

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

GIOVANI LUIZ DE MELO

**Imobilização de metais associada à correção de pH empregando carbonato de sódio
através da técnica de poços de injeção:
Estudo de caso em uma área contaminada na indústria de fertilizantes**

**São Paulo
2020**

GIOVANI LUIZ DE MELO

**Imobilização de metais associada à correção de pH empregando carbonato de sódio
através da técnica de poços de injeção:**

Estudo de caso em uma área contaminada na indústria de fertilizantes

Versão original

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler

São Paulo

2020

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

Catálogo-na-publicação

Melo, Giovani Luiz de

Imobilização de metais associada à correção de pH empregando carbonato de sódio através da técnica de poços de injeção: Estudo de caso em uma área contaminada na indústria de fertilizantes / G. L. Melo -- São Paulo, 2020.

61 p.

Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Áreas contaminadas 2.Indústria de fertilizantes 3.Remediação do solo 4.Precipitação 5.Metals I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

À minha querida mãe, Maria (*in memoriam*)
e ao meu amado filho, Vitor.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Antonio e Maria (*in memoriam*), minha eterna gratidão pela educação, exemplos e por tudo que permitiu minha caminhada até este momento.

À minha esposa Stephane, pela compreensão e apoio durante os momentos em que precisei dedicar exclusivamente aos estudos e a este trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler, por toda a atenção e orientação neste trabalho.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela oportunidade de realização do curso de especialização.

A todos os professores e equipe de suporte do MBA-GAC.

Ao Geólogo Igor Mello, pelas orientações técnicas e discussões sempre produtivas, contribuições valiosíssimas para minha carreira e para este trabalho.

À Juliana Moura, por ter propiciado meu primeiro contato com gestão de áreas contaminadas há 10 anos atrás, oportunidade que me trouxe muitos desafios e motivação profissional.

RESUMO

MELO, Giovani Luiz de. **Imobilização de metais associada à correção de pH empregando carbonato de sódio através da técnica de poços de injeção**: Estudo de caso em uma área contaminada na indústria de fertilizantes. 2020. 61 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Neste trabalho, é apresentado um estudo de caso onde o carbonato de sódio foi utilizado como agente básico para correção de pH e imobilização de metais na água subterrânea em uma área contaminada de uma indústria de fertilizantes. A área alvo apresenta características ácidas e oxidantes, e presença dos metais alumínio, cobalto, ferro, manganês, níquel e zinco acima dos valores orientadores para investigação. O reagente básico foi inicialmente testado em amostras de água subterrânea coletadas na área de interesse através de ensaios de tratabilidade em laboratório para determinação da massa de reagente necessária para atingir a faixa de neutralidade pretendida. A faixa ideal de pH foi baseada na análise dos diagramas de Eh e pH dos metais que apresentaram as maiores concentrações no meio dissolvido e que exercem maior influência no equilíbrio hidroquímico do meio. Ainda nos testes de bancada, foram realizados experimentos adicionais com adição de polissulfeto de cálcio como agente redutor, após a neutralização com carbonato de sódio, visando otimizar a precipitação de metais. Posteriormente, foram realizadas campanhas experimentais de injeção de carbonato de sódio em duas áreas distintas, através de poços de injeção. O monitoramento pré e pós campanhas de injeção foi realizado através de poços de monitoramentos existentes na área e através de poços de observação instalados exclusivamente para monitoramento do teste piloto de injeção. Os resultados indicaram que o carbonato de sódio pode ser utilizado como reagente único, sendo capaz de promover a neutralização do meio e a imobilização de metais, com eficiência média de até 95% na redução das concentrações de metais dissolvidos em água subterrânea.

Palavras-chave: Áreas contaminadas. Indústria de fertilizantes. Remediação do solo. Precipitação. Metais.

ABSTRACT

MELO, Giovani Luiz de. **Metals immobilization associated with pH adjustment through the use of sodium carbonate via injection wells:** Case study of a contaminated area in a fertilizer facility. 2020. 61 p. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

In this work, a case study is presented where sodium carbonate was used as a basic agent for pH adjustment and metals immobilization in groundwater in a contaminated area of a fertilizer facility. The target area has acidic and oxidizing characteristics, and the presence of the metals aluminum, cobalt, iron, manganese, nickel and zinc above the guiding values for investigation. The basic reagent was initially tested on groundwater samples collected in the area of interest, through laboratory treatability tests, to determine the mass of reagent needed to reach the desired neutrality range. The ideal pH range was based on the analysis of the Eh-pH diagrams of the metals that had the highest concentrations in the dissolved phase and that have the greatest influence on the hydrochemical balance of the site. Even as such, additional experiments were carried out in the bench tests through the addition of calcium polysulfide as a reducing agent, after neutralization with sodium carbonate, in order to optimize the precipitation of metals. Subsequently, sodium carbonate injection events were carried out in two different areas, via injection wells. Pre and post injection monitoring events were conducted utilizing existing monitoring wells in the area and through observation wells installed exclusively for monitoring the pilot test. The results indicated that sodium carbonate can be used as a single reagent, able to promote the neutralization of the dissolved phase and the immobilization of metals, with an average efficiency of up to 95% in reduction of dissolved metals concentrations in groundwater.

Keywords: Contaminated areas. Fertilizer industry. Soil remediation. Precipitation. Metals.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	3
2.1	OBJETIVO GERAL	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	DINÂMICA DA MOBILIZAÇÃO DE METAIS PARA A FRAÇÃO DISSOLVIDA	4
3.2	REVISÃO DOS MÉTODOS DISPONÍVEIS PARA IMOBILIZAÇÃO DE METAIS.....	5
3.2.1	REDUÇÃO QUÍMICA <i>IN SITU</i> (ISCR) E PRECIPITAÇÃO	6
3.2.2	<i>PUMP AND TREAT</i>	11
3.2.3	REMEDIÇÃO ELETROCINÉTICA	13
3.3	ANÁLISE CRÍTICA DAS TÉCNICAS DISPONÍVEIS	14
3.4	LEGISLAÇÃO APLICÁVEL.....	15
4	METODOLOGIA.....	17
4.1	HISTÓRICO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA	17
4.2	DEFINIÇÃO DAS ÁREAS PARA TESTE EM ESCALA PILOTO	19
4.3	TESTE DE BANCADA (ENSAIO DE TRATABILIDADE).....	20
4.3.1	SELEÇÃO DOS REAGENTES	20
4.3.2	ENSAIOS DE TRATABILIDADE PRÉ-TESTE PILOTO.....	20
4.3.2.1	Amostragem.....	21
4.3.2.2	Análises Químicas	21
4.3.2.3	Ensaio em laboratório pré-teste piloto	22
4.4	INSTALAÇÃO DOS POÇOS DE INJEÇÃO E DOS POÇOS DE OBSERVAÇÃO.....	23
4.5	REALIZAÇÃO DE CAMPANHAS DE INJEÇÃO <i>IN SITU</i>	25
4.5.1	MONITORAMENTO DO SISTEMA.....	26
4.5.2	AMOSTRAGEM E ANÁLISES QUÍMICAS	27
4.6	ENSAIO DE TRATABILIDADE COMPLEMENTAR PÓS-TESTE PILOTO.....	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
5.1	RESULTADOS DO TESTE DE BANCADA (ENSAIO DE TRATABILIDADE).....	29
5.2	RESULTADOS DAS CAMPANHAS DE INJEÇÃO <i>IN SITU</i> (TESTE PILOTO)	31
5.2.1	RESULTADOS DOS PARÂMETROS FÍSICO QUÍMICOS	31

5.2.1.1	Área F	32
5.2.1.2	Área S (Nível freático).....	34
5.2.1.3	Área S (Nível intermediário).....	34
5.2.2	RESULTADOS DE METAIS E SEMIMETAIS (DISSOLVIDOS)	35
5.2.2.1	Eficiência na redução de metais – Área F.....	39
5.2.2.2	Eficiência na redução de metais – Área S (Nível freático).....	40
5.2.2.3	Eficiência na redução de metais - Área S (Nível intermediário)	42
5.3	RESULTADOS DO ENSAIO DE TRATABILIDADE COMPLEMENTAR	43
6	CONCLUSÕES	45
	REFERÊNCIAS	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
CERH	Conselho Estadual de Recursos Hídricos (Minas Gerais)
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM	Conselho Estadual de Política Ambiental (Minas Gerais)
CPEA	Consultoria, Planejamento e Estudos Ambientais
DN	Deliberação Normativa
DNAPL	Dense Non-Aqueous Phase Liquid
Eh	Potencial Redox
EPA	Environmental Protection Agency
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IEC	International Electrotechnical Commission
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ISCR	<i>In Situ</i> Chemical Reduction
ISO	International Organization of Standardization
ITRC	Interstate Technology & Regulatory Council
NA	Nível d'água
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
OD	Oxigênio dissolvido
ORP	Oxidation Reduction Potential
pH	Potencial Hidrogeniônico
PM	Poço de Monitoramento
PMN	Poço Multi Nível
POP	Poço de Observação Profundo
POR	Poço de Observação Raso
PRAC	Plano de Reabilitação de Áreas Contaminadas
PRB	Permeable Reactive Barrier
ZVI	Zero-Valent Iron

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Tendências principais de aumento na mobilização de elementos com o efeito de alterações de potencial redox e pH	5
Figura 2 - Classificação das tecnologias de remediação de metais em água subterrânea	6
Figura 3 - Diagrama de Eh-pH (Cromo)	7
Figura 4 - Solubilidade de sulfetos e hidróxidos metálicos em função do pH	8
Figura 5 - Sistema de entrega por poço de injeção	9
Figura 6 - Esquema de remediação <i>in situ</i> para cromo (VI) utilizando a técnica extração, tratamento em superfície e reinjeção	10
Figura 7 - Aplicação de barreira reativa permeável para tratamento de cromo (VI)	11
Figura 8 - Sistema de Pump and Treat com 2 poços de extração, tanque de regularização, tratamento em superfície e lançamento do efluente tratado em corpo hídrico	12
Figura 9 - Exemplo de um sistema de Pump and Treat com 10 poços de extração	12
Figura 10 - Modelo esquemático conceitual da aplicação da remediação eletrocinética	13
Figura 11 - Diagramas de Eh-pH (Alumínio, Ferro e Manganês)	22
Figura 12 - Variação do ORP x Volume de CaS_x (ensaios pré-teste piloto)	23
Figura 13 - Layout de instalação dos poços de injeção e dos poços de observação	24
Figura 14 - Sistema de injeção compacto utilizado nas campanhas de injeção	25
Figura 15 - Formação de precipitados: (A) adição de Na_2CO_3 e (B) adição de CaS_x	30
Figura 16 - Variação dos valores de pH na área F	32
Figura 17 - Variação dos valores de pH na área S (Nível freático)	34
Figura 18 - Variação dos valores de pH na área S (Nível intermediário)	35
Figura 19 - Variação das concentrações de metais – Área F	39
Figura 20 - Variação das concentrações de metais - Área S (nível freático)	41
Figura 21 - Variação das concentrações de metais - Área S (nível intermediário)	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características construtivas dos poços instalados e existentes utilizados no teste de injeção <i>in situ</i>	24
Tabela 2 - Informações das injeções <i>in situ</i> – Solução de carbonato de sódio a 10% (m/v)....	26
Tabela 3 – Temporalidade das amostragens para análises químicas.....	27
Tabela 4 - Resultados físico químicos dos ensaios de tratabilidade pré-teste piloto (Área F) .	29
Tabela 5 - Resultados físico químicos dos ensaios de tratabilidade pré-teste piloto (Área S) .	29
Tabela 6 - Comparativo entre as concentrações iniciais e finais (após teste de bancada).....	30
Tabela 7 - Resultados dos parâmetros de campo - Área F	31
Tabela 8 - Resultados dos parâmetros de campo - Área S (Nível freático).....	31
Tabela 9 - Resultados dos parâmetros de campo - Área S (Nível intermediário)	32
Tabela 10 - Resultados de metais e semimetais do PM-4F (Área F)	36
Tabela 11 - Resultados de metais e semimetais do PO-1F (Área F)	36
Tabela 12 - Resultados de metais e semimetais do PO-2F (Área F)	36
Tabela 13 - Resultados de metais e semimetais do PM-8S (Área S - Nível freático)	37
Tabela 14 - Resultados de metais e semimetais do POR-1S (Área S - Nível freático)	37
Tabela 15 - Resultados de metais e semimetais do POR-2S (Área S - Nível freático)	37
Tabela 16 - Resultados de metais e semimetais do PMN-8S (Área S - Nível intermediário)..	38
Tabela 17 - Resultados de metais e semimetais do POP-1S (Área S - Nível intermediário) ...	38
Tabela 18 - Resultados de metais e semimetais do POP-2S (Área S - Nível intermediário) ...	38
Tabela 19 - Resultados da amostra do PM-4F - Área F	43
Tabela 20 - Resultados da amostra do POR-2S - Área S	43

1 INTRODUÇÃO

As indústrias de produção de fertilizantes dependem de matérias primas com alto potencial de contaminação do solo e da água subterrânea, como enxofre, ácido sulfúrico e ácido fosfórico. As operações de produção, armazenamento e manuseio desses produtos necessitam de uma série de controles ambientais para garantir, de maneira preventiva, a proteção do solo e da água subterrânea. Essas medidas podem incluir a impermeabilização do solo com materiais compatíveis com os produtos químicos manuseados, diques de contenção e engenharia de automação no processo industrial, de forma a garantir a atuação de controles independente da ação do homem. Mesmo assim, devido à agressividade destes produtos, os sistemas de controle podem sofrer falhas ou danos estruturais ao longo da operação, vindo a se tornar fontes de contaminação do solo e água subterrânea, como é o caso, por exemplo, de sistemas de drenagem subterrâneos e antigos pátios de armazenamento.

Além disso, algumas instalações industriais já em operação há algumas décadas, apresentam sistemas de controles obsoletos, ou mesmo além de sua vida útil.

De maneira corretiva, a manutenção dos controles ambientais e a atualização dessas tecnologias se faz necessária em vários casos, mas nem sempre a recuperação e adequação destes sistemas é realizada em tempo hábil, resultando assim em efeitos indesejáveis para a qualidade do solo e água subterrânea nas áreas operacionais.

Dado o carácter ácido dos efluentes e resíduos gerados nas indústrias de fertilizantes, além da migração de substâncias inorgânicas de forma direta para o solo (como enxofre, fósforo, fluoreto e nitrato), o aumento da acidez da água subterrânea altera o equilíbrio hidroquímico, podendo resultar na mobilização de metais de ocorrência natural no solo para a fração dissolvida.

A presença de metais dissolvidos na água subterrânea pode comprometer o potencial de utilização dessa água para fins de consumo humano, ou mesmo para fins industriais.

Assim, para verificar a eficiência dos controles ambientais é importante manter uma rede de monitoramento que permita identificar a presença de substâncias indesejáveis no solo e na água subterrânea. O monitoramento da água subterrânea por exemplo, pode subsidiar a avaliação da evolução de plumas de substâncias químicas de interesse em escala temporal, permitindo verificar se as medidas corretivas, como a eliminação de fontes ativas de contaminação, estão sendo eficientes. Possibilita, ainda, avaliar se ações de intervenção serão necessárias para conter avanços de plumas que podem gerar risco à saúde humana, devido à exposição de trabalhadores ou de pessoas no entorno da área, ou ainda risco de alteração da

qualidade das componentes ambientais para eventuais receptores ecológicos presentes na região.

Uma das alternativas de intervenção disponível é a imobilização de metais através da correção do pH do meio. Entretanto, é uma técnica complexa, pois dependendo dos metais presentes no meio e das variações de pH provocadas pela aplicação de reagentes alcalinos, pode-se tanto ter sucesso na imobilização de alguns metais, quanto provocar a presença indesejável de alguns outros metais susceptíveis a solubilização em meio alcalino.

Deste modo, uma vez verificada a necessidade de intervenção, faz-se necessária a realização de estudo preliminar das tecnologias disponíveis, através da realização de ensaios experimentais em laboratório e testes piloto em campo, permitindo avaliar a dinâmica da mobilidade dos metais num meio alcalino. O critério para a validação de uma determinada técnica deve ser baseado em sua eficácia, ou seja, na sua capacidade de atingir os resultados esperados. Como exemplo, pode-se avaliar o desempenho de uma técnica na redução da concentração dos contaminantes a níveis aceitáveis, com base em uma análise de risco aos receptores, ou mesmo obter resultados abaixo dos valores orientadores previstos em legislação, ou seja, uma avaliação da eficácia do método.

Diante do exposto acima, neste estudo de caso, foram utilizados os dados produzidos por uma empresa privada, em remediação em escalas de laboratório e piloto com a técnica *in situ* de neutralização do pH do meio. Os testes foram realizados por uma consultoria especializada, responsável pela definição da metodologia, instalação dos instrumentos de monitoramento, amostragem, análises laboratoriais e operação do sistema piloto de injeção.

Para esta monografia, as áreas e os instrumentos de monitoramento tiveram sua identificação descaracterizada e substituída por outra, informações estas não relevantes para este trabalho, de forma a permitir a utilização dos resultados reais obtidos exclusivamente para fins científicos e manter o sigilo da empresa.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

No presente trabalho, teve-se por objetivo principal avaliar a eficácia da técnica *in situ* de neutralização do pH da água subterrânea para remediação de uma área contaminada, localizada dentro de uma indústria de fertilizantes, através de um experimento em escala piloto, visando a imobilização dos metais dissolvidos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar os resultados da utilização dos reagentes carbonato de sódio e polissulfeto de cálcio nas áreas alvo deste estudo e determinar a massa de reagente básico necessário para enquadramento do pH dessas áreas dentro da faixa de neutralidade pretendida.

Rever a necessidade do emprego do polissulfeto de cálcio após o enquadramento do pH das áreas.

Avaliar a eficiência na redução das concentrações de metais e semimetais presentes na água subterrânea da área de interesse através da técnica de remediação testada.

Entender os riscos do emprego da remediação *in situ* na área objeto do estudo em função da eventual ocorrência de resultados e/ou efeitos indesejáveis.

Produzir informações técnicas para subsidiar o dimensionamento de um projeto de remediação em maior escala, ou mesmo a necessidade de avaliação e emprego de outras técnicas, caso os resultados do método proposto não sejam satisfatórios.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DINÂMICA DA MOBILIZAÇÃO DE METAIS PARA A FRAÇÃO DISSOLVIDA

A água subterrânea pode apresentar presença de metais em função de impactos ou contaminações provenientes de várias fontes, naturais e antrópicas. É comum a ocorrência de metais em concentrações menores em função da presença em rochas sedimentares, como por exemplo o basalto que é composto por 8,6% de ferro. Outras rochas podem apresentar manganês e titânio em concentrações relativamente elevadas, variando de 0,1 a 1,0%. Os demais metais geralmente estão presentes em concentrações significativamente inferiores, em níveis variando de ppb a ppm. De forma natural, a ação do intemperismo sobre as rochas pode promover a liberação de metais para o ambiente, fazendo com que algumas formas se tornem parte das frações do solo, sendo retidas em argilas, silte e matéria orgânica (BRYE; STEELE, 2005).

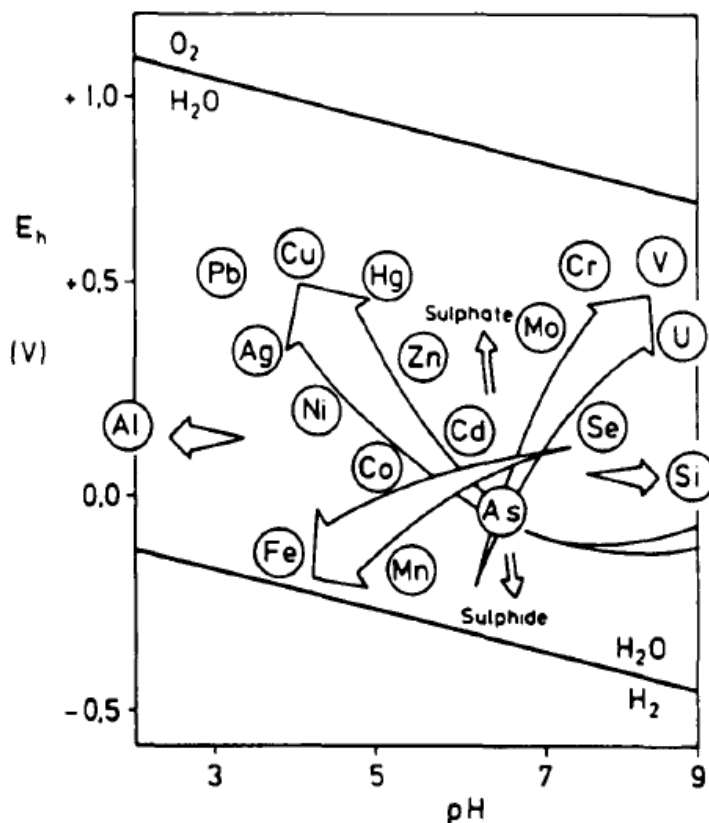
Com o desenvolvimento industrial, houve importantes aportes pontuais de metais provenientes de atividades de mineração, refinarias de metais e de outros processos industriais para o solo. A deposição atmosférica é um processo de contribuição direta e pode ser potencializado pela deposição ácida, acelerando a mobilização desses metais de fontes terrestres para o meio aquático (TESSIER; CAMPBELL, 1990). Da mesma forma, drenagens ácidas provenientes das atividades de mineração ou de áreas industriais podem desencadear o mesmo efeito, solubilizando metais naturalmente presentes no meio geológico, tornando-os disponíveis na fração dissolvida. Em ambientes ácidos, com $\text{pH} < 2,0$, elementos como Al, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn podem ser mobilizados e vir a atingir águas subterrâneas e superficiais e, conseqüentemente, comprometer o potencial de uso de recursos hídricos devido ao risco de toxicidade para saúde humana e para receptores ecológicos (FUNGARO; IZIDORO, 2006; SILVA et al., 2004).

A mobilidade de metais no solo pode ser fortemente influenciada por alguns fatores abióticos, tais como potencial redox, pH, presença de materiais como matéria orgânica, argila e ainda óxidos hidratados (RIEUWERTS et al., 1998). Vários outros processos estão envolvidos, como por exemplo, adsorção e dessorção, formação de complexos e pares iônicos, além das atividades de microrganismos (GÄBLER, 1997).

Para Förstner (1993), as condições de pH e potencial redox são fatores determinantes na capacidade de mobilização de metais para a fração dissolvida. Alterações de ambientes redutores para oxidantes, por exemplo, que incluem a transformação de sulfetos e geração de

condições ácidas, contribuem para a mobilidade de alguns metais, como mercúrio, zinco, chumbo, cobre e cádmio. Ao passo que condições oxidantes podem reduzir a mobilidade para ferro e manganês. Já as espécies aniônicas, como enxofre, arsênio, selênio, cromo e molibdênio, são susceptíveis a solubilização em pH variando de neutro a alcalino (Figura 1).

Figura 1 - Tendências principais de aumento na mobilização de elementos com o efeito de alterações de potencial redox e pH



Fonte: Förstner (1993)

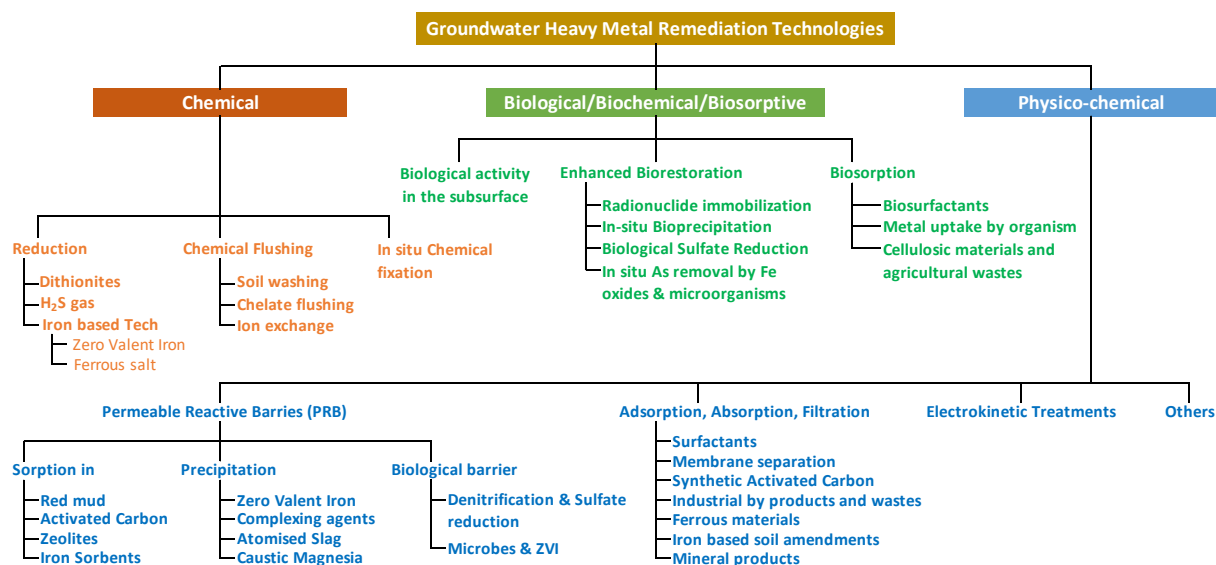
Considerando que a contaminação por metais está presente em várias áreas de instalações industriais, a limitação de soluções efetivas e inovadoras capazes de reduzir o risco da presença no meio ambiente representa uma séria preocupação ambiental e, ao mesmo tempo, uma excelente oportunidade de mercado para empresas que atuam na área de serviços ambientais (JACOBS; VANCE, 2005).

3.2 REVISÃO DOS MÉTODOS DISPONÍVEIS PARA IMOBILIZAÇÃO DE METAIS

Existem inúmeras tecnologias disponíveis para remediação de solo e água subterrânea com presença de metais cujos objetivos são previamente definidos, como destruição ou

degradação parcial ou completa dos contaminantes; extração para tratamento *ex situ* e posterior disposição; estabilização para uma forma menos móvel ou menos tóxica; separação e tratamento da parcela contaminada; e contenção dos contaminantes para evitar a exposição de eventuais receptores presentes no ambiente. Estas técnicas podem ser classificadas como químicas, físico-químicas, biológicas, bioquímicas e bioassortivas, incluindo subdivisões em cada classe, conforme ilustrado na Figura 2 (HASHIM et al., 2011).

Figura 2 - Classificação das tecnologias de remediação de metais em água subterrânea



Fonte: Adaptado de HASHIM et al. (2011)

Diante da ampla gama de tecnologias disponíveis para remediação de metais, essa revisão teve como objetivo avaliar algumas das técnicas de tratamento *in situ* que poderiam ser empregadas na área alvo do estudo de caso apresentado neste trabalho.

Para Jacobs (2005), o sucesso da remediação *in situ* de metais depende de uma adequada caracterização geoquímica do solo e da água subterrânea do local, incluindo o conhecimento do estado de valência em que os metais presentes se apresentam além da provável localização das fontes, permitindo a elaboração de um modelo conceitual mais representativo das condições reais do site.

3.2.1 Redução Química *In Situ* (ISCR) e Precipitação

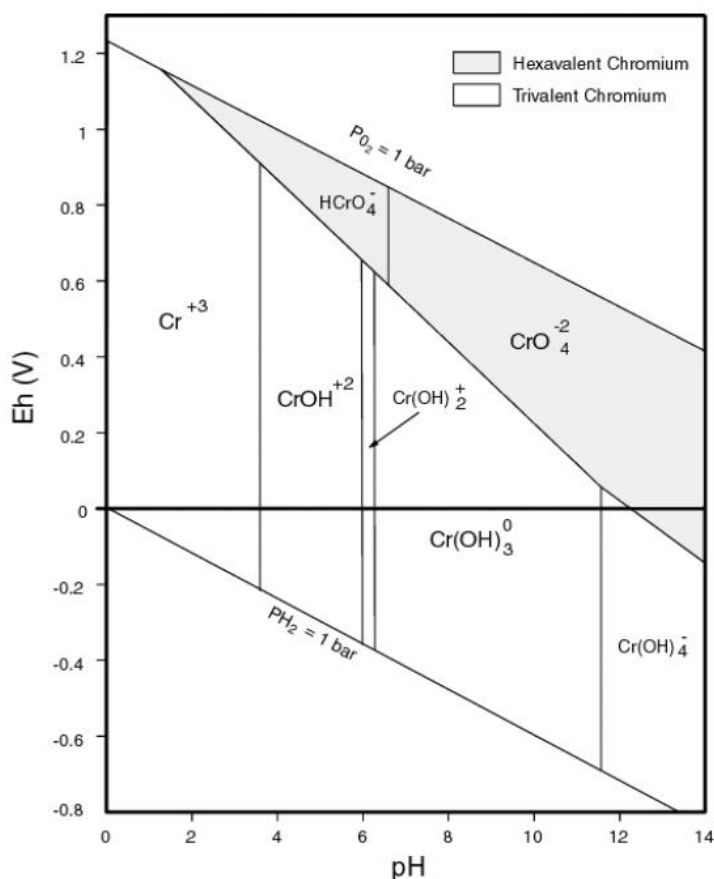
Reações de redução química são comumente utilizadas na remediação de metais em solo e águas subterrâneas com o objetivo de reduzir a solubilidade de um metal oxidado em

seu estado de valência mais alta para um estado de energia mais baixo e menos tóxico, o que pode ser obtido através de processos de precipitação (JACOBS, 2005).

O cromo, por exemplo, se apresenta em dois estados de oxidação de forma natural no ambiente: cromo (VI) e cromo (III). Na sua forma hexavalente, possui alta mobilidade em água subterrânea, representa risco ao ser humano devido às suas propriedades carcinogênicas e alta toxicidade, ainda que em concentrações baixas. Por sua vez, na forma trivalente, apresenta baixa mobilidade e toxicidade reduzida, sendo inclusive um nutriente essencial ao metabolismo humano (BERTOLO; MARCOLAN; BOUROTTE, 2009).

A solubilidade dos metais depende de vários fatores, como pH, potencial de redução, concentração em meio aquoso das espécies reagentes, disponibilidade de sorção do solo e cinética de reação. Os diagramas de estabilidade de Eh-pH constituem-se uma importante ferramenta na análise das condições capazes de favorecer a imobilização de metais (ITRC, 2011). Este equilíbrio também pode ser explorado para a redução da toxicidade de alguns metais. A Figura 3 ilustra como esta relação Eh-pH pode influenciar o estado de oxidação do cromo.

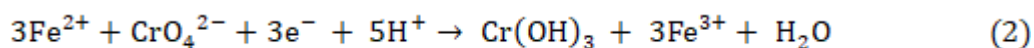
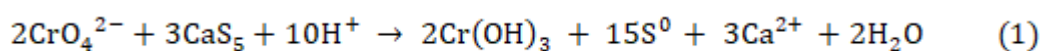
Figura 3 - Diagrama de Eh-pH (Cromo)



Fonte: EPA (2000)

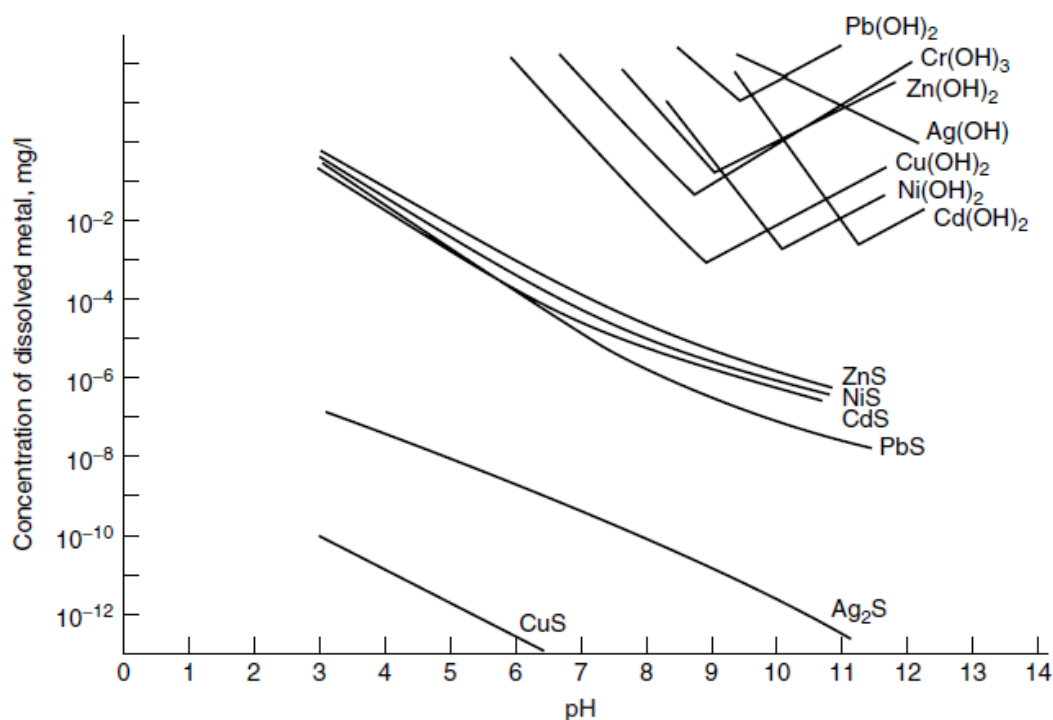
Tecnologias de tratamento de metais utilizando redutores à base de enxofre (como metabissulfeto, sulfato ferroso, polissulfeto de cálcio e sulfeto de sódio), e também carbonatos, tem sido empregadas para a precipitação de metais sob a forma de sulfetos, hidróxidos e carbonatos (JACOBS, 2005).

O polissulfeto de cálcio (CaS_x) é um agente redutor que pode ser empregado para redução da mobilidade e toxicidade de alguns metais, como no exemplo do cromo (VI) demonstrado da Equação 1. As condições de redução criadas após a adição do CaS_x também permitem a redução de outras espécies oxidadas, como do ferro (III) para ferro (II), que por sua vez melhora a redução do cromo (VI), conforme exemplificado na Equação 2.



O hidróxido de cromo formado é relativamente insolúvel na região de pH entre 7 e 9, apresentando maior solubilidade em condições ácidas ou altamente alcalinas (PETERSON; HEDQUIST, 2006). De acordo com Jacobs (2005), outros metais altamente solúveis como cádmio, cobre, chumbo, níquel, prata e zinco podem ser precipitados sob a forma de sulfetos menos solúveis e atóxicos, sob a ação do CaS_x , conforme ilustrado na Figura 4.

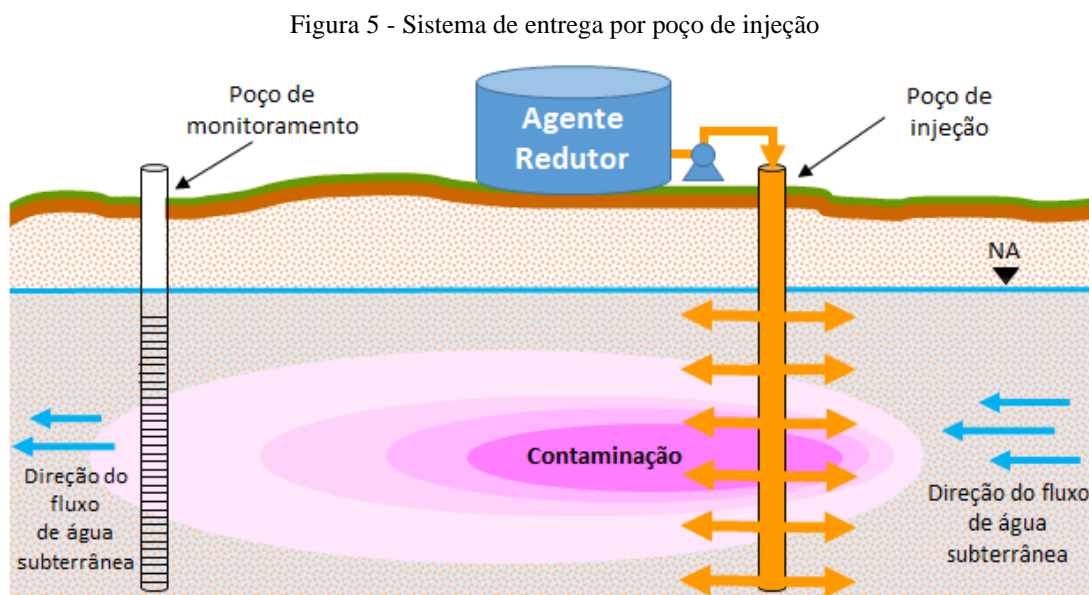
Figura 4 - Solubilidade de sulfetos e hidróxidos metálicos em função do pH



Fonte: Jacobs (2005)

Em relação à forma de entrega dos agentes redutores, existem, basicamente, dois métodos que podem ser empregados na área alvo em subsuperfície: injeção direta do reagente através de poços de injeção ou instalação de barreiras reativas permeáveis (PRB) (JACOBS, 2005; EPA, 2012a).

A injeção direta necessita de um sistema em superfície para preparação e mistura do agente redutor com água, além de um sistema de bombeamento para que o agente redutor em solução possa ser então injetado. A injeção é realizada diretamente no solo e água subterrânea da área contaminada através de poços de injeção instalados na área alvo, conforme exemplificado a seguir na Figura 5. Em alguns casos, onde as condições de permeabilidade e fluxo da água subterrânea são favoráveis, a injeção pode ser realizada por gravidade, de forma contínua (JACOBS, 2005).



Fonte: Autoria própria (2020)

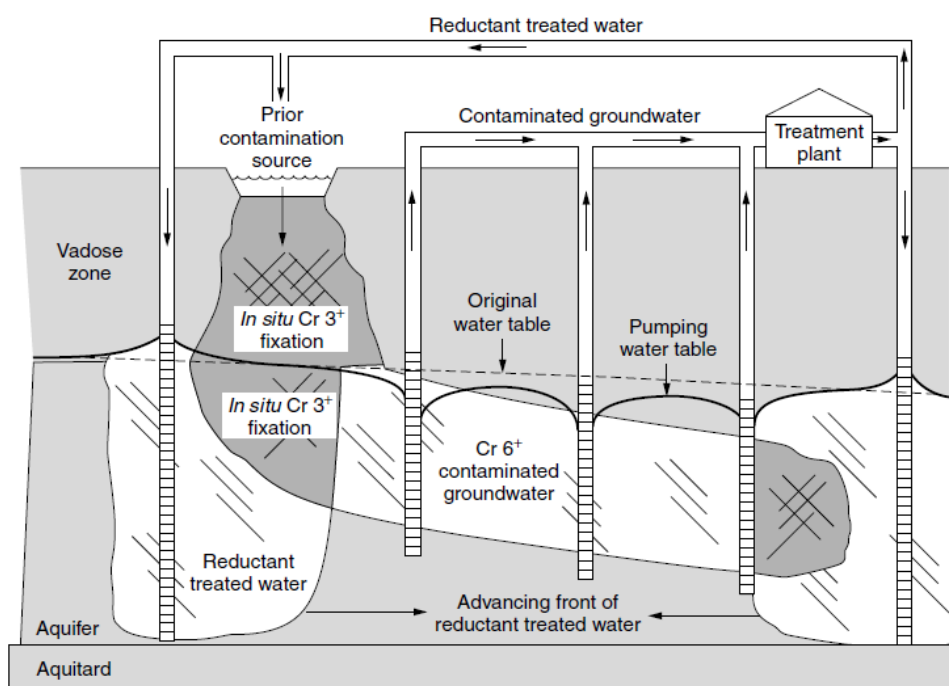
Neste exemplo, o monitoramento da eficiência do processo de remediação pode ser verificado através de poços de monitoramento instalados a jusante da pluma existente, considerando o sentido de fluxo da água subterrânea.

Existem algumas variações da técnica de injeção direta, como por exemplo o método conhecido como *direct push injection*, que permite realizar a injeção em pequenos intervalos verticais no perfil do solo de forma a liberar o agente remediador em finas camadas. A dispersão do reagente ocorre de forma horizontal e vertical, reduzindo o deslocamento lateral da pluma de contaminação. Esta aplicação pode ser realizada utilizando-se de sondas do tipo

Geoprobe®, o que garante uma maior flexibilidade tanto de local quanto no intervalo vertical para injeção do reagente (HULING; PIVETZ, 2006).

A recirculação de águas subterrâneas é outra variação de injeção direta, que consiste na extração da água subterrânea, tratamento em superfície e reinjeção na área da pluma. A Figura 6 ilustra a aplicação desta técnica na remediação do Cromo (VI). A localização dos poços de extração e dos poços de injeção favorece o direcionamento da água tratada com redutor, injetada nas extremidades e impulsionada para o centro da pluma fechando o circuito. Há ainda a possibilidade de injeção de água tratada no centro da fonte, contribuindo para acelerar o processo de remediação com fixação do cromo (III) na zona vadosa (retido na água intersticial) e na zona saturada (EPA, 2000).

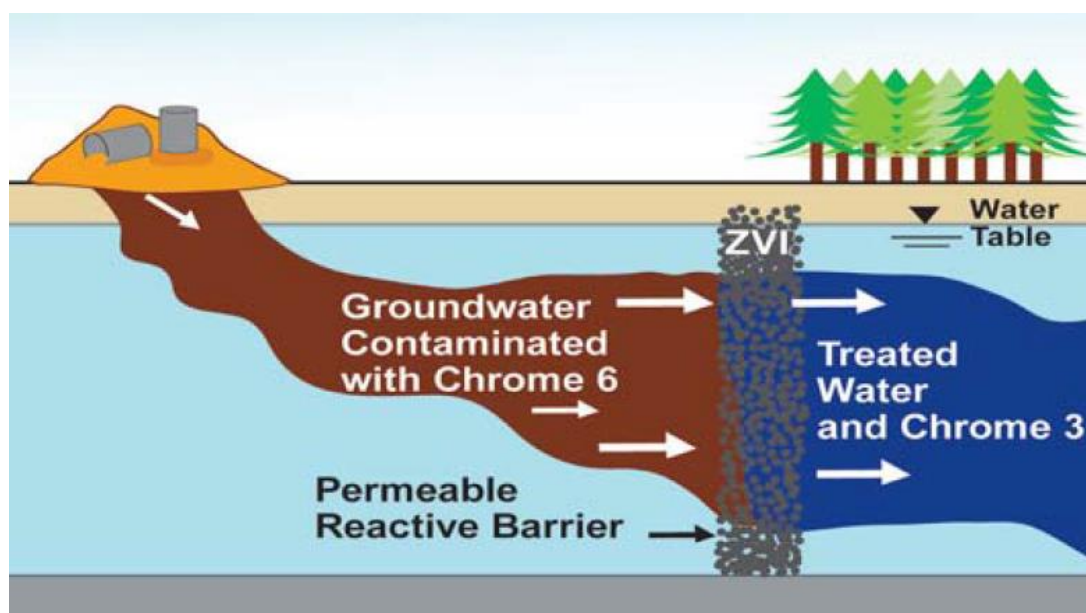
Figura 6 - Esquema de remediação *in situ* para cromo (VI) utilizando a técnica extração, tratamento em superfície e reinjeção



Fonte: Jacobs (2005)

A barreira reativa permeável (PBR) é como uma parede construída abaixo do solo, através de uma escavação em forma de trincheira que é então preenchida com o agente redutor. Como a barreira é permeável, a água subterrânea flui atravessando a área preenchida com o redutor, permitindo a reação com os contaminantes. A água tratada flui pelo outro lado na barreira. Esta técnica é aplicável somente para os contaminantes dissolvidos presentes da água subterrânea. A Figura 7 ilustra uma PRB para tratamento de cromo (VI) (EPA, 2012a).

Figura 7 - Aplicação de barreira reativa permeável para tratamento de cromo (VI)



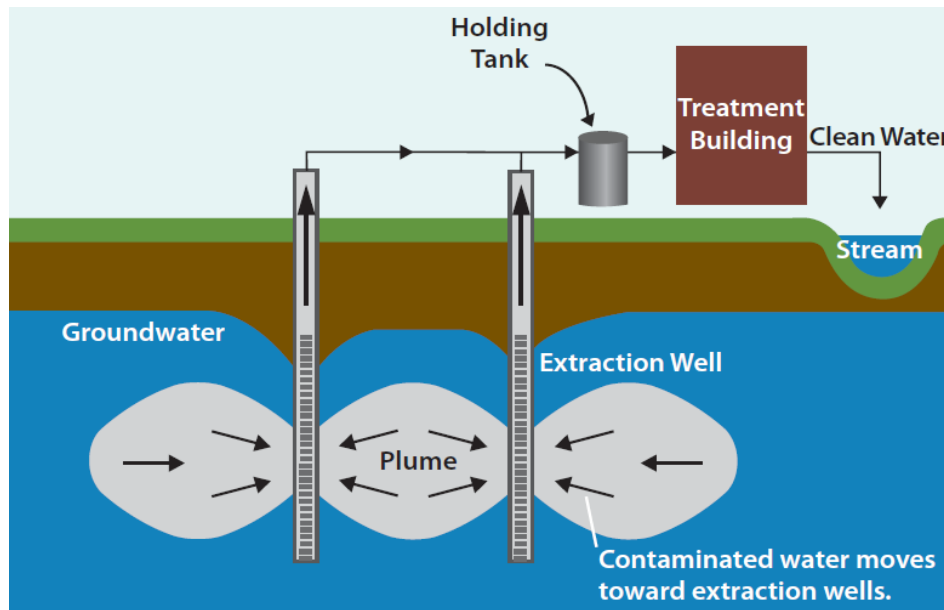
Fonte: EPA (2012a)

No exemplo acima, foi utilizada uma barreira reativa permeável empregando a técnica conhecida como *zero-valent iron* (ZVI). O ZVI (Fe^0) é um redutor muito forte e amplamente empregado na remediação de metais pela sua facilidade de manuseio. No tratamento de cromo (VI), o cromato é reduzido a cromo (III) através da corrosão do ferro. Com esse processo de corrosão, tem-se a elevação do pH, redução do Eh, consumo de OD e geração de ferro (II). Pode-se ainda utilizar um produto à base de carvão ativado com ZVI (*Carbo-Iron*), que combina as propriedades de sorção das partículas de carbono com a alta reatividade do ZVI (HASHIM et al., 2011).

3.2.2 *Pump and Treat*

O método *Pump and Treat* envolve a instalação de um ou mais poços para extração de água subterrânea contaminada com posterior tratamento em superfície (Figura 8). O método de tratamento depende do tipo de contaminante, podendo variar de tratamento simples, com emprego de carvão ativado, ou complexo, com adição de agentes químicos para promover a precipitação dos metais. Neste último, o precipitado deve ser separado e destinado de forma adequada. O efluente tratado pode ser reutilizado em processos industriais do próprio site ou devolvido ao meio ambiente através de lançamento em corpos hídricos ou através de reinjeção nos casos em que há necessidade de manter o nível do aquífero (EPA, 2012b).

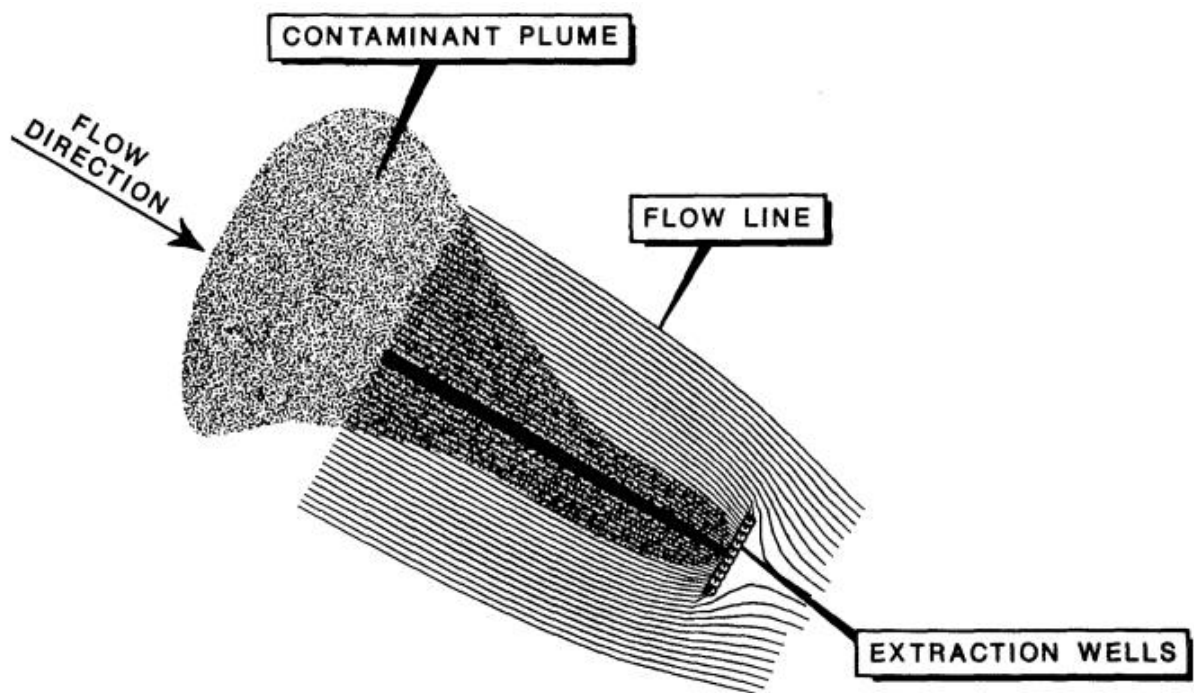
Figura 8 - Sistema de *Pump and Treat* com 2 poços de extração, tanque de regularização, tratamento em superfície e lançamento do efluente tratado em corpo hídrico



Fonte: EPA (2012b)

A instalação é feita de forma que a série de poços possa atuar como uma barreira hidráulica, perpendicular às linhas de fluxo da água subterrânea, impedindo o avanço da frente de pluma, conforme ilustrado da Figura 9 (MERCER; SKIPP; GIFFIN, 1990).

Figura 9 - Exemplo de um sistema de *Pump and Treat* com 10 poços de extração

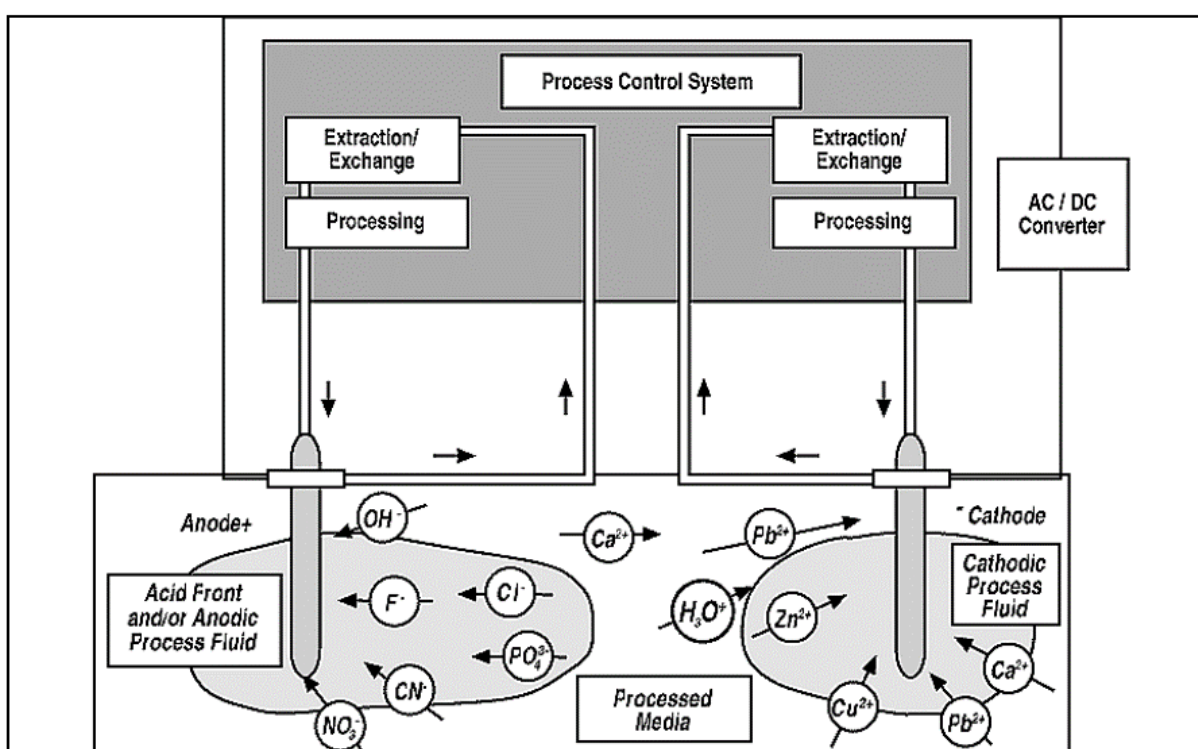


Fonte: Mercer, Skipp e Giffin (1990)

3.2.3 Remediação eletrocinética

O processo eletrocinético consiste na passagem de uma corrente elétrica (AC/DC) de baixa intensidade entre um cátodo e um ânodo introduzidos no solo contaminado, que é capaz de promover o transporte íons e pequenas partículas carregadas eletricamente, além de água, entre os eletrodos. Um modelo do conceito de aplicação desta técnica é apresentado na Figura 10 (EPA, 1997; MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

Figura 10 - Modelo esquemático conceitual da aplicação da remediação eletrocinética



Fonte: EPA (1997)

Os ânions migram em direção ao eletrodo positivo e os cátions em direção ao negativo. O gradiente elétrico gerado promove os processos de: eletromigração (movimento de espécies químicas carregadas); eletroosmose (movimento de fluídos intersticiais); eletroforese (movimento de partículas carregadas); e eletrólise (reações químicas devido ao campo elétrico). Soluções tampão são usadas para manter o pH nos eletrodos. Os metais podem ser removidos por galvanoplastia ou precipitação / coprecipitação nos eletrodos, com emprego de resinas de troca iônica ou recuperando os metais através de extração dos resíduos para a superfície por bombeamento. Este método pode ser empregado em contaminação por arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

3.3 ANÁLISE CRÍTICA DAS TÉCNICAS DISPONÍVEIS

Os esforços para remediação de áreas contaminadas por metais podem desencadear uma variedade de problemas em subsuperfície. Na maior parte dos casos as tecnologias de remediação exigem injeção *in situ* de agentes químicos, extração de água subterrânea, tratamento e disposição final. As técnicas de injeção ou reinjeção podem resultar em condições geoquímicas indesejadas em subsuperfície, gerando novos problemas ou mesmo alterando as condições de fluxo de transporte. Em contrapartida, em muitos casos a reinjeção está associada à técnica de remediação para possibilitar o controle hidráulico, reduzir o avanço dos contaminantes por meio do confinamento da pluma e também reduzir custos com reagentes (VANCE; JACOBS, 2005).

Hashim et al. (2011), em uma ampla revisão bibliográfica dos métodos disponíveis para remediação de metais, ressaltam que o emprego de vários agentes químicos visando a imobilização de metais, resultam na formação de precipitados que podem causar a colmatagem dos poros do solo e reduzir a permeabilidade do meio, provocando o desvio do fluxo da água subterrânea. O ZVI, por exemplo, pode ser empregado como agente precipitante para vários metais, como Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, Zn e V, formando precipitados de hidróxidos e vários outros subprodutos da corrosão do Fe, como carbonatos. As barreiras reativas permeáveis são uma das soluções mais completas, permitindo a combinação de técnicas como ZVI, remediação eletrocinética, fixação e uso de adsorventes. No entanto, é uma técnica propensa à redução de permeabilidade devido ao preenchimento dos poros, principalmente quando associada com ZVI.

A técnica de *Pump and treat* é recomendada para plumas extensas e com altas concentrações de contaminantes, podendo ser a única solução em casos de contaminações muito profundas na água subterrânea. Se o fluxo de água subterrânea for muito lento, podem ser necessários vários anos de operação para atingir os resultados desejados. Pode ser combinada com outras técnicas, como por exemplo barreiras de baixa permeabilidade para limitar a quantidade de água limpa que flui para os poços de extração, reduzindo assim o volume de água a ser tratada. Pode-se ainda utilizar poços de injeção para aumentar o gradiente hidráulico para os poços de extração, quando o objetivo for o aumento da eficiência e a redução do tempo de remediação (MERCER; SKIPP; GIFFIN, 1990).

As técnicas que envolvem o emprego de reagentes redutores provocam alterações das condições de Eh-pH do meio, alterando o estado de valência de alguns metais, como o cromo. Em casos onde existem altas concentrações de cromo, se houver a presença de manganês na

matriz mineral, o cromo (III) anteriormente reduzido pode ser oxidado e convertido a cromo (VI) com o manganês atuando como par redox, resultando em toxicidade e maior mobilidade do cromo no meio. Essa condição pode ser revertida com o equilíbrio natural das condições de Eh-pH à medida que o cromo oxidado se move pela água subterrânea. Entretanto, se houver um poço de abastecimento muito próximo, a distância pode não ser suficiente para esta reconversão, resultando em risco de exposição (VANCE; JACOBS, 2005).

A técnica de eletrocinese é recomendada para solos de baixa permeabilidade, lamas e lodos, com umidade entre 14% e 18% para uma melhor eficiência. A presença de material metálico ou depósitos de minério que resultem em alta condutividade elétrica, ou ainda a presença de materiais isolantes, podem inviabilizar a aplicação. Deve-se empregar eletrodos inertes, como carbono, grafite ou platina, para evitar a introdução de resíduos na área alvo. Eletrodos metálicos podem se dissolver por eletrólise e introduzir produtos indesejáveis na matriz. A eficácia também pode ser influenciada pelas alterações de pH e mudanças de redução / oxidação do meio. Meios ácidos favorecem a remoção de metais (ITRC, 2010). É considerada uma das técnicas mais eficazes para remediação de metais em solos argilosos quase saturados, com taxa de remoção acima de 90% (HASHIM et al., 2011). Pode ser instalada em diferentes profundidades, até a zona saturada, contribuindo para retardar e conter a migração de contaminantes (EPA, 1997).

Boving (2005), em uma revisão sobre tecnologias inovadoras de remediação, afirma que existe uma gama de compostos que podem interagir com o meio ambiente e causar contaminação do solo e água subterrânea. Cada classe de contaminante possui propriedades físico químicas específicas, que podem exigir abordagens de remediação bem distintas. Uma técnica que é eficaz na remoção de metais provavelmente não será aplicável na remediação de uma contaminação por DNAPL e vice-versa. Existem tantas técnicas de remediação diferentes quanto classes de contaminantes. Os custos podem ser relativamente altos e muito se discute sobre o benefício para a saúde pública. Nesse contexto, em alguns casos, a combinação de técnicas de remediação pode ser vantajosa, tanto para redução de custos quanto para atingir o resultado esperado.

3.4 LEGISLAÇÃO APLICÁVEL

Na esfera federal, a Resolução CONAMA nº 420/2009 dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo e água subterrânea quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas. Dispõe ainda

que o solo deve ter sua funcionalidade mantida, aplicando-se o princípio da prevenção e, quando necessário, pela adoção de medidas corretivas a fim de garantir que o solo tenha sua qualidade compatível com o uso pretendido (CONAMA, 2009).

Em âmbito estadual, no estado de Minas gerais, a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 02/2010 institui o Programa Estadual de Gestão de Áreas Contaminadas e também estabelece diretrizes para assegurar a proteção do solo, em caráter preventivo, já com a definição de valores de referência para qualidade do solo para a maioria dos parâmetros inorgânicos, com exceção do alumínio, ferro, manganês e nitrato, que possuem valores de referência baseados em risco à saúde humana definidos em portaria específica do Ministério da Saúde. Os valores orientadores são os mesmos do CONAMA, exceto para o parâmetro cobalto, onde a legislação estadual é mais restritiva para investigação em água subterrânea (COPAM; CERH, 2010).

Em relação às medidas corretivas, quando da necessidade de remediação de áreas contaminadas, cabe observar as legislações específicas que versam sobre o uso de agentes remediadores (físicos, químicos ou biológicos), cuja utilização requer o conhecimento técnico específico, pois se estes não forem utilizados de forma adequada, podem inclusive causar desequilíbrio ao meio e potencializar os impactos existentes na área de interesse (IBAMA, 2010).

Neste sentido, em âmbito federal, a Resolução CONAMA nº 463/2014 define que a comercialização e o uso de agentes remediadores dependem de registro e anuência prévia do IBAMA, com exceção dos agentes físicos, dos bioestimuladores e dos fitorremediadores (quando não compostos por espécies exóticas). Esclarece ainda que os produtos ou agentes de ação física, química, biológica, usados separadamente ou de forma combinada, cuja finalidade seja o controle de organismos indesejáveis não se caracterizam como agente remediador (CONAMA, 2014).

Em se tratando de atividades de pesquisa e experimentação envolvendo o uso de agentes remediadores, mesmo que em escala piloto e em condições controladas, cuja finalidade seja a obtenção de conhecimento do agente para fins de registro (incluindo a atualização de propriedades e aplicações de agentes já registrados), estas só poderão ser realizadas mediante a anuência prévia do IBAMA, conforme disposto na Instrução Normativa nº 5/2010. Cabe ressaltar que o IBAMA disponibiliza em seu *website* a lista completa de agentes remediadores registrados, com informações sobre indicações de uso e ingredientes ativos (IBAMA, 2010).

4 METODOLOGIA

Este trabalho foi elaborado por meio de um estudo de caso em uma área contaminada da indústria de fertilizantes, observando-se os resultados de um teste piloto e avaliando a viabilidade técnica do emprego do método de remediação *in situ* utilizando-se da técnica de poços de injeção para correção de pH do meio, avaliando o comportamento da mobilidade de metais e semimetais no meio dissolvido.

4.1 HISTÓRICO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

A área alvo deste estudo tem sido objeto de investigações ambientais da qualidade do solo e água subterrânea desde 2008, com manutenção de monitoramento semestral da qualidade da água subterrânea desde 2009.

A geologia local apresenta predominância de solos argilosos a silto-argilosos até profundidades médias de 7 m. Entre 7 e 22 m de profundidade observa-se a presença de argila mais plástica. Ocasionalmente, lentes de areia fina variando entre as profundidades de 11 a 17 m. Subjacente a esta camada, encontra-se uma zona de transição mais heterogênea, caracterizada pela presença crescente, em profundidade, de fragmentos de rocha alterada (saprólito) e do topo rochoso, impenetrável.

Considerando a variação sazonal, o nível d'água apresenta uma profundidade média de 5 m. O coeficiente de permeabilidade hidráulica varia da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} cm/s, condições estas que propiciam baixas velocidades de transporte dos contaminantes no meio.

Em relação à qualidade do solo, a área não apresenta alterações significativas nos locais e profundidades amostradas, ocorrendo apenas presença de metais em concentrações traço ou abaixo dos valores de referência ou ainda abaixo dos limites de quantificação dos métodos analíticos empregados pelo laboratório. Algumas substâncias químicas de interesse (inorgânicas) também foram quantificadas na forma de traços, como amônia, fluoreto e sulfato.

Já para a água subterrânea, no histórico de monitoramento da área verifica-se a existência de uma pluma de baixo pH que está diretamente relacionada com concentrações de metais dissolvidos na água subterrânea acima dos valores orientadores para investigação definidos pela DN COPAM nº 02/2010. O pH da água subterrânea na maioria dos poços de monitoramento apresenta resultado de caráter ácido variando de 1,23 a 7,16, sendo que 89% dos poços monitorados apresentam pH abaixo de 5,5, indicando um meio predominantemente

ácido. Avaliando a evolução dos valores de pH na água subterrânea ao longo das campanhas de monitoramento realizadas desde 2009, observa-se uma estabilização dos valores de pH. Este comportamento foi corroborado pela modelagem matemática do fluxo de transporte de contaminantes, que indicou tendência de estabilização da pluma de pH nos cenários modelados para 5, 10 e 15 anos, considerando as medidas de engenharia para eliminação das fontes ativas de contribuição já implementadas.

As principais ocorrências na água subterrânea da área estão relacionadas a elementos inorgânicos (metais e semimetais) na fração dissolvida (alumínio, arsênio, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, ferro, manganês, molibdênio, níquel, selênio e zinco) e a compostos inorgânicos não metálicos (nitrato, sulfato e fluoreto), presentes no nível raso (até 12 m) e intermediário (de 12 a 22 m) do aquífero livre. Tais ocorrências apresentam correlação com os baixos valores de pH diagnosticados no aquífero livre, uma vez que altos níveis de acidez contribuem para a mobilização de metais adsorvidos no solo para a fase dissolvida.

Em relação ao potencial de óxido-redução (Eh) observa-se predominância de valores positivos na água subterrânea em nível freático, com resultados que variam de +223 mV a +774,8 mV, caracterizando o meio como oxidante. Os resultados de Oxigênio Dissolvido (OD) foram superiores ao Limite de Detecção (0,3 mg/L) na maioria dos poços monitorados, sendo a maior concentração de 5,61 mg/L, em um poço que está sob influência de barreira hidráulica instalada nesta região.

A condutividade elétrica apresenta resultados variando de 8,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 9.477 $\mu\text{S}/\text{cm}$, com os valores mais altos indicando a presença de íons em solução, como metais dissolvidos e ânions.

De acordo com Brye e Steele (2005), ambientes com características geoquímicas ácidas e oxidantes influenciam diretamente na mobilização de metais de ocorrência natural em solos e rochas. Este comportamento é observado para o alumínio, ferro e manganês, elementos de ocorrência natural apresentando altas concentrações em solos tropicais (CETESB, 2001).

Na análise de risco à saúde humana realizada para a área objeto do teste de remediação considerou-se somente os metais presentes na água subterrânea (Arsênio, Berílio, Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo, Níquel e Selênio). Foram identificados apenas riscos associados à exposição direta ao meio para os trabalhadores, ou seja, ingestão acidental e contato dérmico, considerando que as demais vias de ingresso possíveis não se completam. Cabe destacar que toda a água utilizada na operação desta instalação para alimentação do processo industrial,

sanitários e demais atividades é proveniente de captação superficial e não existe previsão de uso futuro de água do aquífero freático.

Com base no histórico de monitoramento da área e recomendações dos relatórios técnicos, foi elaborado um Plano de Reabilitação de Áreas Contaminadas (PRAC) contemplando ações institucionais de restrição do uso da água subterrânea, adoção de medidas de engenharia para eliminação de fontes ativas de contribuição dos processos industriais, continuidade do programa de monitoramento semestral assim como a avaliação de alternativas de técnicas de intervenção capazes de realizar a correção dos valores de pH da água subterrânea e, ao mesmo tempo, reduzir as concentrações pontuais de metais na fração dissolvida. Posteriormente à seleção da alternativa, definiu-se a necessidade de realização de ensaios de tratabilidade em laboratório, realização de teste piloto *on site* e, caso necessário, o desenvolvimento e implantação da solução em larga escala.

4.2 DEFINIÇÃO DAS ÁREAS PARA TESTE EM ESCALA PILOTO

Devido à extensão da instalação industrial e à existência de diferentes cenários de alterações da qualidade da água subterrânea, definiu-se a realização do teste de injeção em escala piloto em 2 áreas distintas.

A seleção das áreas candidatas à realização do teste piloto teve como premissa os seguintes critérios:

- Áreas com poços de monitoramento que apresentaram valores constantes de pH nas últimas 4 campanhas consecutivas de monitoramento semestral, nas faixas de 2,5 a 3,5 unidades de pH;
- Áreas suficientemente capazes de representar a heterogeneidade do meio subterrâneo, nos níveis freático e intermediário (saprólito);
- Existência de espaço para instalação de poços de injeção e poços de observação, sem interferência com estruturas da operação industrial;
- Áreas com pouca influência de fontes primárias de contaminação.

Com base nestas premissas, foram definidas 2 áreas prioritárias:

- 1) Região próxima ao armazém de fertilizantes e adjacente ao antigo depósito de resíduos perigosos, representando o nível freático (até 12 m), identificada neste trabalho como “Área - F”.
- 2) Região adjacente à área de estocagem de enxofre e antigo depósito do resíduo da filtração de enxofre, onde estão localizados 2 poços de monitoramento, sendo um

representando o nível freático (até 12 m) e o outro representando o nível intermediário do aquífero (de 12 a 22 m). Para estas áreas adotou-se a identificação “Área - S”.

As características dos 3 poços pré-existentes serão apresentadas no item 4.4, com as características dos poços de injeção e poços de observação instalados para realização do teste piloto.

4.3 TESTE DE BANCADA (ENSAIO DE TRATABILIDADE)

4.3.1 Seleção dos reagentes

Anteriormente à execução do teste piloto, foi conduzida uma etapa de avaliação de alternativas de técnicas capazes de realizar a correção dos valores de pH em amostras de águas subterrânea selecionadas da área da instalação industrial, através do emprego de diferentes reagentes em testes de neutralização das amostras através de ensaios de bancada em laboratório.

Os ensaios tiveram como objetivo determinar a massa ideal de cada reagente para a neutralização do pH das amostras de água subterrânea até a faixa de neutralidade pretendida e também determinar sua eficiência na redução das concentrações de metais e semimetais presentes no meio aquoso.

Dos produtos testados, identificou-se a mistura de carbonado de sódio e polissulfeto de cálcio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaS}_x$) como a mais eficiente na correção do pH e na imobilização das substâncias químicas e interesse (metais e semimetais) das amostras testadas. Desta forma, para realização do teste piloto de injeção, definiu-se a necessidade de realização de novos ensaios em laboratório com amostras de água subterrânea das áreas alvo (F e S) (CPEA, 2017).

4.3.2 Ensaios de tratabilidade pré-teste piloto

Considerando que a composição hidroquímica das áreas selecionadas para a realização dos testes de injeção é relativamente distinta das áreas utilizadas no estudo de alternativas e seleção de reagentes, decidiu-se por realizar novos ensaios de neutralização para quantificar a massa de reagentes a serem injetados nas áreas alvo do teste piloto.

Assim, foram coletadas amostras do poço PM-4F (Área F) e dos poços PM-8S e PMN-8S (Área S).

4.3.2.1 Amostragem

As atividades de amostragem de água subterrânea em todos os poços de monitoramento foram executadas de acordo com as normas e procedimentos:

- ABNT NBR 15847/2010 – Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento – Métodos de purga.
- *ASTM D 6771/02 - Standard Practice for Low-Flow Purging and Sampling for Wells and Devices Used for Ground Water Quality Investigations.*

O método *low flow* é uma técnica baseada na introdução de uma bomba no fundo do poço, com bombeamento constante respeitando a vazão do aquífero, evitando o rebaixamento do nível d'água (NA) no poço e perturbações que podem tanto aumentar a turbidez com suspensão de substâncias presentes na fração estagnada quanto promover a perda de compostos voláteis. O objetivo deste método é permitir a recuperação de amostras representativas da água da formação geológica adjacente à seção filtrante dos poços.

Para a realização da amostragem utilizou-se uma bomba do tipo bexiga, acoplada a tubos de polietileno, com inserção no poço até a profundidade da seção filtrante, sendo que na superfície foram acoplados um controlador pneumático e uma célula de fluxo contendo um medidor multiparâmetro para monitoramento dos parâmetros físico químicos (pH, ORP, condutividade, OD e temperatura). O NA de cada poço foi monitorado de forma a garantir o mínimo rebaixamento possível. As amostras foram coletadas somente após a estabilização dos parâmetros físico químicos de cada poço. Salienta-se que as amostras coletadas para análises de metais dissolvidos foram filtradas *in situ*, utilizando-se um filtro de 0,45 µm.

As amostras de água subterrânea foram acondicionadas em frascaria apropriada fornecida pelo laboratório, seguindo os devidos protocolos de preservação. Os frascos com as amostras foram armazenados em caixas térmicas com gelo e mantidos sob refrigeração (≤ 6 °C) evitando o congelamento, desde o momento da coleta até o seu processamento em laboratório.

4.3.2.2 Análises Químicas

As amostras coletadas em campo assim como as amostras selecionadas durante os ensaios de tratabilidade em laboratório foram encaminhadas para análise dos seguintes parâmetros: metais e semimetais dissolvidos (Al, As, Ba, B, Cd, Pb, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn).

Todas as análises foram realizadas por meio de um laboratório acreditado ao INMETRO, com competência reconhecida de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 - Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração.

4.3.2.3 Ensaios em laboratório pré-teste piloto

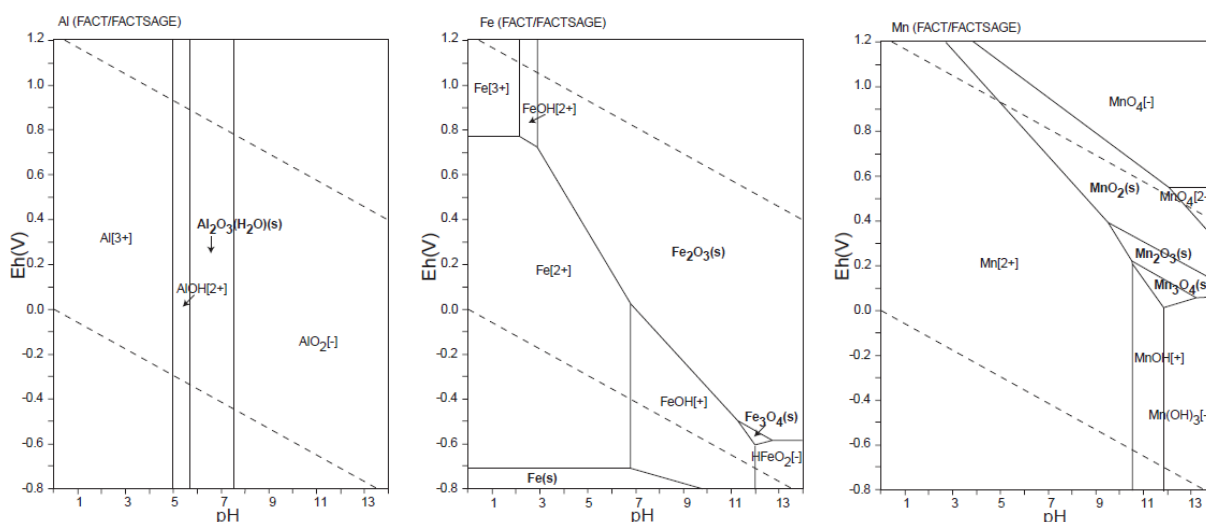
Como primeira etapa, foram definidas as massas de carbonato de sódio necessárias para realizar a neutralização das amostras dos poços PM-4F (Área F) e dos poços PM-8S e PMN-8S (Área S), tendo como aceitável a faixa de neutralidade com pH entre 5,5 a 8,0.

Nesse trabalho foi considerado o modelo de ácido-base estabelecido por Brønsted-Lowry, o qual considera como ácido qualquer espécie química que tenha tendência de doar prótons e como base, de receber prótons.

Desta forma, o objetivo da adição de carbonato não foi somente a reação com íons H^+ , mas também que com a liberação de OH^- ocorra a precipitação deste com cátions metálicos. Espera-se ainda que no ponto de neutralidade, o pH do meio seja responsável por garantir que não haja mobilização ou re-suspensão de metais.

A neutralidade pretendida, em síntese, é o ponto de equivalência entre prótons e elétrons, cuja determinação foi realizada como base na análise dos diagramas de Eh e pH (Figura 11) dos metais presentes em maior abundância na água subterrânea (Al, Fe e Mn), pois são os principais influenciadores do equilíbrio no meio.

Figura 11 - Diagramas de Eh-pH (Alumínio, Ferro e Manganês)

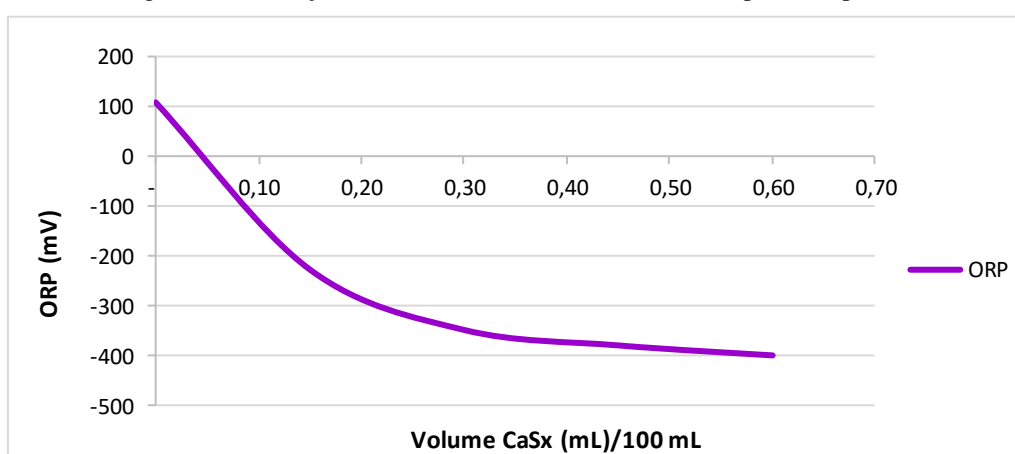


Fonte: Takeno (2005)

Posteriormente, determinou-se que as massas de carbonato de sódio necessárias para a neutralização das amostras dos poços PM-4F, PM-8S e PMN-8S como sendo 1,2 g, 0,3 g e 0,3 g, respectivamente.

Com base dos diagramas de Eh x pH, o valor ideal de ORP para otimizar a precipitação de metais é de -200 mV. No ensaio realizado em laboratório determinou-se que o volume mínimo necessário para atingir este valor de ORP foi de 0,15 mL de solução de CaS_x para cada 100 mL de amostra (Figura 12).

Figura 12 - Variação do ORP x Volume de CaS_x (ensaio pré-teste piloto)



Fonte: Adaptado de CPEA (2017).

O polissulfeto de cálcio foi adicionado após a neutralização do meio com o objetivo de minimizar o potencial de redução do meio e otimizar a precipitação de metais.

O polissulfeto de cálcio (CaS_x) foi preparado em laboratório, através da reação entre cal virgem (óxido de cálcio - CaO) e enxofre. A estequiometria para a síntese foi de 20 g de enxofre, 10 g de óxido de cálcio e 100 mL de água destilada. A densidade da solução final utilizada no teste foi de 1,26 g/mL.

4.4 INSTALAÇÃO DOS POÇOS DE INJEÇÃO E DOS POÇOS DE OBSERVAÇÃO

Previamente à instalação dos poços foram realizadas sondagens de reconhecimento nas Áreas F e S, para reconhecimento litológico dos locais, conforme norma ABNT NBR 15492/2007 – Sondagem de reconhecimento para fins de qualidade ambiental.

A instalação dos poços de injeção e dos poços de observação foi realizada utilizando-se de uma sonda mecanizada Geoprobe®. Posteriormente à instalação dos poços foi realizado

o levantamento topográfico das cotas dos tubos e das coordenadas de localização de cada poço.

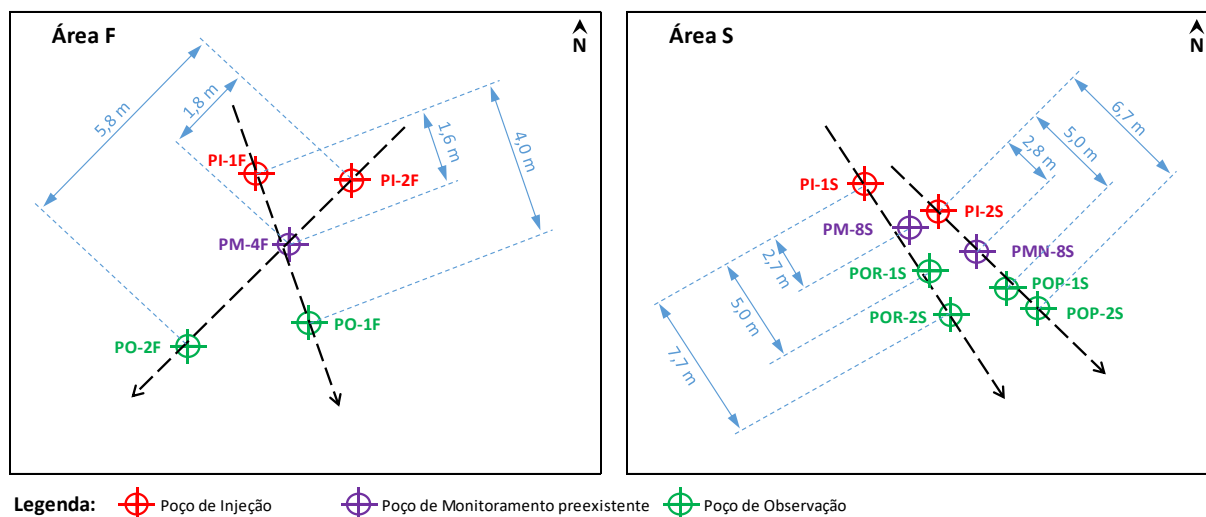
Na tabela 1 são apresentadas as principais características construtivas dos poços de injeção e de observação instalados, assim como dos poços de monitoramento já existentes em ambas as áreas.

Tabela 1 - Características construtivas dos poços instalados e existentes utilizados no teste de injeção *in situ*

Tipo	Área	Identificação	Nível do Aquífero	Profundidade (m)	Seção Filtrante (m)	Pré-Filtro (m)	Selo (m)	N.A. estático (instalação)
Poço de Injeção	F	PI-1F	Freático	12,6	11 - 12	10 - 12	0,1 - 10	8,87
		PI-2F	Freático	12,6	11 - 12	10,5 - 12	0,1 - 10,5	9,82
	S	PI-1S	Freático	7,9	6,3 - 7,3	5,8 - 7,3	0,1 - 5,8	6,03
		PI-2S	Intermediário	20,3	18,7 - 19,7	18,2 - 19,7	0,1 - 18,2	6,00
Poço de Observação	F	PO-1F	Freático	12,6	10 - 12	9,5 - 12	0,1 - 9,5	9,36
		PO-2F	Freático	10,6	8 - 10	7,5 - 10	0,1 - 7,5	9,28
	S	POP-1S	Intermediário	20,8	19,2 - 20,2	18,7 - 20,2	0,1 - 18,7	6,25
		POP-2S	Intermediário	20,6	19 - 20	18,5 - 20	0,1 - 18,5	6,44
		POR-1S	Freático	9,6	6 - 9	5,5 - 9	0,1 - 5,5	6,07
		POR-2S	Freático	9,1	5,5 - 8,5	5 - 8,5	0,1 - 5	6,10
Poços de Monitoramento (preexistentes)	F	PM-4F	Freático	10,2	8,2 - 10,2	7 - 10,2	0 - 7	8,90
	S	PM-8S	Freático	8,1	6,10 - 8,10	5,1 - 8,1	0 - 5,1	6,75
		PMN-8S	Intermediário	14	13 - 14	12,5 - 14	0 - 12,5	1,50

Através da Figura 13 observa-se a localização em planta e o layout da instalação de todos os poços utilizados no teste piloto.

Figura 13 - Layout de instalação dos poços de injeção e dos poços de observação



Fonte: Adaptado de CPEA (2017).

Todos os poços (de injeção, observação e monitoramento) possuem diâmetro de instalação de 2" e foram instalados com perfuração de 8", com exceção dos poços de monitoramento preexistentes que foram instalados com diâmetro de perfuração de 6".

4.5 REALIZAÇÃO DE CAMPANHAS DE INJEÇÃO *IN SITU*

Considerando a ocorrência de formação de excesso de precipitado nas amostras dos ensaios em laboratório (teste de bancada) após a adição de polissulfeto de cálcio, decidiu-se por realizar as injeções apenas com carbonato de sódio, pois em campo esse excesso de precipitado poderia resultar na colmatção do solo e interferir na capacidade de transporte dos reagentes em subsuperfície. Optou-se por realizar um ensaio complementar em laboratório para avaliar a necessidade de injeção de polissulfeto de cálcio após a injeção de carbonato de sódio. O resultado deste ensaio complementar é apresentado no item 4.6.

O teste piloto foi realizado com 3 campanhas de injeção na Área F e 2 campanhas na Área S utilizando somente carbonato de sódio. A massa de reagente necessária para neutralização do pH do meio nas áreas alvo foi dimensionada com base nos resultados dos testes de tratabilidade realizados em laboratório.

O carbonato de sódio foi injetado em solução de 10% (m/v) através dos poços de injeção. A solução foi previamente preparada em uma caixa de polietileno de 500 L e posteriormente transferida com apoio de bombas centrífugas para o sistema de injeção compacto (Figura 14), o qual contou com um controle de pressão de injeção.

Figura 14 - Sistema de injeção compacto utilizado nas campanhas de injeção



Fonte: CPEA (2017).

Na Tabela 2 são apresentadas as informações relativas ao intervalo de tempo entre as injeções em cada poço, volume e massa de reagente injetado, além das pressões de injeção utilizadas em cada uma das etapas.

Tabela 2 - Informações das injeções *in situ* – Solução de carbonato de sódio a 10% (m/v)

Etapa	Área	Poço de Injeção	Tempo após 1ª injeção t = 0 (dias)	Tempo de injeção (hora:minuto)	Pressão de Injeção (kgf/cm ²)	Volume injetado (L)	Massa injetada (Kg)
1	S	PI-1S	0	6:30	7,80	3.000	300
	S	PI-1S	3	6:30	5,00	150	15
	S	PI-2S	0	1:00	5,00	200	20
	S	PI-2S	1	7:20	5,00	4.000	400
	F	PI-1F	0	1:50	0,50	2.350	235
	F	PI-2F	0	1:05	0,50	1.750	175
2	F	PI-1F	43	3:50	1,20	2.400	240
	F	PI-2F	43	2:50	1,20	1.800	180
	S	PI-1S	49	5:59	1,20	500	50
	S	PI-1S	52	4:01	1,20	1.000	100
	S	PI-1S	53	8:29	1,20	2.500	250
	S	PI-2S	46	5:50	1,20	500	50
	S	PI-2S	49	4:02	1,20	1.000	100
	S	PI-2S	50	8:29	1,20	2.500	250
	S	PI-1S	54	9:05	1,20	1.500	150
	S	PI-2S	51	9:05	1,20	2.150	215
3	F	PI-1F	83	3:14	Gravidade	200	20
	F	PI-2F	83	3:33	Gravidade	300	30

A partir das informações apresentadas, observa-se que foi consumida uma massa total de 2,78 toneladas de carbonato de sódio nas campanhas de injeção, sendo 0,88 t na Área F e 1,9 t na área S.

4.5.1 Monitoramento do sistema

O monitoramento foi realizado antes, durante e após cada campanha de injeção nos poços de monitoramento e poços de observação, conforme a seguir:

- Pré injeção: OD, ORP, pH, condutividade, temperatura, NA e parâmetros químicos (metais e semimetais dissolvidos).
- Durante a injeção: OD, ORP, pH, condutividade, temperatura e NA.

- Pós injeção: OD, ORP, pH, condutividade, temperatura, NA e parâmetros químicos (metais e semimetais dissolvidos).

4.5.2 Amostragem e análises químicas

A amostragem dos poços de monitoramento e observação durante as campanhas de injeção foram realizadas conforme descrito do item 4.3.2.1, assim como as análises químicas conforme descrito no item 4.3.2.2.

Na Tabela 3 são apresentados os intervalos de tempo em que foram realizadas as amostragens para análises químicas em relação às campanhas de injeção.

Tabela 3 – Temporalidade das amostragens para análises químicas

Área	Pré 1ª Injeção	Pós 1ª Injeção	Pré 2ª Injeção	Pós 2ª Injeção	Pré 3ª Injeção	Pós 3ª Injeção ¹
F	23 dias antes	1 dia depois	7 dias antes	1 dia depois	1 dia antes	3 dias depois
S	18 dias antes	1 dia depois	8 dias antes	1 dia depois	1 dia antes	-

4.6 ENSAIO DE TRATABILIDADE COMPLEMENTAR PÓS-TESTE PILOTO

Com o objetivo de avaliar com mais precisão a necessidade de utilização do polissulfeto de cálcio (CaS_x) após o uso do carbonado de sódio como agente neutralizador do meio, decidiu-se por realizar um ensaio complementar em laboratório com amostras das áreas alvo do teste piloto.

Para realização dos novos ensaios foram selecionados um poço em cada área, sendo PM-4F da área F e POR-2S da área S, tendo como premissa que estes poços foram os que apresentaram menor redução na concentração de metais, em média, após as campanhas de injeção. Foram coletadas novas amostras dos poços selecionados, com intervalo de 70 dias após a última injeção realizada na área F e de 104 dias após a última injeção realizada na área S. Este intervalo de tempo foi necessário para a recuperação do equilíbrio hidroquímico do meio após os testes de injeção realizados.

A amostragem de água subterrânea dos poços foi realizada conforme descrito do item 4.3.2.1, assim como as análises químicas conforme descrito no item 4.3.2.2.

¹ A 3ª campanha de injeção não foi realizada conforme explicado no item 5.2.1.2.

Em laboratório foi realizada a neutralização (pH ~7) das amostras utilizando solução de Na_2CO_3 a 10% (m/v), mesma concentração utilizada nos testes de injeção. A solução final foi dividida em 2 alíquotas, sendo uma filtrada e separada para análise de metais dissolvidos, e a outra reservada para adição de CaS_x . Posteriormente foi realizada a redução da ORP do meio da 2ª alíquota para valores próximos a -200 mV, com utilização de solução de CaS_x a 1,5% (m/v). A solução final foi filtrada para análise de metais dissolvidos.

Com base nas análises anteriores para o teste de injeção, foram selecionados apenas os metais que apresentaram concentrações iniciais acima dos valores orientadores definidos pela DN COPAM N° 02/2010 para análise nas amostras do ensaio complementar.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADOS DO TESTE DE BANCADA (ENSAIO DE TRATABILIDADE)

Os resultados das análises físico químicas realizadas durante os testes em laboratório com a adição de carbonato de sódio e de polissulfeto de cálcio são apresentados nas Tabelas 4 e 5 a seguir.

Tabela 4 - Resultados físico químicos dos ensaios de tratabilidade pré-teste piloto (Área F)

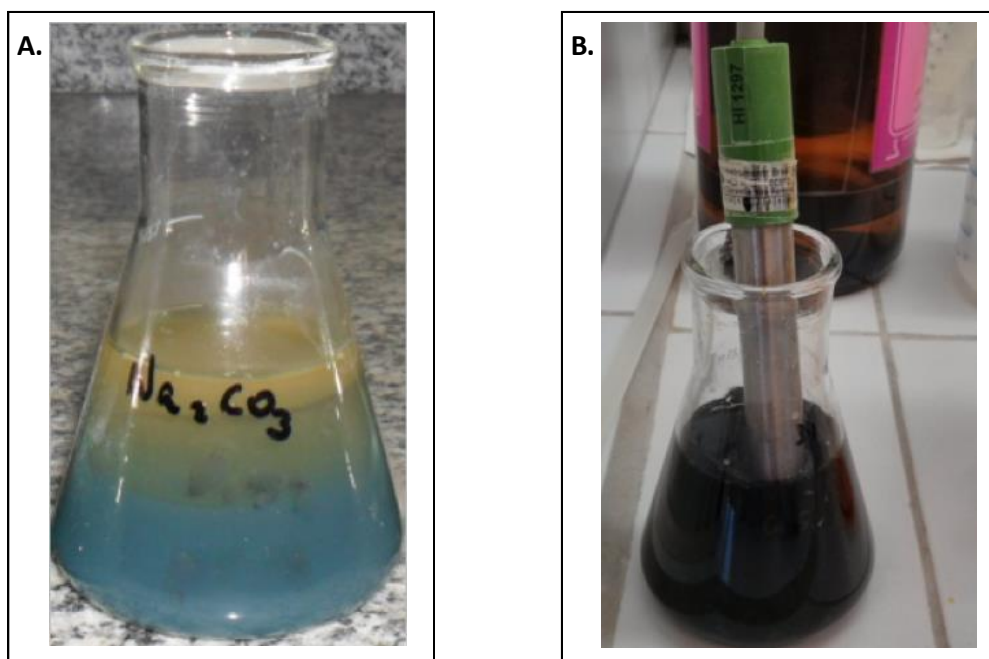
Parâmetros	PM-4F (t = 0)	+ Na ₂ CO ₃ (1,2 g)	+ Na ₂ CO ₃ + CaS _x 0,15mL	+ Na ₂ CO ₃ + CaS _x 0,30mL	+ Na ₂ CO ₃ + CaS _x 0,45mL	+ Na ₂ CO ₃ + CaS _x 0,60mL
OD (mg/L)	1,11	2,20	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
ORP (mV)	275	109	-226	-347	-378	-398
pH (a 25 °C)	3,14	5,97	7,31	7,61	7,69	8,00
Condutividade (µS/cm)	3031	4395	5721	5838	5888	6021
Temperatura (°C)	17,8	19,1	20,5	18,4	18,7	18,9

Tabela 5 - Resultados físico químicos dos ensaios de tratabilidade pré-teste piloto (Área S)

Parâmetros	PM-8S (t = 0)	+ Na ₂ CO ₃ (1,0 g)	+ Na ₂ CO ₃ + CaS _x 0,15mL	PMN-8S (t = 0)	+ Na ₂ CO ₃ (1,0 g)	+ Na ₂ CO ₃ + CaS _x 0,15mL
OD (mg/L)	2,26	0,10	< 0,3	1,59	1,24	< 0,3
ORP (mV)	267	-64	-218	402	66	-250
pH (a 25 °C)	3,62	6,34	7,11	3,16	6,40	6,52
Condutividade (µS/cm)	7462	9912	13520	6080	12190	12640
Temperatura (°C)	16,0	20,1	19,8	15,5	17,7	18,3

Ressalta-se que durante a adição de carbonado de sódio foi observada a formação de bolhas em função da liberação de gás carbônico, dado o caráter ácido das amostras das áreas alvo. Embora haja estudos desenvolvidos com carbonatos em águas subterrâneas ácidas, a aplicação destes é geralmente *ex situ* (LEE et al., 2007), uma vez que tanto a formação de CO₂ no subsolo como a quantidade de resíduo gerada (pela precipitação de metais) podem promover alterações hidrogeológicas indesejáveis.

Observou-se ainda a formação de precipitados (Figura 15) de coloração azulada com a adição de carbonato de sódio (devido à formação de carbonato de cobre II) e excesso de precipitado de cor escura com adição do polissulfeto de cálcio (em função da formação de sulfetos metálicos). A fase aquosa da solução com carbonato de sódio tornou-se amarelada, provavelmente em função da formação de hidróxido de Ferro III.

Figura 15 - Formação de precipitados: (A) adição de Na_2CO_3 e (B) adição de CaS_x 

Fonte: Adaptado de CPEA (2013).

Tabela 6 - Comparativo entre as concentrações iniciais e finais (após teste de bancada)

Parâmetros (dissolvidos)	Unid.	DN COPAM nº 02/2010	t = 0	Ensaio	t = 0	Ensaio	t = 0	Ensaio
			PM-4F	PM-4F + Na_2CO_3 + CaS_x 0,15mL	PMN-8S	PMN-8S + Na_2CO_3 + CaS_x 0,15mL	PM-8S	PM-8S + Na_2CO_3 + CaS_x 0,15mL
Alumínio	µg/L	3.500	224.000	1.020	1.047.000	367	534.000	< 30,0
Arsênio	µg/L	10	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0
Bário	µg/L	700	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0
Boro	µg/L	500	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0
Cádmio	µg/L	5	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0
Chumbo	µg/L	10	< 9,0	< 9,0	< 9,0	< 9,0	< 9,0	< 9,0
Cobalto	µg/L	5	466	< 5,0	4.280	441	104	< 5,0
Cromo	µg/L	50	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0
Ferro	µg/L	2.450	92	< 30,0	594	< 30,0	419.000	< 30,0
Manganês	µg/L	400	14.200	113	82.300	11.100	17.600	4.500
Molibdênio	µg/L	70	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0
Níquel	µg/L	20	130	< 5	470	37	422	< 5
Zinco	µg/L	1.050	1.200	< 70,0	10.900	532	3.940	< 70,0

Com base nos resultados das concentrações de metais e semimetais dissolvidos apresentados na Tabela 6, pode-se observar que houve eficácia na redução das concentrações resultando em valores inferiores aos valores orientadores em 100% dos parâmetros da amostra do PM-4F, 77% na amostra do PMN-8S e 92% para o PM-8S.

5.2 RESULTADOS DAS CAMPANHAS DE INJEÇÃO *IN SITU* (TESTE PILOTO)

5.2.1 Resultados dos parâmetros físico químicos

Os parâmetros físico químicos monitorados antes, durante e após as campanhas de injeção foram NA, pH, OD, ORP, condutividade e temperatura (Tabelas 7, 8 e 9 a seguir).

Tabela 7 - Resultados dos parâmetros de campo - Área F

Poço	Parâmetros	Unidade	Pré 1ª Injeção	Pós 1ª Injeção	Pré 2ª Injeção	Pós 2ª Injeção	Pré 3ª Injeção	Pós 3ª Injeção
PM-4F	NA	m	-9,52	-8,10	-6,95	-6,63	-7,28	-7,27
	pH	-	2,72	10,36	3,13	4,01	3,30	6,38
	OD	mg/L	1,32	< 0,3	< 0,3	0,85	1,58	< 0,3
	ORP	mV	409	-406	103	65	352	123
	Condutividade	μS/cm	2.779	15.570	1.204	1.209	1.053	1.250
	Temperatura	°C	29,0	26,9	23,3	27,9	26,9	25,2
PO-1F	NA	m	-9,52	-8,33	-7,10	-6,86	-7,48	-7,50
	pH	-	3,06	4,17	6,08	6,59	6,06	7,70
	OD	mg/L	1,32	4,67	1,42	< 0,3	< 0,3	< 0,3
	ORP	mV	409	203	-42	-49	184	100
	Condutividade	μS/cm	2.779	4.692	1.017	1.260	1.270	3.200
	Temperatura	°C	29,0	27,1	23,3	28,3	26,6	26,4
PO-2F	NA	m	-9,52	-8,26	-7,08	-6,78	-7,41	-7,45
	pH	-	4,07	5,56	5,35	5,93	5,61	6,88
	OD	mg/L	1,32	< 0,3	< 0,3	0,51	< 0,3	< 0,3
	ORP	mV	409	186	-26	28	256	55
	Condutividade	μS/cm	2.779	2.105	1.829	812	1.358	1.994
	Temperatura	°C	29,0	26,5	23,4	28,6	26,5	26,2

Tabela 8 - Resultados dos parâmetros de campo - Área S (Nível freático)

Poço	Parâmetros	Unidade	Pré 1ª Injeção	Pós 1ª Injeção	Pré 2ª Injeção	Pós 2ª Injeção	Pré 3ª Injeção	Pós 3ª Injeção ²
PM-8S	NA	m	-6,43	-5,74	-4,70	-4,22	-4,05	-
	pH	-	3,19	3,48	2,93	4,05	6,71	-
	OD	mg/L	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	-
	ORP	mV	460	301	405	355	280	-
	Condutividade	μS/cm	7.212	7.420	5.939	7.127	9.073	-
	Temperatura	°C	28,4	27,1	26,9	28,8	29,0	-
POR-1S	NA	m	-6,69	-6,00	-4,99	-4,50	-4,35	-
	pH	-	3,16	3,36	3,37	3,83	7,17	-
	OD	mg/L	2,21	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	-
	ORP	mV	577	426	330	387	69	-
	Condutividade	μS/cm	5.449	5.835	6.571	7.010	9.628	-
	Temperatura	°C	29,2	27,2	26,8	27,3	27,5	-
POR-2S	NA	m	-6,68	-6,00	-4,95	-4,49	-4,32	-
	pH	-	3,27	3,46	3,48	3,86	7,54	-
	OD	mg/L	0,33	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	-
	ORP	mV	433	278	363	320	40	-
	Condutividade	μS/cm	7.135	7.234	6.954	6.971	7.207	-
	Temperatura	°C	28,8	27,2	27,8	27,3	28,4	-

² A 3ª campanha de injeção não foi realizada conforme explicado no item 5.2.1.2.

Tabela 9 - Resultados dos parâmetros de campo - Área S (Nível intermediário)

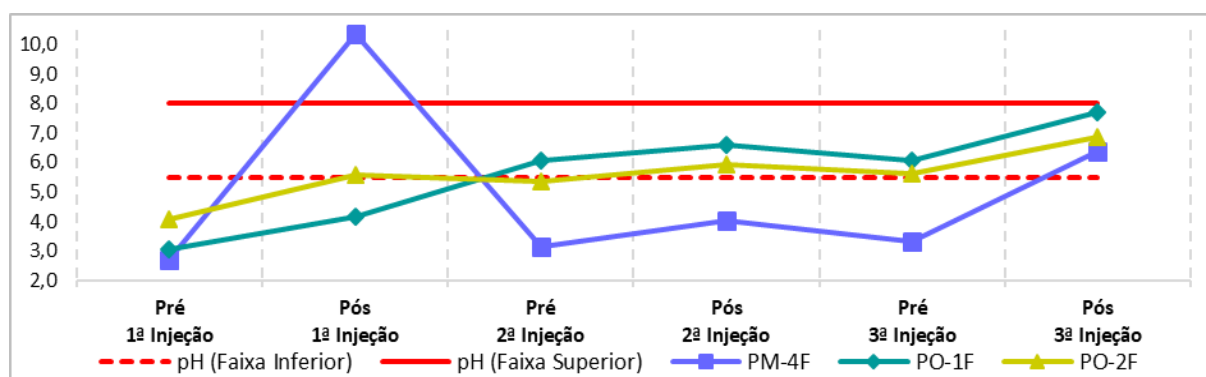
Poço	Parâmetros	Unidade	Pré 1ª Injeção	Pós 1ª Injeção	Pré 2ª Injeção	Pós 2ª Injeção	Pré 3ª Injeção	Pós 3ª Injeção ³
PMN-8S	NA	m	-6,48	-5,57	-4,62	-4,09	-4,42	-
	pH	-	2,93	10,23	3,70	3,94	6,94	-
	OD	mg/L	0,73	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	-
	ORP	mV	671	-6	6	476	4	-
	Condutividade	μS/cm	5.727	51.690	6.657	7.447	7.786	-
	Temperatura	°C	28,5	26,4	26,8	27,7	27,4	-
POP-1S	NA	m	-6,79	-6,16	-5,00	-4,67	-4,45	-
	pH	-	3,10	3,17	3,64	3,79	7,47	-
	OD	mg/L	0,98	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	-
	ORP	mV	692	478	365	479	423	-
	Condutividade	μS/cm	5.292	5.509	5.782	5.626	9.189	-
	Temperatura	°C	28,3	26,4	26,8	27,6	27,3	-
POP-2S	NA	m	-7,14	-6,38	-5,26	-4,89	-4,45	-
	pH	-	3,18	3,31	3,80	3,79	7,76	-
	OD	mg/L	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	-
	ORP	mV	680	420	449	463	174	-
	Condutividade	μS/cm	4.833	4.804	5.446	5.354	13.010	-
	Temperatura	°C	29,1	26,5	26,0	27,6	27,4	-

Em relação à potenciometria, observou-se uma variação das cargas hidráulicas desde o início até o final de cada campanha de injeção, indicando que o carbonato de sódio injetado atingiu todos os poços monitorados em todas as campanhas. Na área F as cargas hidráulicas tiveram uma variação de 1,19 m (PO-1F) a 2,89 m (PM-4F), com média de 2,15 m. Já na área S a variação foi de 0,63 m (POP-1S) a 2,69 m (POP-2S), com média de 1,77 m.

5.2.1.1 Área F

Os valores de pH antes, durante e após as campanhas de injeção são apresentadas no gráfico da Figura 16.

Figura 16 - Variação dos valores de pH na área F



Fonte: Autoria própria (2020).

³ A 3ª campanha de injeção não foi realizada conforme explicado no item 5.2.1.2.

Os valores de pH iniciais na área F, antes dos testes de injeção, variavam de 2,72 (PM-4F) a 4,07 (PO-2F). Logo após o início da campanha de injeção observou-se a elevação do pH no poço PM-4F, sendo este o poço mais próximo do par de poços de injeção, chegando a 10,36 unidades de pH no mesmo dia.

Os poços de observação PO-1F e PO-2F, localizados mais a jusante do par de poços de injeção, atingiram os valores de neutralidade (5,5 – 8,0) no dia seguinte ao início da campanha de injeção.

Passados 43 dias da primeira campanha de injeção, o pH do poço PM-4F havia retornado à valores tendendo à acidez, enquanto os poços PO-1F e PO-2F ainda apresentavam valores próximos ao limite inferior de neutralidade (~ 5,5). Este comportamento de redução dos valores de pH já era esperado, pois o meio tende a se equilibrar com as condições do entorno, entrando novamente em equilíbrio hidroquímico.

Após a segunda campanha de injeção verificou-se novamente a elevação dos valores de pH em todos os poços. Os poços de observação PO-1F e PO-2F mantiveram-se dentro da faixa de neutralidade, já o PM-4F não atingiu a neutralidade (pH = 4,01).

Depois de 40 dias da segunda campanha de injeção, o pH dos poços observação continuavam transitando dentro da faixa de neutralidade e após a 3ª campanha de injeção foi observada eficácia na elevação do pH em todos os poços (PM-4F, PO-1F e PO-2F), sendo que todos ficaram dentro da faixa de neutralidade (5,5 - 8,0).

Outros parâmetros importantes para avaliação da eficácia do processo foram a condutividade elétrica e o Potencial de Óxido Redução (ORP). Os valores de condutividade elétrica são diretamente proporcionais aos íons disponíveis em solução. Neste contexto, o incremento nos valores da condutividade observado após cada evento de injeção pode ser considerado com um traçador do carbonato de sódio.

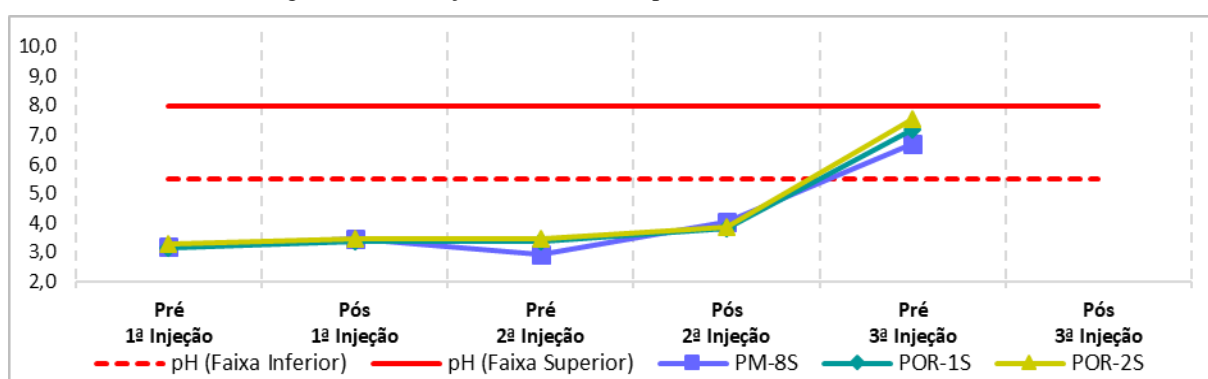
Os valores de ORP diminuíram após as injeções, uma vez que a adição de carbonato, uma espécie doadora de elétrons, promoveu a elevação de pH e a precipitação dos cátions metálicos, concomitantemente, na forma de óxidos e/ou hidróxidos, na maioria dos casos, ou ainda formação de aquocomplexos (cátions em solução). Assim, com o decréscimo da disponibilidade de espécies aceptoras de elétrons em solução, resultou-se em um meio mais redutor.

Estes resultados observados indicam que o carbonato de sódio atingiu todos os poços monitorados. Nesta área, a água subterrânea demorou aproximadamente 40 dias para retornar às condições de equilíbrio hidroquímico.

5.2.1.2 Área S (Nível freático)

Inicialmente, antes dos testes de injeção, os valores de pH da na área S variavam de 3,16 (POR-1S) a 3,27 (POR-2S). O enquadramento dos valores de pH para a faixa de neutralidade nos 3 poços PM-8S, POR-1S e POR-2S foi visualizado somente após 87 dias do início das campanhas de injeção nesta área. Este comportamento nas concentrações de pH pode ser melhor observado através do gráfico da Figura 17.

Figura 17 - Variação dos valores de pH na área S (Nível freático)



Fonte: Autoria própria (2020).

Cabe ressaltar que esta área sofre influência direta do residual de enxofre presente na região, devido à antiga área de estocagem de resíduo do processo de filtração de enxofre. Logo, todo o produto injetado na primeira campanha de injeção foi rapidamente consumido e o pH do meio não sofreu alterações significativas de imediato. No último monitoramento realizado na área, todos os poços apresentaram valores de pH dentro da faixa de neutralidade. Desta forma, decidiu-se por não realizar uma terceira campanha de injeção nesta área.

Em relação aos valores de condutividade elétrica, verificou-se um incremento ao final das campanhas de injeção nos 3 poços monitorados, sendo mais significativo nos poços PM-8S e POR-1S, acompanhando o comportamento do pH. Este padrão também foi observado para o ORP, com redução dos valores ao final dos testes de injeção.

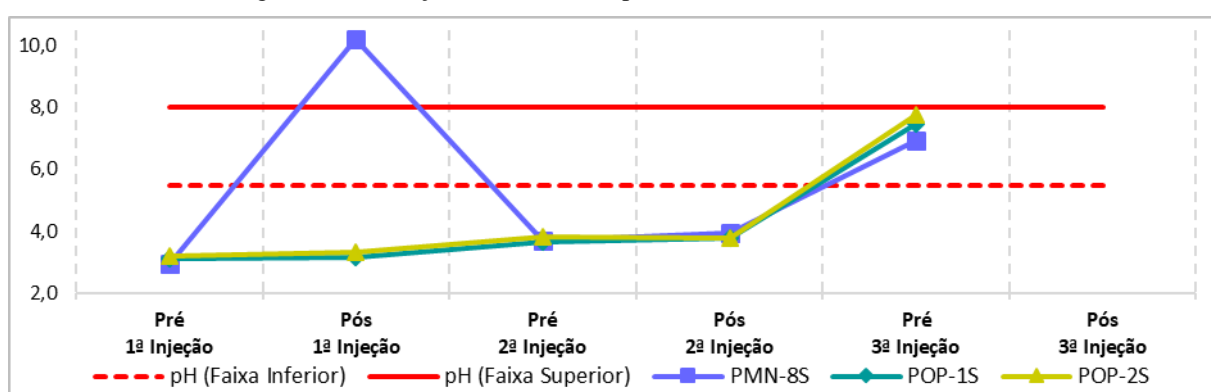
5.2.1.3 Área S (Nível intermediário)

No nível intermediário da área S, antes das campanhas de injeções, os valores de pH variavam de 2,93 (PMN-8) a 3,18 (POP-2S). O pH do poço PMN-8S, localizado próximo ao poço de injeção PI-2S (2,8 m), teve uma rápida elevação de pH, atingindo 10,23 unidades de

pH após o término da primeira campanha. Este comportamento já não foi observado nos poços de observação (POP-1S e POP-2S), os quais foram instalados à 5 e 6,7 m de distância do PI-2S, respectivamente.

Assim como ocorreu para o nível freático, no último monitoramento realizado, todos os valores de pH apresentavam-se dentro da faixa de neutralidade nos poços do nível intermediário, não sendo necessário a realização de uma terceira campanha de injeção. Este comportamento das concentrações de pH é representado no gráfico da Figura 18.

Figura 18 - Variação dos valores de pH na área S (Nível intermediário)



Fonte: Autoria própria (2020).

No poço de monitoramento PMN-8S o valor de condutividade elétrica aumentou rapidamente, corroborando o comportamento observado para o pH. Ao final do teste de injeção, os valores de condutividade aumentaram, indicando a chegada do produto em todos os poços. Como esperado, também foi verificada a redução dos valores de ORP, com diminuição rápida no PMN-8S após a primeira campanha, e alterações mais significativas nos poços de observação POP-1S e POP-2S somente ao final do teste.

5.2.2 Resultados de metais e semimetais (Dissolvidos)

Os resultados dos metais e semimetais dissolvidos analisados antes, durante e após as campanhas de injeção são apresentados na sequência de Tabelas de 10 a 18 a seguir. Os resultados foram comparados aos valores orientadores estabelecido pela DN COPAM N° 02 de 2010. Da série analisada, os parâmetros arsênio, bário, boro, cádmio, chumbo, cromo e molibdênio não apresentaram variações significativas ao longo do teste realizado, sendo que a maior parte dos resultados encontrados ficaram abaixo do limite de quantificação do método analítico.

Tabela 10 - Resultados de metais e semimetais do PM-4F (Área F)

Parâmetros (dissolvidos)	Unidade	DN COPAM N° 02/2010	Pré 1ª Injeção	Pós 1ª Injeção	Pré 2ª Injeção	Pós 2ª Injeção	Pré 3ª Injeção	Pós 3ª Injeção
Alumínio	µg/L	3.500	224.000	627	14.898	7.889	5.570	2.050
Arsênio	µg/L	10	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0
Bário	µg/L	700	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0
Boro	µg/L	500	< 15,0	< 15,0	15,5	< 15,0	< 15,0	< 15,0
Cádmio	µg/L	5	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0
Chumbo	µg/L	10	< 9,0	< 9,0	< 9,0	< 9,0	< 9,0	< 9,0
Cobalto	µg/L	5	466	< 5,0	11,7	< 5,0	19,0	23,0
Cromo	µg/L	50	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0
Ferro	µg/L	2.450	92	< 30,0	234	87,7	< 30,0	< 30,0
Manganês	µg/L	400	14.200	1.257	1.666	1.278	998	1.220
Molibdênio	µg/L	70	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0
Níquel	µg/L	20	130	19,3	150	112	67,0	69,0
Zinco	µg/L	1.050	1.200	< 70,0	369	474	< 70,0	< 70,0

Tabela 11 - Resultados de metais e semimetais do PO-1F (Área F)

Parâmetros (dissolvidos)	Unidade	DN COPAM N° 02/2010	Pré 1ª Injeção	Pós 1ª Injeção	Pré 2ª Injeção	Pós 2ª Injeção	Pré 3ª Injeção	Pós 3ª Injeção
Alumínio	µg/L	3.500	394.000	< 30,0	78,0	< 30,0	214.000	8.690
Arsênio	µg/L	10	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0
Bário	µg/L	700	< 10,0	< 10,0	18,2	< 10,0	< 10,0	< 10,0
Boro	µg/L	500	< 15,0	< 15,0	35,1	< 15,0	< 15,0	< 15,0
Cádmio	µg/L	5	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0
Chumbo	µg/L	10	< 9,0	< 9,0	< 9,0	< 9,0	< 9,0	< 9,0
Cobalto	µg/L	5	892	655	< 5,0	< 5,0	794,0	< 5,0
Cromo	µg/L	50	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0
Ferro	µg/L	2.450	< 30,0	< 30,0	< 30,0	< 30,0	< 30,0	< 30,0
Manganês	µg/L	400	20.000	16.372	1.236	1.101	17.200	< 10,0
Molibdênio	µg/L	70	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0
Níquel	µg/L	20	214	196	30,8	< 5,0	266	< 5,0
Zinco	µg/L	1.050	1.190	737	279	155	539	< 70,0

Tabela 12 - Resultados de metais e semimetais do PO-2F (Área F)

Parâmetros (dissolvidos)	Unidade	DN COPAM N° 02/2010	Pré 1ª Injeção	Pós 1ª Injeção	Pré 2ª Injeção	Pós 2ª Injeção	Pré 3ª Injeção	Pós 3ª Injeção
Alumínio	µg/L	3.500	27.800	2.133	669	158	< 30,0	< 30,0
Arsênio	µg/L	10	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0
Bário	µg/L	700	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0
Boro	µg/L	500	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0
Cádmio	µg/L	5	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0	< 4,0
Chumbo	µg/L	10	< 9,0	< 9,0	< 9,0	< 9,0	< 9,0	< 9,0
Cobalto	µg/L	5	46	< 5,0	31,7	< 5,0	20,0	< 5,0
Cromo	µg/L	50	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0
Ferro	µg/L	2.450	< 30,0	< 30,0	< 30,0	< 30,0	< 30,0	< 30,0
Manganês	µg/L	400	13.600	11.180	8.272	1.108	2.640	812
Molibdênio	µg/L	70	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0
Níquel	µg/L	20	< 5,0	< 5,0	59,3	< 5,0	9,0	< 5,0
Zinco	µg/L	1.050	178	103	266	279	< 70,0	< 70,0

Tabela 13 - Resultados de metais e semimetais do PM-8S (Área S - Nível freático)

Parâmetros (dissolvidos)	Unidade	DN COPAM N° 02/2010	Pré 1ª Injeção	Pós 1ª Injeção	Pré 2ª Injeção	Pós 2ª Injeção	Pré 3ª Injeção	Pós 3ª Injeção ⁴
Alumínio	µg/L	3.500	534.000	< 30,0	< 30,0	481.587	225.000	-
Arsênio	µg/L	10	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	-
Bário	µg/L	700	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	-
Boro	µg/L	500	< 15,0	< 15,0	15,5	< 15,0	< 15,0	-
Cádmio	µg/L	5	< 4,0	< 4,0	26,2	< 4,0	< 4,0	-
Chumbo	µg/L	10	< 9,0	< 9,0	< 9,0	< 9,0	< 9,0	-
Cobalto	µg/L	5	104	104	182	242	180	-
Cromo	µg/L	50	< 10,0	< 10,0	74,0	< 10,0	< 10,0	-
Ferro	µg/L	2.450	419.000	340.668	328.533	359.596	227.000	-
Manganês	µg/L	400	17.600	14.161	12.813	15.891	11.300	-
Molibdênio	µg/L	70	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0	-
Níquel	µg/L	20	422	448	480	503	344	-
Zinco	µg/L	1.050	3.940	2.973	2.905	3.579	1.690	-

Tabela 14 - Resultados de metais e semimetais do POR-1S (Área S - Nível freático)

Parâmetros (dissolvidos)	Unidade	DN COPAM N° 02/2010	Pré 1ª Injeção	Pós 1ª Injeção ⁵	Pré 2ª Injeção	Pós 2ª Injeção	Pré 3ª Injeção	Pós 3ª Injeção ⁴
Alumínio	µg/L	3.500	1.068.000	-	1.397.022	1.466.880	69.800	-
Arsênio	µg/L	10	< 10,0	-	< 10,0	< 10,0	< 10,0	-
Bário	µg/L	700	< 10,0	-	< 10,0	< 10,0	< 10,0	-
Boro	µg/L	500	< 15,0	-	< 15,0	< 15,0	< 15,0	-
Cádmio	µg/L	5	< 4,0	-	< 4,0	< 4,0	< 4,0	-
Chumbo	µg/L	10	< 9,0	-	< 9,0	< 9,0	< 9,0	-
Cobalto	µg/L	5	186	-	331	296	252,0	-
Cromo	µg/L	50	< 10,0	-	33,4	< 10,0	< 10,0	-
Ferro	µg/L	2.450	24.800	-	87.018	92.830	37.400	-
Manganês	µg/L	400	13.200	-	19.721	19.283	10.400	-
Molibdênio	µg/L	70	< 15,0	-	< 15,0	< 15,0	< 15,0	-
Níquel	µg/L	20	206	-	453	405	402	-
Zinco	µg/L	1.050	1.210	-	1.843	2.237	1.250	-

Tabela 15 - Resultados de metais e semimetais do POR-2S (Área S - Nível freático)

Parâmetros (dissolvidos)	Unidade	DN COPAM N° 02/2010	Pré 1ª Injeção	Pós 1ª Injeção ⁵	Pré 2ª Injeção	Pós 2ª Injeção	Pré 3ª Injeção	Pós 3ª Injeção ⁴
Alumínio	µg/L	3.500	739.000	-	< 30,0	1.148.630	365.000	-
Arsênio	µg/L	10	< 10,0	-	< 10,0	< 10,0	< 10,0	-
Bário	µg/L	700	< 10,0	-	< 10,0	< 10,0	< 10,0	-
Boro	µg/L	500	< 15,0	-	< 15,0	< 15,0	< 15,0	-
Cádmio	µg/L	5	< 4,0	-	< 4,0	< 4,0	< 4,0	-
Chumbo	µg/L	10	< 9,0	-	< 9,0	< 9,0	< 9,0	-
Cobalto	µg/L	5	592	-	925	573	329	-
Cromo	µg/L	50	< 10,0	-	< 10,0	< 10,0	< 10,0	-
Ferro	µg/L	2.450	346.000	-	460.344	308.979	172.000	-
Manganês	µg/L	400	29.100	-	34.100	26.978	12.500	-
Molibdênio	µg/L	70	< 15,0	-	< 15,0	< 15,0	< 15,0	-
Níquel	µg/L	20	396	-	583	534	450	-
Zinco	µg/L	1.050	3.670	-	3.418	3.180	1.940	-

⁴ A 3ª campanha de injeção não foi realizada conforme explicado no item 5.2.1.2.⁵ As análises de metais e semimetais não foram realizadas em função das amostras terem apresentado pH ácido.

Tabela 16 - Resultados de metais e semimetais do PMN-8S (Área S - Nível intermediário)

Parâmetros (dissolvidos)	Unidade	DN COPAM N° 02/2010	Pré 1ª Injeção	Pós 1ª Injeção	Pré 2ª Injeção	Pós 2ª Injeção	Pré 3ª Injeção	Pós 3ª Injeção ⁶
Alumínio	µg/L	3.500	1.047.000	5.049	1.080.087	796.228	638	-
Arsênio	µg/L	10	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	-
Bário	µg/L	700	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0	-
Boro	µg/L	500	< 15,0	20,8	< 15,0	< 15,0	< 15,0	-
Cádmio	µg/L	5	< 4,0	< 4,0	9,1	< 4,0	< 4,0	-
Chumbo	µg/L	10	< 9,0	< 9,0	< 9,0	< 9,0	< 9,0	-
Cobalto	µg/L	5	4.280	< 5,0	4.415	4.353	21	-
Cromo	µg/L	50	< 10,0	< 10,0	20,4	< 10,0	< 10,0	-
Ferro	µg/L	2.450	594	< 30,0	707	1.534	161	-
Manganês	µg/L	400	82.300	62,1	106.868	115.283	613	-
Molibdênio	µg/L	70	< 15,0	582	< 15,0	< 15,0	217	-
Níquel	µg/L	20	470	< 5,0	681	574	< 5,0	-
Zinco	µg/L	1.050	10.900	< 70,0	11.614	10.985	< 70,0	-

Tabela 17 - Resultados de metais e semimetais do POP-1S (Área S - Nível intermediário)

Parâmetros (dissolvidos)	Unid.	DN COPAM N° 02/2010	Pré 1ª Injeção	Pós 1ª Injeção ⁷	Pré 2ª Injeção	Pós 2ª Injeção	Pré 3ª Injeção	Pós 3ª Injeção ⁶
Alumínio	µg/L	3.500	806.000	-	879.870	816.087	< 30,0	-
Arsênio	µg/L	10	< 10,0	-	< 10,0	< 10,0	< 10,0	-
Bário	µg/L	700	< 10,0	-	15,7	< 10,0	< 10,0	-
Boro	µg/L	500	< 15,0	-	< 15,0	< 15,0	< 15,0	-
Cádmio	µg/L	5	< 4,0	-	7,6	< 4,0	< 4,0	-
Chumbo	µg/L	10	< 9,0	-	< 9,0	< 9,0	< 9,0	-
Cobalto	µg/L	5	4.190	-	4.323	4.629	910	-
Cromo	µg/L	50	< 10,0	-	48,3	14,2	< 10,0	-
Ferro	µg/L	2.450	1.470	-	3.179	4.509	106	-
Manganês	µg/L	400	72.200	-	96.802	106.565	21.000	-
Molibdênio	µg/L	70	< 15,0	-	< 15,0	< 15,0	< 15,0	-
Níquel	µg/L	20	470	-	689	628	118	-
Zinco	µg/L	1.050	4.340	-	4.767	4.836	< 70,0	-

Tabela 18 - Resultados de metais e semimetais do POP-2S (Área S - Nível intermediário)

Parâmetros (dissolvidos)	Unid.	DN COPAM N° 02/2010	Pré 1ª Injeção	Pós 1ª Injeção ⁷	Pré 2ª Injeção	Pós 2ª Injeção	Pré 3ª Injeção	Pós 3ª Injeção ⁶
Alumínio	µg/L	3.500	707.000	-	726.000	768.185	77,0	-
Arsênio	µg/L	10	< 10,0	-	< 10,0	< 10,0	< 10,0	-
Bário	µg/L	700	< 10,0	-	< 10,0	< 10,0	< 10,0	-
Boro	µg/L	500	< 15,0	-	< 15,0	< 15,0	< 15,0	-
Cádmio	µg/L	5	< 4,0	-	8,4	< 4,0	< 4,0	-
Chumbo	µg/L	10	< 9,0	-	< 9,0	< 9,0	< 9,0	-
Cobalto	µg/L	5	3.820	-	3.788	3.963	1.260	-
Cromo	µg/L	50	< 10,0	-	84,0	52,1	< 10,0	-
Ferro	µg/L	2.450	323	-	1.601	3.533	97	-
Manganês	µg/L	400	76.100	-	94.429	115.239	29.100	-
Molibdênio	µg/L	70	< 15,0	-	< 15,0	< 15,0	< 15,0	-
Níquel	µg/L	20	472	-	751	663	188	-
Zinco	µg/L	1.050	4.340	-	5.439	6.305	< 70,0	-

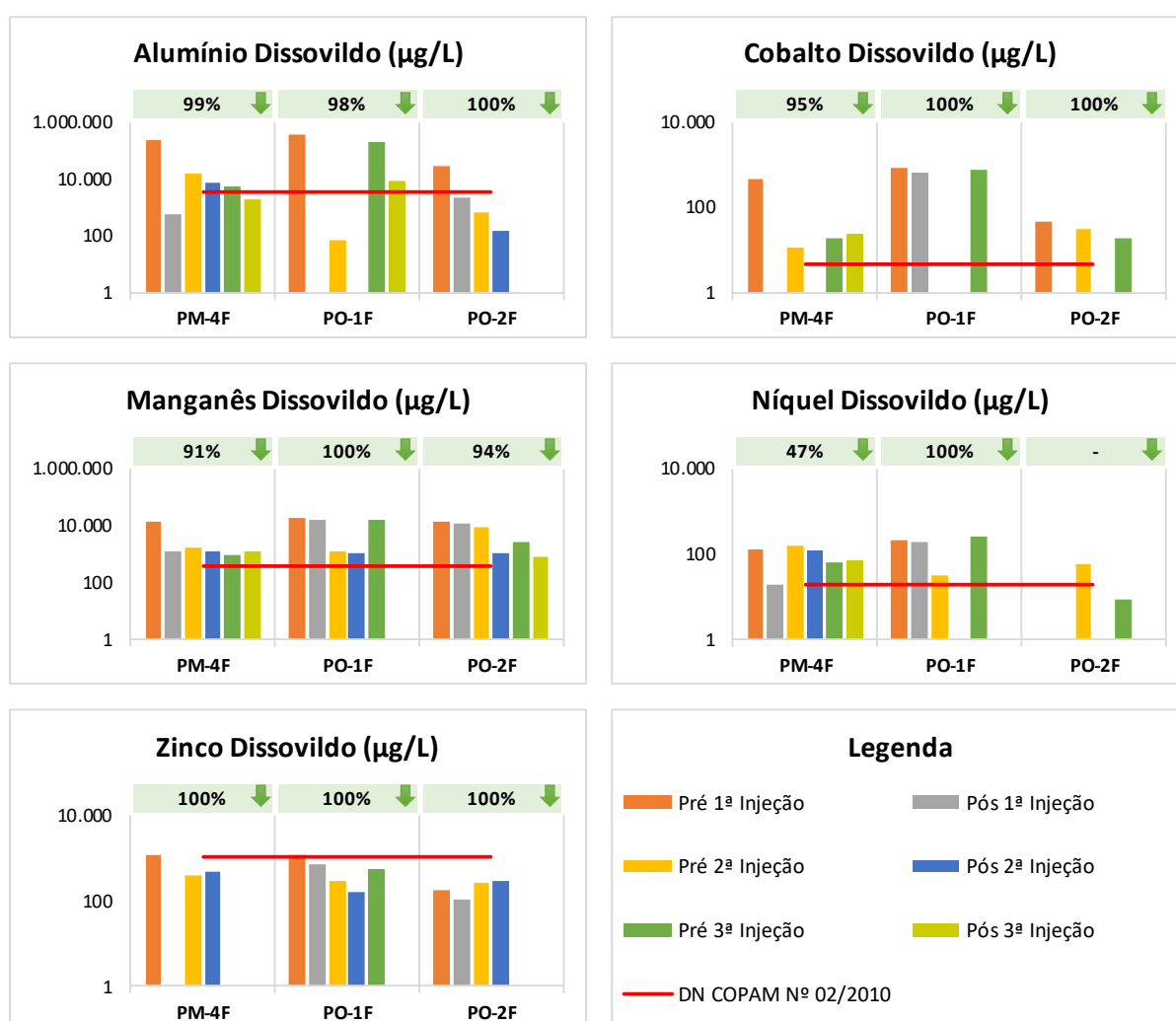
⁶ A 3ª campanha de injeção não foi realizada conforme explicado no item 5.2.1.2⁷ As análises de metais e semimetais não foram realizadas em função das amostras terem apresentado pH ácido.

Os parâmetros que apresentaram concentrações acima dos valores orientadores antes do início das campanhas de injeção foram selecionados como indicadores de avaliação da eficiência de redução do teste de injeção. O percentual de redução foi calculado a partir da concentração final, após os testes de injeção, comparando-se com as concentrações iniciais. Para os casos em que as concentrações finais apresentaram valores menores que o limite de quantificação do método analítico, considerou-se que a redução foi de 100%. A eficiência na redução destes parâmetros é apresentada nos subitens a seguir para cada uma das áreas alvo.

5.2.2.1 Eficiência na redução de metais – Área F

A variação das concentrações dos principais metais dissolvidos na área F antes, durante e após as campanhas de injeção pode ser observada através da Figura 19.

Figura 19 - Variação das concentrações de metais – Área F



Fonte: Adaptado de CPEA (2017).

Os gráficos foram elaborados em escala logarítmica (base 100) e as lacunas em cada gráfico representam os valores que ficaram abaixo do limite de quantificação do método analítico.

Na área F, inicialmente, os metais que apresentaram concentrações acima dos valores orientadores foram o alumínio, cobalto, manganês, níquel e zinco. Todos estes metais tiveram suas concentrações reduzidas, sendo que a menor redução observada foi de 47% para o parâmetro níquel no PM-4F. A média da redução das concentrações de todos os metais foi de 95%. Mesmo com esta redução significativa, a concentração de cobalto, manganês e níquel no PM-4F, alumínio no PO-1F e manganês no PO-2F ainda ficaram acima dos valores orientadores ao final do teste de injeção.

Em relação ao alumínio e manganês, metais que apresentaram as maiores concentrações iniciais, cabe destacar que estes são comumente encontrados em solo tropicais e naturalmente ácidos (CETESB, 2001).

5.2.2.2 Eficiência na redução de metais – Área S (Nível freático)

Na área S, adicionalmente aos metais alumínio, cobalto, manganês, níquel e zinco, encontrados na área F em concentração acima dos valores orientadores antes das campanhas de injeção, houve também a ocorrência de ferro, inclusive entre as 3 concentrações mais elevadas, juntamente com alumínio e manganês.

Para o nível freático, a eficácia de redução se demonstrou relativamente baixa, inclusive com incremento das concentrações finais dos seguintes metais: cobalto (PM-8S e POR-1S), ferro (POR-1S), níquel (POR-1S e POR-2S) e Zinco (POR-1S). A variação das concentrações desses metais, assim como o percentual das reduções e incrementos são apresentados na Figura 20.

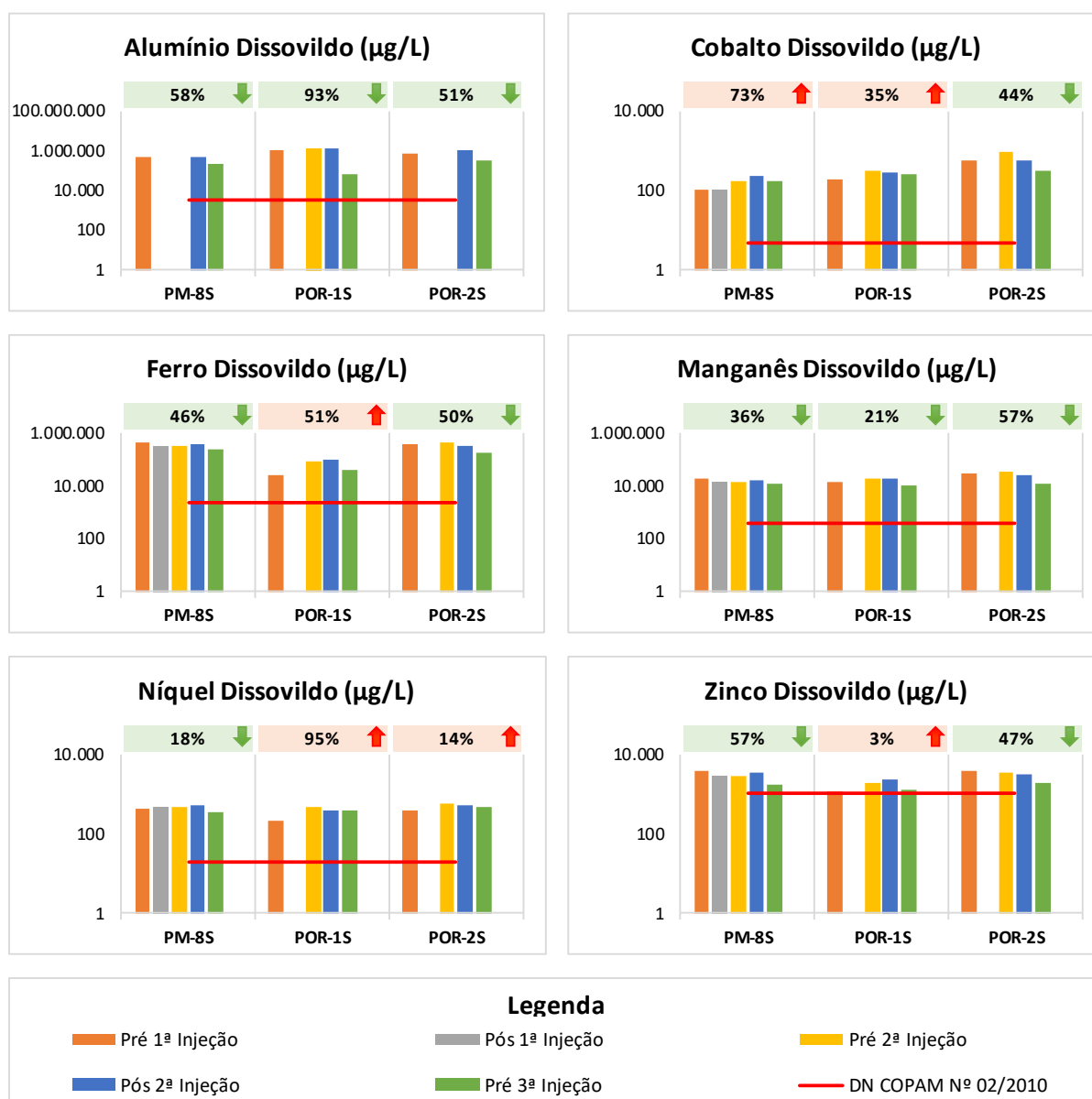
Somente os parâmetros alumínio e manganês apresentaram redução nos 3 poços monitorados, sendo que nenhum dos metais analisados tiveram suas concentrações reduzidas para níveis abaixo dos valores orientadores.

Ressalta-se que esta área se localiza nas adjacências da antiga área de estocagem de resíduo do processo de filtração de enxofre e a baixa eficiência na redução indica que a área ainda está sob efeito de uma fonte secundária. Sugere-se que o residual de enxofre presente na área seja responsável pela acidez no local, devido a processos de lixiviação, com consequente solubilização de metais presentes no solo e migração para a fração dissolvida.

Adicionalmente, foi observada uma elevação média de 2,36 m nas cargas hidráulicas dos 3 poços desta área devido à variação sazonal, considerando o intervalo de tempo entre a pré 1ª injeção e a pré 3ª injeção (105 dias). Esta variação natural do aquífero também exerce influência direta na disponibilidade de metais, devido ao maior contato do aquífero com a fonte secundária.

Conforme já mencionado no item 5.2.1.2, o pH dos poços monitorados nessa área levou 87 dias para atingir a faixa de neutralidade desejada, indicando inclusive que a massa de carbonato de sódio utilizada e a frequência das injeções pode não ter sido adequada para esta área em nível freático.

Figura 20 - Variação das concentrações de metais - Área S (nível freático)

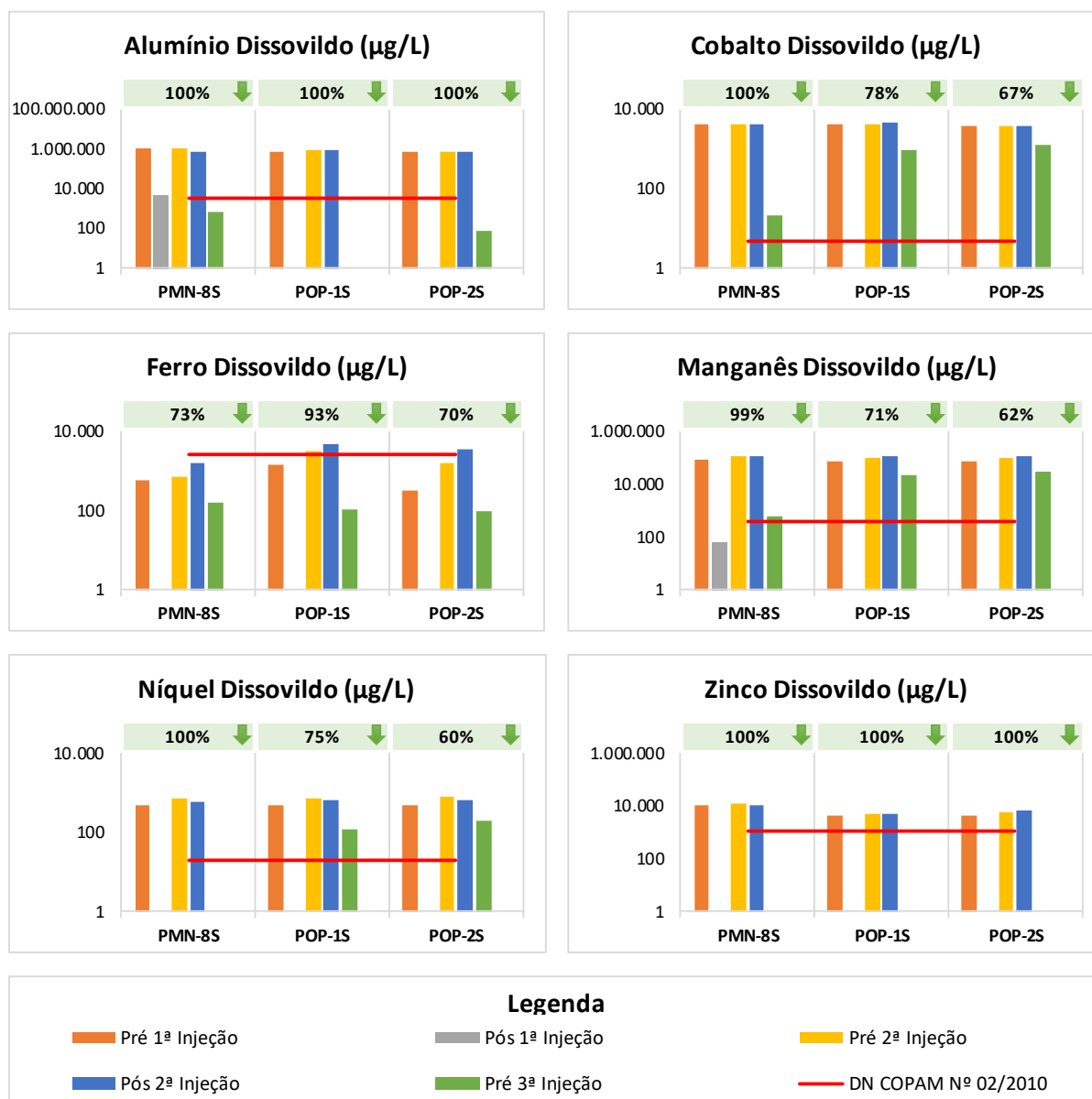


Fonte: Adaptado de CPEA (2017).

5.2.2.3 Eficiência na redução de metais - Área S (Nível intermediário)

A Figura 21, a seguir, traz a variação das concentrações dos principais metais dissolvidos e os resultados da eficiência de remoção para o nível intermediário da área S.

Figura 21 - Variação das concentrações de metais - Área S (nível intermediário)



Fonte: Adaptado de CPEA (2017).

No nível intermediário verificou-se que todos os metais apresentaram redução em relação às concentrações iniciais, com uma eficiência média de 86% de redução. As concentrações de alumínio, ferro, níquel e zinco do PMN-8S, de alumínio, ferro e zinco no POP-1S e POP-2S apresentaram redução das concentrações a níveis inferiores aos valores

orientadores. Em contrapartida, as concentrações de cobalto e manganês no PMN-8S e cobalto, manganês e níquel no POP-1S e POP-2S ainda superaram os respectivos valores orientadores. Adicionalmente, observou-se que a concentração final de molibdênio no PMN-8S foi superior ao valor orientador, sendo este um dos parâmetros que apresentou concentração inicial abaixo do limite de quantificação do método analítico.

5.3 RESULTADOS DO ENSAIO DE TRATABILIDADE COMPLEMENTAR

Nas Tabelas 19 e 20 a seguir são apresentados os resultados do ensaio complementar realizado pós-teste piloto, assim como a redução das concentrações após a neutralização com carbonato de sódio e a redução obtida com a posterior adição de polissulfeto de cálcio.

Tabela 19 - Resultados da amostra do PM-4F - Área F

Parâmetros	Unid.	DN COPAM Nº 02/2010	Pré ensaio complementar	Pós neutralização com Na ₂ CO ₃	Pós adição de CaS _x	% Redução com Na ₂ CO ₃	% Redução com CaS _x
pH	-	-	3,54	7,45	8,40	-	-
ORP	mV	-	343	-1	-230	-	-
Alumínio	µg/L	3.500	202.000	291	1.020	- 100%	- 99%
Cobalto	µg/L	5	817	193	31	- 76%	- 96%
Manganês	µg/L	400	17.900	10.300	1.230	- 42%	- 93%
Níquel	µg/L	20	301	67	23	- 78%	- 92%
Zinco	µg/L	1.050	653	< 70,0	961	- 100%	+ 47%

Tabela 20 - Resultados da amostra do POR-2S - Área S

Parâmetros	Unid.	DN COPAM Nº 02/2010	Pré ensaio complementar	Pós neutralização com Na ₂ CO ₃	Pós adição de CaS _x	% Redução com Na ₂ CO ₃	% Redução com CaS _x
pH	-	-	3,78	7,09	7,62	-	-
ORP	mV	-	331	-54	-212	-	-
Alumínio	µg/L	3.500	538.000	97	939	- 100%	- 100%
Cobalto	µg/L	5	610	235	< 5,00	- 61%	- 100%
Ferro	µg/L	2.450	206.000	80.300	693	- 61%	- 100%
Manganês	µg/L	400	19.300	11.700	3.500	- 39%	- 82%
Níquel	µg/L	20	420	113	100	- 73%	- 76%
Zinco	µg/L	1.050	2.300	< 70,0	667	- 100%	- 71%

Considerando somente a neutralização com carbonato de sódio, observou-se uma eficácia na redução da concentração total dos metais analisados de 95% para o PM-4F e de 88% para o POR-2S. Após a redução da ORP com a adição de polissulfeto de cálcio, verificou-se um ganho na eficácia com a redução atingindo 99% em ambas as amostras.

Cabe destacar que após a adição de polissulfeto de cálcio, observou-se a re-suspensão de alumínio e zinco em ambas as amostras, sendo que para a amostra do PM-4F a concentração final de zinco ficou acima do valor inicial encontrado na amostra (pré-ensaio). Outro ponto a ressaltar foi o excesso de precipitado formado após a adição de polissulfeto de cálcio, em ambas as amostras, corroborando com os resultados do teste de tratabilidade inicial pré-teste de injeção.

Considerando que em campo o excesso de precipitado pode resultar em colmatção do solo com risco de perda da eficiência do transporte de reagentes em subsuperfície, os ganhos obtidos na redução dos metais após a adição do polissulfeto de cálcio não justificaram a realização de uma etapa de injeção com este reagente nas áreas alvo.

6 CONCLUSÕES

Os testes de tratabilidade realizados em laboratório permitiram determinar a massa de carbonato de sódio a ser utilizada em cada uma das áreas alvo para promover a elevação do pH do meio. A partir dos resultados obtidos com o teste de injeção, verifica-se que o reagente carbonato de sódio atingiu a região de todos os poços monitorados e houve eficácia na neutralização do meio em ambas as áreas alvo, no nível freático e intermediário, atingindo a faixa de neutralidade pretendida.

A eficácia na redução da concentração final de metais também pode ser considerada satisfatória. Contudo, observou-se que a presença de fonte secundária na matriz do solo pode aumentar a demanda da massa de reagente básico ou mesmo indicar a necessidade de um número maior de campanhas de injeção. Cabe ressaltar que, neste caso, previamente à instalação de um sistema *full scale*, seria recomendado reavaliar a estratégia de intervenção e comparar com outras alternativas, como uma cubagem do solo contaminado com enxofre e a viabilidade de remoção. A realização de injeção com a presença de fontes ativas ou secundárias pode inviabilizar a remediação pretendida, devido ao alto consumo de reagente e tempo necessário para atingir o resultado esperado.

De forma geral, o comportamento da pluma ao longo de sua linha de fluxo principal indicou a redução das concentrações de metais, tanto na extremidade como na porção central da pluma, onde os valores tenderam ao equilíbrio, próximo das concentrações naturais do aquífero, sendo que acima de pH 5 já foram verificadas reduções significativas nas concentrações de metais. Este é um forte indício de que a pluma que apresenta caráter ácido poderia se estabilizar por processos de atenuação natural, considerando a completa eliminação das fontes ativas de contribuição.

Em síntese, os testes realizados, tanto em laboratório como em campo, indicam que a técnica de injeção de um único reagente de caráter básico para neutralização do pH do meio e, concomitante redução da concentração de metais dissolvidos, é uma alternativa viável a ser considerada.

Quanto à implantação de um sistema de injeção *full scale*, a formação de precipitados verificada durante os ensaios em laboratório pode gerar risco de colmatção do solo e deslocamento indesejado da pluma, podendo inviabilizar esta técnica dependendo da proximidade de eventuais receptores humanos e ecológicos localizados a jusante das plumas.

Como alternativa, sugere-se a utilização do mesmo reagente e dos resultados obtidos neste trabalho para a avaliação de um sistema de bombeamento, tratamento *ex situ* (que

possibilite a separação dos produtos formados com a precipitação dos compostos de interesse) e posterior reinjeção do efluente final a montante das áreas alvo, possibilitando inclusive reduzir o custo com reagentes. Esta alternativa também pode ampliar a opção de produtos a serem utilizados para tratamento em superfície.

REFERÊNCIAS⁸

BERTOLO, Reginaldo Antonio; MARCOLAN, Leonardo Nobuo Oshima; BOUROTTE, Christine Laure Marie. Relações Água-Rocha e a Hidrogeoquímica do Cromo na Água Subterrânea de Poços de Monitoramento Multiníveis de Urânia, SP, Brasil. **Geologia USP. Série Científica**, São Paulo, v. 9, n. 2, p. 47-62, 1 jun. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.5327/Z1519-874x2009000200003>. Acesso em: 14 mar. 2020.

BOVING, Thomas B. Innovative contaminated groundwater remediation technologies. In: LEHR, Jay; KEELEY, Jack (ed.). **Water Encyclopedia: ground water**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005. p. 275-280. ISBN 0-471-73683-X.

BRYE, Kristofor R.; STEELE, Kenneth F. Soil and water contamination by heavy metals. In: LEHR, Jay; KEELEY, Jack (ed.). **Water Encyclopedia: ground water**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005. p. 275-280. ISBN 0-471-73683-X.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (São Paulo). Secretaria de Estado do Meio Ambiente. **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2001. 246 p. Disponível em: http://www.sef.usp.br/wp-content/uploads/sites/52/2015/03/46-CETESB2001_Valores_Orientadores_solo_ag. Acesso em: 16 fev. 2020.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Publicado no DOU nº 249, de 30/12/2009, p. 81-84. Brasília, DF.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). **Resolução nº 463, de 29 de julho de 2014**. Dispõe sobre o controle ambiental de produtos destinados à remediação. Publicado no DOU nº 144, 30/07/2014, Seção 1, pág. 85. Brasília, DF.

COPAM (Conselho Estadual de Política Ambiental); CERH (Conselho Estadual de Recursos Hídricos). **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 02, de 08 de setembro de 2010**. Institui o Programa Estadual de Gestão de Áreas Contaminadas, que estabelece as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias químicas. Publicado no DOEMG nº 238, de 16/09/2010, p. 20-22. Belo Horizonte, MG.

CPEA (Brasil). **Ensaio de tratabilidade para correção do pH de água subterrânea do complexo industrial**. Uberaba, 2013. 44 p.

CPEA (Brasil). **Correção do pH na área do complexo industrial**. Uberaba, 2017. 291 p.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency). **In situ treatment of soil and groundwater contaminated with chromium: technical resource guide**. Cincinnati: U.S. Government, 2000. 98 p. (EPA 625/R-00/004). Disponível em: <https://clu-in.org/download/techfocus/reduction/in-situ-treatment-chromium-EPA-30004GUQ.pdf>. Acesso em: 15 abr. 2020.

⁸ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023:2018).

EPA (U.S. Environmental Protection Agency). **A Citizen's Guide to *In Situ* Chemical Reduction**. [S.I]: U.S. Government, 2012a. 2 p. (EPA 542-F-12-012). Disponível em: <https://semspub.epa.gov/work/HQ/158711.pdf>. Acesso em: 21 mar. 2020.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency). **A Citizen's Guide to Pump and Treat**. [S.I]: U.S. Government, 2012b. 2 p. (EPA 542-F-12-017). Disponível em: <https://semspub.epa.gov/work/HQ/158717.pdf>. Acesso em: 21 mar. 2020.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency). **Recent Developments for *In Situ* Treatment of Metal Contaminated Soils**. Washington: U.S. Government, 1997. 64 p. Prepared for Office of Solid Waste and Emergency Response. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/recent_dev_metals_542-r-97-004.pdf. Acesso em: 17 fev. 2020.

FÖRSTNER, U. Metal Speciation - General Concepts and Applications. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, Hamburg, v. 51, n. 1-4, p. 5-23, jun. 1993. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/03067319308027608>. Acesso em: 12 mar. 2020.

FUNGARO, Denise Alves; IZIDORO, Juliana de Carvalho. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 735-740, 18 jul. 2006. Bimensal. DOI: 10.1590/s0100-40422006000400019. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/qn/v29n4/30251.pdf>. Acesso em: 22 abr. 2020.

GÄBLER, Hans-eike. Mobility of heavy metals as a function of pH of samples from an overbank sediment profile contaminated by mining activities. **Journal of Geochemical Exploration**, Hannover, v. 58, n. 2-3, p. 185-194, abr. 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(96\)00061-1](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(96)00061-1). Acesso em: 14 mar. 2020.

HASHIM, M.a.; MUKHOPADHYAY, Soumyadeep; SAHU, Jaya Narayan; SENGUPTA, Bhaskar. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. **Journal of Environmental Management**, [S.I.], v. 92, n. 10, p. 2355-2388, 06 jan. 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479711002064?via%3Dihub>. Acesso em: 08 jan. 2020.

HULING, Scott G.; PIVETZ, Bruce E. **In-Situ Chemical Oxidation**. Cincinnati: EPA - Engineering Issue, 2006. 60 p. (EPA/600/R-06/072). Disponível em: <https://clu-in.org/download/contaminantfocus/pcb/ISCO-600R06072.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2020.

IBAMA (Instituto Brasileiro Do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis). **Instrução Normativa nº 5, de 17 de maio de 2010**. Estabelecer os procedimentos e exigências a serem adotados para efeito de anuência prévia para a realização de pesquisa e experimentação, registro e renovação de registro de produtos remediadores. Publicado no DOU nº 94, 30/07/2014, Seção 1, pág. 72-76. Brasília, DF.

ITRC (The Interstate Technology & Regulatory Council). **Technology Overview as part of a Web-based Technical and Regulatory Guidance: Electrokinetics**. Washington, D.C. ITCR, 2010. Disponível em: https://www.itrcweb.org/miningwaste-guidance/to_electrokinetics.htm#case_study. Acesso em: 18 abr. 2020.

JACOBS, JAMES A; VANCE, DAVID B. Source, mobility, and remediation of metals. In: LEHR, Jay; KEELEY, Jack (ed.). **Water Encyclopedia: ground water**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005. p. 280-284. ISBN 0-471-73683-X.

JACOBS, JAMES A. *In situ* groundwater remediation for heavy metal contamination. In: LEHR, Jay; KEELEY, Jack (ed.). **Water Encyclopedia: ground water**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005. p. 290-293. ISBN 0-471-73683-X.

LEE, Minhee; PAIK, In Sung; KIM, Insu; KANG, Hyunmin; LEE, Sanghoon. Remediation of heavy metal contaminated groundwater originated from abandoned mine using lime and calcium carbonate. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.I.], v. 144, n. 1-2, p. 208-214, 01 jun. 2007. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.007>. Acesso em: 12 jan. 2020.

MERCER, James W.; SKIPP, David C.; GIFFIN, Daniel. Basics of Pump-and-Treat Groundwater Remediation Technology. Ada: U.S. Environment Protection Agency, 1990. EPA/600/8-90/003. Disponível em: <https://semspub.epa.gov/work/11/174485.pdf>. Acesso em: 04 jan. 2020.

MULLIGAN, C.n.; YONG, R.n.; GIBBS, B.F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Engineering Geology**, [S.I.], v. 60, n. 1-4, p. 193-207, jun. 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(00\)00101-0](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(00)00101-0). Acesso em: 06 jan. 2020.

PETERSEN, S. W.; HEDQUIST, K. A. **Treatability Test Report for Calcium Polysulfide in the 100-K Area**. Washington: U.S. Government, 2006. 138 p. (DOERL-2006-17). Prepared for U.S. Department of Energy Assistant Secretary for Environmental Management. Disponível em: <https://clu-in.org/download/techfocus/reduction/Polysulfide-chromium-DOERL-2006-17.pdf>. Acesso em: 13 dez. 2019.

RIEUWERTS, J. S.; THORNTON, I.; FARAGO, M. E.; ASHMORE, M. R. Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. **Chemical Speciation & Bioavailability**, [S.I.], v. 10, n. 2, p. 61-75, jan. 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.3184/095422998782775835>. Acesso em: 12 abr. 2020.

SILVA, S. R.; PROCÓPIO, S. O.; QUEIROZ, T. F. N.; DIAS, L. E. Caracterização de rejeito de mineração de ouro para avaliação de solubilização de metais pesados e arsênio e revegetação local. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 1, p. 189-196, fev. 2004. DOI: 10.1590/s0100-06832004000100018. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/rbcs/v28n1/a18v28n1.pdf>. Acesso em: 22 abr. 2020.

TAKENO, Naoto. **Atlas of Eh-pH diagrams: intercomparison of thermodynamic databases**. Tsukuba: National Institute of Advanced Industrial Science And Technology, 2005. 287 p. Disponível em: https://www.eosremediation.com/download/Chemistry/Chemical%20Properties/Eh_pH_Diagrams.pdf. Acesso em: 27 nov. 2016.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. Partitioning of Trace Metals in Sediments and its Relationship to their Accumulation in Benthic Organisms. In: BROEKAERT, J. A. C.;

GÜÇER, Ş.; ADAMS, F. (ed.). **Metal Speciation in the Environment**. Berlin: Springer-verlag, 1990. Cap. 29. p. 545-569. (G). DOI: 10.1007/978-3-642-74206-4.

VANCE, David B.; JACOBS, James A. Groundwater remediation by injection and problem prevention. In: LEHR, Jay; KEELEY, Jack (ed.). **Water Encyclopedia**: ground water. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005. p. 421-426. ISBN 0-471-73683-X.