa simulação serve para o rastreamento advectivo de partículas.

5.4.2.2- Transporte de massa de fenóis

Para o transporte de massa de fenóis foi selecionado o modelo MT3DMS, sendo definida a fonte hipotética primária de contaminação de fenóis na área dos galpões de rejeito de cubas, na qual foi refinada a malha do *grid* para melhorar a precisão no acompanhamento da evolução da pluma.

Os dados de entrada do modelo MT3DMS foram: a dispersividade longitudinalde 2m; razão dispersividade horizontal/ longitudinal de 0,05 e; razão dispersividade vertical/Longitudinal de 0,05. Para a concentração inicial de fenóis foram atribuídos valores de 2,5 mg/L e 50 mg/L. Para os valores advectivos, o pacote MT3DMS permite que se selecione um método de solução para a parte advectiva da equação de transporte de massa. Para esta simulação utilizou-se o método "Upstream Finite Diference" pois foi o que apresentou problemas de dispersão numérica menos para 0 transporte de massa nas simulações de Guiguer & Graham (2002).

5.4.2.3 - Simulação dos modelos MODFLOW, MODPATH e MT3DMS

Após a entrada dos dados, rodou-se o programa Visual MODFLOW para simulação do modelo de fluxo, de partícula e de transporte de massa para vários períodos de tempo. Em seguida executou-se a visualização do resultado de cada modelo através do módulo de saída (*output*).

6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 - CARACTERIZAÇÃO DO AQUÍFERO LIVRE

6.1.1 - Geometria

A geometria do aqüífero livre foi definida na área da fábrica a partir de duas seções representativas elaboradas a partir de 10 perfis de sondagem a percussão (SP), selecionados entre os 90 estudados (anexo I).

As seções NP-SP (SPs 95, 87, 2128, 52, 38) e EP-WP (SPs 0, 1201, 1204, 1206, 5112) são apresentadas nas figuras 12 e 13. Destaca-se que nos perfis estudados, o material predominante da superfície até cerca de 8 m de profundidade é classificado como argila-silto-arenosa. No entanto, nas análises granulométricas realizadas no âmbito deste trabalho (item 6.2.3), o material predominante no intervalo mencionado foi classificado como areia fina silto-argilosa. Assim sendo, nas seções elaboradas adotou-se essa classificação. De 8 m até aproximadamente 25 m ocorrem camadas arenosas variando de granulometria areia fina a grossa, com níveis de silte. De 25 até mais ou menos 32m, as camadas predominantes são do tipo argila silto-arenosa.



Figura 12 - Seção geológica SP - NP mostrando a os litolotipos em subsuperfície na área da fábrica.



Figura 13 - Seção geológica WP - EP mostrando a constituição litológica na área da fábrica

6.1.2 - Variação Sazonal do Nível Estático

Com a finalidade de definir as condições de contorno a serem adotadas no modelamento da área estudada, foram realizadas medidas mensais do nível da água nos 19 poços selecionados para esse controle, cuja localização foi apresentada na figura 9 (item 5.2.1).

Na tabela 3 são apresentados os resultados das medidas mensais do nível da áqua (NA) nos poços estudados. Nesta tabela alguns poços apresentam medidas em todas as etapas, como é o caso dos Poços de Monitoramento da ALBRAS (PMA). Por outro lado, nos Monitoramento Residenciais (PMR) е nos Pocos de Poços de Monitoramento da ALUNORTE (PMAL) só foram realizadas medidas em algumas etapas. Isto é justificável, pois no decorrer dos trabalhos foram necessárias mais informações sobre a variação do NA em área mais abrangente do que aguela onde se encontra a ALBRAS. Assim sendo, a partir da $3^{\frac{a}{2}}$ etapa de campo foi feito um levantamento de 12 PMR nas proximidades da área da fábrica e na Vila do Conde (Murucupi) para acompanhamento mensal do NA nesses poços. O acompanhamento mensal do NA nos PMAL só ocorreu a partir da quinta etapa de campo, quando foi obtida a autorização desta empresa para realizar tal acompanhamento.

	COORDI	ENADAS	ETAPA 1 Jan/2002	ETAPA 2 Fev/2002	ETAPA 3 Mar/2002	ETAPA 4 Abr/2002	ETAPA 5 Mai/2002	ETAPA 6 Jun/2002	ETAPA 7 Jul/2002	ETAPA 8 Ago/2002	ETAPA 9 Set/2002	ETAPA 10 Out/2002
POÇO	UTM N	UTM E	NE(m)	NE(m)	NE (m)							
PMA- 01	9828453	751575	6,2	6,1	6	5	4,7	4,4	4,85	5,24	5,65	6
						5,2	5,4					
PMA- 02	9828381	751694	6	6,1	6,1			5,62	5,05	5,3	5,83	6,2
DMA 02	0027650	751212	67	6 17	6.25	5,8	5,5	5 0	5.0	5,87	6.2	6,46
PMA-05	9827038	/31212	0,7	0,47	0,23	5.05	5.02	3,2	3,9	5.64	0,2	63
PMA- 04	9827809	751202	6,25	6,2	6,1	5,05	5,02	5	5,35	5,04	5,9	0,5
			5,8	,	,	5,5	5,68		,	5,63	,	6,54
PMA- 05	9827335	751610		5,8	5,8			5,86	5,38		6	
D (D 01	000 (01 4	752200				4,45	4,65	4.05	5,25	5,6	5.05	6,15
PMR-01	9826314	753390				1.0	1.60	4,85	5 4	6	5,85	6.02
PMR-02	9825157	752704				4,6	4,62	4 64	5,4	6	6 35	6,82
11011 02	7023137	152104				4.27	4.56		4.9	5.45	0,35	6.58
PMR-03	9824962	752600				.,_/	.,	4,85	.,,,	0,.0	5,94	0,00
						4,73	4,28			4,66		6,88
PMR-04	9824940	752567						3,83	5		6,15	
DMD 05	0824076	752402				3,56	3,43	2.2	4,35	4,97	5 25	6,78
FIVIR-03	9624970	132493				/ 15	1 23	3,3	53	6.08	5,55	73
PMR-06	9826226	750947				7,15	7,23	4,32	5,5	0,00	6,64	7,5
						5,61		,	6,3		,	7,45
PMR-07	9826693	749740					5,67	5,73		6,77	6,8	
D (D 00	0007000	-				0,2	0,6	4	1,2	1,55	1.6	1,7
PMR-08	9827039	749777				0	0.15	1	9.65	0.72	1,6	0.01
PMR-09	9827219	749270				8	8,15	83	8,05	8,75	8,00	8,91
1 1011 (0)	<i>J021217</i>	14)210				7.4	7.67	0,5	8.2	8.18	8.23	8.4
PMR-10	9827117	749161				- 7	.,	7,95	- 1	- 7 -	- 7 -	- 7
						5,4	6,4		7,4	7,6	7,75	7,9
PMR-11	9827031	749077						7,4				
DMR 12	0826856	7/0732				0,4	0,6	0.8	1,15	1,34	1,43	1,53
1 IVIIX-12	9020030	147232						0,0	4 34	4.83	5 14	5 59
PMAL-05	9828246	753234						3,44	т,5т	7,05	5,17	5,57
								*	6,25	6,8	7,2	7,7
PMAL-04	9827872	753565						5,46				

Tabela 3 - Medida do nível estático do aqüífero livre na área da ALBRAS/ALUNORTE e adjacências.

Para os meses de janeiro a junho, correspondentes ao período chuvoso, a profundidade média da superfície freática foi de 4,81 m. Para os meses de julho, agosto, setembro e outubro, típicos do período seco, a média foi de 5,79 m. Desta forma, a variação sazonal na profundidade do nível da água na área estudada foi de aproximadamente 1m.

As medidas efetuadas mostraram que a variação do NA do aqüífero livre na área não sofreu grandes oscilações durante os meses que foram realizadas as medidas. A profundidade mensal do NE dos poços de monitoramento foi concordante com os valores dos índices pluviométricos. Assim, nos meses de menor profundidade do NE, os índices pluviométricos apresentavam maiores valores, enquanto que nos meses de menor pluviosidade a superfície freática atingiu as maiores profundidades (Figura 14).



Figura 14 - Relação entre pluviometria e a profundidade média do nível da água subterrânea no aqüífero livre da região de Barcarena, no período de Janeiro a outubro de 2002.

6.1.3 - Padrão de Fluxo

6.1.3.1 - Área da fábrica

Para definição do padrão de fluxo subterrâneo na área da fábrica, foi elaborado o mapa de fluxo utilizando-se as cargas hidráulicas e as coordenadas dos perfis de sondagem a percussão (SP) anteriormente citadas (anexo 2). Subtraindo-se a cota da superfície do terreno de cada perfil de SP da sua respectiva profundidade da água, obtém-se a cota correspondente à carga hidráulica daquele perfil de SP. Cabe ressaltar que os dados de SP e as cotas topográficas utilizados neste trabalho foram obtidos nas condições de relevo natural, na época da construção da fábrica (1980).

Para elaboração do mapa potenciométrico foi realizada a plotagem das SPs no mapa base, com o valor da carga hidráulica correspondente. A partir daí foram traçadas à mão as isolinhas potenciométricas, utilizando para tal os fundamentos da hidrogeologia quanto a carga hidráulica, uma vez que o sentido do fluxo subterrâneo ocorre da maior carga potenciométrica para a menor.

De acordo com o norte de projeto, o mapa de fluxo (figura 15) revelou três zonas de descarga, uma na porção centro-leste da área da fábrica, outra na porção centro-sul e outra na parte sudoeste. Essas zonas de descargas correspondem a depressões na superfície freática relacionadas a depressões do relevo original da área, servindo também como fonte de alimentação de drenagens como os Igarapés Dendê, cuja nascente inicia na parte sudoeste da área, e Framajoa, que nasce na parte leste da área da fábrica.

No setor norte do mapa a carga hidráulica é alta, fazendo com que o fluxo seja divergente em várias direções. O alto potencial hidráulico nessa parte pode estar relacionado a um relevo original com uma cota mais alta do que em outras partes da área estudada.



Figura 15 - Mapa potenciométrico da área da fábrica mostrando os principais sentidos de fluxo subterrâneo

6.1.3.2 - Área do complexo ALBRAS/ALUNORTE e adjacências

Para a definição do padrão de fluxo subterrâneo nessa área mais ampla foi elaborado o mapa de fluxo, orientado pelas coordenadas de Projeto da ALBRAS e por coordenadas UTM, utilizando a cota dos poços e a profundidade do NE dos poços de monitoramento mostrados na tabela 3.

Foram determinadas as cargas hidráulicas médias referentes aos períodos chuvoso e seco. A partir desses valores foram elaborados mapas de fluxo para cada um desses períodos (figuras 16 e 17). No tratamento dos dados foi utilizado o programa Surfer 7,0 for Windows.

Cabe ressaltar que na elaboração dos mapas potenciométricos (figuras 16 e 17) foram monitorados 19 poços para verificação mensal da profundidade da água, sendo que nas partes norte e sudoeste da área modelada existe maior número de poços que na parte nordeste (Figura 10). Isso implica dizer que o pequeno número de poços monitorados na área do modelo e a irregular distribuição dos mesmos nesta área diminuem a precisão desses mapas, uma vez que quanto maior o número de poços monitorados, melhor é a interpolação feita pelo programa Surfer. Dessa forma a análise dos mapas irão mostrar de forma simplificada as zonas de recarga e as direções gerais de fluxo definidas por este programa computacional, lembrando que na parte de calibração do modelo de fluxo utilizando o Visual Modflow (item 6.3.2.3), o padrão de fluxo para a mesma apresentou-se diferente, uma vez que foram considerados, além da carga hidráulica, a condutividade de contorno da hidráulica, as condições área, gradiente hidráulico, taxa de infiltração, e a superfície piezométrica do Rio Pará e dos igarapés Dendê e Framajoa.



Figura 16 - Mapa potenciométrico do Aqüífero Livre no período chuvoso, com coordenadas de projeto e de UTM, mostrando as linhas potenciométricas e sentido de fluxo.



Figura 17 - Mapa potenciométrico do Aqüífero Livre no período seco, com coordenadas de projeto e de UTM, mostrando as linhas potenciométricas e sentido de fluxo.

Analisando o mapa de fluxo da área, de acordo com as coordenadas de projeto, para os períodos seco e chuvoso, identificou-se uma zona de recarga na porção central da área e duas direções preferenciais de fluxo, uma NE-SW e outra NW-SE.

Na porção sudeste o número de poços residenciais é significativo, porém se concentrando na região de Pramajó, onde está localizada a área da invasão do Peteca.

Na parte oeste da área, onde está localizada a Vila do Conde, se concentram vários poços residenciais.

Na zona de recarga situada na porção central do mapa os dados se referem a sete poços (5 da ALBRAS e 2 da ALUNORTE).

Nas porções extremas NW e SW da área as informações de poços residenciais são muito escassas e a precisão da interpolação das linhas equipotenciais é mais baixa.

6.1.4 - Características Hidrodinâmicas

6.1.4.1 - Condutividade Hidráulica na zona não saturada

Os valores de condutividade hidráulica (K) da zona não saturada foram determinados de forma empírica a partir do diâmetro d₉₀ encontrado na curva percentual acumulada da análise granulométrica (Fetter, 1994). Essas curvas, juntamente com os histogramas, assim como os parâmetros estatísticos e percentuais de cada análise são apresentados nos anexos II, III, IV e V. Os valores obtidos por esse método foram comparados com aqueles obtidos por Rodrigues (1999) e Melo Júnior (2001), para a mesma área, porém utilizando o teste de infiltração proposto pela ABGE (1996).

A condutividade hidráulica empírica foi determinada através da expressão $\mathbf{K} = \mathbf{k}$. ρ .g/ μ (10) (Cabral, 1996), onde:

k = é a permeabilidade intrínseca

 ρ = densidade específica da água (1)

g = aceleração da gravidade em cm/s^2 (980 cm/s^2)

 μ = valor da viscosidade da água (1,141x10⁻² cm²/s)

A permeabilidade intrínseca é dada pela fórmula:

 $\mathbf{k} = \mathbf{cd}^2$ (11), onde c é a constante de Hazen (Ayers et. al.,1997), equivalente a 6×10^{-4} , e d é o diâmetro equivalente a d₉₀ em cm, obtido da curva percentual acumulada.

A tabela 4 mostra os valores de K obtidos através da análise granulométrica e aqueles determinados por Rodrigues (1999) e Melo Júnior (2001). Nesses trabalhos, os valores de K foram obtidos através de ensaios de infiltração.

Tabela 4 – Valores de condutividade hidráulica parta a zona não saturada determinados através de análise granulométrica e de ensaio de infiltração.

ANÁLISE GRANUL	OMÉTRICA	TESTE DE INFILTRAÇÃO			
Amostra / K (cm/s)	Amostra / K (m/dia)	K (cm/s)	K (m/dia)		
1A / 9,09 x 10 ⁻⁴	1A / 0,7854	1,44 x10 ⁻⁴ *	0,1249		
1B / 11,4 x 10 ⁻⁴	1B / 0,9849	1,54 x 10 ⁻⁴ *	0,1338		
2A / 8,24 x 10 ⁻⁴	2A / 0,7119	2,52 x 10 ⁻⁴ *	0,2184		
2B / 10,4 x 10 ⁻⁴	2B / 0,8985	1,28 x 10 ⁻⁴ **	0,1107		
		2,70 x 10 ⁻⁴ **	0,2332		
		1,19 x 10 ⁻⁴ **	0,1028		
9,78 x 10 ⁻⁴ (média)	0,8452 (média)	1,78 x 10 ⁻⁴ (média)	0,1539 (média)		

* Valor determinado por Rodrigues (1999)

* * Valor determinado por Melo Júnior (2001)

Comparando-se os resultados encontrados nos testes de infiltração com os obtidos através das análises granulométricas, conclui-se que o valor da condutividade hidráulica para a zona não saturada é da ordem de 10^{-4} cm/s, sendo que a média obtida para os dois testes foi de 5,78 x 10^{-4} cm/s (0,49 m/dia).

O valor médio determinado para K é coerente, pois considerando-se a classificação pelo tamanho médio dos grãos (areia fina) e pela classificação de Folk (1976) (areia siltosa), a condutividade hidráulica estaria na faixa de 10^{-3} a 10^{-5} cm/s (Tabela 5).

Tabela 5 - Faixa de valores de condutividade hidráulica para vários materiais não consolidados.

MATERIAL	K(cm/s)
Cascalho bem selecionado	1 a 10 ⁻²
Areia bem selecionada	10 ⁻¹ a 10 ⁻³
Silte arenoso, areia fina	10 ⁻³ a 10 ⁻⁵
Silte, areia síltica, argila arenosa	10 ⁻⁴ a 10 ⁻⁶
Argila	10 ⁻⁹ a 10 ⁻⁶

Fonte: Fetter (1988)

6.1.4.2 - Condutividade Hidráulica na zona saturada

Para os valores de K e de transmissividade (T) foram utilizados os valores obtidos por Melo Júnior (2001) através de teste de aqüífero realizado no poço PMR-04 captando o aqüífero livre, nas proximidades da fábrica da ALBRAS. Os parâmetros K e T deste aquífero foram obtidos a partir do método de interpretação de Cooper & Jacob⁸ (*apud* Driscoll 1987) (figura 18). Nesse teste os valores de K e T obtidos foram de 1,88 m/dia e 43,92 m²/dia, respectivamente.

⁸ COOPER, H.H., JACOB, C. E. 1946. A generalized graphisycal method for evaluating formation constants and summaring weel filed story. Transactions Am. Geophysical, v.27. p.526-534.

Tendo em vista que nos poços cadastrados normalmente não existem bombas instaladas, não foi possível realizar um novo teste de aqüífero.



Tempo de Bombeamento (min)

Figura 18 - Gráfico do rebaixamento x tempo (s x t) obtido a partir do teste de aqüífero de curta duração em poço captando o aquífero livre. Fonte: Melo Júnior (2001).

6.1.4.3 - Recarga do Aquífero Livre

A elevada taxa de evaporação e as características das chuvas na região dos trópicos, merecem atenção especial. Nessa região a sazonalidade das precipitações pluviométricas concorre para que haja, em uma época do ano, concentração de grande parte da quantidade de água precipitada, provocando assim excedência hídrica. Já na outra época ocorre uma sensível diminuição das chuvas que, associada à elevada disponibilidade de energia que atua no processo evaporativo, limita a oferta de água no solo, influenciando, de certo modo, as atividades humanas bem como o crescimento e o desenvolvimento da fauna e da flora.

O balanço hídrico consiste essencialmente na determinação dos parâmetros do ciclo hidrológico em uma determinada área. Neste ciclo, a água muda não somente de local, mas também de estado (Tancredi 1996).

Para a obtenção da estimativa de recarga do aqüífero livre, foi realizado um balanço hídrico referente ao período de 1988 a 2001 (13 anos). No entanto, como na região de Barcarena só existem, neste período, dados de pluviometria, utilizaram-se os valores de temperatura média da Região Metropolitana de Belém. Esses valores de temperatura são válidos para a área estudada, devido à sua proximidade em relação à Belém e à homogeneidade do clima local. Na realização do balanço hídrico, foi utilizada a metodologia proposta por Thonrtwaithe & Mather⁹ (*apud* Vasconcelos 1994).

⁹ THORNTHWAITE, C. W. & MATHER, J. R. 1955. The water balance. Drexel Institute of technology. 140p. publication in climatology, v.8, n.1.

Antes da determinação do balanço hídrico é necessário calcular a evapotranspiração mensal segundo a expressão:

 $ETP = 16 (10T/I)^{a} K$ (12) Onde:

T = temperatura média mensal em ⁰C;

K = Fator de correção que depende da latitude

I = indice térmico anual definido como a soma dos indices (i)
mensais;

$$\mathbf{i} = (T/5)^{1,51}$$
 (13)

a =é uma equação obtida em função do índice térmico anual (I)

 $a = 0,492339 + 1792 \times 10^{-5} I - 771 \times 10^{-7} I^{2} + 675 \times 10^{-9} I^{3}$ (14)

A tabela 6 mostra o resultado da evapotranspiração potencial mensal, assim como o resultado dos cálculos das variáveis envolvidas na sua determinação.

Tabela 6 – Determinação mensal da evapotranspiração potencial e de suas variáveis.

Môs	i	I	а	K	ETP (mm)			
inc3		148,31	3,7					
Jan	12,13			1,02	137,82			
Fev	11,79			0,94	118,34			
Mar	11,93			1,04	134,71			
Abr	12,27			1,01	140,34			
Mai	12,34			1,01	142,3			
Jun	12,48			1,01	146,28			
Jul	12,34			1,04	146,53			
Ago	12,48			1,04	150,63			
Set	12,55			1,01	148,31			
Out	12,76			1,04	159,08			
Nov	12,76			1,01	154,49			
Dez	12,48			1,04	150,63			
Soma	148,31				1729,46			

No balanço hídrico foram utilizados como parâmetros a evapotranspiração potencial mensal, as precipitações mensais, o saldo entre a precipitação e a evapotranspiração potencial, a soma dos valores negativos acumulados, a retenção da umidade, o armazenamento pluviométrico de cada mês, a evapotranspiração real e o excedente, além do valor da reserva hídrica que foi de 125 mm (tabela 7).

Tabela 7 - Parâmetros utilizados para a determinação da Evapotranspiração Real na Região de Barcarena.

BALANÇO HIDRICO DA REGIAO DE BARCARENA (1900 a 2001)										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
MÊS	Temp. (ºC)	P(mm)	EP(mm)	P-EP(mm)	NEG.AC.	ARM.	ALT	ER	DEF	EXC
Jan	26,4	289,5	137,82	151,68	0	125	0	137,82	0	151,68
Fev	25,9	300,5	118,34	182,16	0	125	0	118,34	0	182,16
Mar	26,1	386,2	134,71	251,49	0	125	0	134,71	0	251,49
Abr	26,6	385,4	140,34	245,06	0	125	0	140,34	0	245,06
Mai	26,7	293,2	142,3	150,9	0	125	0	142,3	0	150,9
Jun	26,9	188,5	146,28	42,22	0	125	0	146,28	0	42,22
Jul	26,7	168,5	146,53	21,97	0	125	0	146,53	0	21,97
Ago	26,9	97,4	150,63	-53,23	-53,23	81	-44	106,63	44	-9,23
Set	27	55,9	148,31	-92,41	-145,65	38	-43	105,31	43	-49,41
Out	27,3	49,4	159,08	-109,68	-255,32	16	-22	137,08	22	-87,68
Nov	27,3	48,3	154,49	-106,19	-361,51	125	109	144,49	10	-96,19
Dez	26,9	155,9	150,63	5,27	-45	125	0	145,63	5	10,27
Soma	26,7	2418,7	1729,46	689,24				1605,46		813,24

BALANÇO HÍDRICO DA REGIÃO DE BARCARENA (1988 a 2001)

LEGENDA (Tabela 7):

COLUNA 1- Precipitações Mensais

COLUNA 2- Evapotranspiração Potencial Mensal

COLUNA3-Saldo negativo entre a precipitação e a evapotranspiração potencial

COLUNA 4- Soma dos valores negativos acumulados de P - EP

COLUNA 5- Retenção da umidade (mm)

COLUNA 6- Corresponde ao armazenamento do mês em questão, menos o armazenamento do mês anterior

COLUNA 7- A evapotranspiração real é igual à potencial quando o armazenamento é total. Quando P - EP for negativo, a ER é igual à soma das colunas P e ALT, sem considerar o sinal.

COLUNA 8- Equivale a EP - ER

COLUNA 9- EXC. É sempre zero quando não ocorre armazenamento máximo. Quando o armazenamento for máximo, o EXC corresponde à diferença entre (P - EP) - ER

Depois de contabilizado o balanço hídrico, faz-se a verificação de sua exatidão de acordo com as expressões:

 $a) \Sigma P = \Sigma E P + \Sigma (P - E P)$ (15)

b) $\sum ALT = 0$

 $C) \Sigma EP = \Sigma ER + \Sigma DEF$ (16)

d) $\Sigma P = \Sigma ER + \Sigma EXC$ (17)

Estas expressões, aplicadas aos dados da tabela 29, fornecem:

a) 2418,7 = 1729,46 + 689,24

b) $\Sigma ALT = -44 - 43 - 22 + 109 = 0$

c) 1729, 46 = 1605, 46 + 124

d) 2418,7 = 1605,46 + 813,24

Através dos valores da precipitação e da evapotranspiração real foi obtido o índice de infiltração, com os dados dos anos de 1988 a 2001. Os valores obtidos através do método de Thonrtwaithe & Mather¹⁰ (*apud* Vasconcelos 1994) foram, portanto:

Temperatura = $26,7^{\circ}C$ EP = 1729,46 mm P = 2418,7 mm P - EP = 689,24 mm ER = 1605,46 mm EXC = 813,24 mm

A taxa de infiltração da água no solo representa a recarga do aqüífero livre em estudo e o seu valor é obtido através de diferença entre a precipitação anual e a evapotranspiração real;

Logo: I = P - ER

(18)

I = 2418, 7 - 1605, 46

I = 813,24 mm ou 33,62% do valor total da precipitação média do período considerado.

O valor da taxa de infiltração encontrado neste trabalho, quando comparado a outros estudos realizados em regiões próximas, mostra-se bastante compatível. Um exemplo disto foi o resultado do balanço hídrico realizado por Tancredi (1996) na bacia hidrográfica do igarapé São Brás, na região de Santarém (oeste do do Pará), utilizando o mesmo método Estado adotado neste trabalho. De acordo com esse estudo, a taxa de recarga do aqüífero livre naquela região corresponde a 35,4 da 8 precipitação.

¹⁰ THORNTHWAITE, C. W. & MATHER, J. R. 1955. The water balance. Drexel Institute of technology. 140p. publication in climatology, v.8, n.1.

6.2 - PARÂMETROS INTERVENIENTES NO TRANSPORTE DE POLUENTES

Os parâmetros considerados foram o pH, a mineralogia, a granulometria e o teor de carbono orgânico do solo, a porosidade das zonas não saturada e saturada, a velocidade de fluxo subterrâneo e as capacidades de sorção e desorção de fenóis na zona não saturada.

6.2.1 - pH do Solo

A determinação desse parâmetro é importante em um estudo de transporte de poluentes no meio subterrâneo, pois a sua variação pode influenciar no processo de atenuação, visto que em solos ácidos tem-se maior facilidade de atenuação dos fenóis que em solo básico, onde o transporte de massa deste poluente é facilitado.

Tendo em vista a importância do valor do pH no transporte dos fenóis, fez-se a determinação do pH do solo na área da fábrica e na área preservada próxima a ADRS, sendo os resultados apresentados na tabela 8.

Tabela 8 - Valores de pH determinados nas amostras coletadas na área da Fábrica e em área preservada (AP).

Pontos amostrados	Amostra	pH do solo (H₂O)			
ΕΆΡΡΙΟΑ	1A (0 – 30cm)	8,22			
FADRICA	1B (30 – 60cm)	6,58			
	2A (0 – 30cm)	3,81			
AP	2B (30 – 60cm)	3,95			

Os resultados da tabela 8 mostraram que na área preservada, os valores de pH foram baixos (3,81 e 3,95), estando na faixa ácida. Já na área da fábrica (próximo dos galpões de rejeito de cubas), os valores de pH foram mais altos (6,58 e 8,22) do que aqueles encontrados nas proximidades da ADRS, estando sob condições predominantemente básicas. Esses resultados foram então comparados com outras medidas de pH feitas na região de Barcarena e com os valores de pH normalmente encontrados em solos da Amazônia.

Na região de Barcarena, Benvenuti (1995) obteve valores de pH em 21 pontos nas adjacências da área industrial da ALBRAS, chegando a um valor médio de 4,6, indicativo de solo ácido.

No município de Tomé-Açú/PA, Falesi et. al. (1964) determinaram um pH médio de 5 para um Latossolo amarelo. No município de Bragança /PA Vieira et al. (1981) obtiveram um pH médio de 3,5 em um solo Glei húmico álico (solos hidromórficos pouco evoluído com horizonte A predominantemente orgânico). Em solo aluvial, no município de Japurá/AM, Costa et. al. (1977) obtiveram um pH médio de 5,3.

Comparando os valores de pH encontrados no solo da área de estudo com os aqueles obtidos pelos autores supra-referidos, verifica-se que o pH obtido na área preservada está de acordo com os determinados em trabalhos anteriores na região de Barcarena, assim como em outras regiões da Amazônia.

A homogeneidade encontrada no valor de pH ácido dos solos da região amazônica tem relação com a intensa cobertura vegetal que fornece para esses solos quantidades significativas de matéria orgânica e de ácidos húmicos e fúlvicos, produtos de sua decomposição.

104

Por sua vez, os valores de pH encontrados em um ponto da fábrica estão acima dos valores médios encontrados para solos da Esse aumento pontual pode estar relacionado com o Amazônia. processo de beneficiamento dos resíduos visando 0 seu reaproveitamento na indústria de cimento. No tratamento desses resíduos é gerado poeira que se espalha na área de entorno dos galpões de rejeito de cubas 5,7 e 8 onde foram coletadas as amostras de solo 1A e 1B. Esses resíduos contêm espécies químicas de caráter básico, como o Na presente na criolita (Na₂AlF₆). O F^{-} também pode contribuir para elevar o pH do solo. Segundo Kau et al. (1997) a elevação do pH do solo na presença de F⁻ resultaria da troca dos íons F⁻ presentes na água do solo pelos íons OH⁻ das argilas do solo.

Cabe ressaltar que em outros pontos da fábrica, os valores de pH foram relativamente ácidos com média de 5,5, encontrando-se próximo dos valores de pH da região Amazônica.

De acordo com Larsen & Widdwson (1971), valores de pH entre 6 e 6,5, contribuem para a redução dos riscos de contaminação dos solos e águas subterrâneas, aumentando consideravelmente em condições fortemente ácidas e em condições alcalinas.

6.2.2 - Mineralogia do solo

Os resultados da Difração de Raio - X mostraram que as amostras de solo 1A e 1B são constituídas principalmente por quartzo (2,5 Å) e caulinita (7,01 Å), com óxido-hidróxidos de ferro (2,7 Å) ocorrendo em menor quantidade (Figuras 19 e 20). Para as amostras 2A e 2B, os resultados de difração de raios-x apresentaram-se similares, porém sem a presença de óxidohidróxido de ferro (Figuras 21 e 22). Nos anexos VI e VII encontram-se os resultados da leitura da difração de raio - X, mostrando a relação dos picos nos difratogramas com seus respectivos ângulos ($^{0}2\theta$) e relação de intensidade .

A composição mineralógica no solo analisado é característica de solos da região amazônica. Esses resultados podem ser comparados com os obtidos por Vieira & Santos (1987) em latossolos amarelos de Rio Branco (AC), Bocado do Acre (AM) e Moju (PA), onde a caulinita é o mineral de argila principal, enquanto que a goetita, hematita, gibsita e quartzo ocorrem como minerais acessórios ou traços.





Figura 19 - Difratograma da amostra coletada na zona não saturada, a uma profundidade de 0-30cm na área da fábrica (amostra 1A).



Figura 20 - Difratograma da amostra coletada na zona não saturada, a uma profundidade de 30-60cm na área da fábrica (amostra 1B).
Intens. de Pico



- Difratograma da Figura coletada 21 amostra não na zona a uma profundidade saturada, de 0-30cm na área preservada (amostra 2A).





Figura Difratograma 22 da amostra coletada não na zona a uma profundidade 30-60cm na saturada, de área preservada (amostra 2B).

6.2.3 -Granulometria do solo

A tabela 9 apresenta os resultados dos valores percentuais da caracterização granulométrica feita nas duas profundidades (0 a 30 e 30 a 60 cm) dos solos considerados (FÁBRICA e AP).

Tabela 9 - Resultados da análise percentual das frações granulométricas do solo da área em estudo

Granulometria	Amostra 1A	Amostra 1B	Amostra 2A	Amostra 2B
Fração argila (%)	5,58	21,16	3,72	7,11
Fração silte (%)	22,09	9,23	11,98	19,36
Fração areia (%)	72,32	69,61	84,3	73,53

Conforme os resultados apresentados acima, pode-se constatar que o solo presente na área do Complexo ALBRAS/ALUNORTE é predominantemente arenoso, com valores moderados para silte e um pouco mais baixos para a fração argila. Comparando os valores obtidos nas duas profundidades do solo, observa-se que o teor de argila aumentou consideravelmente nas amostras coletadas de 30 a 60 cm de profundidade. Esta observação é importante uma vez que o teor de argila pode exercer grande influência na capacidade de sorção de poluentes pelo solo, a depender do tipo de argila e da forma iônica do poluente em solução.

O aumento do teor de argila visto na tabela 9 é comum nos perfis de solo da região amazônica. De acordo com Vieira & Santos (1987), a maior concentração de argila no horizonte B se dá principalmente por lixiviação através de chuvas que penetram no perfil de solo provocando a deposição de argila nas zonas inferiores devido à reduzida quantidade de macroporos e elevado conteúdo de microporos, entre outras razões.

Os principais parâmetros determinados através da análise granulométrica foram a granulometria média e textural de Folk

(1976), e o grau de seleção. Esses parâmetros foram obtidos através do *software* Anased e estão expressos na tabela 10.

Amostra	Classif. pela Média	Classificação Segundo Folk (1976)	Grau de seleção
		Areia siltosa com	Muito pobremente
Fábrica - 1A (0-30cm)	Areia fina	cascalho esparso	selecionado
Fábrica - 1B (30-60cm)	Areia fina	areia lamosa	Pobremente selecionado
		Areia siltosa com	
AP - 2A (0-30cm)	Areia fina	cascalho esparso	Pobremente selecionado
AP - 2B (30-60cm)	Areia fina	areia lamosa	Pobremente selecionado

Tabela 10 - Caracterização granulométrica predominante dos solos

Com base na classificação pela média, os sedimentos estudados foram classificados como areia fina. Pela classificação de Folk (1976), classificam-se como areia siltosa com variações de areia lamosa contendo cascalho esparso.

6.2.4 - Teor de carbono orgânico

Os resultados das análises mostraram que os percentuais de carbono orgânico e de matéria orgânica, para os dois pontos investigados (Fábrica e AP) foram decrescentes com o aumento da profundidade, conforme indica a tabela 11.

Tabela 11 - Teor de carbono orgânico e de matéria orgânica determinado nas áreas da Fábrica da ALBRAS e na AP

Local	Amostra	% Corg. (1)	% Corg. (2)	% Morg.(1)	% Morg. (2)
	1A (0 - 30 cm)	1,26	1,38	2,17	2,37
FABRICA	1B (30 - 60 cm)	0,32	0,31	0,55	0,53
	2A (0 - 30 cm)	3,16	3,14	5,44	5,41
AP	2B (30 - 60 cm)	1,77	1,8	3,06	3,11

No caso do transporte de fenóis, a matéria orgânica atua como um agente atenuante, uma vez que em contato com esta os fenóis sofrem reações oxidativas de decomposição formando enzimas e polímeros que são importantes na formação de moléculas de ácidos húmicos, como pode ser observado nos resultados obtidos por Tauk (1990).

Para se determinar o grau de influência da matéria orgânica num processo de atenuação de contaminante, como os fenóis, seria importante avaliar as diferenças existentes entre as áreas com teor de matéria orgânica alta e baixa. No entanto, esse estudo foge ao alcance desta dissertação.

6.2.5 Porosidade das zonas não saturada e saturada

A determinação da porosidade dessas duas zonas teve por objetivo a utilização desses valores na estimativa da velocidade de fluxo da água nesses meios.

O resultado da determinação da porosidade, a partir de amostras deformadas, está apresentado na tabela 12. Os valores dessa tabela correspondem à média das análises realizadas nas amostras de solo 1A e 1B e 2A e 2B sendo cada uma dessas amostras analisada em triplicata, resultando, portanto, em 12 análises.

Amostras	Profundidade (cm)	p2 (g)	p3 (g)	porosidade (%)
Fábrica -1A (1)	0 a 30	98,463	116,49	36
Fábrica -1A (2)	0 a 30	106,7	125,69	37,98
Fábrica -1A (3)	0 a 30	98,923	119,02	40,19
Fábrica -1B (1)	30 a 60	104,97	123,5	37,07
Fábrica -1B (2)	30 a 60	102,66	120,91	36,49
Fábrica -1B (3)	30 a 60	103,48	121,97	36,98
AP-2A (1)	0 a 30	103,61	125,33	43,45
ADRS-2A (2)	0 a 30	108,28	129,91	43,26
AP-2A (3)	0 a 30	103,73	124,97	42,47
AP-2B (1)	30 a 60	101,07	121,9	41,66
AP-2B (2)	30 a 60	102,4	123	41,2
AP-2B (3)	30 a 60	107,1	127,61	41,03
Média				39,8

Tabela 12 - Valores de porosidade obtida a partir de amostras deformada coletadas na área da fábrica e ADRS.

A tabela 13 representa a determinação da porosidade a partir das análises granulométricas, obedecendo às expressões citadas no capítulo 4.

Tabela 13 - Determinação da porosidade com base nas análises granulométricas.

Amostra	Profundidade (cm)	d40 (mm)	d90 (mm)	η	n (%)
Fábrica -1A	0 a 30	0,19	0,04	3,8	38
Fábrica -1B	30 a 60	0,27	0,06	4,5	36,5
AP-2A	0 a 30	0,25	0,05	5	36
AP-2B	30 a 60	0,26	0,065	4	37,6
Média					37,02

Analisando o valor da porosidade obtida pelos dois testes, verifica-se pouca variação na média percentual para os sedimentos da área estudada. Desta forma, pode-se adotar um valor médio de 38% (0,38) para a porosidade da zona não saturada.

Para a zona saturada considerou-se uma porosidade total de 20% (0,2) que, de acordo com Driscoll (1987), corresponde a um valor característico de solos arenosos (item 5.3.1.4). Este valor foi adotado a partir da observação nos perfis de SP e durante a perfuração dos poços de monitoramento, quando se verificou que esta zona é constituída por areia média a grossa com cascalho esparso, enquanto que a zona não saturada é constituída por areia fina silto-argilosa.

6.2.6 - Velocidade de fluxo subterrâneo

A velocidade do fluxo da água subterrânea é um dos parâmetros mais importantes na avaliação do transporte de poluentes no meio subterrâneo, pois, em conjunto com outras informações hidrogeológicas, é indispensável no estudo da evolução de plumas de contaminação tanto na zona não saturada como na saturada.

6.2.6.1 - Velocidade de fluxo na zona não saturada

Esta zona tem grande importância no processo de atenuação de poluentes no meio subterrâneo, pois além de ter o movimento lento da água no sentido vertical e controlado pelas forças gravitacional e capilar, encontra-se geralmente em ambiente aeróbico, propiciando a biodegradação da matéria orgânica, eliminação de microorganismos e atenuação de substâncias químicas (Araújo, 2001).

A estimativa da velocidade da água subterrânea nesta zona foi feita com base na equação de velocidade real de fluxo (v) estabelecida pela lei de Darcy, sendo $v = (K/\eta) \times (dh / dL)$ (19) (Cabral, 1996). Onde:

v = velocidade de fluxo; K = condutividade hidráulica; η_{ef} = porosidade dh / dL = gradiente hidráulico (i)

Para determinação da velocidade de fluxo foram considerados dh/dl = 1 para escoamento vertical na zona não saturada (Heath, 1983); K = 5,78 x 10^{-4} cm / s (0,4995 m/dia) (item 6.1.4.1) e η = 0,38, média da porosidade encontrada entre os testes com amostras deformadas e das análises granulométricas.

A partir dos valores de K, η e dh / dL acima referidos, tem-se que a velocidade de fluxo da água na zona não saturada é:

 $v = (0, 4995/0, 38) \times 1 = 1, 3 m/dia$

O valor da velocidade obtida é coerente com aquele determinadoo por Araújo (2001), que encontrou uma velocidade de fluxo de 0,80 m/dia para a zona não saturada na cidade de Santa Isabel/PA.

Considerando a velocidade de fluxo da zona não saturada obtida neste trabalho e tomando-se como exemplo a infiltração de um contaminante conservativo (não é o caso dos fenóis) na área da fábrica, onde a espessura desta zona é de 6 m, o tempo necessário para esse contaminante atingir o lençol freático seria de aproximadamente 5 dias. 6.2.6.2 - Velocidade de fluxo na zona saturada

A condutividade hidráulica (K) adotada para este cálculo foi de 1,88 m/dia. O gradiente hidráulico (i) foi obtido através da diferença entre a média mensal da carga hidráulica dos poços PMA - 05 e PMR - 09 que é de 7,63 m (dh), enquanto que a distância entre esses poços (dL) é de 2342,8 m, chegando-se a um valor de i = 0,0034. A porosidade (η ef) estimada com base nas características granulométricas do material que compõe o aqüífero, adotando-se o valor de 20% (0,2) que é típico de areia grossa com cascalhos esparsos. Com base nesses valores chegou-se a:

 $v = (1, 8/0, 2) \times 0,0034 = 3,06 \text{ cm} / \text{dia}$

Essa velocidade de fluxo é coerente com a aquela obtida por Araújo (2001), cujo valor foi de 3 cm/dia.

6.2.7 - Capacidade de sorção e desorção de fenóis na zona não saturada

6.2.7.1 - Concentração natural de fenóis no solo

Antes dos testes de sorção e desorção foram realizadas análises para determinação da concentração natural de fenóis nas amostras 1A e 1B. O resultado dessas análises é apresentado na tabela 14 onde constam as concentrações de fenóis em pH 5 e 8, em diferentes tempos de agitação, e com uma razão sólido-líquido de 1:20.

Tabela 14 - Concentração natural de fenóis nas amostras 1A e 1B, em pH 5 e 8 e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas. Valores expressos em mg/L.

Amostra	Tempo (h)	pH=5	pH=8
1A (0-30 cm)	6	<0,002 mg/L <0,032 mg/Kg	0,002 mg/L 0,032 mg/Kg
	24	0,002 mg/L 0,032 mg/Kg	<0,002 mg/L <0,032 mg/Kg
	48	0,0026 mg/L 0,042 mg/Kg	0,004 mg/L 0,064 mg/Kg
1B (30-60 cm)	6	0,002 mg/L 0,032 mg/Kg	0,002 mg/L 0,032 mg/Kg
	24	0,003 mg/L 0,048 mg/Kg	0,003 mg/L 0,048 mg/Kg
	48	0,002 mg/L 0,032 mg/Kg	<0,002 mg/L 0,032 mg/Kg

De acordo com os valores de fenóis apresentados na tabela 14 os teores obtidos situam-se bem abaixo dos valores de referência de fenóis para solos de 0,3 mg/Kg encontrados no Estado de São Paulo (CETESB, 2001b). Não foram constatadas variações significativas em termos de profundidade, tempo de agitação e variação de pH. 6.2.7.2 - Ensaios de sorção de fenóis

Foram realizados quatro ensaios de sorção utilizando as amostras de solo 1A e 1B, com proporção sólido/líquido de 1:20.

O primeiro ensaio utilizou a amostra 1A e uma concentração inicial de fenóis de 25 mg/L, em pH 5 e 8 e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas. Neste ensaio, os teores de fenóis livres em solução foram obtidos diretamente da leitura do espectrofotômetro. Os resultados dessa leitura são mostrados na tabela 15.

Tabela 15 - Teores de fenóis livres em solução, em duplicata, correspondentes ao ensaio de sorção da amostra 1A em concentração inicial de fenóis de 25 mg/L, a pH 5 e 8, e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas.

Tempo (h)	pH= 5 (1)	pH= 5 (2)	pH= 8 (1)	pH= 8 (2)
	11 mg/L	9,08 mg/L	21,84 mg/L	21,34 mg/L
6	0,22 mg/g	0,18 mg/g	0,44 mg/g	0,43 mg/g
	5,55 mg/L	8,10 mg/L	15,24 mg/L	17,44 mg/L
24	0,11 mg/g	0,16 mg/g	0,31 mg/g	0,35 mg/g
	1,73 mg/L	0,39 mg/L	0,35 mg/L	1,36 mg/L
48	0,035 mg/g	0,008 mg/g	0,007 mg/g	0,027 mg/g

Os teores de fenóis sorvidos pela amostra 1A no primeiro ensaio de sorção foram determinados em função dos teores de fenóis livres e da proporção sólido/líquido, segundo a equação 6 do capítulo 4 e expressos em mg/g. Seus respectivos valores em mg/L foram determinados da subtração entre a concentração inicial e a concentração residual de fenóis livre em solução. Os resultados desse ensaio são mostrados na Tabela 16 e na figura 23.

Tabela 16 - Teores de fenóis sorvidos pela amostra 1A, adotandose uma concentração inicial de fenóis de 25 mg/L, pH 5 e 8 e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas.

Tempo (h)	pH=5 (1)	pH=5 (2)	pH=8 (1)	pH=8 (2)
	14 mg/L	15,92 mg/L	3,16 mg/L	3,66 mg/L
6	0,28 mg/g	0,32 mg/g	0,06 mg/g	0,07 mg/g
	19,45mg/L	16,90 mg/L	9,76 mg/L	7,56 mg/L
24	0,39 mg/g	0,34 mg/g	0,19 mg/g	0,15 mg/g
	23,27 mg/L	24,61 mg/L	24,65 mg/L	23,64 mg/L
48	0,46 mg/g	0,49 mg/g	0,49 mg/g	0,47 mg/g



Figura 23 - Teores de fenóis sorvidos pela amostra 1A *versus* tempo, em pH 5 e 8, para uma concentração inicial de fenóis de 25 mg/L.

Em termos percentuais, a sorção de fenóis correspondeu em torno de 62,2%, atingindo valor máximo de 98,6% em 48 h de agitação, sob pH8, e valor mínimo de 12,64% em 6 h de agitação, sob pH8. A tabela 17 e a figura 24 correspondem à transformação em porcentagem dos valores de fenóis sorvidos na amostra 1A.

Tempo (h)	pH= 5 (1)	pH= 5 (2)	pH= 8 (1)	pH= 8 (2)
6	56	63,68	12,64	14,64
24	77,80	67,60	39,04	30,24
48	93,08	98,44	98,60	94,56





Figura 24 - Relação entre a porcentagem de fenóis sorvidos na amostra 1A com a variação do tempo de contato e pH a uma concentração inicial de 25 mg/L.

Os resultados desse ensaio mostraram que o consumo de fenóis pela amostra 1A aumentou com o passar do tempo, independente dos valores de pH. Esta relação está coerente com o trabalho de Banat et al. (1999), no qual o aumento do tempo de agitação culminou com maior adsorção de fenóis na bentonita.

O pH da solução mostrou influência na sorção de fenóis pela amostra 1A, pois analisando a tabela 17 e a figura 23 verifica-se que essa amostra apresentou maior capacidade de sorver fenóis sob os tempos de agitação de 6 e 24 h em pH 5, exceto para o tempo de agitação de 48h, a pH 8. Neste último caso, o valor máximo sorvido foi de 24,65 mg/L (0,49 mg/g), superando a quantidade sorvida em pH5 para o mesmo tempo de agitação. Essa maior quantidade de sorção de fenóis em pH 5 é concordante com os resultados obtidos por Banat et al (1999).

Na tabela 18 são apresentados os teores de fenóis livres, em duplicata, referentes ao ensaio de sorção utilizando a amostra 1B, com uma concentração inicial de fenóis de 25 mg/L, em pH 5 e 8, tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas, e proporção sólido líquido de 1:20.

Tabela 18 - Teores de fenóis livres em solução expressos em mg/L, em duplicata, correspondentes à amostra 1B para concentração inicial de fenóis de 25 mg/L, a pH 5 e 8 e tempo de agitação de 6, 24 e 48 horas.

Tempo (h)	pH= 5 (1)	pH= 5 (2)	pH= 8 (1)	pH= 8 (2)
6	19,72	19,32	22,49	22,49
24	21,48	21,76	22,21	22,59
48	13,97	13,21	21,04	19,41

Os teores de fenóis sorvidos foram determinados em função dos teores de fenóis livres, encontrados na tabela 18, e da proporção sólido-líquido. As concentrações de fenóis sorvidos na amostra 1B são apresentadas na tabela 19, expressos em mg/g, com suas respectivas concentrações em mg/L.

Tabela 19 - Teores de fenóis sorvidos pela amostra 1B, em duplicata, adotando-se uma concentração inicial de fenóis de 25 mg/L, pH 5 e 8, e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas.

Tempo (h)	pH=5 (1)	pH=5 (2)	pH=8 (1)	pH=8 (2)
	5,28 mg/L	5,68 mg/L	2,51 mg/L	2,51 mg/L
6	0,11 mg/g	0,11 mg/g	0,05 mg/g	0,05 mg/g
	3,52 mg/L	3,24 mg/L	2,79 mg/L	2,41 mg/L
24	0,07 mg/g	0,06 mg/g	0,06 mg/g	0,05 mg/g
	11,03 mg/L	11,79 mg/L	3,96 mg/L	5,59 mg/L
48	0,22 mg/g	0,24 mg/g	0,08 mg/g	0,11 mg/g

O valor máximo sorvido pela amostra 1B foi de 0,2 mg/g (11,79 mg/L) durante um tempo de agitação de 48 h, em pH 5. Para esse mesmo tempo, porém em pH 8, observou-se uma diminuição na capacidade de sorção de fenóis, alcançando um valor de 0,08 mg/g (3,96 mg/L). Essa diminuição também é observada nos períodos de agitação de 6 e 24 h, porém sem grandes diferenças nos valores encontrados.

Em pH 5, a amostra 1B revelou uma maior variação na curva de sorção em relação aos tempos de agitação, sem tendências definidas, pois de 6 a 24 h de agitação, ocorreu uma diminuição gradativa nos valores de sorção, enquanto que no intervalo de 24 a 48 h houve um significativo aumento. Já em pH 8, observa-se uma discreta tendência ao aumento de sorção com o aumento do tempo de agitação (Figura 25).



Figura 25 - Teores de fenóis sorvidos pela amostra 1B *versus* tempo, em pH 5 e 8 e concentração inicial de fenóis de 25 mg/L.

Em termos percentuais, os fenóis sorvidos pela amostra 1B para a concentração inicial de 25 mg/L correspondem em média a 20%, atingindo o valor máximo de 47,16% sob pH 5, em 48 h de agitação, e valor mínimo de 9,64% sob pH 8, em 24 h de agitação. A tabela 20 mostra os dados de transformação em porcentagem dos valores de fenóis fixados na amostra de solo 1B, e a figura 26 apresenta graficamente a média percentual das duplicatas em pH 5 e 8, para os três tempos de agitação. **Tabela 20 -** Porcentagens de fenóis sorvidas pela amostra de solo 1B para uma concentração inicial de fenóis de 25 mg/L, pH 5 e 8 e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas.

Tempo (h)	pH= 5 (1)	pH= 5 (2)	pH= 8 (1)	pH= 8 (2)
6	21	22,72	10,04	10,04
24	14,08	12,96	11,16	9,64
48	44,12	47,16	15,84	22,36



Figura 26 - Relação entre a porcentagem de fenóis sorvidos na amostra 1B com a variação do tempo de contato e pH, em concentração inicial de 25 mg/L.

Comparando os resultados obtidos para as amostras 1A e 1B, observa-se que, para uma mesma concentração inicial de 25 mg/L, a primeira apresentou maior capacidade de sorção que a segunda. Isso pode ser verificado na curva de sorção e nos gráficos percentuais de ambas as amostras. Essa maior capacidade de sorção de fenóis na amostra 1A pode ser atribuída a sua maior quantidade de matéria orgânica (média de 2,27 %) em relação à amostra 1B (média de 0,54 %).

A maior percentagem de matéria orgânica na amostra 1A gera maior capacidade de reação dos compostos fenólicos com a mesma. Esse consumo dos fenóis pela matéria orgânica ocorre a partir de reações oxidativas de decomposição, formando enzimas e polímeros que são importantes na formação de moléculas de ácidos húmicos consumindo-os durante tais reações. Esta relação é coerente com alguns trabalhos da literatura como, por exemplo, o de Tauk (1990), Vieira et al. (1998) e Lopes et al. (2002).

Embora a amostra 1B apresente uma maior porcentagem de argila, a caulinita não se mostrou efetiva na adsorção dos fenóis. Essa baixa capacidade de sorção de fenóis em solução pode ser explicada pelo fato desse mineral apresentar cargas negativas que repelem os fenóis, os quais também possuem esse tipo de carga, quando em solução aquosa. Esse processo foi constatado no Vieira trabalho de et al. (1998) que estudaram а adsorção/desorção do herbicida 2,4 D em solo onde o argilomineral presente é a caulinita.

Como os oxi-hidróxidos de ferro não foram identificados nas amostras 1A e 1B, a maior ou menor retenção de fenóis nessas amostras não pode ser associada a esses materiais. Entretanto, caso os ensaios tivessem sido realizados nas amostras 2A e/ou 2B essa influência teria que ser considerada. Isto porque em contato com os fenóis os óxidos hidróxidos de ferro sofrem reações de

126

redução, enquanto que os fenóis se decompõem, principalmente, em CO_2 e H₂O, como visto no item 4.2.1.4.

Os ensaios de sorção seguintes foram feitos utilizando-se uma concentração inicial de 50 mg/L de fenóis. Manteve-se o mesmo tempo de agitação e proporção sólido-líquido dos ensaios anteriores.

Na tabela 21 apresentam-se os teores de fenóis livre em solução, em duplicata, sob pH 5 e pH 8, referentes à amostra 1A. Esses dados foram obtidos da mesma forma que aqueles referentes aos ensaios anteriores.

Tabela 21 - Teores de fenóis livres em solução (em mg/L) correspondentes ao ensaio de sorção da amostra 1A com concentração inicial de fenóis de 50 mg/L, pH 5 e 8 e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas.

Tempo (h)	pH= 5 (1)	pH= 5 (2)	pH= 8 (1)	pH= 8 (2)
6	28,14	27,40	26,21	25,77
24	27,05	27,40	26,2	26,36
48	25,51	24,46	25,53	26,36

De acordo com os dados apresentados na tabela 21 observa-se que, em pH 5, houve uma discreta diminuição na concentração de fenóis em solução o que implica em um pequeno aumento na capacidade de sorção de fenóis com o aumento do tempo de agitação. Por outro lado, em pH 8 não foi observada nenhuma diminuição na concentração de fenóis em solução.

127

Conseqüentemente, não houve aumento na capacidade de sorção de fenóis na amostra 1A com o passar do tempo.

Em valores mais elevados de pH aumentam as forças repulsivas entre os íons de fenóis e os argilominerais (Banat et. al, 1999). Portanto, em pH 8 não era esperado qualquer aumento na sorção dos fenóis. Resultado semelhante também foi obtido por Halhouti et al. (1997) em estudo sobre a adsorção de fenóis em carvão ativado

O valor de sorção máxima alcançada neste ensaio foi de 25,54 mg/L (0,51 mg/g) para um tempo de agitação de 48 h, em pH 5. Neste mesmo período, porém em pH 8, verificou-se uma diminuição na capacidade de sorção, atingindo um teor de 23,64 mg/L (0,47 mg/g). Esse comportamento, quanto à diminuição de fenóis sorvidos em pH 8, não ocorreu em outros períodos de agitação (Tabela 22).

Tabela 22 – Teores de fenóis sorvidos pela amostra 1A, em duplicata, adotando-se uma concentração inicial de fenóis de 50 mg/L, pH 5 e 8 e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas.

Tempo (h)	pH= 5 (1)	pH= 5 (2)	pH= 8 (1)	pH= 8 (2)
6	21,86 mg/L	22,6 mg/L	23,79 mg/L	24,23 mg/L
0	0,43 mg/g	0,45 mg/g	0,48 mg/g	0,48 mg/g
24	22,95 mg/L	22,6 mg/L	23,8 mg/L	23,64mg/L
24	0,46 mg/g	0,45 mg/g	0,47 mg/g	0,47 mg/g
10	24,49 mg/L	25,54 mg/L	24,47 mg/L	23,64 mg/L
40	0,49 mg/g	0,51 mg/g	0,49 mg/g	0,47 mg/g

A hipótese mais provável para a pequena variação na capacidade de sorção para os diferentes valores de pH e de tempo seria o fato do solo ter atingido a sua capacidade máxima de sorção, independente da variação desses parâmetros. Ou seja, para a concentração inicial de 50 mg/L de fenóis o solo sorveu em torno de 23 mg/L (0,46 mg/g), tornando-se saturado nessa substância.



A Figura 27 mostra a curva de sorção de fenóis na amostra 1A.

Figura 27 - Teores de fenóis sorvidos pela amostra de solo 1A *versus* tempo, em pH 5 e 8, para uma concentração inicial de fenóis de 50 mg/L.

A figura 27 mostra que também na amostra 1A há uma tendência de aumento na capacidade de sorção em pH 5 e para os tempos de agitação 6, 24 e 48 horas, concordando, portanto, com a explicação anterior. Em pH 8 essa tendência não é observada.

Em termos de porcentagem, os fenóis sorvidos correspondem em média a 47 % da concentração inicial atingindo valor máximo de 51 %, sob pH 5, em 48 h, e valor mínimo de 44 %, sob pH 5, em 6 h de agitação. A tabela 23 mostra os dados de transformação em porcentagem dos valores de fenóis fixados na amostra de solo 1A, e a figura 28 apresenta graficamente a média percentual das duplicatas, em pH 5 e 8, para os três tempos de agitação.

Tabela 23 - Porcentagens de fenóis sorvidos pela amostra de solo 1A para uma concentração inicial de fenóis de 50 mg/L, em pH 5 e 8 e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas.

Tempo (h)	pH= 5 (1)	pH= 5 (2)	pH= 8 (1)	pH= 8 (2)
6	43,72	45,20	47,58	48,46
24	45,90	45,20	47,6	47,28
48	48,98	51,08	48,94	47,28



Figura 28 - Relação entre a porcentagem de fenóis sorvidos na amostra 1A com a variação do tempo de contato e pH, para uma concentração inicial de 50 mg/L.

A tabela 23 e o gráfico percentual da figura 28 mostram de forma mais clara que não houve uma tendência quanto a maior capacidade de sorção de fenóis na amostra 1^{A} , em uma concentração inicial de 50 mg/L, a pH 5 e 8 e tempos de agitação de 24 e 48 h.

O último ensaio de sorção foi realizado na amostra 1B utilizando-se uma concentração inicial de fenóis de 50 mg/L, pH 5 e 8 e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas.

Na tabela 24 são mostrados os teores de fenóis livres em solução, com valor máximo de 27,79 mg/L e mínimo de 26,86 mg/L.

Tabela 24 - Teores de fenóis livres em solução (mg/L) correspondentes ao ensaio de sorção utilizando-se a amostra 1B em uma concentração inicial de fenóis de 50 mg/L, pH 5 e 8 e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas.

Tempo (h)	pH= 5 (1)	pH= 5 (2)	pH= 8 (1)	pH= 8 (2)
6	28,07	28,03	27,1	27,28
24	27,73	27,79	26,9	26,86
48	27,18	27,18	27,11	27,12

Quanto aos teores de fenóis sorvidos na amostra 1B, constatou-se também pouca variação em relação às variáveis tempo e pH. Em comparação à amostra 1A do ensaio anterior, a amostra 1B apresentou menor capacidade de sorção de fenóis para a mesma concentração inicial de 50 mg/L, com uma capacidade máxima de 23,14 mg/L (0,46 mg/g), em 24 h, sob pH 8, e mínima de 21,93 (0,44 mg/g), em 6 h, sob pH 5 (Tabela 25).

131

Tabela 25 - Teores de fenóis sorvidos pela amostra de solo ALBRAS 1B (30 - 60 Cm), adotando-se uma concentração inicial de fenóis de 50 mg/L.

Tempo (h)	pH= 5 (1)	pH= 5 (2) pH= 8 (1)		pH= 8 (2)
	21,93 mg/L	21,97 mg/L	22,9 mg/L	22,72 mg/L
6	0,44 mg/g	0,44 mg/g	0,46 mg/g	0,45 mg/g
	22,27 mg/L	22,21mg/L	23,1mg/L	23,14 mg/L
24	0,45 mg/g	0,44 mg/g	0,46 mg/g	0,46 mg/g
	22,82 mg/L	22,82 mg/L	22,89 mg/L	22,88 mg/L
48	0,46 mg/g	0,46 mg/g	0,46 mg/g	0,45 mg/g

Analisando graficamente os resultados do ensaio em apreço, observou-se uma variação da curva de sorção em relação ao tempo de agitação e pH. Sob condições de pH 5, a curva mostrou-se ascendente com o aumento do tempo de agitação. Já para condição de pH 8, a curva mostrou-se ascendente para período de 6 a 24 h de agitação, e descendente para o intervalo de 24 a 48 h (Figura 29).



Figura 29 - Teores de fenóis sorvidos pela amostra de solo 1B versus tempo, em pH 5 e 8 para uma concentração inicial de 50 mg/L.

Em termos de porcentagem, os fenóis sorvidos correspondem em média a 45,28 % da concentração inicial, atingindo valor máximo de 46,3%, sob pH 8, em 24 h. O valor mínimo foi de 43,86 %, sob pH 5, em 6 h de agitação.

A tabela 26 mostra os dados de transformação em porcentagem dos valores de fenóis sorvidos na amostra de solo 1B, enquanto que a figura 30 mostra graficamente a média percentual entre as duplicatas, em pH 5 e 8, para os três tempos de agitação.

Tabela 26 - Porcentagens de fenóis sorvidas pela amostra 1B para o ensaio de sorção utilizando concentração inicial de fenóis de 50 mg/L, pH 5 e 8 e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas.

Tempo (h)	pH= 5 (1)	pH= 5 (2)	pH= 8 (1)	pH= 8 (2)
6	43,86	43,94	45,8	45,44
24	44,54	44,42	46,2	46,3
48	45,64	45,64	45,78	45,76



Figura 30 - Relação entre a porcentagem de fenóis sorvidos na amostra 1B com a variação do tempo de contato e pH, em uma concentração inicial de 50 mg/L.

Ao final dos ensaios de sorção de fenóis realizados nas amostras 1A e 1B, para as duas concentrações estudadas, observase que, de modo geral, a capacidade de sorção foi maior em pH 5 do que em pH 8.

A figura 31 mostra graficamente o resultado percentual dos quatro ensaios, destacando uma maior diferença no aumento da capacidade de sorção de fenóis entre as amostras 1A e 1B, em concentrações de 25 mg/L, sob valores de pH 5 e 8 e tempos de agitação 6, 24 e 48 h para os dois primeiros ensaios. No caso dos dois últimos ensaios, a figura 31 mostra que não houve uma diferença significativa quanto à maior capacidade de sorção entre as amostras 1A e 1B, sob os valores de pH 5 e 8 e tempos de agitação 6, 24 e 48 h



Figura 31 - Relação entre a porcentagem de fenóis sorvidos nos quatro ensaios de sorção com as amostras 1A e 1B, para as concentrações iniciais de 25 mg/L e 50 mg/L de fenóis, em pH 5 e 8 e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas.

6.2.7.3 - Ensaios de desorção de fenóis

Os ensaios de desorção têm a finalidade de determinar a taxa de reversibilidade da reação dos fenóis adsorvidos nas amostras de solo 1A e 1B. Essa determinação será importante na quantificação dos teores ressolubilizados dessa espécie química que poderiam ser transportados até a superfície freática.

Foram utilizadas apenas as amostras 1A e 1B que haviam sido submetidas a tempos de 48 h, em soluções de 25 e 50 mg/L, sob pH 5 e 8.

A tabela 27 mostra os resultados dos ensaios de desorção referentes às amostras 1A e 1B, separadas da solução de 25 mg/L de fenóis.

Tabela 27 – Teores de fenóis reversíveis, em duplicata, determinados nas amostras 1A e 1B através do ensaio de desorção realizado a partir da fase sólida separada da solução com concentração inicial de fenóis de 25 mg/L, em pH 5 e 8 e tempo de agitação de 48 h.

Amostra	Tempo (h)	pH=5 (1)	pH=5 (2)	pH=8 (1)	pH=8 (2)
		0,012mg/L	0,014mg/L	0,01 mg/L	0,012 mg/L
1A – 25mg/L	48	0,0002 mg/g	0,0003 mg/g	0,0002 mg/g	0,0002 mg/g
		0,012mg/L	0,01 mg/L	0,014 mg/L	0,014 mg/L
1B – 25 mg/L	48	0,0002 mg/g	0,0002 mg/g	0,0003 mg/g	0,0003 mg/g

Os resultados da tabela 27 mostram que os fenóis sorvidos nas amostras 1A e 1B apresentam um baixo grau de reversibilidade, levando a crer que a maior parte das reações que acontecem durante a sorção é irreversível, ou seja, os fenóis geralmente são transformados em outras substâncias como, por exemplo, enzimas e polímeros, substâncias que compõem os ácidos húmicos e fúlvicos presentes na matéria orgânica.

A tabela 28 apresenta os resultados dos ensaios de desorção utilizando as amostras 1A e 1B originalmente misturadas à concentração inicial de 50 mg/L de fenóis.

Tabela 28 - Teores de fenóis reversíveis, em duplicata, determinados nas amostras 1A e 1B através do ensaio de desorção realizado a partir da fase sólida separada da solução com concentração inicial de fenóis de 50 mg/L, a pH 5 e 8 e tempo de agitação de 48 h.

Amostra	Tempo (h)	pH=5 (1)	рН=5 (2)	pH=8 (1)	рН=8 (2)
		0,01 mg/L	0,014 mg/L	0,019 mg/L	0,016 mg/L
1A – 50mg/L	48	0,0002 mg/g	0,00028 mg/g	0,00038 mg/g	0,00032 mg/g
		0,012 mg/L	0,012 mg/l	0,018 mg/L	0,018 mg/L
1B - 50 mg/L	48	0,00024 mg/g	0,00024 mg/g	0,00036 mg/g	0,00036 mg/g

Os resultados da tabela 28 revelam que a quantidade de fenóis que sofreram reações reversíveis é muito baixa. Logo, a quantidade desse poluente que se manteve no solo ou que sofreu reações irreversíveis é alta.

A tabela 29 e a figura 32 relacionam os resultados dos teores ressolubilizados de fenóis com as amostras sorvidas 1A e 1B, separadas das soluções de 25 mg/L e de 50 mg/L de fenóis, sob pH 5 e 8 e tempo de agitação de 48 h. Tabela 29 - Resultado dos ensaios de desorção na amostra 1A e 1B, pH 5 e 8 e tempo de agitação de 48 h.

Ensaio de Desorção	Amostra	Fenóis sorvidos (mg/L)	Fenóis Desorvidos (mg/L)
Ensaio de desorção referentes	1A - pH 5	23,94	0,013
as amostras 1A e 1B,	1A - pH 8	24,14	0,011
separadas da solução de 25	1B - pH 5	11,41	0,012
mg/L de fenois	1B - pH 8	4,77	0,014
Ensaio de desorção referentes	1A - pH 5	25,01	0,011
às amostras 1A e 1B,	1A - pH 8	24,05	0,014
separadas da solução de 50	1B - pH 5	22,82	0,017
mg/L de tenois	1B – pH 8	22,88	0,018



Figura 32 - Relação entre a capacidade de desorção de fenóis a partir das amostras sorvidas 1A e 1B, pH 5 e 8 e tempo de agitação de 48 horas.

Os ensaios de desorção referentes às amostras 1A e 1B, separadas da solução de 25 mg/L de fenóis mostraram que seus teores ressolubilizados foram bastante baixos, próximos de 0,01 mg/L, tanto em pH 5 como com pH 8. Nos ensaios de desorção referentes às amostras 1A e 1B, separadas da solução de 50 mg/L de fenóis, os teores de fenóis ressolubilizados também foram baixos. No entanto, para esses ensaios, em pH 8 as concentrações foram próximas de 0,02 mg/L, cerca de duas vezes aquelas obtidas para pH 5. Com base nos valores de desorção obtidos, verifica-se que a sorção de fenóis se mostrou praticamente irreversível, embora se constate uma ligeira elevação da desorção em pH básico. Essa elevação só foi constatada no ensaio a partir da amostra cuja concentração original foi de 50 mg/L.

6.3 - MODELAGEM DO AQUÍFERO LIVRE NA ÁREA DA ALBRAS

6.3.1 - Zona não Saturada

O modelamento hidrogeológico na zona não saturada consistiu na simulação de infiltração de fenóis na superfície do terreno na área da fábrica a partir de uma determinada quantidade inicial hipotética de fenóis (250 e 500 g) por unidade de área (m^2) .

O objetivo dessa simulação foi calcular a concentração final dos fenóis após atravessar toda a espessura conhecida da zona não saturada, em um determinado tempo de trânsito.

6.3.1.1 - Formulação matemática para a migração do contaminante

A formulação matemática tratada no programa 1DContr considerou a equação unidimensional de advecção-dispersão para um contaminante reativo com degradação de primeira ordem (Watts, 1998), representada pela equação a seguir:

 $\partial C/\partial t = D_x (\partial^2 C/\partial x^2)/R - v_x (\partial C/\partial x)/R - (k.C/R)$ (20) Onde: $D_x = \text{coeficiente} \text{ de dispersão na água subterrânea (m²/dia);}$ C = concentração do contaminante na fase aquosa (mg/l); x = distância (dentro da camada do solo); R = fator de retardamento; $v_x = \text{velocidade}$ da água no meio subterrâneo; k = constante de degradação de primeira ordem para o contaminante (1/dia) e t = tempo (dia). 6.3.1.2 - Desenvolvimento e uso da equação unidimensional do transporte de contaminante

O transporte de contaminante no sistema subterrâneo, que é baseado na integração da equação (20) usando as condições de contorno específicas para o sistema de interesse, fornece inúmeras soluções analíticas. Algumas dessas soluções têm sido derivadas como entrada de dados para pulsos unidimensionais de contaminante que é o caso da simulação feita neste trabalho. Uma aplicação prática/útil da equação unidimensional de advecçãodispersão para um contaminante reativo, com degradação de primeira ordem é a avaliação da migração do lixiviado através de uma camada de solo em direção a um ponto de interesse. Essa equação também é utilizada para quantificar o comportamento do transporte de soluto na água subterrânea (Cokca, 2002).

A entrada de um pulso de contaminante na zona não saturada, tal como um vazamento subterrâneo de tanque de armazenamento ou um derramamento acidental de uma substância perigosa num determinado local, tem sido derivada para a injeção de um pulso (entrada instantânea) a x=0, com concentração padrão igual a zero. A equação que mostra a migração do contaminante após a sua injeção no solo foi determinada por Watts (1998), sendo expressa por:

C $(x,t) = M/(4\pi D'_x t)^{1/2}$. exp[- $((x-v'_x t)^2/(4 D'_x t))$]. e(-k'xt) (21) onde: M = massa espalhada em uma unidade de área (g/m^2) ; $D'_x = D/R$ coeficiente de dispersão sobre o fator de retardamento (m^2/dia) ; $v'_x = v/R$ velocidade de fluxo sobre o fator de retardamento (m/dia); k' = k/R fator de degradação(1/dia); R = fator de retardamento.

141

6.3.1.3 - Simulação da concentração final espera para fenóis

Os dados de entrada para alimentação do modelo de migração de fenóis na zona não saturada compreendem: a massa espalhada de fenóis em uma unidade de área (em g/m^2); o coeficiente de dispersão (m^2 /dia); a porosidade da camada do solo; o fator de retardação; a velocidade da água na zona não saturada (m/dia); o fator de degradação (1/dia); a espessura da zona não saturada (m) e; o tempo de trânsito em dias para os fenóis atravessarem toda a espessura da zona não saturada. Esses dados foram obtidos conforme a descrição a seguir.

A massa teórica de fenóis a ser espalhada por unidade de área (m^2) foi de 250 e 500 g, adotada de forma arbitrária.

O coeficiente de dispersão hidrodinâmica foi determinado com base na equação 8 usando valores de D* = 5×10^{-10} m/s (0,0000432 m²/dia) e α_L = 0,1 m, ambos adotados da literatura (Manoel Filho, 1996) para sedimentos areno argilosos, similares àqueles que constituem a zona não saturada estudada. Já a velocidade de fluxo foi obtida conforme o item 6.2.6.1 do capítulo 6.

Com base nos dados apresentados o valor do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (Dh) obtido foi de 0,13 m²/dia.

A porosidade foi determinada a partir de amostras deformadas de solo da área e de forma empírica a partir da curva percentual cumulativa da análise granulométrica. Esses dois métodos foram comparados, chegando-se a uma porosidade média de 38% (0,38) (item 6.2.5).

A velocidade de fluxo do contaminante foi determinada com base na velocidade da água na zona não saturada, a qual foi de 1,3 m/dia. Essa velocidade foi adotada para os fenóis uma vez que os mesmos possuem alta solubilidade em água. O fator de retardamento foi determinado com base na fórmula R=1+ ρ_s Kd/ θ (9)(Fetter,1993), sendo os valores de Kd obtidos nos ensaios de sorção para concentrações iniciais de 25 e 50 mg/L em pH 5 e 8 e sob tempo de 48 h de agitação, conforme os cálculos abaixo.

• Concentração inicial de 25 mg/L e pH 5

 $Kd = qe/ce \implies Kd = 0,35 (mg/g) / 7,325 (mg/L) = 0,0477$

• Concentração inicial de 25 mg/L e pH 8

 $Kd = qe/ce \implies Kd = 0,29 (mg/g) / 10,54 (mg/L) = 0,0275$

• Concentração inicial de 50 mg/L e pH 5

 $Kd = qe/ce \implies Kd = 0,48 (mg/g) / 26,08 (mg/L) = 0,0184$

• Concentração inicial de 50 mg/L e pH 8

 $Kd = qe/ce \implies Kd = 0,47 (mg/g) / 23,47 (mg/L) = 0,02$

Após a determinação de Kd foi calculado o fator de retardamento para os quatro valores de Kd.

• Concentração inicial de 25 mg/L e pH 5

 $R = 1 + 1,65 \times 0,0477 / 0,1 = 1,787$

• Concentração inicial de 25 mg/L e pH 8

 $R = 1 + 1,65 \times 0,0275 / 0,1 = 1,454$

• Concentração inicial de 50 mg/L e pH 5

 $R = 1 + 1,65 \times 0,0184 / 0,1 = 1,3036$

• Concentração inicial de 50 mg/L e pH 8

 $R = 1 + 1,65 \times 0,02 / 0,1 = 1,33$

O fator de degradação foi considerado com base no trabalho de Tauk (1990), que estudou a biodegradação de resíduos orgânicos no solo e determinou a velocidade de decomposição de ácidos fenólicos. O resultado dessa determinação mostrou que 69% de ácido fenólico degradou-se após 28 semanas (196 dias). A partir dessa informação procurou-se determinar o fator de degradação dos fenóis referente a um dia. Desta forma, fez-se uma regra de três conforme demonstrado abaixo:



Portanto, para a simulação da infiltração na zona não saturada, adotou-se um fator de degradação de 0,00352, obedecendo à mesma condição da taxa de decomposição determinada por Tauk (1990).

Ressalta-se que essa estimativa, adotando uma relação linear entre o tempo e a taxa de decomposição de fenóis é bastante aproximada, uma vez que diversos fatores além do tempo interferem na degradação dos fenóis.

A espessura da zona não saturada foi estimada a partir da média mensal da profundidade do nível da água do aquífero livre na área do complexo ALBRAS/ALUNORTE e adjacências, cuja média foi de 6 m.

O tempo de trânsito foi calculado com base na espessura estimada da zona não saturada e da velocidade de fluxo da água. O cálculo abaixo corresponde ao tempo de trânsito.

 $T = E / V \implies T = 6 (m) / 1,3 (m/dia) = 5 dias$

6.3.1.4 - Simulação da concentração final de fenóis no solo

A simulação computacional da infiltração de fenóis foi feita nas proximidades dos galpões antigos de rejeito de cubas da área da fábrica conforme a figura 33.


Figura 33 - Bloco diagrama mostrando a simulação de injeção de fenóis na área da fábrica para previsão da concentração final esperada após estes atravessarem toda a coluna da zona não saturada.

A tabela 30 mostra os valores dos parâmetros utilizados para a simulação da previsão da concentração final de fenóis após a sua infiltração em toda a coluna da zona não saturada.

Tabela 30 – Parâmetros utilizados no modelo Pulse do Programa 1DContr para previsão da concentração final de fenóis após atravessar toda a espessura da zona não saturada, sob condições de pH 5 e 8.

Parâmetros utilizados na previsão	Simulação	Simulação 2	Simulação	Simulação
Massa da fan fia sanalhada am	1 (pri 3)	(pri o)	5 (pri 5)	4 (pri 6)
Massa de fenois espainada em	250	250	500	500
uma unidade de area (g/m)	250	250	500	500
Coeficiente de dispersão (m ² /dia)	0,13	0,13	0,13	0,13
Porosidade da camada do solo	0,38	0,38	0,38	0,38
Fator de retardação	1,78	1,45	1,3	1,33
Velocidade da água na zona não				
saturada (m/dia)	1,3	1,3	1,3	1,3
Degradação (1/dia)	0,00352	0,00352	0,00352	0,00352
Distância (m)	6	6	6	6
Tempo de trânsito (dia)	5	5	5	5
Concentração final esperada (mg/L)	2,549	28,823	119,358	105,679

Comparando os resultados obtidos da simulação computacional, observa-se uma relação direta entre o fator de retardamento e a concentração final de fenóis. Esse fato foi verificado ao comparar as simulações 1 e 2 e as simulações 3 e 4. Na simulação 1, o fator de retardamento (1,78) foi maior do que a da simulação 2 (1,45); por sua vez a concentração final de fenóis esperada na simulação 1 foi menor (2,549 mg/L) do que a da simulação 2 (28,823 mg/L). Para as simulações 3 e 4 observa-se esta mesma tendência, ou seja, quanto maior o fator de retardamento de fenóis, menor é a concentração final de fenóis, mantendo-se os mesmos parâmetros de entrada do programa de simulação.

Para as simulações 1, 2, 3 e 4 observa-se também a relação direta entre a quantidade inicial de fenóis infiltrado na superfície do terreno com a sua concentração final esperada após atravessar a zona não saturada, ou seja, quanto maior a quantidade de fenóis por área , maior será a sua concentração final na interface com a zona saturada.

6.3.2 - Zona Saturada

O fluxo de águas subterrâneas e o transporte de massa hipotético de fenóis na zona saturada do aquífero livre da área do complexo ALBRAS/ALUNORTE foram analisados numericamente, em escala de detalhe (1:10.000), através do uso do modelo (McDonald & Harbaugh¹¹, apud tridimensional de fluxo MODFLOW Nobre, 1996), do MT3DMS (Zheng¹², apud Nobre, 1996) para simulação do transporte de massa e do MODPATH (Pollock¹³ apud Nobre 1996) na simulação do rastreamento advectivo de partículas.

6.3.2.1 - Modelo conceitual

O desenvolvimento do modelo conceitual na área em questão implicou, essencialmente, na descrição da geometria do aquífero livre, estratigrafia, litologia, identificação das fronteiras do modelo, identificação das condições de contorno, levantamento dos valores de recarga e dos parâmetros hidrogeológicos.

Quanto à geometria, o aquífero livre apresenta-se constituído por três camadas, com uma espessura média de 32 m. As principais zonas de descarga são representadas pelos Rio Pará e Barcarena

147

¹¹ MCDONALD, M. G., & Harbaugh, A.W., 1988. MODFLOW – A Modular Three-dimensional Finite-difference Groundwater Flow Model. Open-File Report, 83-875, Book 6, U.S. Geological Survey, Reston.

¹² ZHENG, C., 1991. MT3D – A Modular Three-dimensional Transport Model for Simulation of Advection, Dispersion and Chemical Reactions of Contaminats in Groundwater Systems – Documentation.

¹³ POLLOCK, D. W., 1989. MODPATH – A computer program to complete and display pathlines using results from MODFLOW. Open-File Report, 89-381, U.S. Geological Survey, Reston.

nas porções oeste e leste de projeto respectivamente. A sua recarga se dá através da infiltração das chuvas. Este aquífero é formado por sedimentos aluvionares do Quaternário, sobrepostos a sedimentos flúvio-lacustrinos terciários do Grupo Barreiras.

A litologia que predomina da superfície até cerca de 8 m de profundidade é classificada como areia fina silto-argilosa. De 8 m até aproximadamente 25 m ocorrem camadas com granulometria variando de areia fina a grossa, com níveis de silte. De 25 m até mais ou menos 32m, as camadas predominantes são do tipo argila silto-arenosa.

Na delimitação das condições de contorno do modelo de fluxo e de transporte de massa de poluente no aquífero livre adotou-se, na parte oeste, uma condição de carga constante representada pelo Rio Pará. Na parte leste, adotou-se uma condição de carga hidráulica conhecida, enquanto que nas porções norte e sul adotou-se em seus limites a condição de fluxo nulo.

Os parâmetros hidrogeológicos determinados foram a condutividade hidráulica e a capacidade de infiltração. A condutividade hidráulica encontrada para este aqüífero foi de 1,88 m/dia sendo adotada para as três camadas do aqüífero. A capacidade de infiltração que corresponde à recarga do aqüífero livre foi estimada em torno de 813 mm por ano. 6.3.2.2 - Parâmetros hidrogeológicos da modelagem

considerado na domínio ALBRAS/ALUNORTE 0 área da е adjacências foi discretizado verticalmente por três camadas saturadas, onde a primeira representa a camada de areia fina intermediária foi silto-argilosa. A camada utilizada para representar sedimento arenoso com variações 0 suas granulométricas. A terceira camada foi utilizada para representar os sedimentos argilo-silto-arenosos.

As duas primeiras camadas representam o sistema do aquífero livre, onde a base da segunda camada apresenta uma profundidade entre 20 e 25 m. Para ambas as camadas do domínio, foram adotados valores de porosidade efetiva e total de 0,2 e 0,25 respectivamente. Também foi adotado para essas duas camadas um valor de condutividade hidráulica de 1,88 m/dia.

O valor da dispersividade longitudinal e da razão entre a dispersividade horizontal e vertical foram 2 m e 0,05 respectivamente, de acordo Guiguer & Graham (2002) para condições similares. O processo de calibração, tanto para o modelo de fluxo como para o de transporte de massa foi essencial para verificação dos parâmetros adotados e, em alguns casos, algumas correções se mostraram necessárias.

6.3.2.3 - Calibração do modelo de fluxo

O domínio do modelo compreendeu uma área de aproximadamente 16 Km², sendo discretizado em 100 colunas por 100 linhas, com três camadas estratigráficas (Figura 34). Nesta calibração, as condições permanentes de fluxo foram assumidas para cada período de simulação ("stress período") e que corresponde à carga hidráulica determinada e a condutividade hidráulica. Na avaliação do transporte de massa, a utilização do MT3DMS consistiu de um tratamento em regime permanente entre os diversos períodos de simulação.

As condições de contorno adotadas para a modelagem de fluxo e de transporte no aqüífero livre da área do domínio do modelo foram variadas. O Rio Pará (corresponde ao limite oeste do domínio do modelo) assim como os igarapés Dendê e Framajoa corresponderam a uma condição de carga hidráulica conhecida e constante (condição de Dirichlet). No limite leste do domínio, a condição de contorno foi de fluxo especificado (condição de Neumann) não nulo, pois através da determinação da carqa hidráulica e do gradiente hidráulico foi possível avaliar a direção de fluxo no domínio. Nos limites norte e sul do domínio, a condição de contorno foi de fluxo especificado (condição de Neumann) nulo em linha de corrente para os dois limites. Na parte central do domínio foi determinado o fluxo especificado nulo em divisor de água.

Na modelagem do transporte de massa, foram utilizados 6 elementos da camada 2 para definição da fonte secundária hipotética de fenóis na área dos galpões de rejeito de cubas 5,7 e 8 da fábrica. Para esses elementos, foram atribuídos valores de concentração de 2,5 mg/L, 50 mg/L de fenóis para os diversos períodos de simulação, levando-se em consideração a capacidade reativa e degradativa (característica dos fenóis) para o primeiro cenário, e conservativa para o segundo (admitindo-se que os fenóis fossem pouco reativos e degradativos). Portanto, а evolução da pluma de fenóis dissolvidos no aqüífero livre na área da fábrica foi simulada para as duas concentrações secundárias.

No processo de calibração do MODFLOW foram utilizadas: a condutividade hidráulica de 1,88 m/dia; a carga hidráulica (medida nos poços de monitoramento) com valor de 6 m no limite leste do domínio e; a superfície piezométrica do Rio Pará e dos igarapés Dendê e Framajoa. Na determinação dessas superfícies foi necessário definir a altura do nível d'água, a base e a espessura do leito do rio e a condutividade hidráulica do leito do rio. As simulações do MODFLOW e do MODPATH em regime permanente têm como resultados as figuras 35, 36 e 37.

As linhas equipotenciais mostram claramente que o potencial hidráulico na área do domínio aumenta dos limites leste e oeste para a parte central, numa faixa que passa pela área da fábrica. As principais linhas de fluxo iniciam na parte central e vão em direção a parte oeste, no sentido do Rio Pará, e em direção leste, no sentido a rodovia PA - 483. Observa-se também que nas proximidades dos igarapés Dendê e Framajoa, as linhas de fluxo sofrem uma inflexão do seu sentido geral nas proximidades desses quais constituem, portanto, igarapés, os zonas locais de descargas da água subterrânea. Cabe destacar que o padrão de fluxo obtido através do modelo mostra algumas diferenças significativas em relação àquele obtido através do programa Surfer 7,0 for Windows (item 6.1.3.2). Neste último, a área da ALBRAS aparece em um divisor de água subterrânea, com as linhas de fluxo no sentido da Alunorte. Entretanto, conforme mostrado na figura 35, o resultado do modelamento através do programa Visual Modflow mostra que as linhas de fluxo partem da ALBRAS e da Alunorte em direção a uma área de descarga. Essa divergência deixa clara a necessidade de uma análise crítica dos resultados mapas obtidos por programas computacionais. Com base de no acompanhamento de campo é possível afirmar que o padrão de fluxo apresentado na figura 35 é mais compatível com a topografia da área.

fluxo, definidas pelo MODPATH, linhas de As mostram а trajetória de quatro partículas colocadas em duas áreas diferentes da fábrica. A primeira área localizada nos galpões 1, 2, 3 e 4 de rejeito de cubas mostra que as duas partículas "caminham" direcão ao igarapé Dendê. A em segunda área, localizada entre os poços de abastecimentos 516-003 e 516-005, mostra que a trajetória das duas partículas sofre uma inflexão influenciada pela zona de descarga do igarapé Dendê, não seguindo assim o fluxo principal na direção do Rio Pará.

6.3.2.4 - Calibração do modelo de transporte

A calibração do modelo de transporte de massa (MT3DMS) foi realizada adicionando-se concentrações hipotéticas de 2,5 mg/L e 50 mg/L de fenóis na segunda camada do aqüífero livre, sob períodos de 1, 10, 20 e 50 anos.

O valor de dispersividade longitudinal foi de 2m e a razão entre a dispersividade horizontal e a vertical com relação à dispersividade longitudinal foi de 0,05.

Para os valores advectivos, o pacote MT3DMS permite que se selecione um método de solução para a parte advectiva da equação de transporte de massa. Para esta simulação utilizou-se o método "Upstream Finite Diference" pois foi o que menos apresentou problemas de dispersão numérica para o transporte de massa nas simulações de exercícios de Guiguer & Graham (2002).



Figura 34 - Área do Complexo ALBRAS/ALUNORTE mostrando os limites do domínio do modelo hidrogeológico e a discretização da malha de modelagem



Figura 35 - Mapa potenciométrico mostrando a direção de fluxo subterrâneo e o ponto de origem da pluma de fenóis na zona saturada



Figura 36 - Simulação da trajetória de quatro partículas vindas da área dos galpões antigos (parte leste) e da área dos poços de abastecimento (parte norte), acompanhando a direção de fluxo no sentido do Igarapé Dendê.



Figura 37 – Seção vertical W-E na área da fábrica da ALBRAS mostrando a trajetória de quatro partículas hipotéticas em direção ao Igarapé Dendê.

6.3.2.5 - Cenários hipotéticos de simulação

Após a calibração dos modelos de fluxo e de transporte, foram simulados dois cenários hipotéticos quanto ao transporte de massa de fenóis. O cenário 1 considerou a condição degradativa e sorciva (características reais dos fenóis) com uma concentração inicial na água subterrânea de 2,5 mg/L, concentração essa advinda de um dos resultados de concentração encontrada na simulação de transporte de fenóis na zona não saturada (item 7.1.4). O cenário 2 considerou os fenóis como uma substância conservativa, com uma concentração inicial de 50 mg/L.

6.3.2.5.1 - Cenário 1

Este cenário consistiu numa situação hipotética para a qual se analisou como o processo de contaminação do aquífero livre ocorreria caso houvesse uma contaminação de fenóis na zona saturada cuja fonte primária estivesse situada nos galpões 5, 7 e 8 de rejeito de cubas. Avaliou-se também a evolução da pluma de fenóis ao longo do tempo.

As figuras 38, 39, 40 e 41 apresentam a configuração da pluma dissolvida de fenóis na segunda camada saturada após 1, 10, 20 e 50 anos de infiltração contínua de fenóis, admitindo-se uma concentração inicial constante de 2,5 mg/L. As figuras 42 e 43 mostram a evolução da pluma de fenóis em seção vertical na direção N - S para um período de 1 a 20 anos.



Figura 38 - Desenho em detalhe da fábrica mostrando as isoconcentrações de fenóis para um tempo de 1 ano após a infiltração do poluente na superfície freática.



Figura 39 - Desenho em detalhe da fábrica mostrando as isoconcentrações de fenóis para um tempo de 10 anos após a infiltração do poluente na superfície freática.



Figura 40 – Desenho em detalhe da fábrica mostrando as isoconcentrações de fenóis para um tempo de 20 anos após a infiltração do poluente na superfície freática.



Figura 41 - Desenho em detalhe da fábrica mostrando as isoconcentrações de fenóis para um tempo de 50 anos após a infiltração do poluente na superfície freática.



Figura 42 – Desenho em detalhe mostrando em perfil as isoconcentrações de fenóis para um tempo de 1 ano após a infiltração do poluente na superfície freática.



Figura 43 – Desenho em detalhe mostrando em perfil as isoconcentrações de fenóis para um tempo de 50 anos após a infiltração do poluente na superfície freática.

Analisando as figuras 38, 39, 40, 41, 42 e 43 fica evidente a pouquíssima evolução da pluma de fenóis no decorrer dos períodos simulados. Essa discreta evolução da pluma se deve principalmente aos principais processos de degradação e de sorção dos compostos fenólicos, fazendo com que haja uma forte contenção das extremidades da pluma, diminuindo assim a sua velocidade de propagação, não acompanhando, portanto, a velocidade do fluxo subterrâneo.

6.3.2.5.2 - Cenário 2

Na simulação do cenário 2, foi avaliada a situação hipotética de evolução da pluma de fenóis como uma substância conservativa (caso fossem). Nesta simulação, os galpões de rejeito de cubas 5, 7 e 8 também foram utilizados como fonte primária de contaminação constante desta espécie química.

As figuras 44, 45 e 46 apresentam a configuração da pluma dissolvida de fenóis na segunda camada saturada após 44 dias, 1 e 20 anos após o início da infiltração contínua de fenóis a uma concentração inicial constante de 50 mg/L. A figura 47 mostra a evolução da pluma em seção vertical de direção N-S para o período de 1 ano. Nessa seção, percebeu-se a maior evolução da pluma no sentido do fluxo para o Igarapé Dendê.



Figura 44 - Desenho em detalhe da fábrica mostrando as isoconcentrações de fenóis sob caráter conservativo para um tempo de 44 dias após a contaminação do poluente na superfície freática.



Figura 45 – Desenho em detalhe da fábrica mostrando as isoconcentrações de fenóis sob caráter conservativo para um tempo de 1 ano após a contaminação do poluente na superfície freática.



Figura 46 - Desenho em detalhe da fábrica mostrando as isoconcentrações de fenóis sob caráter conservativo para um tempo de 20 anos após a contaminação do poluente na superfície freática.



Figura 47 – Desenho em detalhe mostrando em seção as isoconcentrações de fenóis sob caráter conservativo para um tempo de 1 ano após a infiltração do poluente na superfície freática.

Analisando as figuras 44, 45, 46 e 47 verifica-se que a pluma de fenóis evolui rapidamente durante os intervalos de tempo simulados. Observa-se também que a pluma toma forma alongada na direção do fluxo subterrâneo que recarrega o Igarapé Dendê e, com o passar do tempo, a sua parte central começa a deslocar-se no sentido do fluxo. As figuras anteriormente citadas mostram que a evolução da pluma acompanha a velocidade da água, uma vez que são cenário hipotético, fenóis considerados neste OS conservativos e, portanto, não sofreriam processos de degradação, de transformação e de sorção, muito importantes na atenuação de um contaminante na água subterrânea.

7 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Na área estudada o aqüífero livre apresenta-se em forma de camadas sub-horizontais, variando de areia fina silto-argilosa a grossa com camadas de argila silto-arenosa na sua base. Nos períodos chuvoso e seco a profundidade do nível da água foi na média de 4,81 m e 5,79 m respectivamente, sendo que a variação entre os dois períodos foi de aproximadamente 1m. As oscilações do nível da áqua refletem a variação da profundidade pluviométrica da região. O padrão de fluxo, de forma geral, varia pouco entre os dois períodos, sendo identificado uma zona de recarga na porção centro norte da área. A condutividade hidráulica (K) medida da zona não saturada é de 5,78x10⁻⁴ cm (0,49 m/dia), e 1,88 m/dia para a zona saturada. A recarga foi de 813,24 mm, correspondendo a 33,62 % da precipitação.

Na área preservada os valores de pH foram baixos (3,81 e 3,95), compatíveis com a faixa de pH para solos amazônicos; já na área da fábrica, os valores de pH foram mais altos (6,58 e 8,22). Esse aumento pontual no valor do pH do solo na área da fábrica pode estar relacionado com os processos de tratamento dos resíduos visando o seu reaproveitamento na indústria de cimento. No tratamento desses resíduos é gerada poeira que se espalha nas proximidades dos galpões novos de rejeito de cubas onde foram coletadas as amostras de solo 1A e 1B. Esses resíduos contêm espécies químicas de caráter básico, como o Na presente na criolita (Na_2AlF_6). O F⁻ também pode contribuir para elevar o pH do solo através do resultado da troca dos íons F⁻ presentes na água do solo pelos íons OH⁻ das argilas do solo. Além disso, a presença de cianeto na poeira depositada no solo também poderia contribuir para o aumento local do pH do solo.

A composição mineralógica das amostras analisadas é característica de solos da região amazônica, sendo a caulinita o

principal mineral de argila. Esse mineral teve pouca influência na capacidade de sorção das amostras, por se tratar de uma argila de baixa atividade. Na amostra 1B, o percentual da caulinita foi maior do que na amostra 1A. Entretanto esta última revelou uma maior quantidade de fenóis sorvidos.

Os percentuais de carbono orgânico e de matéria orgânica foram maiores na amostra mais superficial (1A). O nível mais superior do solo (1A) apresentou maior capacidade de sorção, devido ao seu maior teor de matéria orgânica propiciando uma maior capacidade de troca iônica da matéria orgânica com os fenóis, transformando-os em enzimas e polímeros que irão fazer parte da composição dos ácidos húmicos.

Os ensaios de sorção nas amostras 1A e 1B em concentração de 25 mg/L e pH 5 e 8 mostraram uma tendência de elevação da capacidade de sorção de fenóis com o aumento do tempo de contato. Porém nos ensaios em concentração inicial de fenóis de 50 mg/L, e mantidas as mesmas condições de pH e tempos de agitação, essa tendência não foi constatada , uma vez que a capacidade de sorção das amostras atingiu o seu limite de saturação nas primeiras 6 horas de agitação com essa concentração inicial.

A quantidade de fenóis adsorvidos em relação ao tempo de agitação para as duas concentrações iniciais (25 e 50 mg/L) mostrou que o processo de sorção de fenóis atua de forma rápida, pois nas primeiras 6 horas de agitação a quantidade de fenóis sorvidas em todas as amostras estudadas correspondeu em média a 36% da solução de concentração inicial dessa espécie química.

O tempo de contato sólido / líquido teve influência direta no aumento das capacidades de sorção das amostras 1A e 1B para a concentração inicial de fenóis de 25 mg/L; para a concentração inicial de 50 mg/L essa influência não se mostrou significativa.

A concentração inicial de fenóis na solução influencia de forma direta na capacidade de sorção. Essa relação decorre do

fato de que aumentando a concentração inicial de fenóis aumentam as reações de decomposição e/ou adsorção das moléculas de fenóis nas partículas do solo.

A capacidade de sorção de fenóis diminui com o aumento de pH, sendo essa diminuição resultante de picos repulsivos entre os fenóis e os argilominerais, mais intensas em pH elevado. No geral, a amostra 1A teve uma média percentual de sorção de 55%, enquanto que na amostra 1B a média percentual foi de 33%. Essa maior capacidade de sorção de fenóis na amostra 1A foi atribuída à sua maior quantidade de matéria orgânica (média de 2,27 %, enquanto que a 1B apresentou média de 0,55%), uma vez que os fenóis em contato com a matéria orgânica sofrem reações oxidativas de decomposição formando enzimas e polímeros que entram na formação de moléculas de ácidos húmicos.

No caso dos ensaios de desorção observou-se que a quantidade de fenóis que sofreram reações reversíveis foi muito baixa e, portanto, a quantidade dessa espécie química que se manteve no solo ou que sofreu reações irreversíveis foi alta.

O modelamento do aqüífero livre feito através dos programas 1DContr para a zona não saturada e o Visual Modflow para a zona saturada na área da ALBRAS foi fundamental para avaliar o padrão de fluxo subterrâneo e o transporte de massa de fenóis, sendo este último através de simulações hipotéticas.

Na zona não saturada os resultados obtidos da simulação mostraram uma relação inversa e outra direta. A primeira mostrou fator de maior retardamento, menor foi que quanto 0 à concentração final de fenóis após a passagem pela zona não saturada. A segunda mostrou que a maior quantidade inicial de fenóis infiltrado na superfície do terreno gera maior concentração final de fenóis na interface com a zona saturada.

Na zona saturada, o modelo de fluxo, desenvolvido no Modflow, mostrou que as principais linhas de fluxo partem da ALBRAS e da Alunorte em direção a duas áreas de descargas, uma na parte leste e outra na oeste formando com isso um divisor de água que passa pela área da fábrica. Além das principais linhas de fluxo, há fluxos locais em direção aos igarapés Dendê e Framajoa. As trajetórias das linhas de partículas, definidas pelo MODPATH, mostram a influência da zona de descarga do Igarapé Dendê.

O transporte de massa de fenóis, definido pelo MT3DMS, foi simulado de forma hipotética através de dois cenários. O cenário 1 considerou as características reais dos fenóis de degradação e de sorção. Esse cenário mostrou uma discreta evolução da pluma com o passar do tempo, isso se deve aos seus principais processos degradativo e sorcivo, fazendo com que haja forte contenção da pluma, diminuindo assim a sua velocidade de propagação. O cenário 2 considerou os fenóis como uma substância conservativa e mostrou que, para essa condição, a evolução da pluma é maior do que no cenário 1 com o passar do tempo, tomando uma forma mais alongada na direção do fluxo do Igarapé Dendê. Essa maior evolução ocorre devido à condição conservativa em que os fenóis não sofreriam processos de degradação, de transformação e de sorção.

173

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, recomenda-se como trabalhos futuros:

(i) coleta de amostras de solo em várias profundidades e em vários pontos da fábrica para melhor determinação do pH; (ii) realização de outros testes de bombeamento para uma melhor condutividade hidráulica, quantificação de parâmetros como transmissividade e porosidade efetiva do aquífero livre; (iii) continuidade das medidas de profundidade no lençol freático a fim de avaliar melhor as suas oscilações correspondentes ao ciclo hidrológico, além de determinar a variação das concentrações de fenóis para o mesmo período; (iv) realização de um maior número de testes de infiltração em outros tipos de solo não testados, para uma melhor correlação da condutividade hidráulica da zona não saturada; (v) realização de coletas de amostras indeformadas de solo para melhor caracterização da porosidade e permeabilidade (vi) estudo em maior detalhe dos aqüíferos do mesmo; semiconfinados do Sistema Barreiras a fim de avaliar a relação hidráulica entre este e o aqüífero livre.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAS Associação Brasileira de Águas Subterrâneas 1999. A questão do flúor nas águas de abastecimento Público. In: Jornal da ABAS, N- 97 - dezembro/99. Pq.20.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE GEOLOGIA DE ENGENHARIA (ABGE). 1996. Ensaios de permeabilidade em solos. Boletim 04. 226p.

ABNT. 1984. NBR 7181 - Solo - Analise Granulométrica.

ABNT. 1987. NBR-10005 - Lixiviação de Resíduos

- ABNT. 1989. NBR 10740 Água Determinação de fenol total -Métodos colorimétricos direto com 4-aminoantipirina (Método B) e com 4-aminoantipirina de extração com clorofórmio
- ABNT. 1996. NBR 13737 Água Determinação de fluoreto Métodos colorimétricos Spadns, visual de alizarina e eletrodo de íon específico.
- ARAI, M.; UESUGUI, N.; ROSSETTI, D. F.; GOÉS, D. F. 1988. Considerações sobre a idade do Grupo Barreiras no nordeste do Estado do Pará. In: Cong. Bras. Geol., 35. Anais Belém. SBG. V.2.p. 738-752.
- ALBRAS. 2002. Dispõe sobre dados referentes à localização, processo de produção do alumínio e seus principais insumos. Disponível em: <u>http://www.albras.net/principal.htm</u>. Acesso em: 10 dez. 2002.
- ANDERSON, M. P.; WOESSNER, W. W. 1992. Applied groundwater modeling simuilation of flow and advective transport. San Diego: Academic Press.
- ARAUJO, P. P. 2001. Variações sazonais dos componentes nitrogenados em aqüífero livre na zona urbana de Santa Isabel do Pará. Centro de Geociências. 113p. Tese (Mestrado em Geologia). Curso de Pós - graduação em Geologia e geoquímica, Centro de Geociências, UFPA, 2001.

- AYERS, J. F.; CHEN, X.; GOSELIN, D. C. 1997. Behavior of Nitrate
 Nitrogen movement around a pumping high- capacity well: A field example. *Ground Water*. V. 36. p.325 337.
- BANAT, F. A.; AL-BASHIR, B.; AL-ASHEH, S.; HAYAJNEH, O. 1999. Adsorption of phenol by bentonite. Environmental Pollution 107. 391-398.
- BARCELONA, M. J.; GIBB, J. P.; HELFRICH, J. A.; GARSKE, E. 1985. Practical guide for ground-water sampling. Champaign, Illinois, Ed. SWS Contract Report. 94p.
- BERTOLO, R. A. & HIRATA, R. C. A. 2000. Monitoramento da zona não saturada: Um estudo da Hidráulica e Hidroquímica na Estação experimental de Urânia, São Paulo, Brasil. In: X Congresso Internacional de Água Subterrânea. Fortaleza-Ce.
- BENVENUTI, S. M. P., 1995. Avaliação da poluição do flúor em solos e plantas das redondezas da fábrica de alumínio ALBRAS, Barcarena - PA. Tese de Mestrado em geoquímica e petrologia -CPGG/UFPA. 108p.
- BIGARELLA, J.J. & ANDRADE, G.O. 1964. Considerações sobre a estratigrafia dos sedimentos cenozóicos em Pernambuco (Grupo Barreiras) Arq. Inst. Cien. Terra. 2:2-14.

BRASIL-SUDAM.1984. Atlas climatológico da Amazônia brasileira. Projeto Hidrologia e climatologia da Amazônia. Belém, 125p.

- CABRAL, J. 1996. Movimento das águas subterrâneas. In. HIDROGEOLOGIA: Conceitos e aplicações - CPRM. Ed. 1. Cap. 3. p.35-51.
- CABRAL, J. & DEMÉTRIO, J. G. A. 1996. Aplicação de modelos em hidrogeologia. In. HIDROGEOLOGIA: Conceitos e aplicações -CPRM. Ed. 1. Cap. 15. p.367-388.
- CVRD. 1986. A Companhia Vale do Rio Doce e o alumínio na Amazônia. Rev. CVRD, v.7. 26(12).

CETESB. 1992. Resíduos Sólidos Industriais. São Paulo. 2. ed. 233 p.

- CETESB 2001a. Significado sanitário dos parâmetros de qualidade selecionados para utilização na rede de monitoramento. In: http://www.cetesb.sp.gov.br/informaçõesambientais/qualidade_do s rios/parametros.
- CETESB 2001b. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. Cap. 3. p. 35-37.
- COKCA, E.2002. A computer program for the analysis of 1-D contaminant migration through a soil layer. Disponível em http://elsevier.com/locate/envsoft. Acesso em :3 jan. 2003.
- COSTA, A. M. R. 1977. Levantamento exploratório de solos. In: BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral, Projeto RADAM BRASIL. Folha SA.19-IÇÁ: geologia, geomorfologia, solos, vegetação, uso potencial da terra. Rio de Janeiro, 1977. P. 183-254, (Levantamento de Recursos Naturais, 14).
- DANIS, T. G., ALBANIS, T. A., PETRAKIS, D. E., POMONIS, P. J., 1998. Removal of chlorinated phenols form aqueous solutions by adsorption on alumina pillared clays and mesoporous alumina alumimum phosphates. Water Research 32, 295-302.
- DRISCOLL, G. 1987. Groundwater and wells. 2 Ed. St Paul; Johnson Division. 1088p.
- DUTTA, N. N., BROTHAKUR, S., BARUAH, R., 1998. A novel process for recovery of phenol from alkaline wastewater: laboratory study and predesign cost estimate. Water Environmental Research 70, 4-9.
- EAHART, J. P., WON, K., WANG, H. Y., PRAUSNITZ, J. M., 1977. Recovery of organic pollutants via solvent xtraction. Chemical Engineering Progress 73, 67.
- EMBRAPA, 1979. Manual de métodos de análises do solo. Empresa Brasileira de Pesquisa Agro-pecuária. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de solos. Rio de Janeiro. p.119.

- FALECI, I.C.; VIEIRA, L. S.; SANTOS, W. H. P. dos. 1964. os solos da colônia agrícola de Tomé-Açú. Bol. Téc. IPEAN, Belém, p.44 - 183.
- FEITOSA, F. A.C.1996. Hidráulica de poços In. HIDROGEOLOGIA: Conceitos e aplicações - CPRM. Ed. 1. Cap. 11. p.243-301.
- FERNANDES, J.M.G. 1984. Paleoecologia da Formação Pirabas estado do Pará. In: Cong. Bras. de Geol. 33, Rio de Janeiro, 1984. Anais - Rio de Janeiro, SBG, 1984. V.1, p. 330-340.
- FERNANDES, J.M.G. 1988. Bioestratigrafia da Formação Pirabas, Estado do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35, Belém, 1988. Anais. Belém; SBG, v.6, p. 2376-2382.
- FERREIRA, C.S. 1966. Características litopaleontológicas da Formação Pirabas, Estado do Pará. Divisão Nacional de Geologia e Mineralogia, 41:101-111.
- FERREIRA, C.S.; VICALVI, M.A.; MACEDO, A. C.M. 1984. Os limites meridionais da Bacia de Pirabas, Estado do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33, Rio de Janeiro, 1984. Anais. Rio de Janeiro, SBG.v.1 p.326-329.
- FETTER, C.W. 1988. Aplied Hydrogeology. 2d ed. New York: Macmillan Publishing Company, 592 pp.
- FETTER, C.W. 1992. Contaminant Hydrogeology. New York, USA. Prentice Hall, 458p.
- FETTER, C.W. 1993.Transformation, retardation, and attenuation of solutes: Contaminant hydrogeology. 3 cap. 115-162p.
- FETTER, C.W. 1994. Applied hydrogeology. 3 rd editions, Univerty of Wisconsin-Oshkosh. 1994.
- FOLK, R. L. 1976. Petrology of sedimentary rocks. Austin: texas Hemphil Publishing Company. 182p.
- FORNASIERO, R.B. 2001.Phytotoxic Effect of Fluorides. Journal of Plant Science. 161:979-985. Disponível em: www.elsevier.com/locate/plantsci

- FOSTER, S; VENTURA, M.; HIRATA, R. 1993. Poluição das águas subterrâneas: um documento executivo da situação da América Latina e Caribe com relação ao abastecimento de água potável. São Paulo. Instituto Geológico. 55 p.
- FRANCISCO, B. H. R. & FERREIRA, C. S. ,1988. As relações da Formação Pirabas com as formações continentais terciárias do NE do Pará. In. Cong. Brás. Geologia, 36, Belém. Anais, SBG, V.2 P. 761-764.
- FRAGA, C. G. 1992. Origem de fluoreto em águas subterrâneas dos sistemas aqüíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná. São Paulo, Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências.p. (Tese de Doutorado).
- GASPAR, M. T. P. 2001. Avaliação dos impactos da ocupação urbana sobre as águas da bacia hidrográfica do Igarapé Mata Fome. Centro de Geociências. 112p. Tese (Mestrado em Geologia). Curso de Pós - graduação em Geologia e geoquímica, Centro de Geociências, UFPA, 2001.
- GÓES, A. M. 1981. Estudo Sedimentológico dos sedimentos Barreiras, Ipixuna e Itapecuru, no Nordeste do Pará e Noroeste do Maranhão. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 55p. Tese (Mestrado em Geologia) - Curso de Pós-Graduação em Ciências Geofísicas e Geológicas, Centro de Geociências, UFPA, 1981.
- GÓES, A. M.; ROSSETTI, D. F.; NOGUEIRA, A.C. R. & TOLEDO, P. M. de: 1990. Modelo deposicional preliminar para a Formação Pirabas NE do Estado do Pará. Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi, Série Ciências da Terra. (2): 3-15. Belém - PA.
- GUIGUER, N. & GRAHAM, J. 2002. Apostila de exercício de fluxo de águas subterrâneas e transporte de contaminante com introdução a múltiplos compostos usando RT3D. Waterloo Hydrogeologic. P. 1-72.

- GUIMARÃES, G. de A.; BASTOS, J.B.; LOPES, E. de C. 1970. Métodos de analise física, química e instrumental de solos. Série: Química de Solos. Belém, Instituto de Pesquisas e Experimentação Agropecuária do Norte. 112 p.
- HALHOULI, K. A.; DARWISH, N. A.; AL-JAHMANY, Y. 1997. Effects of temperature and inorganic salts on the adsorption of phenol from multicomponent system on a decolorizing carbon. Separation Science and Technology 32. p.3027 - 3036.
- HEM, J.D. 1971. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. Washington. United States Government Printing office. Second edition, 357p.
- HOIGNE, J., 1985. organic micropollutants and treatment processes: kinetics and final effects of ozone and chlorine dioxide. Science of the Total Environment 47, 169-185.
- IPT. 1984. Estudo Hidrogeológico para a Definição da Possibilidade de Captação de Águas Subterrâneos na Usina de alumínio da ALBRAS em Barcarena/PA. Relatório nº 21.381p.
- KAU, P.M.H.; SMITH, D.W.; BINNING, P. 1997. Fluoride Retention by Kaolin Clay. Journal of Contaminant Hydrololgy. 28: 267-288. Disponível em: www. elsevier.com
- KOCHANY, J.and BOLTON, J. R. 1992. Mechanism of photodegredation of aqueous organic pollutants. Environmental Science and Technology 26. p.262-265.
- LARSEN, S & WIDDWSON, A.E. 1971 Soil fluorine. Journal Soil Science. 22:210-221.
- LEMOS,R.C. & SANTOS, R.D. 1991 Manual de descrição e coleta de solo no campo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Comissão de Método de Trabalho de Campo, Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. 45p.
- LIMA, W. N. & KOBAYASHI, C. N. 1988. Sobre o quimismo predominante nas águas do sistema flúvio-estuarino de Barcarena, PA. *Geochimica Brasiliensis*, 2 (1): 53-71.
- LIMA, K. T., 1997. Estudo da hidrogeologia da Região de Barcarena. UFPA. TCC. 28p.
- LOPES, N. P.; QUEIROZ, E. L. R. de.; NEVES, A. A. 2002. Influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida triadimenol pelo solo. *Química Nova*, 25: 544-547.
- MANOEL FILHO, J. 1996. Ocorrências das águas subterrâneas. In. Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações. CPRM. Ed.1. cap. 2. p.13-32.
- MCGRAY, S. B. & RAY, R. J., 1987. Concentration of synfuel processes condensate by reverse osmosis. Separation Science and Technology 22, 745.
- MELO JÚNIOR, H. R. de. 2001. Mapeamento da vulnerabilidade e análise de risco de contaminação como instrumentos de proteção das águas subterrâneas em áreas industriais: caso da ALBRAS, Barcarena - PA. Centro de Geociências. 127p. Tese (Mestrado em Geologia). Curso de Pós - graduação em Geologia e geoquímica, Centro de Geociências, UFPA, 2001.
- NASCIMENTO, L.V. do. 2002. Características dos principais parâmetros para a determinação da qualidade da água. CPRM/SUREG/BH - Agência Técnica da Bacia do Rio do Doce, disponível em: http//www.Mma.gov.br/port/srh/acervo/ publica /doc/ zoneamento/anexo2.pdf. Acesso em 20 de dezembro 2002.
- NOBRE, M. dE M. M. & NOBRE, R. C. M. 1996. Aplicação de modelagem numérica no programa de remediação do Aqüífero do pólo cloroquímico de Alagoas. *Revista Águas Subterrâneas*, 1: 140p.
- PETRI, S. 1957. Foraminíferos Miocênicos da Formação Pirabas. Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, 216 (16):1-79.
- PINHEIRO, R.V.L. 1987. Estudo Hidrodinâmico e sedimentológico do estuário Guajará - Belém (PA). Belém, Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências. 163p. Tese (Mestrado em

181

Geologia). Curso de Pós - graduação em Geologia, Centro de Geociências, UFPA, 1987.

- RADAM 1974. Departamento Nacional de Produção Mineral. Folha SA.22 Belém - Pa; geologia, geomorfologia, solos, vegetais e uso potencial, Rio de Janeiro.
- ROCHA, W. X. 1999. Química 2000. Disponível em: httm//www.geocities.com/vienna/choir/9201/principal
- ROSE, D. & MARIER, J.R. 1977. Environmental Fluoride. Associate Committee of Scientific Criteria for Environmental Quality. Ottawa, NRCC n. 16081.
- ROSSETTI, D. F.; TRUCKENBRODT, W.; GOÉS, A.M.; 1989. Estudo Paleoambiental e Estrutural dos sedimentos Barreiras e Pós-Barreiras, NE do Pará. Bol. MPEG 1 (1): 25-74. Série Ciências da Terra.
- RODRIGUES, S.F.S. 1999 Vulnerabilidade do Aqüífero Livre na Área de Lançamento de Rejeito Sólido da ALBRAS e Avaliação Preliminar dos Riscos de Contaminação - Barcarena - Pa. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Centro de Geociências -UFPA.
- SÁ, J. H. S. 1969. Contribuição à geologia dos sedimentos terciários e quaternários da Região Bragantina, Estado do Pará. IG/UFRJ. Bol. Geoc., 3. p. 21-37.
- SARAIVA, A. de L. 2001. Estudo experimental do comportamento do Flúor na zona não saturada nas proximidades dos depósitos de rejeito da fábrica de alumínio ALBRAS, Barcarena - PA. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências, 58p. Trabalho de Conclusão de Curso. Graduação em Geologia. UFPA.
- SCHALLER, H.A.; VASCELOS, P.N.A.; CASTRO, S.C. 1971. Estratigrafia Preliminar da Bacia Sedimentar da Foz do Amazonas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25, São Paulo, Anais. São Paulo, SBG. v.3; p.189-202.

- SILVA, S.O. & LOEWENSTEIN, P. 1968. Contribuição à Geologia da Folha de São Luis (SA-23) no Nordeste do Estado do Pará II -Novas localidades e razão magnésio-cálcio do calcáreo Pirabas. Boletim do Museu Paraense Emilio Goeldi, Série Geologia. nº 12, 17p.
- SOUZA, R. M. G. L. de. & PERRONE, M. A. 2001 Padrões de potabilidade da água. In: http://www.cvs.saúde.sp.gov.br/pvol2.html.
- SUJANA, M.G.; THAKUR, R.S.; RAO, S.B.1998. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using Alum Sludge. Journal of Colloid and Interface Science 206, p. 94-101. Disponível em: www.elsevier.com
- TANCREDI, A.C.F.N.S. 1996. Recursos Hídricos Subterrâneos de Santarém – Fundamentos para Uso e Proteção. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 153p. (Tese de Doutorado).
- TAUK, S. M. 1990. Biodegradação de resíduos orgânicos no solo. In: Revista Brasileira de Geociências. Ed. 20 (1-4): pg. 299-301.
- THORNTON, S.F; QUIGLEY, S.; SPENCE, M. J.; BANWART, S. A.; BOTTRELL, S.; LERNER, D. N. - 2001. Processes controlling the distribution and natural attenuation us dissolved phenolic compounds in a deep sandstone aquifer. J. Contam. Hydrol.53, 233-267.
- TRUCKENBRODT, W. 1981. Contribuição à Mineralogia e à Geoquímica da Formação Pirabas (Mioceno Inferior) Estado do Pará. Boletim do Museu Paraense Emilio Goeldi, Belém, 25: 1- 26.
- UKRAINCZYK, L. & MCBRIDE, M. B., 1992. Oxidation of phenol in acidic aqueous suspensions of manganese oxides. Clay and clay minerals 40, 157-166.

- VASCONCELOS, S. M. S. 1994. Estimativa de recarga subterrânea a partir do balanço hídrico Exemplo de Fortaleza (CE). *Revista de Geologia*. 7: 27-34.
- VIEIRA, L.S.; SANTOS, P. C. T. C. dos. 1987. Amazônia: seus solos e outros recursos naturais.In: Agronômica Ceres (ed.) Pedogênese dos solos amazônicos. São Paulo, p.219 a 228.
- VIEIRA, E. M.; PRADO, A. G.S. do; LANDGRAF, M,D.; REEZENDE, M. O. de 0.1998. Estudo da adsorção/desorção do ácido 2,4 Diclorofenoxiacético (2,4 D)em solo na ausência e presença de matéria orgânica. *Revista Química Nova*, 22: 305-308.
- VUKOVIC, M. & SORO, A. 1992. Determination of hydraulic conductivity of porous media from grain-size composition. Littleton, Colorado: Water Resouces Publications.
- WANG, Y. & REARDON, E.J. 2000. Activation and regeneration of a soil sorbent for defluoridation of drinking water. Applied Geochemistry. p. 531-539. Disponível em: <u>www.</u> elsevier.com/locate/apgeochem
- WATTS, R. J. 1998. hazardous waste: pathways, receptors. Wilay, New York.

ANEXOS

Anexo I - Tabela de SP (Sondagem a Percussão) mostrando as 90 sondagens estudadas de outras tantas que foram feitas na época da implantação da fábrica da ALBRAS.

SONDACEM	DATA		N.E.	COOR	DENADA	COTA	P. HIDRÁU.	PROF.
SUNDAGEIN	Verão	Inverno	(m)	Ν	E	(m)	(m)	SOND.(m)
SP.5	20/6/1980		3,46	3852	4680,5	14,344	10,844	18,45
SP.6		27/5/1980	3,9	3864	4699,5	14,416	10,516	17,35
SP.7	19/6/1980		3,8	3864	4654,5	14,437	10,637	19,35
SP.9	19/6/1980		3,6	3879	4691	14,354	10,754	15,45
SP.10	19/6/1980		3,95	3885	4707	14,134	10,354	18,45
SP.11	20/6/1980		3,7	3895	4724	14,264	10,564	18,45
SP.20	22/7/1980		3,7	3986	4621	14,539	10,839	42,1
SP.21	4/7/1980		3,6	3956	4825	14,319	10,719	20,45
SP.22	7/11/1980		2,66	3891	4791	14,272	11,612	18,45
SP.23	4/7/1980		3,7	3917	4810	14,304	10,604	48,45
SP.24	4/7/1980		3,65	3931	4835	14,217	10,567	18,4
SP.25	6/8/1980		3,25	3943	4854	14,116	10,865	41,15
SP.26	19/6/1980		3,6	3836	4778	14,216	10,616	13,45
SP.27	19/6/1980		4,35	3818	4801	14,262	9,912	20,45
SP.28	4/7/1980		3,8	3839	4851	13,854	10,054	17,35
SP.29	4/7/1980		4,1	3848	4868	14,922	10,822	34,1
SP.30	20/6/1980		4,25	3863	4894	14,057	9,807	14,4
SP.31	20/6/1980		3,7	3879	4895	13,95	10,25	15,45
SP.32	7/8/1980		3,45	3857	4909	13,926	10,476	41,2
SP.33	19/6/1980		3,6	3868	4929	14,005	10,405	21,4
SP.34	4/7/1980		3,35	3898	4922	12,854	10,504	38,1
SP.35	4/7/1980		4,15	3880	4920	13,892	9,742	18,35
SP.36	3/6/1980		3,55	3908	4945	14,04	10,49	18,45
SP.37	23/6/1980		3,85	3986	4598	14,69	10,84	43,1
SP. 38	11/8/1980		4,2	3990	4164	14,26	10,06	35,4
SP. 39	11/8/1980		3,4	3990	4223	13,905	10,505	23,3
SP. 40	18/8/1980		3,75	3990	4282	14,142	10,392	27,35
SP. 41	11/8/1980		0	3990	4340	14,467	14,467	22,25
SP. 42	11/8/1980		0	3990	4399	14,357	14,357	40,2
SP. 43	18/8/1980		0	3990	4458	14,376	14,376	24,35
SP. 44	18/8/1980		0	3990	4516	14,371	14,371	22,35
SP-52	Agosto		2,9	3.830	4.164	13,859	10,959	26,3
SP-54	Agosto		3,6	3.830	4.282	14,491	10,891	22,25
SP-56	Agosto		4	3.830	4.399	14,493	10,493	21,4
SP. 75	4/9/1980		3,4	3300	4045	13,478	10,178	18,25
SP. 76	4/9/1980		3,3	3300	4095	13,588	10,288	19,3
SP.77	5/9/1980		4,35	3295	4247	14,126	9,776	
SP. 80	8/8/1980		3,4	3281	4302	14,262	10,862	27,25
SP. 83	21/10/1980		3,7	3255	4045	13,569	9,869	18,35

Anexo 1 – Cont.

SONDAGEM	DATA		N.E.	N.E. COORDENADA		СОТА	P. HIDRÁU.	PROF.
	Verão	Inverno	(m)	Ν	E	(m)	(m)	SOND.(m)
SP. 84	5/9/1980		3,3	3252	4081	13,548	10,248	18,4
SP.85	18/8/1980		3,6	3225	4081	13,581	9,981	18,35
SP-87	Agosto		3,95	3.172	4.177	13,845	9,895	18,45
SP-89	Outubro		4,3	3.170	4.067	13,51	9,6	18,4
SP-90	Agosto		4,45	3.142	4.242	13,467	9,017	25,25
SP-92	Setembro		3,8	3.115	4.112	14,447	10,647	19,4
SP-93	Agosto		4,6	3.112	4.210	13,453	8,853	31,4
SP.94	8/8/1980		3,95	3112	4274	13,638	9,688	24,1
SP-95	Agosto		4,2	3.082	4.177	13,603	9,403	20,45
SP-96	Agosto		3,68	3.082	4.242	13,613	9,933	19,4
SP. 97	18/8/1980		3,65	3082	4307	13,575	9,925	25,3
SP.98	11/8/1980		4	3417	4563	13,807	9,807	26,45
SP-99	Agosto		3,8	3.197	4.566	14,719	10,919	19,35
SP-100	Agosto		3,35	3.167	4.566	13,652	10,302	19,4
SPC.11-01		1/4/1980	5,4	3781	4737	13,849	8,449	10,45
SPC.11-02		3/4/1980	5,39	3781	4867	13,797	8,409	20,45
SPC.11-03		1/4/1980	0	3781	4898	13,623	13,623	13,45
SPC.11-05		2/4/1980	5,5	3761	4701	14,006	8,506	19,45
SPC.11-06		1/4/1980	4,95	3761	4834,5	13,689	8,735	15,3
SPC.11-07		1/4/1980	5,35	3761	4924	13,625	8,275	13,45
SPC.11-09		1/4/1980	5,35	3741	4659	14,404	9,054	18,45
SPC.11-10		1/4/1980	5,45	3741	4737	13,896	8,446	20,4
SPC.11-11		3/4/1980	4,5	3741	4802	13,61	9,11	25,45
SPC.11-18		1/4/1980	5,2	3687	4637	14,09	8,89	26,2
SPC.12-01	10/11/1980		3,9	3589	4678	13,891	10	32,45
SPC.12-02	10/10/1980		3,9	3589	4769	13,209	9,309	24,1
SPC.12-03	10/11/1980		3,7	3589	4860	14,062	10,362	30,4
SPC.12-04	17/10/1980		3,5	3589	4924	13,191	9,691	36,15
SPC.12-05	10/10/1980		4,35	3589	5015	13,567	9,217	31,2
SPC.12 -06	17/10/1980		4,7	3589	5016	13,343	8,843	23,4
SPC.21-28		27/5/1980	3,2	3708	4167	13,931	10,731	34,2
SPC. 21-31		5/5/1980	3,55	3684	4276	13,961	10,411	17,25
-								

Anexo1- Cont.			T				,	
SONDAGEM	DA	ТА	N.E.	COOR	DENADA	COTA	P. HIDRAU.	PROF.
	Verão	Inverno	(m)	Ν	E	(m)	(m)	SOND.(m)
SPC.51-02	4/7/1980		3,56	3679	5217	12,864	9,304	23,25
SPC.51-03	4/7/1980		2,6	3679	5276	12,32	9,72	24,3
SPC.51-04	4/7/1980		3,4	3678	5243	12,874	9,474	23,3
SPC.51-06	4/7/1980		2,75	3646	5276	12,75	10	24,45
SPC.51-07	21/7/1980		3,05	3630	5243	12,943	9,893	23,35
SPC.51-08	4/7/1980		3,51	3630	5318	12,568	9,06	24,45
SPC.51-09	4/7/1980		2,7	3614	5276	12,549	9,849	25,4
SPC.51-10	21/7/1980		2,2	3582	5243	12,134	9,934	30,4
SPC.51-11	21/7/1980		2,55	3582	5276	12,137	9,587	23,45
SPC.51-12	21/7/1980		3,4	3582	5318	11,923	8,523	29,35
SPC.51-13	18/7/1980		2,15	3550	5243	11,769	9,619	13,4
SPC.51-14	24/7/1980		2,2	3550	5276	11,557	9,357	35,35
SPC-6103	Julho		3,3	3.461	4.245	13.982	10,682	15,45
SPC-6108	Agosto		3,15	3.486	4.457	13,367	10,217	22,4
SPC-6109	Agosto		3,05	3.486	4.533	14,095	11,045	35,1
SPC.61-10	6/8/1980		3,1	3461	4457	14,025	10,925	33,35
SPC-6111	Julho		3,05	3.461	4.500,5	14,26	11,21	20,4
SP-O	8/8/1984		5,01	3610	4200	13,968	11,21	25,45
SP-1	1/9/1984		5,29	3606	4269	14,005	8,715	8,07
SP-2	2/9/1984		5,1	3606	4404,5	13,963	8,863	8,07
SP-3	3/9/1984		4,74	3556	4330	13,897	9,157	9,05
SP-4	18/9/1984		5,74	3558	4524	13,83	8,09	9,05
SP-5	11/9/1984		8,1	3272	4724	13,789	5,689	10,45
SP-7	4/9/1984		5,9	3272	4950	13,89	7,99	10,45
SP-8	4/9/1984		3,9	3272	5094	13,986	10,086	10,45
SP-9	12/9/1984		5,25	3127	4725	13,75	8,5	9,45
SP-10	14/9/1984		6,9	3128	4875	13,9	7	10,45
SP-11	15/9/1984		5,13	3128	5025	14	8,87	10,45
SP-12	15/9/1984		4,87	3127	5095	14,03	9,16	10,45

Anexo II - Resultado da análise granulométrica da amostra 1A, mostrando a caracterização granulométrica do Peneiramento, parâmetros estatísticos, classificação segundo Folk (1976).

Tipo de Amostra:	solo			N⁰ da Amostra		
Tratam. preliminar	Retirada do	o materia	l argiloso	ALBRAS - 1A (0-30 cm)	
Peso total inicial (g)	326,3					
peso total final (g)	325,62					
perda de material(g)	0,68			Fator de correç	ção	1,002
		PEN	EIRAMENTO			
Granulom.(mm)	Phi	Peso(g)	P. Corrig.(g)	P. Acum.(g)	%Indiv.	% Acumul.
2	< (-1)	43,45	43,54	43,54	13,34	13,34
1,41	(-1) - (-0,5)	2,24	2,24	45,79	0,69	14,03
1	(-0,5) - 0	2,71	2,72	48,50	0,83	14,86
0,71	0, - 0,5	4,67	4,68	53,18	1,43	16,30
0,5	0,5 - 1,0	13,67	13,70	66,88	4,20	20,50
0,35	1,0 - 1,5	31,67	31,74	98,62	9,73	30,22
0,25	1,5 - 2,0	40,27	40,35	138,97	12,37	42,59
0,177	2,0 - 2,5	31,75	31,82	170,79	9,75	52,34
0,125	2,5 - 3,0	29,84	29,90	200,69	9,16	61,50
0,088	3,0 - 3,5	24	24,05	224,74	7,37	68,87
0,062	3,5 - 4,0	9,57	9,59	234,33	2,94	71,81
0,042	>4,0	91,78	91,97	326,30	28,19	100,00
TOTAL		325,62	326,30		100,00	

Parâmetros Estatísticos

Percentual

Média: 2,102	<pre></pre>	<pre></pre>
Mediana: 1,88	<pre></pre>	$\phi75 = 4,1234$
Curtose: 0,8359	ϕ 16 = -0,103	ϕ 84 = 4,5299
Assimetria: 0,0381	$\phi 25 = 0,7315$	ϕ 95 = 5,1059

Desvio Padrão: 2,2067

Classificação de Folk (1976)

Grau de Seleção: Muito pobremente selecionado

Média: areia fina

Mediana: areia média



Histograma do peneiramento da amostra 1A



Curva granulométrica acumulada do peneiramento da amostra 1A

Anexo III - Resultado da análise granulométrica da amostra 1B, mostrando a caracterização granulométrica do Peneiramento, parâmetros estatísticos, classificação segundo Folk (1976).

DENEIDAMENTO						
Perda de material (g)	1,16	Fator de correção	1,003			
Peso total final (g)	337,87					
Peso total inicial (g)	339,03					
Tratam. preliminar	Retirada do material argiloso	ALBRAS - 1B (30-60 cm)				
Tipo de Amostra:	solo	Nº da Amostra				

PENEIRAMENTO						
Granul.(mm)	Phi	Peso (g)	P. Corrig.(g)	P. Acumul.(g)	%Indiv.	% Acumul.
2	< (-1)	3,31	3,32	3,32	0,98	0,98
1,41	(-1) - (-0,5)	0,39	0,39	3,71	0,12	1,10
1	(-0,5) - 0	1,25	1,25	4,97	0,37	1,47
0,71	0, - 0,5	2,58	2,59	7,56	0,76	2,23
0,5	0,5 - 1,0	7,08	7,10	14,66	2,10	4,32
0,35	1,0 - 1,5	22,74	22,82	37,48	6,73	11,05
0,25	1,5 - 2,0	53,97	54,16	91,63	15,97	27,03
0,177	2,0 - 2,5	52,09	52,27	143,90	15,42	42,45
0,125	2,5 - 3,0	50,3	50,47	194,38	14,89	57,33
0,088	3,0 - 3,5	29,21	29,31	223,69	8,65	65,98
0,062	3,5 - 4,0	10,7	10,74	234,42	3,17	69,14
0,042	>4,0	104,25	104,61	339,03	30,86	100,00
TOTAL		337,87	339,03		100,00	

Percentual

 ϕ 1 = -1,411 ϕ 50 = 2,2537

 ϕ 5 = 0,5502 ϕ 75 = 4,5932

 $\phi 16 = 1,1548$ $\phi 84 = 5,2465$

 $\phi 25 = 1,4365$ $\phi 95 = 5,7645$

Parâmetros Estatísticos

Média: 2,885

Mediana: 2,25

Curtose:0,677

Assimetria:0,4047

Desvio Padrão: 1,813

Classificação de Folk (1976)

Grau de Seleção: Pobremente selecionado

Média: areia fina

Mediana: areia fina



Histograma do peneiramento da amostra 1B



Curva granulométrica acumulada do peneiramento da amostra 1B

Anexo IV - Resultado da análise granulométrica da amostra 2A, mostrando a caracterização granulométrica do Peneiramento, parâmetros estatísticos, classificação segundo Folk (1976) histograma e curva percentual acumulada.

Tipo de Amostra:	solo	N⁰ da Amostra	
Tratam. preliminar	Retirada do material argiloso	ADRS-1A(0-30cm)	
Peso total inicial (g)	225		
peso total final (g)	223,55		
perda de material (g)	1,45	Fator de correção	1,006

PENEIRAMENTO							
Granulom.(mm)	Phi	Peso(g)	P. Corrig.(g)	P. Acumul.(g)	%Indiv.	% Acumul.	
2	< (-1)	0,25	0,25	0,25	0,11	0,11	
1,41	(-1) - (-0,5)	0,55	0,55	0,81	0,25	0,36	
1	(-0,5) - 0	0,86	0,87	1,67	0,38	0,74	
0,71	0, - 0,5	4,26	4,29	5,96	1,91	2,65	
0,5	0,5 - 1,0	10,79	10,86	16,82	4,83	7,47	
0,35	1,0 - 1,5	26,63	26,80	43,62	11,91	19,39	
0,25	1,5 - 2,0	40,91	41,18	84,80	18,30	37,69	
0,177	2,0 - 2,5	25	25,16	109,96	11,18	48,87	
0,125	2,5 - 3,0	25,29	25,45	135,41	11,31	60,18	
0,088	3,0 - 3,5	13,77	13,86	149,27	6,16	66,34	
0,062	3,5 - 4,0	9,81	9,87	159,15	4,39	70,73	
0,042	>4,0	65,43	65,85	225,00	29,27	100,00	
TOTAL		223,55	225,00		100,00		

Parâmetros Estatísticos

Média: 2,787

Mediana:2,5499

Curtose: 0,6718

Assimetria: 0,1728

Desvio Padrão: 1,3929

Percentual

 ϕ 1 = 0,0675 ϕ 50 = 2,5499 ϕ 5 = 0,7436 ϕ 75 = 4,1458 ϕ 16 = 1,3578 ϕ 84 = 4,4533 ϕ 25 = 1,6534 ϕ 95 = 4,8292

Classificação de Folk (1976)

Grau de Seleção: Pobremente selecionado

Média: Areia fina

Mediana: Areia fina



Histograma do peneiramento da amostra 2A



Curva granulométrica acumulada do peneiramento da amostra 2A

Anexo V - Resultado da análise granulométrica da amostra 2B, mostrando a caracterização granulométrica do Peneiramento, parâmetros estatísticos, classificação segundo Folk (1976), histograma e curva percentual acumulada.

Tipo de Amostra:	solo			Nº da Amostra		
Tratam. preliminar	Retirada do	o materia	l argiloso	ADRS-1B (30 -	60cm)	
Peso total inicial (g)	225					
peso total final (g)	224,54					
perda de material(g)	0,46			Fator de correç	ão	1,002
	·	PENI	EIRAMENTO			
Granulom.(mm)	Phi	Peso(g)	P. Corrig.(g)	P. Acumul. (g)	%Indiv.	% Acumul.
2	< (-1)	0,15	0,15	0,15	0,07	0,07
1,41	(-1) - (-0,5)	0,63	0,63	0,78	0,28	0,35
1	(-0,5) - 0	0,9	0,90	1,68	0,40	0,75
0,71	0, - 0,5	4,6	4,61	6,29	2,05	2,80
0,5	0,5 - 1,0	11	11,02	17,32	4,90	7,70
0,35	1,0 - 1,5	36,31	36,38	53,70	16,17	23,87
0,25	1,5 - 2,0	51,68	51,79	105,49	23,02	46,88
0,177	2,0 - 2,5	30,82	30,88	136,37	13,73	60,61
0,125	2,5 - 3,0	23,9	23,95	160,32	10,64	71,25
0,088	3,0 - 3,5	15,3	15,33	175,65	6,81	78,07
0,062	3,5 - 4,0	9,7	9,72	185,37	4,32	82,39
0,042	>4,0	39,55	39,63	225,00	17,61	100,00
TOTAL		224,54	225,00		100,00	

	Parâme	tros	Esta	tís	tic	0
--	--------	------	------	-----	-----	---

s Percentual

Média:2,4873	ϕ 1 = 0,0615	ϕ 50 = 2,1136
Mediana: 2,1136	ϕ 5 = 0,7249	$\phi75 = 3,275$
Curtose: 0,9345	φ16 = 1,2568	ϕ 84 = 4,0916
Assimetria: 0,3498	$\phi 25 = 1,5246$	ϕ 95 = 4,7161

Desvio Padrão: 1,3134

Classificação de Folk (1976)

Grau de Seleção: Pobremente selecionada

Média: areia fina

Mediana: areia fina



Histograma do peneiramento da amostra 2B



Curva granulométrica acumulada do peneiramento da amostra 2B

Anexo VI - Relação dos picos nos difratogramas das amostras de solo ALBRAS 1A (0 - 30 cm) e ALBRAS 1B (30 - 60 cm), com seus respectivos ângulos ($^{0}2\theta$) e relação de intensidade.

Amostra ALBRAS 1A (0 - 30 cm)			Amostra ALBRAS 1B (30 - 60 cm)			
Angle (⁰ 2θ)	d-value α 1 (A ⁰)	Rel. int (%)	Angle (⁰ 20)	d-value α 1 (A ⁰)	Rel. int (%)	
12,33	7,1728	3,8	12,3	7,1902	2,5	
19,86	4,4669	1,9	19,92	4,4536	1,2	
20,86	4,255	16,5	20,87	4,253	16,1	
24,805	3,5865	2,9	24,045	3,6981	0,6	
26,665	3,3404	100	24,85	3,5801	2	
33,07	2,7066	1,5	25,32	3,5147	0,8	
35,08	2,556	1,2	26,635	3,3441	100	
35,68	2,5144	2,2	34,93	2,5666	0,4	
36,55	2,4565	6,2	36,55	2,4565	7,6	
38,415	2,3414	1,1	38,545	2,3338	0,7	
39,475	2,2809	3	39,47	2,2812	6,6	
40,345	2,2337	1,8	39,605	2,2738	3	
40,94	2,2026	0,8	40,28	2,2372	2	
42,38	2,1311	3,4	42,465	2,127	2,3	
43,715	2,069	0,2	45,77	1,9808	2,2	
45,795	1,9798	2,6	50,15	1,8176	7,8	
49,47	1,841	0,6	50,295	1,8127	3,8	
50,115	1,8188	6	54,86	1,6721	3,9	
53,99	1,697	0,7	55,05	1,6668	2	
54,89	1,6713	2,2	55,32	1,6593	1,5	
59,945	1,5419	4,3	57,26	1,6076	0,3	
60,115	1,5379	1,6	59,935	1,5421	7,2	
62,335	1,4884	1,1	60,115	1,5379	3,2	
64,005	1,4535	1,3	62,28	1,4896	0,6	
			64,02	1,4568	1	

Anexo VII - Relação dos picos nos difratogramas das amostras de solo ALBRAS 1A (0 - 30 cm) e ALBRAS 1B (30 - 60 cm), com seus respectivos ângulos ($^{0}2\theta$) e relação de intensidade.

Amost	ra ADRS 1A (0 -	30 cm)	Amostra ADRS 1B (30 - 60 cm)			
Angle (⁰ 20)	d-value α 1 (A ⁰)	Rel. int (%)	Angle (⁰ 20)	d-value α 1 (A ⁰)	Rel. int (%)	
12,225	7,2342	1,4	5,615	15,7267	0,7	
19,83	4,4736	0,8	12,315	7,1815	2,6	
20,815	4,2641	26,3	19,81	4,4781	0,8	
22,245	3,9931	0,9	20,83	4,2611	13,4	
24,74	3,5958	1	24,76	3,5929	1,6	
26,58	3,3509	100	25,25	3,5243	0,7	
34,875	2,5705	0,2	26,605	3,3478	100	
36,48	2,461	6,2	34,875	2,5705	0,4	
36,59	2,4539	3,1	36,49	2,4604	7,1	
38,355	2,3449	0,2	36,605	2,4529	3,5	
39,42	2,284	4,5	37,815	2,3772	0,4	
39,535	2,2776	2,2	38,42	2,3411	0,4	
40,234	2,2396	2,1	31,4	2,2851	3,9	
42,38	2,1311	3,1	40,23	2,2399	2,6	
42,515	2,1246	1,7	42,39	2,1306	1,9	
45,73	1,9824	1,9	45,72	1,9829	2,3	
50,085	1,8198	6,7	45,875	1,9765	1,3	
50,23	1,8198	3,2	50,07	1,8203	4,8	
54,805	1,6737	2,3	50,23	1,8149	2,5	
54,97	1,6691	1,2	54,835	1,6729	2,3	