

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

MECANISMOS DE SORÇÃO DO ÍON COBRE EM SOLOS RESIDUAIS
JOVENS ACRESCIDOS COM DIFERENTES TIPOS DE MATÉRIA
ORGÂNICA

CAROLINA DA SILVA CARPIO

Orientadora: Prof^a. Dr^a Helena Polivanov

Rio de Janeiro – RJ
Maio, 2005

M
GL
C298M

MECANISMOS DE SORÇÃO DO ÍON COBRE EM SOLOS RESIDUAIS
JOVENS ACRESCIDOS COM DIFERENTES TIPOS DE MATÉRIA
ORGÂNICA.

CAROLINA DA SILVA CARPIO

MONOGRAFIA SUBMETIDA AO CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, COMO REQUISITO
OBRIGATÓRIO DA DISCIPLINA “TRABALHO FINAL DE CURSO”.

Aprovada por:

Prof^a, Dr^a. Helena Polivanov
Orientadora - Dept^o. Geologia – UFRJ

M.Sc. Renata de Carvalho Jimenez Alaminio
Examinadora - Dept^o. Geologia – UFRJ

Prof^o. Dr. Gerson Cardoso da Silva Jr.
Examinador - Dept^o. Geologia – UFRJ

Rio de Janeiro – RJ
Maio, 2005

402293 - 28

em 10.

não se

Ser

mito

De

FICHA CATALOGRÁFICA

CARPIO, CAROLINA DA SILVA.

Mecanismos de sorção do íon cobre em solos
residuais jovens acrescidos com diferentes tipos de
matéria orgânica.

Rio de Janeiro, 2005

xvi, 64p. il. Instituto de Geociências – UFRJ,
Dissertação de Graduação em Geologia – Universidade
Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências,
2005

1. Contaminação por metal 2. Matéria Orgânica
3. Sorção.

DEDICATÓRIA ESPECIAL

De acordo com o dito popular, “mãe só tem uma...”

Eu discordo. Mãe há aos montes. No entanto mãe igual a minha não existe em lugar nenhum do mundo. Juntem-se todas as mães deste planeta, e o conjunto não resumira todas as qualidades que você guarda no seu coração.

Desta forma, sou obrigada a me contradizer: “Mãe, só tem uma! A minha! Sim, mamãe, jamais conseguiria encontrar alguém que pudesse substituí-la na minha vida e no meu coração. Você é única. É eterna. Todos os dias agradeço a Deus por saber que há alguém pensando em mim com amor. E por tudo que você me dá, por tudo que você me faz, por esse sentimento mágico de amor que sinto acontecer entre nós todos os dias, eu te agradeço, sinceramente.

TE AMO MUITO!

Sua Filha

Carolina Carpio

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sem ele eu nada seria. A ele também agradeço por me presentear com uma bela família, que me apoiou e incentivou integralmente.

Agradeço a minha SUPER-HIPER-MEGA-POWER MÃEZONA, Eloísa Helena por tudo. A meu pai Ruperto Tito, que mesmo estando longe, agradeço o constante interesse e motivação. A meu irmão Rodrigo Carpio por me motivar para conquistas maiores e por ser um “irmãozão”. A minha vó e segunda mãe, Eloísa Lemos pelas diversos momentos de preocupação em relação a tudo e pelos carinhos sempre constantes. A meu padrasto Sergio Barcelos pela amizade, pelas palavras sábias e principalmente pelo espírito positivo.

A professora Helena Polivanov por me orientar e por suas valiosas contribuições ao longo da minha vida acadêmica.

A minha sempre “Co-orientadora” Renata Alaminio, pelas suas importantes orientações durante o desenvolvimento deste trabalho e pela sua amizade, empenho e disponibilidade, com os quais sempre pude contar.

Ao Leandro Victor, Kátia Litiere, Vitor Hugo e André Ferreira, pela ajuda neste trabalho e pelos momentos de descontração a todo instante.

Aos professores e funcionários do Setor de Geologia da UFRJ, e em especial aos técnicos de laboratório, Osório Luiz da Silva e Roberto Gomes de Lima pelo aprendizado e ao Walgenor Reis dos Santos pela ajuda a cada início de período, até mesmo nas horas que ele não podia.

Aos meus tios Eduardo e Yone, meus primos quase irmãos Renan e Larissa, e minhas amigas Patrícia e Danielle que sempre torceram e confiaram em mim.

Aos amigos Vivian, Gilmara, Daniella, Fabiana, Juliana, Priscila, Max, Cícero, Marcelo, Hilton (Potó), Cauê, Hatushica, Guilherme, Franco, Rafael (Tchuca). Cada um de vocês é muito especial pra mim.

Aos meus grandes amigos de curso (Tuma 99): Antônio Sanjines pela sua alegria contagiante em todos os momentos, Camila Albuquerque, cujo lembro até hoje do nosso encontro na fila de inscrição, Edson o nosso futuro papai, Helen Belfort por ser mãezena sempre com um conselho pra dar, Igor Viegas meu eterno irmãozinho, Juliano Teive por ensinar seus passinhos de forró e constantes gargalhadas a todo o momento, Janaína Andrade, não esquecerei nunca as palavras de carinho e o apoio que você me deu no campo de Gênesis quando mais precisei, Luisa sempre animada e rindo á toa, Marcel que sempre que me vê, pergunta "E aí Morena?", Paula Freitas, minha parceira de Enegeo, Paulo Roberto com suas histórias hilariantes. Rafael Echibarrena com seu jeitinho meigo, sempre disposto a ajudar e Reginaldo Rugolo que mesmo estando longe, tem um lugarzinho guardado aqui no meu coração. Em especial a duas pessoas maravilhosas: minha eterna amiga Marcelle Marques Erthal, pela paciência, pelas risadas, pelas fofocas, pela confiança, pela sinceridade, eterna amizade... Enfim por tudo e a Diogo Mattoso Abreu (o "DI") a você não existem palavras para expressar o quanto foi, é e sempre será especial em minha vida.

A TODOS O MEU MUITO OBRIGADO!

RESUMO DA MONOGRAFIA APRESENTADA AO CURSO DE GRADUAÇÃO EM
GEOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, COMO
REQUISITO OBRIGATÓRIO DA DISCIPLINA "TRABALHO FINAL DE CURSO".

MECANISMOS DE SORÇÃO DO ÍON COBRE EM SOLOS RESIDUAIS JOVENS
ACRESCIDOS COM DIFERENTES TIPOS DE MATÉRIA ORGÂNICA.

CAROLINA DA SILVA CARPIO

RIO DE JANEIRO, MAIO DE 2005.

ORIENTADORA: Helena Polivanov.

O presente trabalho tem como objetivo estudar e comparar o comportamento sorativo de solos residuais provenientes de gnaisses do estado do Rio de Janeiro quando misturados a distintas proporções de matéria orgânica e matéria orgânica acrescida de adubo orgânico. Este estudo procura analisar a contribuição dos dois tipos de matéria orgânica nos processos de adsorção do íon metálico cobre. O perfil de onde foram coletadas as amostras deformadas do horizonte C (solo residual jovem) situa-se dentro de uma saibreira, no bairro de Jacarepaguá, e as amostras de matéria orgânica foram coletadas no bairro de Santa Cruz, ambos os bairros são localizados no Município do Rio de Janeiro. A metodologia empregada consistiu na realização de análises físicas (ensaio granulométrico), químicas (determinação de pH em água e em KCl, teor de carbono orgânico e matéria orgânica, CTC e análise química total) e mineralógicas (difratometria de Raios-x) para caracterizar os materiais. Em seguida, foram realizadas separadamente as misturas do solo residual com os dois tipos de matéria orgânica nas seguintes proporções: 100:0, 75:25; 50:50; 25:75; 0:100 (%solo:%matéria orgânica). Com a finalidade de determinar o tempo de estabilização esses materiais foram contaminados com uma solução de 2000 ppm de Cu e posteriormente levados a batelada com soluções de 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500 e 1750 ppm de Cu. Os dados dos ensaios foram analisados por meio de absorção atômica, as isotermas de sorção foram determinadas e os melhores modelos (Freundlich, Langmuir e Langmuir 2) escolhidos. Os resultados mostraram

que os dois tipos de matéria orgânica possuem efeito redutor do transporte de contaminantes devido a alta sorção apresentada nos ensaios com o aumento das mesmas. Com relação ao adubo orgânico utilizado na área de estudo, o resultado encontrado não correspondeu as expectativas, pois não foi possível verificar a influência esperada nos mecanismos de sorção. Este fato pode ser explicado, pois os resultados dos teores de carbono orgânico obtidos nos ensaios químicos apresentaram valores muito próximos aos da matéria orgânica desprovida de adubo.

LISTA DE SÍMBOLOS

\bar{v} – velocidade média da água subterrânea [LT^{-1}]

k – condutividade hidráulica [LT^2]

i – gradiente hidráulico [LL^{-1}]

η – porosidade do solo

D_h – coeficiente de dispersão hidrodinâmica da espécie química [L^2T^{-1}]

D_m – coeficiente de dispersão mecânica [L^2T^{-1}]

D^* – coeficiente de difusão molecular efetiva [L^2T^{-1}].

α_L – coeficiente de dispersividade longitudinal [L]

α_T – coeficiente de dispersividade transversal [L]

v – velocidade linear média [LT^{-1}]

W – coeficiente de tortuosidade ($W < 1$)

D_0 – coeficiente de difusão na solução [L^2T^{-1}]

C_e – concentração de equilíbrio na solução [ML^{-3}]

x/m – quantidade de soluto adsorvido por massa unitária de solo [MM^{-1}]

K_d – coeficiente de distribuição [L^3M^{-1}]

K_f - constante proporcional à capacidade de adsorção máxima do solo

N – constante relacionada a declividade da curva que reflete a intensidade de adsorção com o aumento de concentração de equilíbrio

M – constante, quantidade máxima de soluto adsorvida pelo solo [MM^{-1}]

K_L – constante relacionada com a energia de adsorção [L^3M^{-1}]

$[H^+]$ - atividade do íon hidrogênio na solução.

C_s – concentração de soluto na fase sólida [ML^{-3}]

x – massa adsorvida.

m – massa do solo [M]

V_s – volume da solução [L]

C_0 - Concentração inicial da solução (determinada analiticamente) antes do contato com o solo [ML^{-3}]

C_e – concentração de equilíbrio na solução [ML^{-3}]

C – concentração adsorvida

t – tempo [T]

Figura 4.1

Figura 4.2

Figura 4.3

Figura 4.4

Figura 4.5

Figura 4.6

Figura 4.7

Figura 4.8

Figura 4.9

Figura 4.10

Figura 4.11

Figura 4.12

Figura 4.13

Figura 4.14

Figura 4.15

Figura 4.16

Figura 4.17

Figura 4.18

Figura 4.19

Figura 4.20

Figura 4.21

Figura 4.22

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1: Variações da velocidade de fluxo no meio poroso (GILLHAM, 1981 <i>apud</i> ELBACHÁ, 1989)	11
Figura 4.2: Modelo de Isoterma Linear.	17
Figura 4.3: Modelo de Isoterma de Freundlich linearizada pela transformação logarítmica.	19
Figura 4.4: Isoterma de Langmuir.	20
Figura 5.1: Diagrama demonstrando os componentes da matéria orgânica do solo (MOS). (MACHADO, 1999).	22
Figura 7.1: Fotomontagem da bancada principal da área de estudos. (SILVA, 2003).	28
Figura 7.2: Matéria orgânica sem adubo (a) e matéria orgânica com Adubo (b)....	29
Figura 7.3: Coleta da matéria orgânica com o auxílio do trado.	30
Figura 7.4: Soluções de cobre em diferentes proporções.	31
Figura 7.5: pH METRO Quimis	33
Figura 7.6: Difratômetro Rigaku – Termoflex	36
Figura 7.7: Agitador orbital (FANEN), Centrífuga (HITACHI) e Espectrômetro de absorção atômica (GBC-modelo 908AA).	38
Figura 8.1: Curva granulométrica do horizonte C	41
Figura 8.2: Difratograma do horizonte C.	46
Figura 8.3: Difratograma da matéria orgânica sem adubo.	47
Figura 8.4: Difratograma da matéria orgânica com adubo.	47
Figura 8.5: Determinação do tempo de equilíbrio para o horizonte C + matéria orgânica sem adubo.....	49
Figura 8.6: Determinação do tempo de equilíbrio para o horizonte C + matéria orgânica com adubo.....	50
Figura 8.7: Isoterma de adsorção do Cu para o horizonte C acrescido de matéria orgânica sem adubo.....	52
Figura 8.8: Isoterma de adsorção do Cu para os horizonte C acrescido de matéria orgânica com adubo.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1: Média diária de ingestão de alguns inorgânicos em um adulto norte - americano (YONG, 1992 apud DEMUELENAERE, 2004).....	5
Tabela 3-2: Teor de alguns elementos encontrados don solos. LINDSAY(1979) <i>apud</i> McLEAN & BLEDSOE(1992).	6
Tabela 4-1: Processos que controlam a migração dos contaminantes. Modificado de ROBERTSON (1982).....	8
Tabela 5-1: Constituintes do Húmus e sua solubilidade (JORGE, 1972.)	24
Tabela 6-1: Montagem dos principais rejeitos orgânicos nos Estados Unidos e porcentagens desses materiais usados no campo (BRADY, 1989).	27
Tabela 7-1: Proporções dos materiais iniciais utilizados nas misturas.....	30
Tabela 8-1: Resultado da análise granulométrica do horizonte C.....	40
Tabela 8-2: Cátions trocáveis e capacidade de troca catiônica do horizonte C (cmol _c /kg).....	42
Tabela 8-3: Resultado das determinações de pH para os solos estudados.....	43
Tabela 8-4: Determinação do pH para as soluções de cobre.	43
Tabela 8-5: Resultados do Carbono Orgânico e da Matéria Orgânica.....	44
Tabela 8-6: Resultados das análises químicas por fluorescência de Raios-X.....	45
Tabela 8-7: Mineralogia dos solos estudados por DRX.	45
Tabela 8-8 Determinação da razão solo:solução para a matéria orgânica utilizando a solução de 2000 ppm de cobre como contaminante.	48
Tabela 8-9: Resultados dos ensaios de determinação do tempo de equilíbrio.....	49
Tabela 8-10: Aumento percentual da capacidade de sorção para as concentrações iniciais de Cu no horizonte C acrescido de matéria orgânica sem adubo.	51
Tabela 8-11: Aumento percentual da capacidade de sorção para as concentrações iniciais de Cu no horizonte C acrescido de matéria orgânica com adubo.	51
Tabela 8-12: Parâmetros de sorção de Cu para o horizonte C acrescido de matéria orgânica sem adubo.....	53
Tabela 8-13: Parâmetros de sorção de Cu para o horizonte C acrescido de matéria orgânica com adubo.....	54

Tabela 8-14: Modelo linearizado de Langmuir para o Cu no horizonte C acrescido de matéria orgânica sem adubo.....	54
Tabela 8-15: Modelo linearizado de Langmuir para o Cu no horizonte C acrescido de matéria orgânica com adubo.....	55

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Conteúdo da Monografia	2
2	OBJETIVO	3
3	CONTAMINAÇÃO DE SOLOS	4
3.1	Metais Pesados	5
3.1.1	Cobre	6
4	MECANISMOS DE MIGRAÇÃO DE SOLUTOS EM MEIOS POROSOS	8
4.1	Processos Físicos e Físico-Químicos	9
4.1.1	Advecção	9
4.1.2	Dispersão Hidrodinâmica	10
4.1.2.1	Dispersão Mecânica	10
4.1.2.2	Difusão molecular	12
4.2	Processos Químicos	12
4.2.1	Adsorção	13
4.2.2	Dissolução / Precipitação	14
4.2.3	Oxidação / Redução	14
4.2.4	Hidrólise	15
4.2.5	Complexação	15
4.3	Processos Biológicos	15
4.3.1	Biodegradação	15
4.4	Isotermas de Adsorção	16
4.4.1	Equação de Sorção Constante ou Linear	17
4.4.2	Equação de Freundlich	18
4.4.3	Equação de Langmuir	19
5	MATÉRIA ORGÂNICA	22
5.1	Propriedades da Matéria Orgânica	23
5.2	Húmus	23
5.2.1	Constituintes do Húmus	24
5.2.2	Características do Húmus	24
6	ADUBOS	26
6.1	Adubo Orgânico	26
7	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	28

7.1	Localização	28
7.2	Métodos e Materiais	29
7.2.1	<i>Preparação das Amostras e Soluções</i>	30
7.3	Ensaio Físico.....	31
7.3.1	<i>Análise Granulométrica</i>	31
7.4	Ensaios Físico-Químicos e Químicos	32
7.4.1	<i>Complexo Sortivo</i>	32
7.4.2	<i>Potencial Hidrogênico (pH)</i>	32
7.4.3	<i>Carbono Orgânico e Teor de Matéria Orgânica</i>	34
7.4.4	<i>Análise Química Total</i>	34
7.5	Ensaio Mineralógico	35
7.5.1	<i>Difratometria de Raios – X</i>	35
7.6	Ensaios de Equilíbrio em Lote	36
7.6.1	<i>Determinação da Razão solo:solução</i>	37
7.6.2	<i>Determinação do Tempo de Equilíbrio</i>	37
7.6.3	<i>Determinação dos parâmetros de sorção através do ensaio de equilíbrio em lote propriamente dito</i>	38
8	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	40
8.1	Ensaio Físico.....	40
8.1.1	<i>Análise Granulométrica</i>	40
8.2	Ensaios Físico-Químicos e Químicos	41
8.2.1	<i>Complexo Sortivo</i>	41
8.2.2	<i>Potencial Hidrogênico</i>	43
8.2.3	<i>Carbono Orgânico e Teor de Matéria Orgânica</i>	44
8.2.4	<i>Análise Química Total</i>	44
8.3	Ensaio Mineralógico	45
8.3.1	<i>Difração de Raios-X</i>	45
8.4	Ensaio de Equilíbrio em Lote	47
8.4.1	<i>Determinação da Razão solo:solução</i>	48
8.4.2	<i>Determinação do Tempo de Equilíbrio</i>	48
8.4.3	<i>Determinação dos parâmetros de sorção através do Ensaio de Equilíbrio em Lote</i>	50
9	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	56
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

ANEXOS.....	65
-------------	----

1 INTRODUÇÃO

A qualidade do meio ambiente se tornou um assunto de grande importância nos dias atuais. A poluição ambiental causada pelo homem aumentou consideravelmente e de modo descontrolado, de forma que as relações entre o homem e o seu meio se modificaram. Atualmente não é possível estimar a enorme quantidade de produtos e substâncias produzidas, sendo que os dejetos e emissões ao meio ambiente são igualmente diversos (XIMENES, Disponível em www.encyclopediaambiental.hpg.ig.com.br).

Entre as principais fontes de contaminação do solo e das águas subterrâneas pode-se citar os vazamentos de petróleo de dutos e tanques de navios, armazenamento de lixo tóxico no subsolo, os problemas no tratamento de efluentes, as atividades de mineração, a disposição inadequada de resíduos, o uso indiscriminado de defensivos agrícolas, os acidentes de transporte de substâncias químicas, entre outros (BRAGA, 2000).

Entre os poluentes mais prejudiciais ao ecossistema estão os metais pesados. A ação destes metais na saúde humana é muito diversificada e profunda. A maioria dos organismos vivos precisa de poucos metais em doses muito pequenas, como é o caso do zinco, magnésio, cobalto e do ferro, mas tornam-se tóxicos e perigosos para a saúde humana quando ultrapassam determinadas concentrações-limite.

Como exemplo temos o metal cobre que será abordado no presente trabalho, onde o teor máximo permitido em águas de abastecimento público, segundo a Resolução 20 do CONAMA (1986), é de 0,5 mg/L, e sua ingestão em altas doses pode acarretar, no homem, irritação e corrosão da mucosa, problemas hepáticos, renais, irritação do sistema nervoso e depressão. (ZIMBRES, Disponível em <http://www.meioambiente.pro.br>).

Também serão abordados o processo e mecanismo de transporte deste contaminante e sua interação com o solo.

1.1 Conteúdo da Monografia

O capítulo 1 refere-se a elucidação do tema principal no qual este trabalho está inserido.

O capítulo 2 apresenta o objetivo e o propósito deste estudo.

O capítulo 3 engloba os metais pesados e sua toxicidade, além de apresentar, como principal fenômeno de degradação dos solos, a contaminação. Aborda-se, em específico o íon cobre, que é o principal elemento utilizado neste trabalho, apontando sua ocorrência tanto em águas subterrâneas como nos solos.

O capítulo 4 é responsável pelos mecanismos de migração de solutos em meios porosos, como também pelos principais processos de interação estes e o solo. Neste capítulo, também é abordado as isotermas de sorção.

O capítulo 5 apresenta uma visão geral sobre o que é matéria orgânica: suas propriedades, englobando também o húmus e suas principais características.

O capítulo 6 introduz os tipos de adubos existentes, enfatizando o adubo orgânico que foi utilizado para elaboração deste trabalho.

O capítulo 7 expõe a caracterização da área de estudo: localização, coleta e ensaios laboratoriais (ensaios para a caracterização física, físico química e química, e mineralógica desses solos). Também foi feita a descrição do ensaio de equilíbrio em lote, englobando a determinação da razão solo:solução, do tempo de equilíbrio, e o ensaio de equilíbrio em lote propriamente dito.

O capítulo 8 refere-se aos resultados dos ensaios mencionados no capítulo 7, seguidos por discussões baseadas nestes resultados, buscando-se explicações para dar sustento aos mesmos.

O capítulo 9 apresenta uma avaliação de todo o trabalho realizado, bem como suas conclusões e sugestões para pesquisas futuras.

No final da monografia encontram-se listadas as referências bibliográficas e são apresentados os anexos.

2 OBJETIVO

O presente trabalho teve o propósito de estudar e comparar através da metodologia dos ensaios de Equilíbrio em Lote, a influência da matéria orgânica e da matéria orgânica acrescida de adubo no processo de retardo do íon metálico Cobre no meio físico, prevendo assim, a mobilidade deste contaminante e os princípios básicos de interação entre estes e um solo residual proveniente de gnaisses do Estado do Rio de Janeiro.

O projeto está inserido na pesquisa que visa estudar a contribuição da matéria orgânica nos processos de adsorção de íons metálicos, objetivando verificar suas influências nos parâmetros de sorção através da análise das curvas de isoterma.

Como meta para atingir o objetivo proposto deve-se:

- Determinar as características físicas químicas e mineralógicas dos materiais estudados.
- Determinar os mecanismos de sorção dos solos puros, e acrescidos dos dois tipos de matéria orgânica, em diferentes proporções.

3 CONTAMINAÇÃO DE SOLOS

Com o enorme progresso material de milhões de habitantes, a explosão populacional do século 20, o surgimento de megametrópoles e a poluição ambiental, começaram a surgir preocupações com a qualidade dos solos. Após incidentes graves, foram identificados sérios danos causados no solo por indústrias poluentes de vários tipos, sobretudo indústrias químicas. A contaminação regional de solos, ocorre principalmente em regiões industriais e grandes centros, onde fábricas, veículos motorizados e detritos municipais são as fontes mais importantes de metais (NAVARRO & CARVALHO, 2003).

Um dos principais fenômenos de degradação dos solos é a contaminação, nomeadamente por:

- Resíduos sólidos e líquidos provenientes de aglomerados urbanos: na maioria dos casos ainda é depositada no solo sem qualquer controle. Isto faz com que os lixiviados produzidos e não recolhidos para posterior tratamento contaminem facilmente solos e águas.
- Águas contaminadas, efluentes sólidos e líquidos lançados diretamente sobre os solos e/ou deposição de partículas sólidas, cujas descargas continuam a ser maioritariamente não controladas, provenientes da indústria.
- Efluentes provenientes de atividades agrícolas, de onde se destacam aquelas que apresentam um elevado risco de poluição, como sendo, as agropecuárias intensivas (suiniculturas), com taxa bastante baixa de tratamento de efluentes, os sistemas agrícolas intensivos que têm grandes contributivos de pesticidas e adubos, podendo provocar a acidez dos solos, que por sua vez facilita a mobilidade dos metais pesados, e os sistemas de rega, por incorreta implantação e uso.

O processo de contaminação define-se então como a adição no solo de compostos, que qualitativa e/ou quantitativamente podem modificar as suas características naturais e utilizações, produzindo então efeitos negativos, constituindo poluição (Disponível em: www.tema-poluir.hpg.ig.com.br).

3.1 Metais Pesados

Os metais pesados estão presentes em quase todos os tipos de contaminação, associados com a poluição e a toxicidade. Acumulam-se freqüentemente na camada superior do solo, sendo então acessíveis para as raízes das plantas, e ao serem remobilizados, podem mudar de forma química e acumular-se em organismos vivos, com consequências que podem chegar a dizimação da biota ou, caso ocorra o processo de adaptação, apresentar concentrações milhares de vezes maior do que as presentes no sistema aquático. Esta é a causa mais freqüente de intoxicação e envenenamento nos seres humanos (NAVARRO & CARVALHO, 2003). Na tabela 3.1 a média diária de ingestão aceitável segundo YONG (1992).

Fonte: YONG (1992)

Tabela 3-1: Média diária de ingestão de alguns inorgânicos em um adulto norte -americano (YONG, 1992 apud DEMUELENAERE, 2004)

Constituintes	Entrada diária (mg/dia)	Entrada diária aceitável (mg/dia)
Potássio	3750	5600
Cálcio	420	800
Sódio	5660	2200
Fósforo	1500	800
Cloro	8440	5450
Magnésio	375	350
Zinco	13	15
Ferro	19,5	18
Cromo	0,115	0,34
Flúor	3	4,2
Cobre	1,7	1,3
Chumbo	0,57	-
Cadmio	0,28	-

Os metais pesados não podem ser destruídos e são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Normalmente apresentam-se em concentrações muito pequenas, associados a outros elementos químicos, formando minerais em rochas. (Disponível em: www.planetaverde.org.br).

Neste estudo, será visto o comportamento de um metal pesado específico, o Cobre.

3.1.1 Cobre

O cobre pode existir em águas naturais em forma dissolvida ou como o íon cúprico ou complexada com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos (como carbonatos, cloretos, ácidos húmicos ou fúlvicos). Pode também estar presente como precipitado insolúvel (ex. hidróxido, fosfato ou sulfeto) ou adsorvido ao material particulado. (USPHS 1997).

Em solos, o cobre tem uma alta afinidade para a sorção (adsorção e absorção) por ligantes orgânicos e inorgânicos (ex. ácidos húmicos e fúlvicos, hidróxidos de ferro, alumínio e manganês). No entanto, o cobre pode também existir como íons e complexos solúveis. Em uma forma solúvel, o cobre é muito mais biodisponível, e é mais provável que ele migre pelo meio ambiente, do que se estiver ligado à matéria orgânica ou presente como precipitado insolúvel. Portanto, o sulfato ou o cloreto de cobre, presente na cinza de incineradores de lixo sólido municipal ou em resíduos de minas, é mais biodisponível e migratório do que o cobre orgânico encontrado em borra de esgoto (USPHS 1997). Em média, o teor de cobre encontrado nos solos é de 30mg/kg e o seu limite de referência é de 2 a 100mg/kg, como mostra a tabela 3.2.

Tabela 3-2: Teor de alguns elementos encontrados nos solos. LINDSAY(1979) *apud* McLEAN & BLEDSOE(1992).

TEOR DE ALGUNS ELEMENTOS ENCONTRADOS NOS SOLOS (mg/kg)		
METAL	MÉDIA	LIMITES DE REFERÊNCIA
Al	71.000	10.000 - 300.000
Fe	38.000	7.000 - 550.000
Mn	600	20 - 3.000
Cu	30	2 - 100
Cr	100	1 - 1000
Cd	0,06	0,01 - 0,70
Zn	50	10 - 300
As	5	1,0 - 50
Se	0,3	0,1 - 2
Ni	40	5 - 500
Ag	0,05	0,01 - 5
Pb	10	2 - 200
Hg	0,03	0,01 - 0,3

O cobre é um dos elementos mais importantes e essenciais para plantas e animais. No entanto, se plantas e animais são expostos a concentrações elevadas de cobre biodisponível, a bioacumulação pode ocorrer, com possíveis efeitos tóxicos.

O cobre é um nutriente essencial que é incorporado em uma série de sistemas de enzimas de animais e de plantas; ex. em humanos, os sistemas enzimáticos envolvidos na formação da hemoglobina, no metabolismo do carboidrato, na formação da melanina, e na ligação cruzada entre colágenos, elastina e ceratina do cabelo. A deficiência humana é caracterizada pela anemia, resultante da síntese deficiente de hemoglobina (GOYER, 1996). No entanto, no extremo oposto, vômitos, hipotensão, icterícia, coma e até mesmo morte, podem resultar de intoxicação aguda.

Portanto, embora o cobre seja essencial para a boa saúde, uma dose única muito grande, ou a exposição crônica elevada pode ser prejudicial. A inalação de poeira e vapores pode irritar o nariz, a boca e os olhos, e causar dores de cabeça, tontura, náusea e diarréia. A exposição oral a níveis elevados pode causar vômito, diarréia, cólica estomacal e náusea (USPHS, 1997).

4 MECANISMOS DE MIGRAÇÃO DE SOLUTOS EM MEIOS POROSOS

Será abordada a contaminação por soluções químicas, ou seja, transporte de solutos, sendo a água o solvente.

Os principais processos que controlam a migração dos contaminantes, que são divididos em físicos e físico químicas, químicos e biológicos, podem ser observados na tabela 4.1.

Tabela 4-1: Processos que controlam a migração dos contaminantes. Modificado de ROBERTSON, (1982).

PROCESSOS FÍSICOS E FÍSICO-QUÍMICOS	DESCRÍÇÃO	EFEITOS
Advecção	A água subterrânea flui através de poros e fraturas, em solos e rochas.	Transporta contaminantes dissolvidos ou em solução.
Dispersão Hidrodinâmica	A água subterrânea flui mais rapidamente em alguns poros e fraturas que em outros. Há mistura de águas contaminadas e não-contaminadas.	Reduz a concentração, mas aumenta a área atingida pelos contaminantes.
Separação Gravimétrica	Líquidos menos densos que a água, como a gasolina, tendem a flutuar na extremidade dos aquíferos, enquanto os mais densos tendem a localizar-se nas porções basais destes.	Dependendo da densidade do contaminante, pode criar zonas de concentração, no topo ou na base dos aquíferos.
Filtração	Solos e rochas podem filtrar partículas em suspensão na água subterrânea.	Reduz a concentração dos contaminantes em suspensão.
Decaimento Radioativo	Rearranjo na estrutura atômica, com a formação de elemento mais estável e emissão de energia.	Reduz a concentração dos contaminantes radioativos segundo taxas previsíveis, mas com emissão de radioatividade.
Volatização	Contaminantes voláteis evaporam do lençol freático para a zona não-saturada ou para a atmosfera.	Reduz a concentração dos contaminantes voláteis.
Variação Térmica	Contaminantes com temperatura elevada.	O calor dos contaminantes afeta as propriedades físicas da água e as propriedades químicas dos resíduos.

PROCESSOS QUÍMICOS	DESCRIÇÃO	EFEITOS
Adsorção e Troca Iônica	Alguns contaminantes dissolvidos tendem a aderir às superfícies dos minerais.	Reduc a concentração e/ou a velocidade de migração.
Reação de Oxi-Redução	Alterações da estrutura molecular e propriedades iônicas dos contaminantes.	Pode alterar a toxicidade, comportamento químico e mobilidade dos contaminantes.
Hidrólise	Reação com água, a qual altera a natureza iônica e molecular dos contaminantes.	Reduc a concentração dos contaminantes.
Complexação	Contaminantes dissolvidos associam-se a outros compostos para formar novos produtos.	Pode aumentar a mobilidade dos contaminantes e alterar o comportamento químico.

PROCESSOS BIOLÓGICOS	DESCRIÇÃO	EFEITOS
Transformação microbioquímica	Bactérias e outros microrganismos alteram ou decompõem contaminantes orgânicos e alguns inorgânicos através de reações enzimáticas e de respiração.	Reduc a concentração de alguns contaminantes. Pode criar novos produtos tóxicos.

4.1 Processos Físicos e Físico-Químicos

4.1.1 Advecção

A advecção é um processo pelo qual, solutos são transportados acompanhando a corrente fluida ou solvente, tipicamente água, em resposta a um gradiente hidráulico. Neste mecanismo não ocorre alteração na concentração da solução e a taxa de transporte do soluto está diretamente relacionada com a velocidade da água no meio poroso (SHACKELFORD, 1993).

Sendo válida a Lei de Darcy, a velocidade é definida por (ELBACHÁ, 1989):

$$\bar{v} = -\frac{ki}{\eta} \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde: \bar{v} – velocidade média da água subterrânea [LT^{-1}];

k – condutividade hidráulica [LT^{-2}];

i – gradiente hidráulico [LL^{-1}];

η - porosidade.

O fenômeno advectivo pode ser afetado pelos fatores que influenciam a condutividade hidráulica do solo, dentre eles, características do líquido que percola, propriedades físicas e químicas do solo e interações físico químicas que ocorrem durante a percolação.

4.1.2 Dispersão Hidrodinâmica

De acordo com FREEZE & CHERRY (1979), a dispersão hidrodinâmica é a tendência ao espalhamento do soluto nos caminhos pelos quais ele percorre.

Como resultado desse espalhamento, o contaminante ocupa um volume maior do que ocuparia se só a advecção ocorresse. Com isso, o pico de contaminação decresce, enquanto à frente de contaminação se move mais rápido (Orgs: OLIVEIRA & BRITO, 1998).

Os mecanismos principais deste espalhamento são a dispersão mecânica e a difusão molecular, e, portanto, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h), corresponde à somatória destes dois mecanismos e pode ser expressa pela equação 4.2.

$$D_h = D_m + D^*$$

Equação 4.2

Onde: D_h – coeficiente de dispersão hidrodinâmica [L^2T^{-1}];

D_m – coeficiente de dispersão mecânica [L^2T^{-1}];

D^* – coeficiente de difusão molecular efetiva [L^2T^{-1}].

4.1.2.1 Dispersão Mecânica

Segundo FREEZE E CHERRY (1979), a dispersão mecânica é o processo de propagação do soluto causado pela heterogeneidade das velocidades no movimento do fluido e por diversos caminhos percorridos pelo fluxo através do meio.

A dispersão mecânica ocorre a partir de três processos desenvolvidos em canais microscópicos dos poros (MANGOLD & TSANG, 1991).

- a) Dentro de canais individuais, devido a diferenças na velocidade entre as moléculas que se encontram no meio do canal e aqueles sujeitas a força de arrasto ao longo das paredes dos poros.
- b) Diferenças nos tamanhos dos canais dos poros e consequentemente, diferenças nas velocidades ao longo dos caminhos de fluxo.
- c) Diferenças causadas pela ramificação dos canais de fluxo na matriz da rocha (tortuosidade).

Esses mecanismos são indicados na figura 4.1:

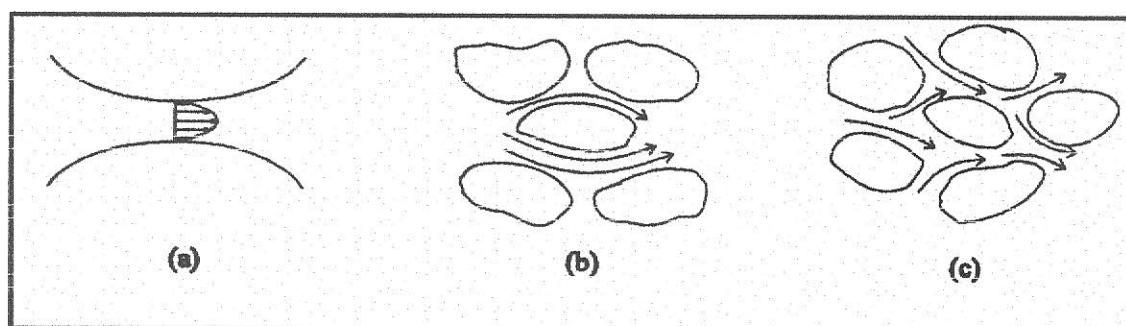


Figura 4.1: Variações da velocidade de fluxo no meio poroso (GILLHAM, 1981 *apud* ELBACHÁ, 1989).

Quanto à direção, a dispersão mecânica pode ser classificada como longitudinal, quando o espalhamento do soluto se dá na direção do fluxo do fluido, e como transversal, quando o espalhamento do soluto se dá em direções perpendiculares à direção do fluxo. O coeficiente de dispersão mecânica para as duas direções, é dado pelas equações 4.3 e 4.4 (BIDENT, 1994).

$$D_m = \alpha_L v \quad \text{Equação 4.3}$$

$$D_m = \alpha_T v \quad \text{Equação 4.4}$$

Onde: D_m – coeficiente de dispersão mecânica $[L^2 T^{-1}]$;

α_L – coeficiente de dispersividade longitudinal $[L]$;

α_T – coeficiente de dispersividade transversal $[L]$;

v – velocidade linear média [LT^{-1}].

4.1.2.2 Difusão molecular

É um processo que se refere ao movimento Browniano (movimento aleatório de moléculas) das partículas e no qual ocorre uma migração de massas de solutos das zonas de maior concentração para as de menor concentração, dentre e entre os espaços porosos. Segundo HASAN (1996), é o processo que promove a migração dos solutos na água subsuperficial, mesmo que o gradiente hidráulico seja zero e que o nível d'água permaneça estacionário, sendo que o transporte do soluto ocorre devido à transferência iônica no meio aquoso. O coeficiente de difusão efetiva é definido, de acordo com BEAR (1972) pela equação 4.5.

$$D^* = WD_o$$

Equação 4.5

Onde: w – coeficiente de tortuosidade ($W < 1$);

D^* – coeficiente de difusão molecular [L^2T^{-1}];

D_o – coeficiente de difusão na solução [L^2T^{-1}].

4.2 Processos Químicos

De um modo geral, os processos de atenuação de contaminantes no solo são aqueles que promovem a diminuição da concentração das soluções que adentram o sistema e que, portanto, retardam o movimento da frente de contaminação. Devido a grande variedade de composição dos solos e dos resíduos, e das condições físico-químicas nos sítios de disposição, a identificação exata do mecanismo atenuante é muito difícil, além do fato de que normalmente esses mecanismos atuam de forma simultânea (LEITE, 2001).

Dentre os processos que podem alterar a concentração do soluto no fluido percolante se destacam a sorção/dessorção e a precipitação/dissolução como os de maior importância na transferência de poluentes entre as fases líquida e sólida do sistema. Estas reações causam uma transferência real de poluentes da fase líquida para a fase sólida. Os outros processos atuam afetando a disponibilidade dos

poluentes para o processo de transferência e/ou alterando a forma do poluente, aumentando ou diminuindo seus efeitos de contaminação (NOBRE, 1987; BORGES, 1996, apud ALAMINO 2002).

4.2.1 Adsorção

O processo de adsorção no solo refere-se a adesão de íons ou moléculas do fluido na superfície das partículas dos sólidos, sendo resultante da troca iônica e da adsorção nas superfícies dos óxidos metálicos e matéria orgânica presente no solo (Elbachá, 1989).

A adsorção e a dessorção são resultantes de processos tais como: troca iônica, quimissorção (quando o soluto é incorporado à superfície de um sedimento, de um solo ou de uma rocha por uma reação química) e absorção (quando as partículas do meio são porosas, de modo que o soluto possa se difundir dentro da partícula e sofrer sorção nas suas superfícies interiores). A troca iônica e a adsorção podem exercer uma grande influência na concentração dos íons em solução. Os argilominerais são importantes trocadores de íons em subsuperfície.(ALAMINO, 2004).

O principal mecanismo de retenção de íons dissolvidos é a troca iônica, que se refere ao processo reversível pelos quais íons retidos na superfície de uma fase sólida são substituídos por quantidades equivalentes de outros íons, quer estejam em solução numa fase líquida, quer estejam ligados a outra fase sólida em contato com a primeira (ELBACHÁ, op.cit.). A troca iônica é subdividida em troca catiônica e troca aniónica.

A troca catiônica é parcialmente reversível, e ocorre quando os cátions são atraídos para a região próxima à superfície de minerais de argila carregados negativamente, e aí permanecem devido as forças eletrostáticas. Uma vez que os cátions adsorvidos são permutáveis, a capacidade do solo de adsorver cátions é comumente designada por capacidade de troca catiônica (CTC).

Embora menos freqüentes, a adsorção aniônica também ocorre nos solos, sobretudo em condições de baixos pHs. De um modo geral, as relações entre ânions e a parte mineral ativa são de dois tipos: de um lado há uma repulsão entre os ânions e as cargas negativas das superfícies; de outro, há as ligações dos ânions com essas superfícies em decorrência da intervenção de fenômenos eletrostáticos ou químicos (MONIZ, 1975 apud ELBACHÁ, 1989).

4.2.2 Dissolução / Precipitação

A precipitação é o contrário da dissolução e no caso de solutos na fase aquosa, deve-se considerar que a precipitação ocorre quando da sua transferência da fase aquosa para a interface, resulta na acumulação de uma nova substância, na forma de uma nova fase sólida.

A precipitação está diretamente ligada à solubilidade da substância no fluido dos poros, que varia em função da temperatura e do pH. Em geral, quanto maior a temperatura e mais ácido o meio, maior a solubilidade (PALMER & FISH, 1991).

A dissolução é a remoção de espécies químicas da fase sólida para a solução intersticial. A lixiviação provoca a dissolução na água do produto livre ou formas sólidas da substância (PALMER & FISH, op. cit.).

4.2.3 Oxidação / Redução

As reações de oxidação-redução envolvem a transferência de elétrons e, com isso, uma mudança no estado de oxidação dos elementos (ALAMINO, 2004).

Toda oxidação é acompanhada de redução e vice-versa, de maneira a sempre manter o equilíbrio. Uma vez que as reações “redox” alteram a solubilidade das substâncias, a sua mobilidade pode variar dependendo do seu estado de oxidação (LAGREGA *et al.*, 1994; BORGES, 1996 apud ALAMINO, 2002).

4.2.4 Hidrólise

A hidrólise é uma reação de alteração de minerais envolvendo fluido aquoso com íons de hidrogênio (H^+) ou de hidroxila (OH^-) substituindo íons que são liberados para a solução.

A taxa de hidrólise depende do pH e da temperatura da água, além da substância em questão (LAGREGA, 1994).

4.2.5 Complexação

Esse fenômeno ocorre quando um cátion metálico (normalmente metais alcalinos e metais alcalinos terrosos) reage com um ânion (OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , entre outros) que funciona como um ligante inorgânico (YONG, 1992). O mesmo fenômeno pode se dar com compostos orgânicos, que também se ligam a metais.

A complexação aumenta a mobilidade potencial de um metal, pois o complexo formado é mais solúvel que o cátion metálico, além do complexo envolver o que seriam íons metálicos livres, diminuindo assim, as oportunidades de adsorção e precipitação destes íons (LAGREGA, 1994).

4.3 Processos Biológicos

4.3.1 Biodegradação

A biodegradação é a decomposição de uma substância orgânica pela ação de organismos vivos, normalmente microrganismos e, em especial, as bactérias. Algumas substâncias se decompõem mais rapidamente e de forma mais completa que outras. A biodegradação completa resulta em um composto que é convertido em água e dióxido de carbono. Algumas substâncias podem se degradar em moléculas intermediárias menores. Essa é a chamada degradação primária. Essas moléculas normalmente são intermediárias no processo final de biodegradação; porém, em

alguns casos, elas podem ser mais persistentes ou mais tóxicas que o poluente original (Disponível em: www.seed.slb.com).

A biodegradação pode ocorrer sob condições aeróbicas (com oxigênio) e anaeróbicas (sem oxigênio). Se o contaminante estiver bem disperso na água, normalmente há mais oxigênio disponível para a biodegradação aeróbica. A lama à base de água é mais facilmente dispersa, pois ela é solúvel em água. Os cortes com lama à base de petróleo não se dispersam tão bem e tendem a se fixar em alguma área do leito marinho próximo à plataforma. Essa alta concentração de material orgânico pode resultar na geração de condições anaeróbicas, quando a rápida atividade das bactérias utilizar todo o oxigênio disponível em uma área.

4.4 Isotermas de Adsorção

A adsorção é um processo químico no qual uma substância é acumulada numa interface entre fases (BOSCOV, 1997).

A interação do contaminante com a matriz do solo é, com freqüência, descrita graficamente como uma isoterma de adsorção, que nada mais é do que um gráfico de concentração do contaminante no solo versus a concentração do contaminante na solução. Estes gráficos são chamados de isotermas, pois estes são conduzidos à temperatura constante (PALMER & FISH, 1991) devido a liberação de uma energia chamada de carga de adsorção, que é conduzida de forma que o processo seja isotérmico.

A importância do estudo de isotermas de adsorção de metais pesados está no conhecimento que pode ser obtido sobre o comportamento adsorptivo desses elementos. Cada modelo de isoterma parte de diferente pressuposto que, nem sempre, se adequa a uma determinada situação. Dessa forma, é importante conhecer acerca da construção de diferentes modelos de isotermas e de suas limitações (ARAÚJO, 1998).

Existem muitas teorias e diversas equações foram desenvolvidas para descrever o processo de adsorção e ajustar as curvas obtidas experimentalmente em ensaios

específicos de contaminação. Entre as diversas equações de adsorção, as mais empregadas no estudo das reações de troca em solo são três: Sorção Constante (Linear), Freundlich, Langmuir.

4.4.1 Equação de Sorção Constante ou Linear

A mais simples isoterma de adsorção é a isoterma linear, ou de sorção constante.

O coeficiente de distribuição K_d , é um dos parâmetros mais importantes usados para estimar a migração de contaminantes presentes em soluções aquosas em contato com sólidos (ROY et al. (1991), e a isoterma de sorção constante, é dada pelo coeficiente de distribuição linear, ou K_d linear, como mostra a equação 4.6, e ilustrada na figura 4.2.

$$\frac{x}{m} = K_d \cdot C_e$$

Equação 4.6

Onde: C_e – concentração de equilíbrio na solução [ML^{-3}];

x/m – massa de soluto adsorvido por massa unitária de solo [MM^{-1}];

K_d – coeficiente de distribuição [L^3M^{-1}].

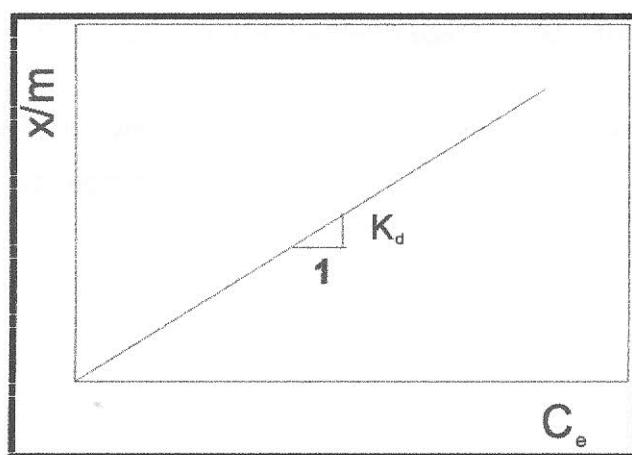


Figura 4.2: Modelo de Isoterma Linear.

O modelo de isoterma linear apresenta apenas duas limitações: só tem bons ajustes para baixas concentrações, pois para as concentrações mais altas existe uma relação muito complexa entre a concentração na fase sólida e a concentração na solução de equilíbrio, e não define o limite superior da massa que pode ser

adsorvida pelo solo, como se este tivesse uma capacidade infinita (ROY et al., 1991).

4.4.2 Equação de Freundlich

Entre os modelos utilizados para descrever adsorção, a equação de Freundlich é a que vem sendo empregada há mais tempo, tendo sido primeiramente utilizada por RUSSEL & PRESCOTT (1916). Embora utilizada há várias décadas (OLSEN & WATANABE, 1957), ela tem sido criticada pelo seu aspecto empírico e por não se basear em modelo físico.

A relação entre a concentração adsorvida e a concentração de equilíbrio pode ser representada pela equação 4.7, que representa a equação de Freundlich.

$$\frac{x}{m} = K_f \cdot C_e^N \quad \text{Equação 4.7}$$

Onde: x/m - massa de soluto adsorvido por massa unitária de solo [MM⁻¹];

C_e - concentração de equilíbrio na solução [ML⁻³];

K_f - constante proporcional à capacidade de adsorção máxima do solo;

N - constante relacionada à declividade da curva que reflete a intensidade de adsorção com o aumento de concentração de equilíbrio.

A equação de Freundlich também pode ser representada de uma forma linear pela equação 4.8 e ilustrada na figura 4.3.

$$\log(x/m) = \log K_F + N \log C_e$$

Equação 4.8

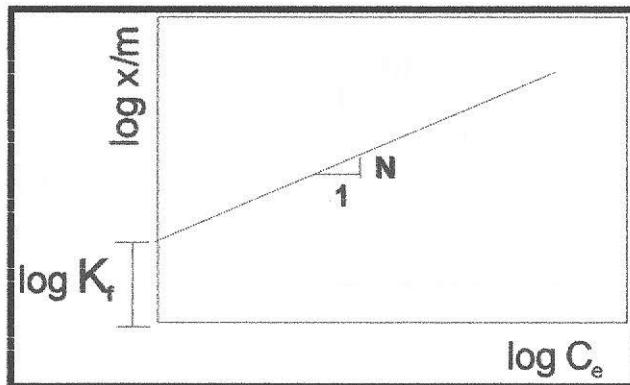


Figura 4.3: Modelo de Isoterma de Freundlich linearizada pela transformação logarítmica.

Segundo FETTER (1993), a isoterma de Freundlich sofre um problema fundamental: teoricamente supõe sorção ilimitada. Em outras palavras, o solo nunca é saturado, não havendo limite para a sorção de solutos.

4.4.3 Equação de Langmuir

A equação mais utilizada é a de Langmuir devido a sua simplicidade. Como esta tem recebido maior atenção, também maior a controvérsia sobre sua utilização. A forma mais comum da equação de Langmuir é:

$$\frac{x}{m} = \frac{K_L \cdot M \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Equação 4.9}$$

Onde: x/m – massa de soluto adsorvido por massa unitária de solo $[\text{MM}^{-1}]$;

C_e – concentração de equilíbrio na solução $[\text{ML}^{-3}]$;

M – constante, quantidade máxima de soluto adsorvida pelo solo $[\text{MM}^{-1}]$;

K_L – constante relacionada com a energia de adsorção $[\text{L}^3 \text{M}^{-1}]$.

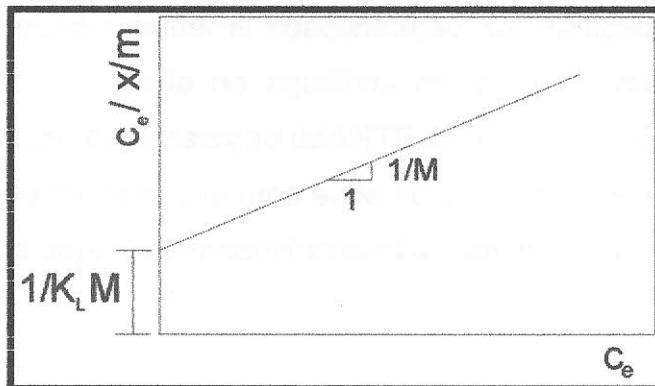


Figura 4.4: Isoterma de Langmuir.

Essa equação é freqüentemente rearranjada para a forma linear, a fim de verificar se os dados se ajustam ao modelo de Langmuir. Duas expressões linearizadas são possíveis (Equações 4.10 e 4.11):

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{K_L M} + \frac{C_e}{M} \quad \text{Equação 4.10}$$

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{K_L M C_e} + \frac{1}{M} \quad \text{Equação 4.11}$$

Onde: x/m – massa de soluto adsorvido por massa unitária de solo $[\text{MM}^{-1}]$;

C_e – concentração de equilíbrio na solução $[\text{ML}^{-3}]$;

M – constante. Quantidade máxima de soluto adsorvida pelo solo $[\text{MM}^{-1}]$;

K_L – constante relacionada com a energia de adsorção $[\text{L}^3\text{M}^{-1}]$.

A forma linearizada da Equação 4.10 é conhecida como “equação tradicional linear de Langmuir”, onde a linearização é feita através da normalização do eixo das ordenadas (C_e/xm^{-1}). Já a Equação 4.11 é conhecida como “equação de dupla reciprocidade de Langmuir”, onde a linearização é feita através da inversão dos parâmetros x/m e C_e ($1/xm^{-1}$ versus $1/C_e$) (FETTER, 1993).

A utilização da isoterma de Langmuir limita-se a soluções com concentrações baixas (MANTELL, 1945 apud ELBACHÁ, 1989).

A equação de Langmuir envolve a suposição de que a sorção se resume a uma única camada de moléculas do adsorvido sobre a superfície das partículas

sólidas, sendo a relação entre a concentração da solução em equilíbrio e a quantidade adsorvida, baseada no equilíbrio estabelecido entre a velocidade de adsorção e a velocidade de dessorção (MANTELL, 1945 apud ELBACHÁ, 1989). Em outras palavras, pode-se dizer que uma superfície sólida possui um número finito de locais de sorção, que depois de preenchidos não mais sorvem solutos da solução.

5 MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica do solo representa um acervo de resíduos animais e vegetais parcialmente decompostos e sintetizados em contínua decomposição resultante do trabalho de microorganismos no solo. (BRADY, 1989).

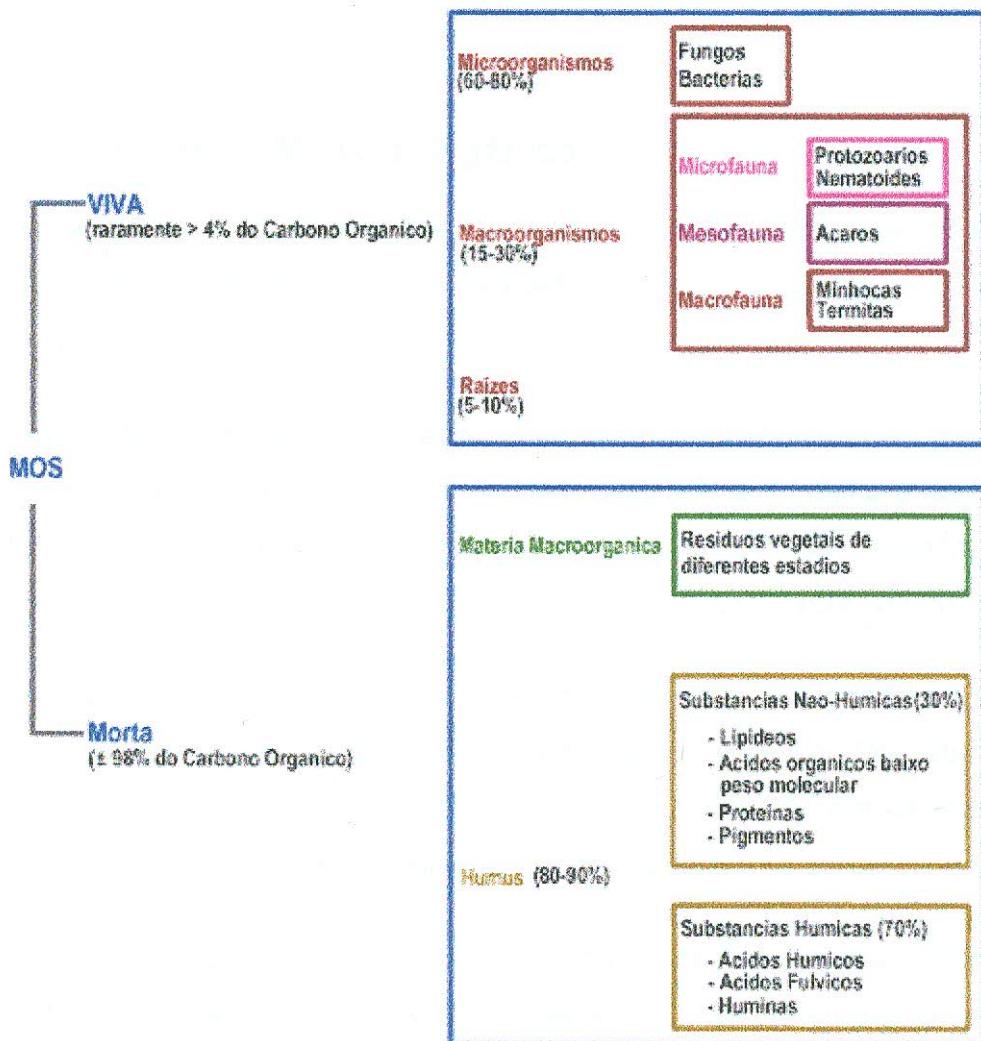


Figura 5.1: Diagrama demonstrando os componentes da matéria orgânica do solo (MOS). (MACHADO, 1999).

Como mostra o diagrama da figura 5.1, a matéria orgânica do solo consiste em dois grupos gerais: do tecido original e seus equivalentes parcialmente decompostos e o húmus. O tecido original inclui as raízes não decompostas e as copas dos vegetais superiores, sendo esses materiais submetidos a vigorosos ataques de organismos do solo, que os utilizam como fontes de energia e como material para elaboração dos tecidos. (BRADY, *op.cit.*).

Os produtos mais resistentes desta decomposição, quer os sintetizados pelos microrganismos, quer os modificados dos tecidos originais das plantas, são chamados de húmus, e segundo MACHADO (1999) apresentam uma coloração preta a amarelada sem forma específica, e possuem propriedades físico-químicas inteiramente diferentes do material vegetal ou animal original.

5.1 Propriedades da Matéria Orgânica

Dentre as propriedades da matéria orgânica, destacam-se três: A sua capacidade de troca catiônica, sua capacidade de formar quelatos, e o seu poder tampão (JORGE, 1972).

- Capacidade de Troca de Cátions – é uma das propriedades químicas da matéria orgânica de maior importância. A CTC da matéria orgânica é da ordem de 200 a 400 meq/100g, bastante superior, por exemplo, à da caulinita, 3 a 15 meq/100g e à da montmorilonita, 80 a 150 meq/100g (POLIVANOV, 2003).

- Quelação – refere-se a um composto orgânico que, ligando-se a um íon metálico, como o ferro, manganês, zinco ou cobre, complexa-o. Os cátions ficam, desta forma, protegidos contra a solubilização, como acontece com os íons férricos que se precipitam na forma de hidróxido férrico com o aumento do pH.

- Poder Tampão – o poder tampão varia diretamente com sua capacidade de trocar cátions. Os solos mais ricos em matéria orgânica são mais resistentes à mudança de pH, o que explica a necessidade de maior quantidade de calcário nos solos orgânicos que nos minerais para mudar o seu grau de acidez.

5.2 Húmus

A formação do húmus, embora seja um processo bioquímico excessivamente complicado, é descrito de uma maneira bem geral por BRADY (1989). O húmus é uma mistura complexa e muito resistente de substâncias amorfas e coloridas de cor castanha ou castanho-escura, que foram modificadas a partir dos tecidos originais

ou sintetizadas pelos diversos organismos do solo. É um material de ocorrência natural, embora excessivamente variável e heterogêneo, possui propriedades que o distingue nitidamente dos tecidos originais e dos produtos simples que se desenvolvem durante a síntese.

5.2.1 Constituintes do Húmus

Segundo JORGE (1972), o húmus pode ser classificado conforme a tabela 5.1, de acordo com a sua solubilidade. Tratando-se a matéria orgânica humificada com diversos solventes, obtém-se compostos que variam quanto à sua resistência à decomposição. O constituinte mais estável é a humina, produto insolúvel, que forma, portanto, o resíduo do húmus, após terem os outros constituintes sido atacados por diversos agentes.

Tabela 5-1: Constituintes do Húmus e sua solubilidade (JORGE, 1972.)

AGENTE	CONSTITUINTE
Solúvel em água	Ácidos crênicos
Solúvel em solução alcalina	Ácidos fúlvicos
Precipita em H_2SO_4 ou HCl , em pH 2,5	Ácidos húmicos
Solúvel em álcool	Ácidos himatomelânicos
Insolúvel (resíduo)	Humina

5.2.2 Características do Húmus

O húmus, como um importante componente do solo, apresenta as seguintes características principais segundo BRADY (1989):

- As diminutas partículas coloidais do húmus (micelas) são compostas de carbono, hidrogênio e o oxigênio.
- A área de exposição dos colóides do húmus é muito elevada, via de regra, excede a das argilas silicatadas.

- As superfícies coloidais do húmus são negativamente carregadas, nas quais as fontes de cargas são os grupos carboxílicos ou fenólicos. O dimensionamento da carga negativa acha-se na dependência do pH (é elevada com altos valores de pH).
- Com elevados valores de pH, a capacidade de permuta de cátions excede consideravelmente a da maioria das argilas silicatadas (150 a 300 cmol/kg).
- Com base nos pesos, a capacidade de retenção de água do húmus é de 4 a 5 vezes a das argilas silicatadas . O húmus absorverá, de uma atmosfera saturada, o equivalente em água a 80 a 90% de seu peso.
- O húmus possui influência favorável na formação e na estabilidade dos agregados.
- A cor escura do húmus auxilia a distingui-lo da maioria dos outros componentes coloidais do solo.
- As reações de permuta de cátions com o húmus são qualitativamente semelhantes às que ocorrem com as argilas silicatadas.

6 ADUBOS

Há dois tipos de adubos, os químicos e os orgânicos. Nos dois casos os princípios ativos são os elementos químicos Nitrogênio (N), Fósforo, (P) e Potássio (K), os chamados macronutrientes, que aliados formam o trinômio NPK (Disponível em: www.paisagismobrasil.com.br).

- Nitrogênio é o responsável pela cor acentuada das folhas, caules e raízes.
- Fósforo colabora no fortalecimento das raízes e, consequentemente na fixação da planta ao solo e ao estímulo da produção de folhas e flores.
- Potássio aumenta o vigor das plantas e sua resistência a doenças.

A diferença entre a adubação química e orgânica consiste no potencial físico que cada uma delas oferece ao solo, como permeabilidade, capacidade de absorção de água ou coesão dos grãos de terra.

6.1 Adubo Orgânico

O adubo orgânico é produzido a partir de matéria vegetal ou animal decomposta, e em geral, é rico em Nitrogênio (N), mas precisa ser empregado no solo em maior quantidade, além de levar mais tempo para ser absorvido. Possui todos os elementos que a planta necessita, com raríssimas exceções, e ele ainda trabalha pela estrutura do solo.

Existem três tipos de materiais disponíveis para aumentar a produção e a produtividade das plantações: os fertilizantes, os corretivos e os melhoradores ou condicionadores do solo. O adubo orgânico, no entanto, exerce as três funções (Disponível em: www.ruralnews.com.br):

- Fertilizante – por ser de baixa concentração é necessário usá-lo em maiores quantidades. Contém nitrogênio, cálcio, fósforo, potássio, magnésio e enxofre, além dos micronutrientes boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco.

- Corretivo – como o próprio nome sugere, este corrige a composição do solo quando combinado, por exemplo, com o manganês, o alumínio e o ferro, reduzindo ou neutralizando os efeitos tóxicos desses elementos, quando em excesso, sobre as plantas.

- Condicionador - pela forma que age no solo, melhora suas condições e propriedades físicas e facilita o desenvolvimento e a alimentação das plantas.

Alguns dos principais rejeitos e resíduos orgânicos são apresentados na tabela 6.1 com as respectivas porcentagens de emprego no terreno, onde pode ser observado que a maior quantidade consiste em resíduos agrícolas, seguido, dos estrumes rurais.

Tabela 6-1: Montagem dos principais rejeitos orgânicos nos Estados Unidos e porcentagens desses materiais usados no campo (BRADY, 1989).

REJEITO ORGÂNICO	PRODUÇÃO ANUAL (mil ton. métricas secas)	USADO NO CAMPO (%)
Resíduos de culturas	431,087	68
Estrume animal	175,000	90
Despejo municipal	145,000	1
Indústria madeireira	35,714	5
Orgânicos Industriais	8,216	3
Rejeitos de esgotos	4,369	23
Processamento de alimentos	3,200	13

O uso do estrume rural tem sido, por séculos, sinônimo de agricultura estável e bem sucedida. Não só fornece ao solo matéria orgânica e nutrientes vegetais, como está associada a agropecuária e as culturas forrageiras que são, via de regra, protetoras e conservadoras do solo.

O estrume, conforme aplicado no campo, é uma combinação de fezes, urina, acamamento e resíduos alimentares. Como é natural, a composição química desses materiais varia muito de um lugar para o outro, na dependência de fatores tais como espécies animais, suas idades e condições, natureza e qualidade do acamamento e manuseio e estocagem do estrume antes do seu espalhamento no terreno (BRADY, 1980).

7 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

7.1 Localização

A área escolhida para o presente trabalho foi determinada com base na análise dos mapas de solos do município do Rio de Janeiro (EMBRAPA, 1980), em escala 1:50.000, mapa geológico do antigo Estado da Guanabara, em escala 1:50.000. (DGM/DNPM, 1965) e mapa geológico do estado do Rio de Janeiro, em escala 1:500.000 (CPRM, 2001), associados ao mapa uso de solo do IplanRio na escala de 1:50.000 (IPLANRIO, 2000). Trata-se de um perfil situado em uma saibreira localizada na Estrada da Covanca nº 1395, em frente ao clube Vale do Paraíso, no bairro de Jacarepaguá (Tanque), no Município do Rio de Janeiro.

Geomorfologicamente, a área está inserida em um contexto morfoescultural de maciços costeiros e interiores, denominado de Maciço da Tijuca, que compreende um conjunto montanhoso relativamente alinhado sob direção WSW-ENE seguindo as feições geotectônicas da faixa Ribeira (CPRM, 2001 *apud* SILVA, 2003).

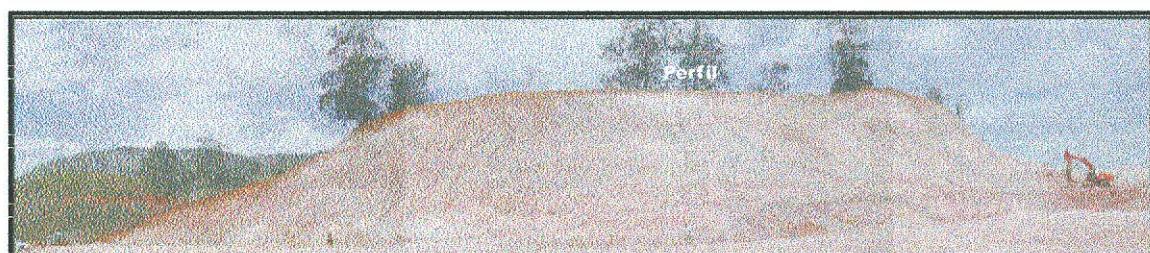


Figura 7.1: Fotomontagem da bancada principal da área de estudos. (SILVA, 2003).

Amostras deformadas do horizonte C foram coletadas do perfil pré-delimitado, como mostra a figura 7.1.

Estas amostras são oriundas da decomposição de rochas que compõem o Complexo Paraíba do Sul, que tem como litologias predominantes gnaisses granitóides de composição granítica a tonalítica e gnaisses bandados predominantemente tonalíticos. As características geológica-geotécnicas dessa área foram estudadas para a monografia de graduação do aluno Vitor Hugo Gomes da Silva, intitulada “Caracterização geológica-geotécnica em solos desenvolvidos em gnaisses, 2003”, realizada na mesma área de estudos.

Também foram coletadas amostras de matéria orgânica e matéria orgânica acrescida de adubo, localizada na rua Reta do Rio Grande, lote 267, no bairro de Santa Cruz, RJ.

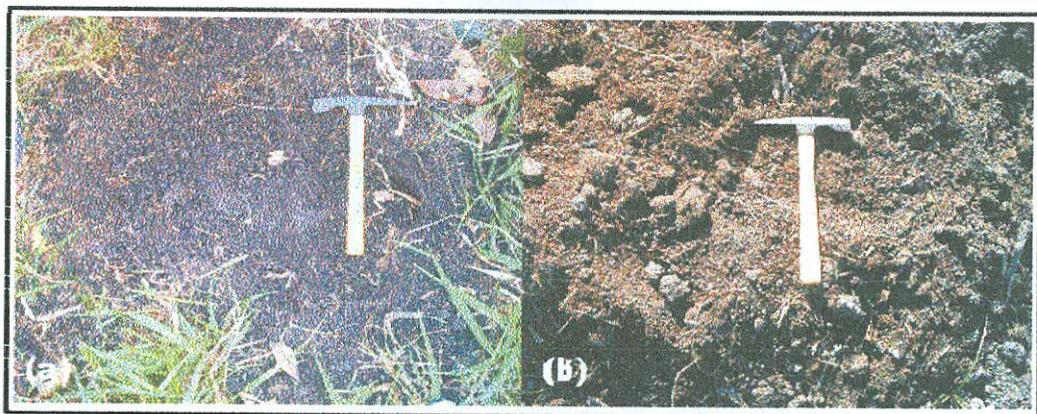


Figura 7.2: Matéria orgânica sem adubo (a) e matéria orgânica com adubo (b).

7.2 Métodos e Materiais.

Após a seleção da área de estudo, a coleta das amostras do horizonte C referente ao solo residual jovem desenvolvido de gnaisse foi realizada manualmente, com o auxílio de martelo e picareta, e acondicionada em sacos plásticos devidamente identificados para conservação de suas características. Para a coleta da matéria orgânica pertencente ao horizonte O da unidade pedológica da associação de gleissolos e organossolos, também foi usado o mesmo processo de acondicionamento do material, utilizando o trado como ferramenta.



Figura 7.3: Coleta da matéria orgânica com o auxílio do trado.

7.2.1 Preparação das Amostras e Soluções

Em laboratório foram produzidas misturas dos materiais iniciais, separada em duas partes. A primeira constituiu na mistura do solo do horizonte C (solo residual jovem) com a matéria orgânica (horizonte O da associação de gleissolos e organossolos), e a segunda da mistura do solo do horizonte C com a matéria orgânica acrescida de adubo orgânico (resíduo vegetal, resto de cultura e esterco animal), onde as quantidades de cada amostra foram utilizadas em diferentes proporções como observado na tabela 7.1.

Tabela 7-1: Proporções dos materiais iniciais utilizados nas misturas.

AMOSTRA	HORIZONTE C (%)	MATÉRIA ORGÂNICA (%)
Tipo 1	100	0
Tipo 2	75	25
Tipo 3	50	50
Tipo 4	25	75
Tipo 5	0	100

As concentrações das soluções contaminantes foram determinadas de modo que fosse possível conseguir uma série em progressiva diminuição de aproximadamente 8 concentrações distintas (ROY *et al.*, 1991). Foram feitas em laboratório através da diluição de padrões de Cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em água deionizada, as soluções com as seguintes concentrações: 2000 ppm, 1750 ppm, 1500 ppm, 1250 ppm, 1000 ppm, 750 ppm, 500 ppm e 250 ppm.



Figura 7.4: Soluções de cobre em diferentes proporções.

7.3 Ensaio Físico

Este ensaio foi realizado no Departamento de Geologia / IGEO / UFRJ no setor de Geologia de Engenharia e Ambiental por SILVA (2003). A seguir será mostrada uma breve descrição dos ensaios realizados.

7.3.1 Análise Granulométrica

Consiste em caracterizar o tipo de solo nas suas diversas frações granulométricas. Esta análise foi realizada a partir do Método de Peneiramento (materiais com diâmetros maiores que 0,06mm) e do Ensaio de Sedimentação (materiais com diâmetros menores, silte e argila), seguindo as normas da ABNT, NBR 7181- MB32 (1984) SILVA (2003).

7.4 Ensaios Físico-Químicos e Químicos

7.4.1 Complexo Sortivo

Este ensaio tem a finalidade de analisar a capacidade de troca catiônica (CTC) que corresponde à capacidade que o solo possui em reter os cátions trocáveis. Quanto maior for a quantidade de cargas negativas existentes na superfície das partículas sólidas do solo, maior será a CTC. Sua unidade é o cmol_c/kg (centimol de carga por quilograma). Através da análise dos cátions trocáveis, temos as seguintes relações (SANTOS, 1975).

- Valor S (%) - corresponde à soma das bases trocáveis e é calculada pela soma de Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ e K^+ .
- Valor T - Representa a atividade das argilas, relacionada a CTC, onde $T = S + \text{Al}^{++} + \text{H}^+$. Para valores iguais ou superiores a 27 cmol_c/kg de argila, temos uma Atividade Alta (Ta), e a Atividade Baixa (Tb), para valores inferiores.
- Valor V – corresponde a Saturação por Bases que é determinada pela fórmula $V = S \times 100/T$. Valores iguais ou superiores a 50% é determinado como uma alta saturação (Eutrófico), enquanto valores inferiores a 50% determinam uma baixa saturação (Distrófico)
- $(100\text{Al}^{3+}/S+\text{Al}^{3+})$ - É a saturação de alumínios trocáveis. Resultados maiores que 50% são classificados como álicos que significa que são solos com alumínio em quantidades tóxicas para a vegetação.

7.4.2 Potencial Hidrogênico (pH)

A medição do pH é realizada para determinar a acidez ou alcalinidade dos solos, pois sua variação pode ter diversos efeitos no transporte dos metais (BORGES, 1996). A escala de pH (potencial de hidrogênio) mede a atividade do íon H^+ na solução do solo, definido pela equação 7.1.

$$\log[H^+] = \log \frac{1}{[H^+]} \quad \text{Equação 7.1}$$

Onde: $[H^+]$ - atividade do íon hidrogênio na solução.

Para valores iguais a 7, o pH é considerado neutro, para valores inferiores a este o pH é considerado ácido, e para valores superiores, é considerado básico.

Para determinação do pH dos solos, foram pesados 10 g de cada solo, sendo adicionada em seguida, 25 ml de água destilada e de KCl 1N separadamente. Após uma hora em repouso, com o auxílio do pH METRO Quimis aferido com solução tampão de pH 7,0 e pH 4,0, foi determinado o pH dos solos.

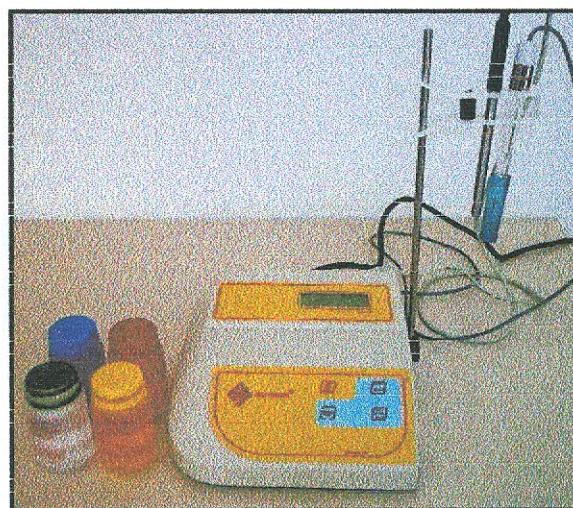


Figura 7.5: pH METRO Quimis

Com estes dados, mediu-se a carga do solo que é calculado pela diferença entre o pH determinado em KCl 1N e o pH em água através da equação 7.2.

$$\Delta pH = pH_{KCl} - pH_{H_2O} \quad \text{Equação 7.2}$$

Os resultados, classificam-se da seguinte forma:

- pH=0 → Ponto de Carga Zero, quando o pH está em equilíbrio com o solo;
- pH>0 → cargas positivas predominantes
- pH<0 → cargas negativas predominante.

Com a utilização do mesmo pH METRO Quimis aferido com solução tampão de pH 7,0 e pH 4,0 também foram determinados o pH nas soluções de Cobre.

7.4.3 Carbono Orgânico e Teor de Matéria Orgânica

A análise de Carbono Orgânico Total foi realizada no Departamento de Geologia / IGEO / UFRJ no setor de Geologia de Engenharia e Ambiental, sendo determinada a oxidação da matéria orgânica via úmida com dicromato de potássio em meio sulfúrico, empregando-se como fonte de energia o calor desprendido do ácido sulfúrico e/ou aquecimento. O excesso de dicromato após a oxidação é titulado com solução padrão de sulfato ferroso amoniacial (sal de Morh). (EMBRAPA, 1997). A equação 7.3 foi utilizada para determinação do carbono orgânico.

$$C_{(g/kg)} = (40 - \text{volume gasto}) \cdot f \cdot 0,6 \quad \text{Equação 7.3}$$

Onde: C – Carbono Orgânico

f – 40 / vol. sulfato ferroso gasto na prova em branco

A porcentagem de matéria orgânica é calculada multiplicando-se o resultado do carbono orgânico por 1,724 (Equação 7.4) Este fator é utilizado em virtude de se admitir que na composição média do húmus, o carbono participa com 58%.

$$\text{Máteria orgânica}_{(g/kg)} = C_{(g/kg)} \cdot 1,724 \quad \text{Equação 7.4}$$

7.4.4 Análise Química Total

Esta análise foi realizada no Laboratório de Fluorescência de Raios - X, no Departamento de Geologia (IGEO-UFRJ), com as seguintes determinações: Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , TiO_2 , Fe_2O_3 e ZrO_2 através do método de fluorescência de raios - X.

As amostras minerais (em pó ou em pastilha prensada) são excitadas por uma fonte de raios - X com as radiações dispersas por meio de cristal analisador cobrindo intervalo de 0,2 a 18 Å. A varredura completa do espectro formado é feita

pelo detector em 20 minutos, registrando no papel todos os picos ou linhas em função da distância angular (2θ) percorrida pelo goniômetro.

7.5 Ensaio Mineralógico

7.5.1 Difratometria de Raios – X

O Método de Difratometria de Raios - X foi utilizado para a determinação mineralógica da fração argila. A realização do ensaio seguiu as normas utilizadas no Laboratório de Via Úmida do Setor de Geologia de Engenharia e Ambiental do Departamento de Geologia (IGEO-UFRJ) (POLIVANOV, 2003).

Foram pesados 50g do material, que previamente foi passado numa peneira de 2,00mm. Em um becher de propileno, foi adicionado à amostra 100 ml de água destilada e 5 ml de hidróxido de sódio 1N. Agitou-se a amostra, e foi colocada em repouso por 24 horas. A seguir o material foi transferido para uma coqueteleira, e agitado por 15 minutos. Então, este foi passado pela peneira de 0,053mm de abertura, sendo lavado e transferido para uma proveta. Desta forma, a fração areia que ficou retida na peneira, foi disposta em um pequeno becher de vidro e levado a estufa.

Para a separação das frações silte e argila, foi necessário colocar o material em uma proveta de 1L e agitar por 2 minutos, deixando em repouso por 24h, para então se coletar por meio de succção, os 20cm iniciais que corresponderiam à fração argila. Após a retirada da fração argila foi adicionado ácido clorídrico (HCl – 1N), que funciona como agente catalisador, com a finalidade agilizar a deposição da argila.

A concentração e lavagem da fração argila foi realizada em centrífuga Himac-CR21-HITACHI com rotação de 15.000 r.p.m.

Foram confeccionadas 5 lâminas a partir da fração argila para os referentes tipos de amostras onde a orientação desta fração foi realizada pela técnica do esfregaço (THEISEN & HARWARD, 1962). Logo após foi utilizado o aparelho de difração de Raios-x com as seguintes condições: difratômetro Rigaku-Termoflex,

contador proporcional, 40KV, 30mA, tubo de cobre, filtro de níquel, velocidade de 1° por minuto.

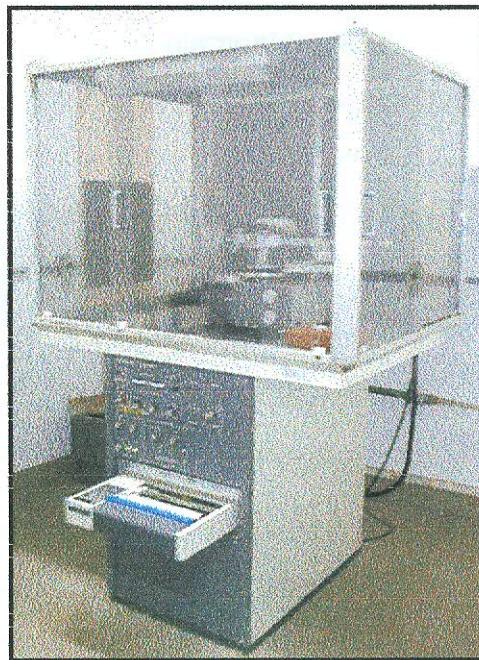


Figura 7.6: Difratômetro Rigaku – Termoflex

Foi possível a determinação de 3 análises por difratometria de Raios-x:

- a) uma amostra guia, ou seja, sem nenhum tratamento prévio;
- b) uma amostra glicolada, que foi submetida a uma atmosfera de etilenoglicol por um período mínimo de 4 horas para determinação de minerais expansivos;
- c) uma amostra aquecida a 500°C para determinar colapso e/ou destruição da estrutura dos argilominerais.

7.6 Ensaios de Equilíbrio em Lote

Com a finalidade de analisar o comportamento sorcivo dos solos estudados em relação às soluções contaminantes inorgânicas, quantificando-o através da estimativa dos parâmetros de retenção dos íons envolvidos, foram efetuados ensaios de equilíbrio em lote.

O ensaio de equilíbrio em lote tem como objetivo definir os parâmetros da sorção e do transporte dos contaminantes nos solos. (ROY *et. al.*, 1991). Consiste basicamente na suspensão e agitação de uma determinada quantidade de solo com uma solução (contendo um ou mais elementos), em um recipiente fechado, sob uma temperatura específica, deixando-os em contato até que o equilíbrio físico-químico seja estabelecido. Após esse período, realiza-se a separação da mistura (entre a fase sólida e a líquida) e determina-se se este solo foi capaz de adsorver os íons em questão.

7.6.1 Determinação da Razão solo:solução

A razão solo:solução é definida como a quantidade em massa seca de solo dividida pelo volume de solução usada nos ensaios (ALAMINO, 2004). A sua determinação é muito importante para que não haja interferências nos dados de adsorção.

Uma série de razões entre 1:4 e 1:500 foram previamente testadas, num ensaio que durou 24 horas, onde se variaram as quantidades de material sorvente utilizado, mantendo-se constante a concentração da solução. A escolha da razão, foi a que permitiu que uma quantidade suficiente e estatisticamente relevante do soluto fosse sorvida (Roy *et al.*, 1991).

7.6.2 Determinação do Tempo de Equilíbrio

A determinação do tempo de equilíbrio foi necessária para que houvesse a interação entre o solo e a solução contaminante, possibilitando que ocorresse a maior parte das reações. Esta determinação foi realizada segundo as normas descritas pela agência de proteção ambiental americana (Roy *et al.*, 1991).

O ensaio de “Determinação do Tempo de Equilíbrio” foi feito através da mistura de 2,87g de cada um dos cinco tipos de solos com 56 ml da solução de Cu a 2000 ppm e dispostos em tubos fechados. Em seguida as misturas foram colocadas no agitador orbital (FANEN) e retiradas em intervalos de 1 hora, 24 horas, 48 horas e

72 horas. Os tubos foram levados à centrífuga (HITACHI) por 10min a rotação de 15 000 rpm e $\pm 23^\circ\text{C}$. Alíquotas dos sobrenadantes foram retiradas e diluídas com água deionizada, e a concentração dos contaminantes foi determinada por absorção atômica utilizando-se o espectrômetro de absorção atômica, marca GBC, modelo 908AA, onde os resultados foram plotados em gráficos de escala linear.

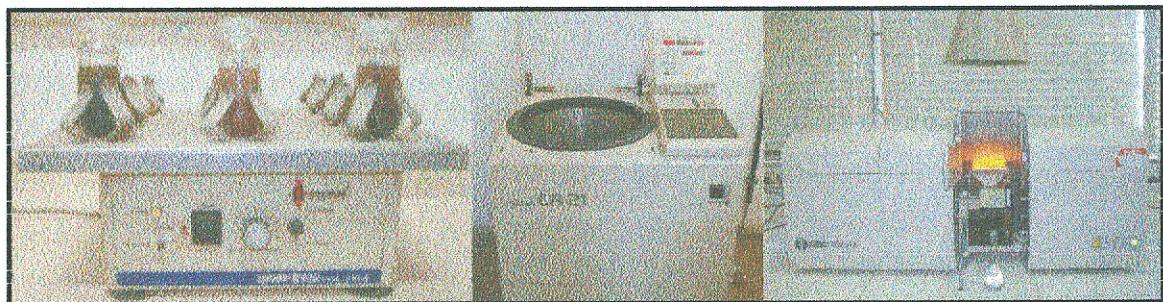


Figura 7.7: Agitador orbital (FANEN), Centrífuga (HITACHI) e Espectrômetro de absorção atômica (GBC-modelo 908AA).

7.6.3 Determinação dos parâmetros de sorção através do ensaio de equilíbrio em lote propriamente dito

Após a determinação do tempo de equilíbrio, pode ser realizado o ensaio de equilíbrio em lote, cujo procedimento é semelhante ao do tempo de equilíbrio, somente com algumas modificações, como as concentrações das soluções (1750 ppm, 1500 ppm, 1250 ppm, 1000 ppm, 1750 ppm, 500 ppm e 250 ppm) e um período pré-determinado no ensaio do tempo de equilíbrio, na agitação das misturas a fim de garantir a ocorrência de todas as reações.

Foi utilizada a equação 7.5, a partir dos dados obtidos para o cálculo do valor da concentração de soluto na fase sólida.

$$C_s = \frac{x}{m} \quad \text{Sendo } x = V_s \cdot C \quad \text{e} \quad C = C_o - C_e \quad \text{Equação 7.5}$$

Onde: C_s – concentração de soluto na fase sólida $[\text{ML}^{-3}]$

x – massa adsorvida.

m – massa do solo $[\text{M}]$

V_s – volume da solução $[\text{L}]$

C_o - concentração inicial $[\text{ML}^{-3}]$

C_e – concentração de equilíbrio na solução [ML^{-3}]

C – concentração adsorvida

Com os dados obtidos por meio de absorção atômica nos ensaios de determinação de tempo de equilíbrio, foram construídas isotermas ECI, plotadas em gráficos de escala linear. A ordenada representando o tempo em horas (t), e a abscissa representando a concentração no equilíbrio (C_e).

A estimativa dos parâmetros foi feita através da adequação de curvas teóricas aos dados das isotermas. Para isso, foram utilizados os modelos: Linear, Freundlich e Langmuir, conforme já descritos anteriormente. Através da comparação dos valores do coeficiente de determinação (r^2) entre as curvas teóricas, o modelo mais adequado para cada elemento e para cada solo foi escolhido.

8 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes aos ensaios físico, físico-químicos e químicos, mineralógicos, e o de equilíbrio em lote mencionados no capítulo 7.

8.1 Ensaio Físico

Como já mencionado este ensaio foi realizado no Departamento de Geologia / IGEO / UFRJ no setor de Geologia de Engenharia e Ambiental (SILVA, 2003).

8.1.1 Análise Granulométrica

O resultado da análise granulométrica encontra-se na tabela 8.1. Ressalta-se que esta análise foi realizada somente no horizonte C (solo residual jovem proveniente do gnaisse).

Tabela 8-1: Resultado da análise granulométrica do horizonte C.

GRANULOMETRIA (%)							
Amostra	Cascalho 20-6 mm	Pedregulho 6-2 mm	Areia Grossa 2-0,6 mm	Areia Média 0,6-0,2 mm	Areia Fina 0,2-0,06 mm	Silte 0,06-0,002 mm	Argila <0,002 mm
Horizonte C	0,22	2,57	13,98	15,11	4,62	45,38	18,12

Através dos dados apresentados na tabela 8.1, pode-se verificar que a fração silte é a predominante (45,38%), seguida da areia (33,71%) e da argila (18,12%).

Na figura 8.1, para uma melhor visualização dos resultados a curva granulométrica referente ao Horizonte C.

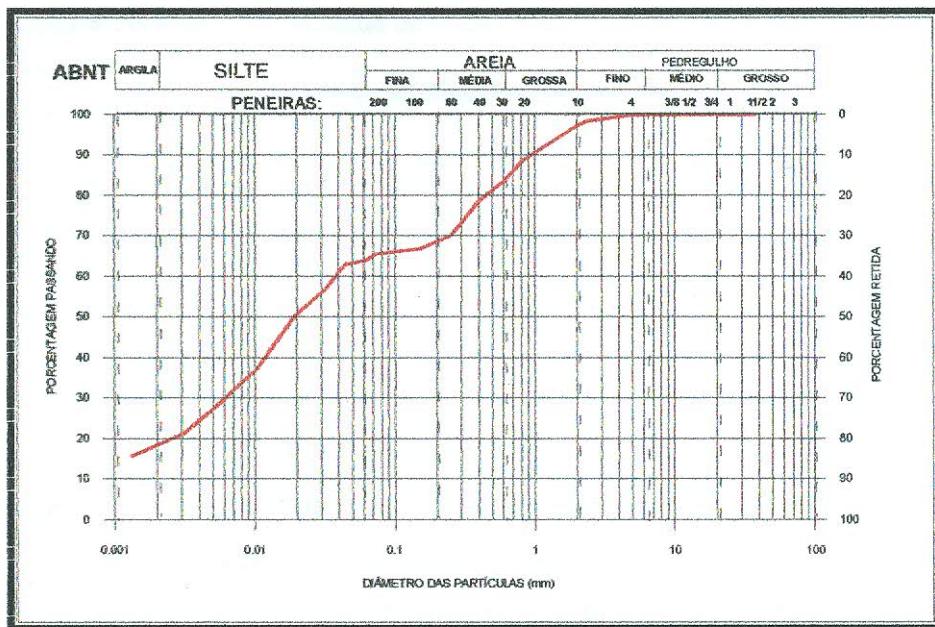


Figura 8.1: Curva granulométrica do horizonte C

8.2 Ensaios Físico-Químicos e Químicos

Os ensaios físico-químicos e químicos são realizados com a finalidade de analisar o comportamento dos componentes químicos e as principais reações ocorridas no solo durante o processo de formação. A seguir serão apresentados, os resultados referentes ao Complexo Sortivo, Potencial Hidrogênico, Carbono Orgânico, Teor de Matéria Orgânica e Análise Química Total.

8.2.1 Complexo Sortivo

Os cátions trocáveis da amostra do horizonte C e dos dois tipos de matéria orgânica foram determinados pela EMBRAPA e os resultados referentes a esta análise podem ser observados na tabela 8.2.

Tabela 8-2: Cátions trocáveis e capacidade de troca catiônica do Horizonte C (cmol_c/kg).

Amostra	COMPLEXO SORTIVO (cmol _c /kg)										P assim mg/kg
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Valor S	Al ³⁺	H ⁺	Valor T	Valor V (%)	100 Al ³⁺ /S+Al ³⁺ (%)	
Horizonte C	0	0,8	0,03	0,05	0,9	3,1	1,5	5,5	16	78	1
Matéria Org. sem Adubo	7,6	2,8	1,70	0,11	12,2	0,8	17,8	30,8	40	6	211
Matéria Org. com Adubo	9,0	3,8	1,25	0,37	14,4	0,6	18,2	33,2	43	4	408

Legenda: Valor S – Soma das bases trocáveis; Valor T – Atividade das argilas; Valor V - Saturação por bases.

Os valores apresentados na tabela mostram que os cátions Mg⁺², Ca⁺², K⁺ e Na⁺ trocáveis apresentam valores muito baixos determinando valores S e T baixos e indicando intensa lixiviação destes elementos no horizonte C. Com relação aos cátions trocáveis, ainda pode-se afirmar que o Al⁺³ representa 56,6% dos cátions trocáveis do horizonte C.

Na matéria orgânica sem adubo, o H⁺ representa 57,8% dos cátions trocáveis e na matéria orgânica com adubo, o H⁺ também é o cátion mais representativo, com 54,8% dos cátions trocáveis.

O resultado da soma de bases trocáveis (Valor S) do horizonte C apresenta o valor na ordem de 0,9 cmol_c/kg, caracterizando este solo como de baixa saturação de bases, já os dois tipos de matéria orgânica apresentam valores na ordem de 12,2 e 14,4 cmol_c/kg, ou seja, valores intermediários. Este aumento na saturação por bases ocorreu devido ao maior índice dos elementos alcalinos terrosos (Ca⁺² e Mg⁺²) nesses materiais.

A capacidade de troca catiônica (Valor T) do horizonte C apresenta valor na ordem de 5,5 cmol_c/kg, o que reflete uma argila de atividade baixa (Tb). Este valor, caracteriza o material como tendo uma baixa CTC. Os dois tipos de matéria orgânica utilizados, como já esperado, apresentam alta CTC.

O resultado do cálculo da saturação por bases (Valor V), indica que os solos estudados possuem um caráter distrófico, pois apresenta valores inferiores a 50%.

A saturação de alumínios trocáveis (100Al³⁺/S+Al³⁺), para o horizonte C apresenta resultados maiores que 50%, indicando que o material é álico. Para os dois tipos de matéria orgânica, os resultados são menores que 50%.

É possível observar que o valor de P assimilável para a matéria orgânica com adubo é praticamente o dobro do valor da matéria orgânica sem adubo. Segundo Raij (1991), este elemento é o nutriente mais usado em adubação no Brasil.

8.2.2 Potencial Hidrogênico

Os resultados apresentados na tabela 8.3, dizem respeito a determinação do pH em água, em KCl, e ΔpH para as misturas do horizonte C com a matéria orgânica sem adubo, e com adubo. A tabela 8.4, apresenta os resultados referentes as soluções de Cu em diferentes concentrações, sendo analisado seu comportamento com relação a acidez ou alcalinidade.

Tabela 8-3: Resultado das determinações de pH para os solos estudados.

HORIZONTE C + MATERIA ORG. SEM ADUBO				HORIZONTE C + MATERIA ORG. COM ADUBO		
Amostra	pH (KCl)	pH (H ₂ O)	ΔpH	pH (KCl)	pH (H ₂ O)	ΔpH
Tipo 1	3,7	4,5	-0,8	3,7	4,5	-0,8
Tipo 2	3,9	4,8	-0,9	3,9	4,7	-0,8
Tipo 3	4	4,9	-0,9	4,1	4,8	-0,7
Tipo 4	4,2	5,1	-0,6	4,1	4,9	-0,8
Tipo 5	4,1	4,9	-0,8	4	5,1	-1,1

Os valores encontrados indicam que tanto o Horizonte C quanto a matéria orgânica (com adubo e sem adubo) apresentam valores de pH em água e em KCl, relativamente baixos, indicando a acidez desses solos.

Os valores de ΔpH obtidos apontam valores menores que zero, indicando que estes solos, apresentam cargas superficiais negativas, logo, maior afinidade com os cátions do que os ânions.

Tabela 8-4: Determinação do pH para as soluções de cobre.

CONCENTRAÇÃO	SOLUÇÃO DE COBRE (pH)
250 ppm	4,30
500 ppm	4,00
750 ppm	3,92
1000 ppm	3,71
1250 ppm	3,67
1500 ppm	3,59
1750 ppm	3,54
2000 ppm	3,48

Na determinação do pH das soluções de Cu, os resultados apresentados na tabela 8.4 variam de 3,48 a 4,30 indicando que as soluções também apresentam caráter ácido. Observa-se também gradiente decrescente do pH com o aumento da concentração da solução de Cobre.

8.2.3 Carbono Orgânico e Teor de Matéria Orgânica

O ensaio de Carbono Orgânico Total foi realizado no Departamento de Geologia /IGEO/ UFRJ no setor de Geologia de Engenharia e Ambiental, e os resultados podem ser observados na tabela 8.5.

Tabela 8-5: Resultados do Carbono Orgânico e da Matéria Orgânica.

SOLOS	CARBONO ORGÂNICO (%)	MATÉRIA ORGÂNICA (%)
Horizonte C	0,12	0,19
Matéria Org. sem adubo	1,95	3,36
Matéria Org. com adubo	2,21	3,82

Esses dados mostram que os solos coletados no horizonte O, neste trabalho denominados como matéria orgânica, não apresentam valores diferenciados significativos do conteúdo de carbono orgânico com a adição de adubo. Observa-se que a matéria orgânica sem adubo apresenta o teor de carbono orgânico de 1,95% e o mesmo material adicionado com adubo orgânico apresenta percentual de 2,21%, observando-se uma variação de 0,26%. Esta constatação trouxe surpresa na pesquisa, pois se esperava valores bem diferenciados de carbono orgânico quando se acrescenta adubo no horizonte superficial orgânico.

8.2.4 Análise Química Total

A análise química total foi realizada do laboratório de Fluorescência de Raios-X no Departamento de Geologia /UFRJ, e os resultados referentes ao horizonte C e a matéria orgânica, estão dispostos na tabela 8.6.

Tabela 8-6: Resultados das análises químicas por fluorescência de Raios-X.

ANÁLISE QUÍMICA TOTAL (%)								
Amostra	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂
Horizonte C	35,858	43,058	-	0,270	-	1,235	6,766	0,121
Matéria Org.	22,371	49,854	0,833	1,006	0,368	0,909	2,995	-

Na amostra de Horizonte C também foram encontrados traços dos elementos Sódio, Fósforo, Enxofre, Cálcio, Cromo, Manganês, Níquel, Cobre, Zinco, Ítrio, Lantânio e Cério. E na amostra de Matéria Orgânica traços dos elementos Sódio, Magnésio, Enxofre, Cromo, Manganês, Níquel, Cobre, Zinco, Rubídio, Estrôncio, Ítrio, Zircônio, Nióbio, Césio e Lantânio.

8.3 Ensaios Mineralógicos

Como já mencionado no capítulo 7, este ensaio foi utilizado para a determinação mineralógica da fração argila, e foi realizado no Laboratório de via úmida do Setor de Geologia de Engenharia e Ambiental do Departamento de Geologia/UFRJ.

8.3.1 Difração de Raios-X

As análises mineralógicas por difração de Raios - X foram executadas nas frações argilas em lâminas orientadas. A tabela 8.7 apresenta a mineralogia encontrada nos solos do horizonte C e nos dois tipos de matéria orgânica.

Tabela 8-7: Mineralogia dos solos estudados por DRX.

AMOSTRA	MINERALOGIA	(%)
Horizonte C	Caulinita	86
	Goethita	9
	Ilita	5
Matéria Org. sem Adubo	Caulinita	82
	Ilita	9
	Interestratificado Ilita-Esmectita	9
Matéria Org. com Adubo	Caulinita	74
	Ilita	13
	Interestratificado Ilita-Esmectita	13

Observa-se na tabela 8.7 que os argilominerais formados no horizonte C são: caulinita e ilita. Segundo SILVA (2003) a gênese está associada ao material de origem alumino-silicoso, onde os cátions e parte da sílica são removidos formando assim a caulinita, enquanto a ilita forma-se pela transformação das micas, lixiviando parte do K^+ e sofrendo hidratação parcial.

Na matéria orgânica sem adubo e com adubo, argilominerais formados também são a caulinita e a ilita. A gênese provável dos interestratificados de ilita-esmectita nos horizontes orgânicos, aqui denominados de matéria orgânica, deve-se a processos de agradação onde soluções diversas são transportadas em uma bacia receptora originando esses argilominerais.

Os difratogramas, referentes aos solos estudados, estão representados nas figuras 8.2, 8.3 e 8.4.

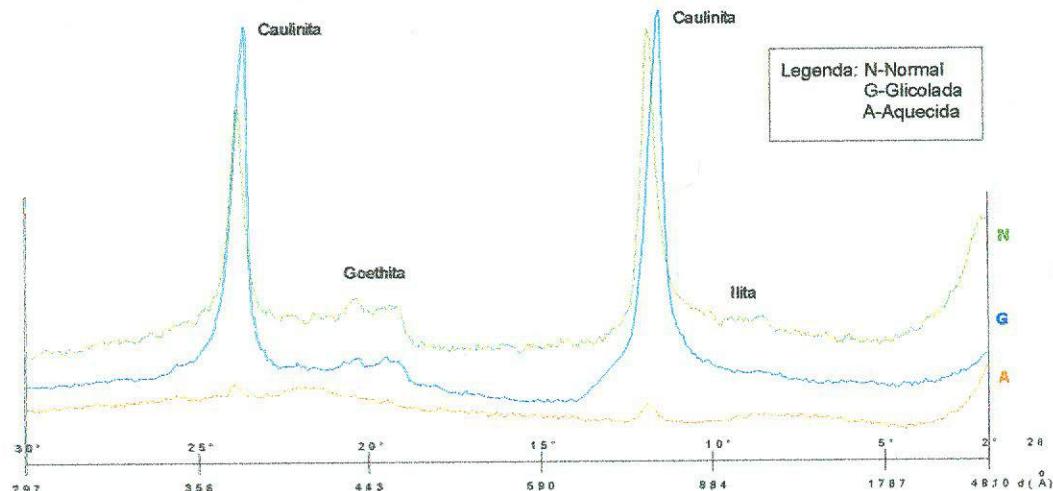


Figura 8.2: Difratograma do horizonte C.

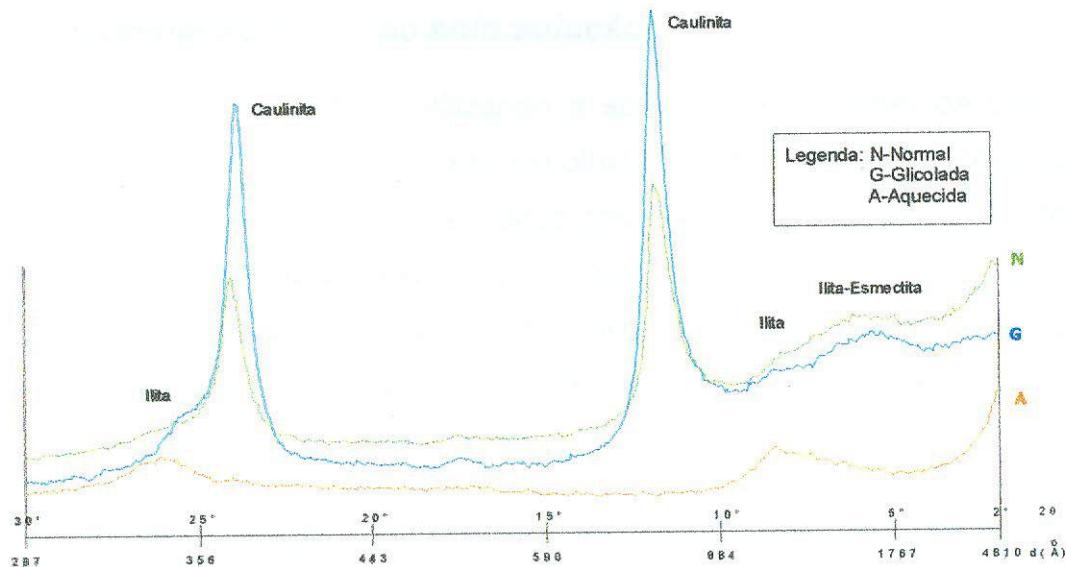


Figura 8.3: Difratograma da matéria orgânica sem adubo.

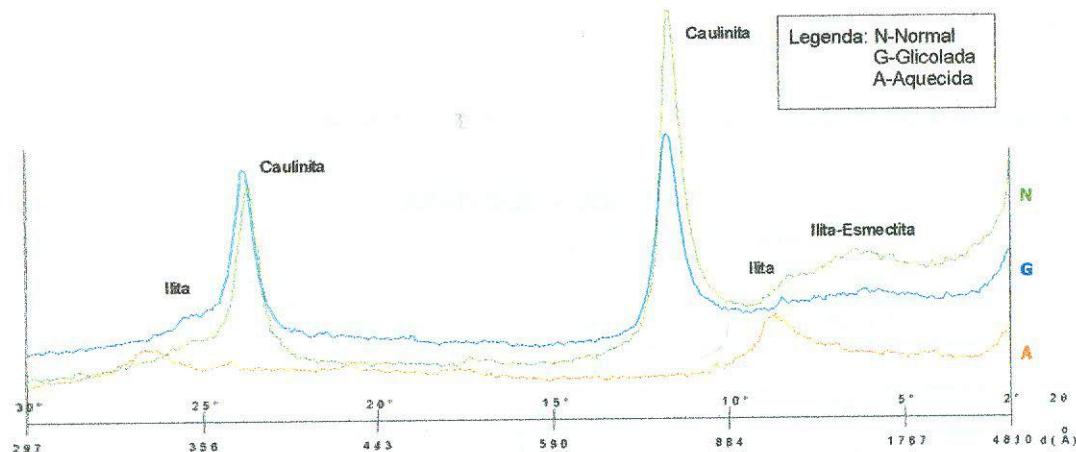


Figura 8.4: Difratograma da matéria orgânica com adubo.

8.4 Ensaio de Equilíbrio em Lote

O Ensaio de Equilíbrio em Lote foi realizado com a finalidade de verificar a adsorção do contaminante Cobre no solo estudado. Para a sua realização procedeu-se as diversas etapas mencionadas a seguir:

8.4.1 Determinação da Razão solo:solução

Este ensaio foi realizado utilizando a solução de 2000ppm de Cobre e a matéria orgânica sem adubo. A razão escolhida foi de 1:20, pois apresentou um valor de 28,95% na variação da quantidade adsorvida pelo solo. Esse resultado foi baseado no critério da razão solo:solução, apresentada por ROY *et al.* (1991) que determina valores ideais entre 10 e 30% de sorção para a concentração mais alta do soluto utilizada. A partir deste critério, foi escolhido o resultado mais alto entre os valores de 10 e 30% estipulados (Tabela 8.8).

Os ensaios a seguir foram realizados utilizando essa razão de 1:20, nas proporções de 2,87g de solo:56ml de solução. O volume da solução foi escolhido, para completar cerca de 80% dos tubos utilizados para os ensaios.

Tabela 8-8 Determinação da razão solo:solução para a matéria orgânica utilizando a solução de 2000 ppm de cobre como contaminante.

Razão	RAZÃO SOLO:SOLUÇÃO	
	ppm	Adsorção do Cobre (%)
1:4	865,94	56,70
1:10	1336,96	33,15
1:20	1420,29	28,95
1:40	1590,58	20,47
1:60	1565,22	21,74
1:100	1840,58	7,97
1:200	1663,04	16,85
1:500	1753,62	12,32

8.4.2 Determinação do Tempo de Equilíbrio

Como já mencionado anteriormente, este ensaio foi utilizado usando somente a solução de 2000 ppm. O tempo de equilíbrio da sorção do íon Cobre foi atingido em 24h para a mistura dos solos horizonte C e matéria orgânica sem adubo, e em 1h para as misturas do horizonte C e matéria orgânica com adubo. Os resultados estão apresentados da tabela 8.9 e nas figuras 8.5 e 8.6.

Tabela 8-9: Resultados dos ensaios de determinação do tempo de equilíbrio.

Amostras	VARIAÇÃO NA MUDANÇA DE CONCENTRAÇÃO (%) - Cu							
	Horizonte C + Matéria Org. sem Adubo				Horizonte C + Matéria Org. com Adubo			
	1h	24h	48h	72h	1h	24h	48h	72h
Tipo 1	38,52	36,78	39,04	40,57	2,97	2,25	0,51	-1,02
Tipo 2	54,00	52,77	51,43	49,80	5,84	2,77	5,22	3,07
Tipo 3	54,30	54,82	57,79	54,30	6,04	6,76	5,02	8,09
Tipo 4	50,92	57,58	56,76	57,48	9,84	11,27	10,04	11,78
Tipo 5	52,66	60,45	59,63	58,71	10,86	12,39	15,36	15,78
Resultado	24 horas				1 hora			

A partir da tabela 8.9 é possível observar que a mistura do horizonte C e matéria orgânica sem adubo, não estabilizou em 1 hora, pois como estipulado por Roy *et al.* (1991) a variação da concentração após um intervalo de tempo t não deve ultrapassar o limite de 5%. Como os tipos 4 e 5 são os que apresentam as taxas maiores de matéria orgânica (75% e 100%), já era esperado que a mistura do horizonte C e matéria orgânica com adubo estabiliza-se em menos tempo devido a presença de adubo orgânico que possui uma capacidade adsorptiva maior.

Foram também determinados os pHs durante os intervalos do sistema de agitação. Estes resultados podem ser encontrados em anexo, constatando-se que não houve grandes variações destes valores.

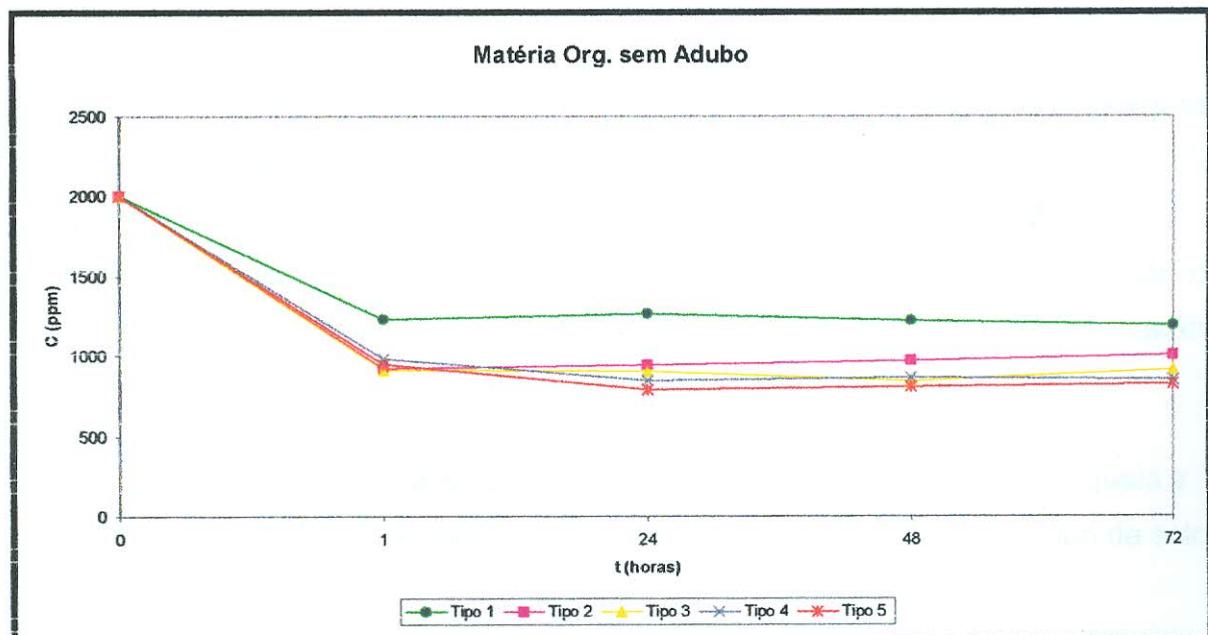


Figura 8.5: Determinação do tempo de equilíbrio para o horizonte C + matéria orgânica sem adubo.

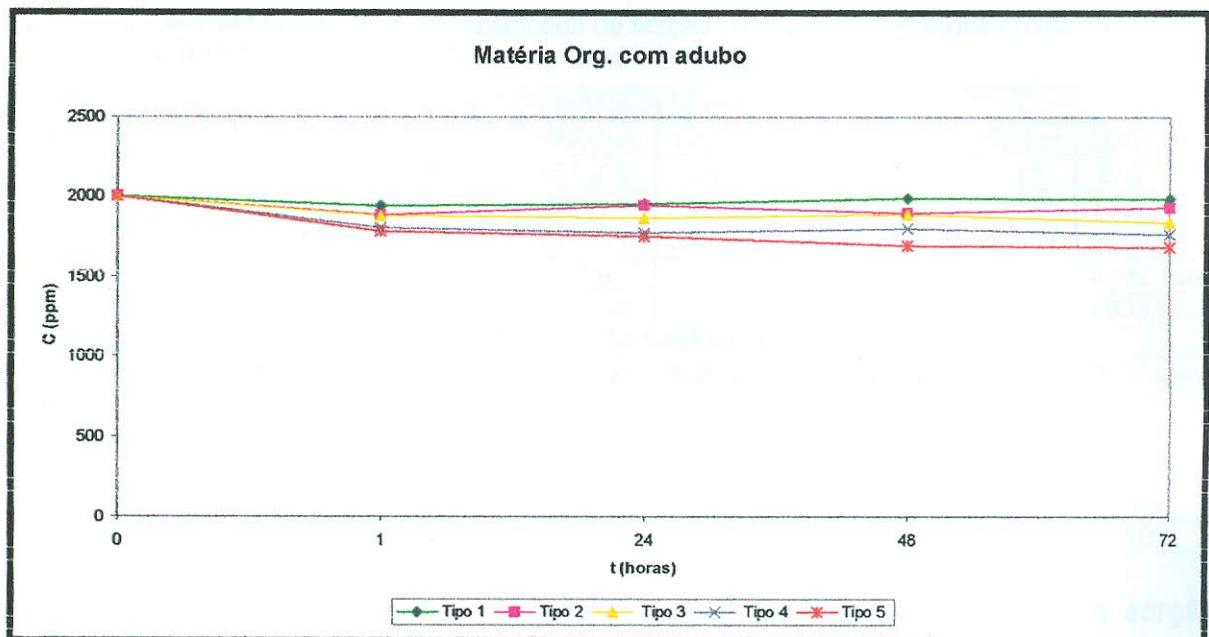


Figura 8.6: Determinação do tempo de equilíbrio para o horizonte C + matéria orgânica com adubo.

8.4.3 Determinação dos parâmetros de sorção através do Ensaio de Equilíbrio em Lote

Nesta etapa foi feita a determinação dos parâmetros de sorção para a solução de Cobre, em um faixa de concentração entre 250 a 2000ppm, no horizonte C (solo residual jovem) acrescido de matéria orgânica sem adubo, e matéria orgânica com adubo.

O comportamento da sorção para o íon cobre, pode ser observado nas figuras 8.7 e 8.8. Nas duas figuras, é possível notar que existe uma seqüência de adsorção nas isotermas, conforme o acréscimo de matéria orgânica. A sorção cresce, à medida que o percentual de matéria orgânica é maior. Logo os solos tipo 5 são os que apresentam maior sorção, pois são compostos exclusivamente de matéria orgânica.

Assumindo para os solos tipo 5 (100% de matéria orgânica) valores iguais a 100% de sorção, foi possível estimar a quantidades adsorptiva para cada tipo de solo (Tabela 8.10 e 8.11).

Tabela 8-10: Aumento percentual da capacidade de sorção para as concentrações iniciais de Cu no horizonte C acrescido de matéria orgânica sem adubo.

MATÉRIA ORGÂNICA SEM ADUBO								
Solo	250ppm	500ppm	750ppm	1000ppm	1250ppm	1500ppm	1750ppm	2000ppm
Tipo 1	454,145	476,965	315,391	957,279	738,327	646,303	534,65	876,524
Tipo 2	1122,005	1040,65	1135,408	1670,146	2011,304	1877,356	1639,595	1067,073
Tipo 3	1731,093	1897,019	2444,281	2607,057	3182,443	3169,962	2495,035	2629,573
Tipo 4	2174,151	2644,444	3054,957	3569,937	3705,637	3280,757	2813,152	4492,188
Tipo 5	2495,125	3002,71	3847,771	4379,042	4811,854	3970,147	4526,707	4839,939
MATÉRIA ORGÂNICA SEM ADUBO (%)								
Solo	250ppm	500ppm	750ppm	1000ppm	1250ppm	1500ppm	1750ppm	2000ppm
Tipo 1	18	15	8	21	15	16	12	18
Tipo 2	44	34	29	38	42	47	36	22
Tipo 3	69	63	63	59	66	80	55	54
Tipo 4	87	88	79	81	77	83	62	93
Tipo 5	100	100	100	100	100	100	100	100

Nota-se que no solo acrescido de matéria orgânica sem adubo, a sorção ocorreu de forma gradativa, aumentando do solo tipo 1 ao solo tipo 5. É possível observar que o acréscimo de 50% de matéria orgânica sem adubo (tipo 3) em todas as concentrações é responsável pelo aumento de mais de 50% da capacidade sortiva deste solo. Com exceção das concentrações de 750, 1250 e 1750 ppm, nota-se que os solos tipo 4 (75% de matéria orgânica), praticamente alcançaram seu limite superior de adsorção, apresentando valores muito próximos de 100%

Tabela 8-11: Aumento percentual da capacidade de sorção para as concentrações iniciais de Cu no horizonte C acrescido de matéria orgânica com adubo.

MATÉRIA ORGÂNICA COM ADUBO								
Solo	250ppm	500ppm	750ppm	1000ppm	1250ppm	1500ppm	1750ppm	2000ppm
Tipo 1	352,695	554,557	667,887	978,488	678,854	733,909	1053,27	1159,536
Tipo 2	900,73	1448,01	1246,722	1534,883	1163,749	1702,669	1189,176	2279,088
Tipo 3	1383,651	1632,863	1884,926	2283,138	2327,498	2671,429	2378,352	2359,056
Tipo 4	2035,595	2263,158	2540,568	3461,16	3404,573	3881,645	2960,199	3934,426
Tipo 5	2029,355	3101,412	3517,538	3856,393	4097,367	4227,316	4009,222	4238,305
MATÉRIA ORGÂNICA COM ADUBO (%)								
Solo	250ppm	500ppm	750ppm	1000ppm	1250ppm	1500ppm	1750ppm	2000ppm
Tipo 1	17	18	19	25	16	17	26	27
Tipo 2	44	47	35	40	28	40	30	54
Tipo 3	68	52	53	59	57	63	59	56
Tipo 4	100	73	72	90	83	92	74	93
Tipo 5	100	100	100	100	100	100	100	100

A sorção do solo acrescido de matéria orgânica com adubo, também ocorreu de forma gradativa. Também é possível observar que o acréscimo de 50% de matéria orgânica sem adubo (tipo 3) em todas as concentrações é responsável pelo

aumento de mais de 50% da capacidade sortiva deste solo. Nos solos tipo 4 (75% de matéria orgânica) a matéria orgânica com adubo praticamente também alcançou seu limite superior de adsorção, com valores muito próximos de 100%, com exceção das concentrações de 250, 750 e 1750 ppm.

Nas isotermas de adsorção do Cu em relação aos dois tipos de matéria orgânica (Figuras 8.7 e 8.8), é possível observar que para as soluções de maior concentração (entre 1000 ppm e 2000 ppm) houve um diferencial no comportamento da curva. Alguns autores, devido a este comportamento, resolveram dividir suas curvas experimentais em dois segmentos: a primeira parte representando a adsorção para valores de concentração inicial mais baixos e a segunda parte para valores de concentração inicial acima de 1000 ppm. Segundo SHUKLA & MITTAL (1979) *apud* ELBACHÁ (1989), essa divisão é realizada devido a ocorrência predominantemente de reações de adsorção no primeiro trecho e a possibilidade da ocorrência de reações de adsorção e precipitação no segundo trecho.

Entretanto, apesar das curvas experimentais apresentadas demonstrarem visivelmente comportamentos diferentes ao se tratar de altas concentrações iniciais e baixas concentrações, este método não foi adotado pelo fato dos dados experimentais apresentarem um satisfatório ajuste para os modelos propostos.

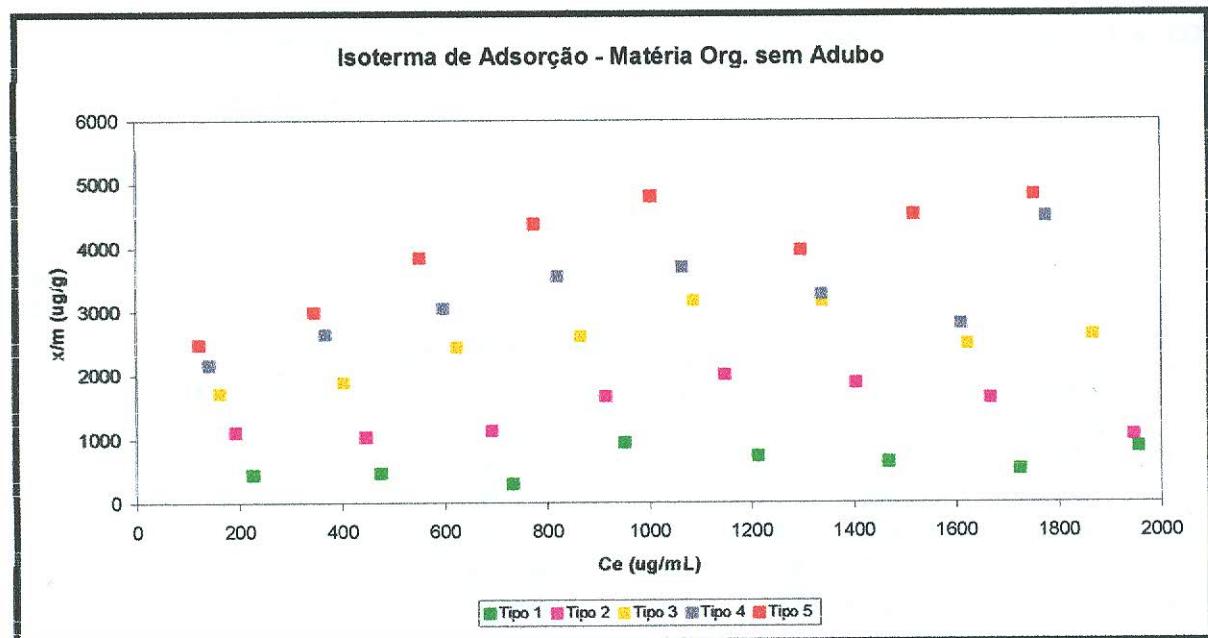


Figura 8.7: Isoterma de adsorção do Cu para o horizonte C acrescido de matéria orgânica sem adubo.

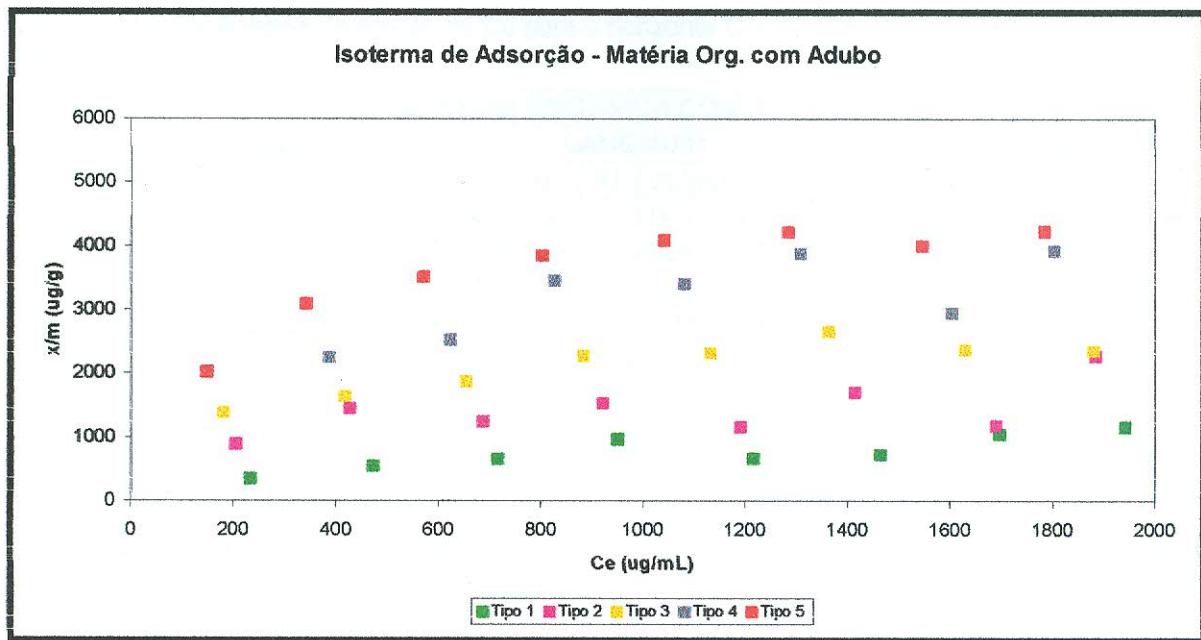


Figura 8.8: Isoterma de adsorção do Cu para os horizonte C acrescido de matéria orgânica com adubo.

Como observado nas figuras 8.7 e 8.8, as isotermas obtidas demonstraram um caráter não linear. Foram então testados os modelos de Freundlich, Langmuir e Langmuir 2. Análises de regressão linear foram feitas nesses modelos e a partir dos coeficientes de determinação (r^2) obtidos, foi escolhido o modelo que melhor representou cada isoterma. Os parâmetros de sorção dos modelos linearizados para o íon cobre nos solos de horizonte C com matéria orgânica sem adubo e com matéria orgânica com adubo, podem ser observados na tabela 8.12 e 8.13.

Tabela 8-12: Parâmetros de sorção de Cu para o horizonte C acrescido de matéria orgânica sem adubo.

MATÉRIA ORGÂNICA SEM ADUBO									
FREUNDLICH				LANGMUIR			LANGMUIR 2		
Solo	N	KF (mL/g)	r^2	M (ug/g)	KL (mL/ug)	r^2	M (ug/g)	KL (mL/ug)	r^2
Tipo 1	0,272	92,847	0,283	866,489	0,002	0,600	670,651	0,007	0,165
Tipo 2	0,172	438,209	0,232	1366,996	-0,025	0,782	1550,545	0,011	0,222
Tipo 3	0,219	573,353	0,679	2887,266	0,011	0,950	2959,386	0,008	0,737
Tipo 4	0,207	800,091	0,625	3831,988	0,007	0,863	3702,713	0,010	0,702
Tipo 5	0,248	764,727	0,867	5075,65	0,006	0,972	4762,107	0,008	0,865

Tabela 8-13: Parâmetros de sorção de Cu para o horizonte C acrescido de matéria orgânica com adubo.

MATÉRIA ORGÂNICA COM ADUBO									
FREUNDLICH			LANGMUIR			LANGMUIR 2			
Solo	N	KF (mL/g)	r^2	M ($\mu\text{g/g}$)	KL (mL/ μg)	r^2	M ($\mu\text{g/g}$)	KL (mL/ μg)	r^2
Tipo 1	0,487	26,380	0,819	1412,109	0,001	0,733	1259,182	0,002	0,906
Tipo 2	0,235	281,940	0,406	1818,785	0,004	0,706	1679,149	0,006	0,503
Tipo 3	0,270	339,444	0,898	2739,601	0,005	0,978	2610,120	0,006	0,881
Tipo 4	0,261	525,682	0,770	4037,367	0,004	0,912	3600,674	0,008	0,704
Tipo 5	0,280	559,530	0,908	4624,976	0,006	0,996	4753,250	0,005	0,994

A partir das tabelas 8.12 e 8.13 pode-se observar, que houve um modelo preferencial em todos os solos, o modelo de Langmuir. Com exceção a isoterma tipo 1 da matéria orgânica com adubo, que apresentou um preferencial pelo modelo de Langmuir 2.

Nas figuras 8.14 e 8.15 podem ser observados os modelos que melhor representam o íon cobre no horizonte C com matéria orgânica sem adubo, e com matéria orgânica com adubo.

Os modelos linearizados, que não foram utilizados, e a determinação do pH durante o ensaio de batelada propriamente dito, encontram-se em anexo.

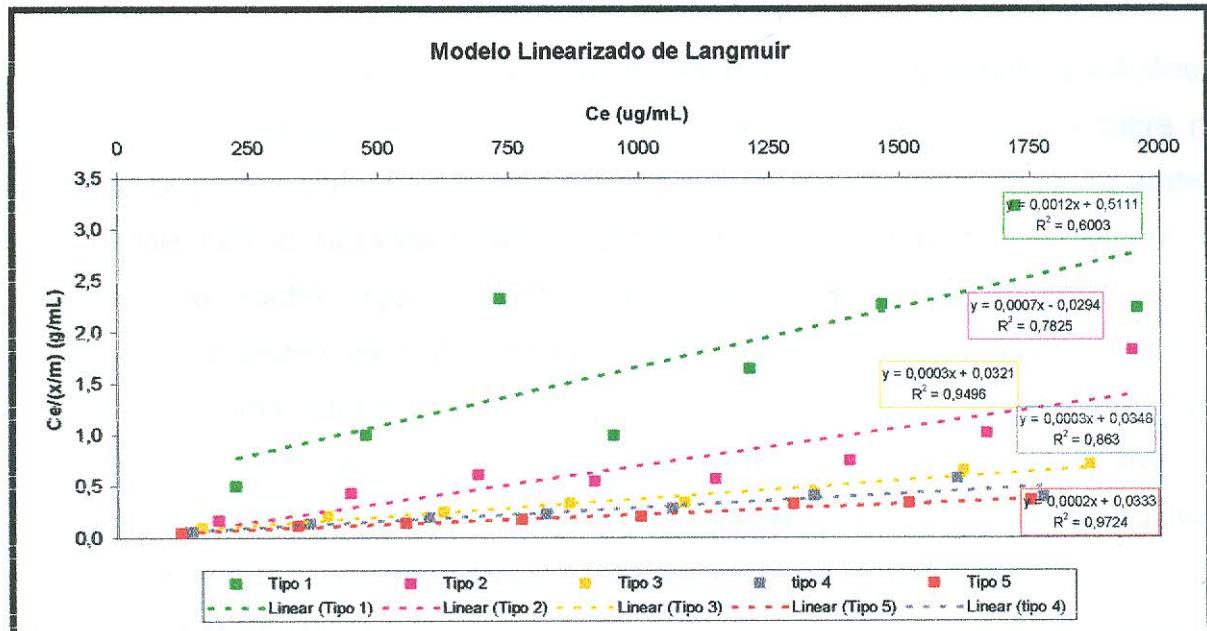


Tabela 8-14: Modelo linearizado de Langmuir para o Cu no horizonte C acrescido de matéria orgânica sem adubo.

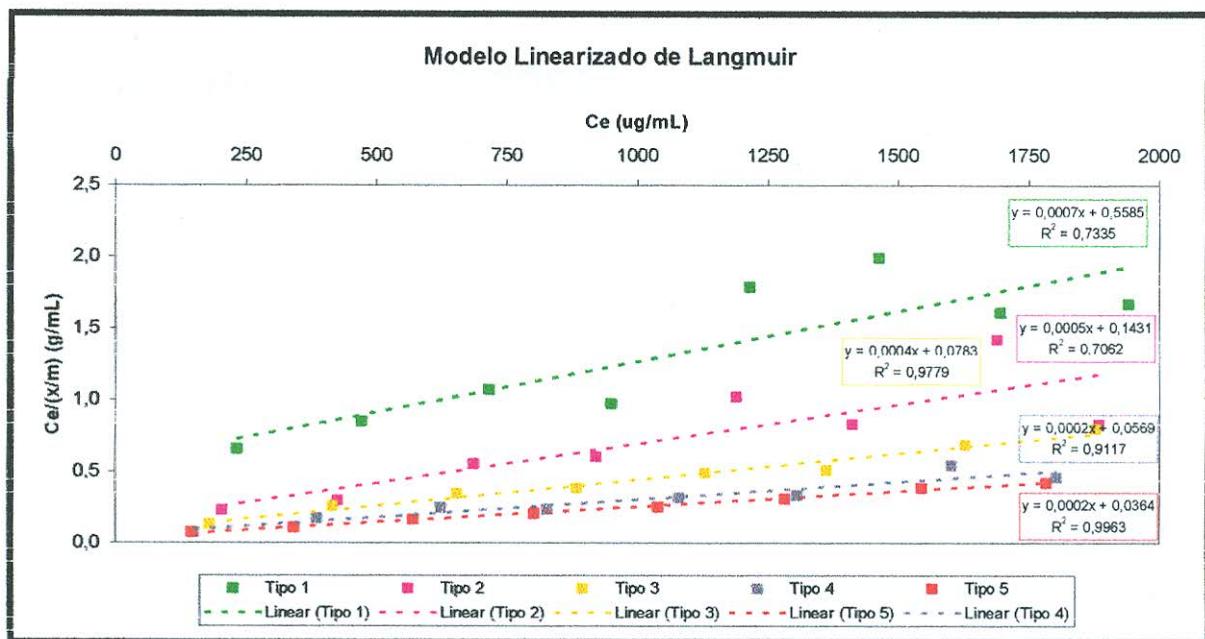


Tabela 8-15: Modelo linearizado de Langmuir para o Cu no horizonte C acrescido de matéria orgânica com adubo.

É possível observar nas figuras 8.14 e 8.15 que a partir do solo tipo 2 em ambos os casos, a posição relativa das isotermas linearizadas indicam claramente o aumento gradativo da sorção com o acréscimo de matéria orgânica e a partir do solo tipo 3, as curvas passam a se comportar de maneira semelhante, mais próximas e mais retilíneas.

Como já observado nos resultados anteriores pôde-se constatar a influência do teor dos dois tipos de matéria orgânica utilizados na sorção do íon cobre no horizonte C, porém comparando os dois modelos de Langmuir obtidos para ambos os materiais não foi possível observar diferenças significativas que se refiram ao acréscimo de adubo orgânico. Este fato pode ser explicado ao observar os resultados dos teores de carbono orgânico obtidos nos ensaios químicos. Estes apresentaram uma variação de 0,26% entre os dois tipos de matéria orgânica. Calcula-se que se a variação entre os valores de matéria orgânica fosse maior, ou seja, se a matéria orgânica com adubo apresentasse valores de carbono orgânico bem mais elevados, provavelmente a aplicação desta aumentaria significativamente os mecanismos de sorção.

9 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

•Em relação a caracterização física, físico-química e química e mineralógica dos solos e soluções pode-se concluir que:

A análise granulométrica aponta que o horizonte C apresenta-se como um solo silto-arenoso com argila.

Através da análise química, conclui-se que o horizonte C estudado foi submetido a severos processos intempéricos.

A capacidade de troca catiônica apresenta para o horizonte C caracteriza a argila como sendo de baixa atividade (Tb). Dentre os cátions trocáveis, o Al^{+3} foi o elemento mais representativo do horizonte C. Os dois tipos de matéria orgânica indicam alta CTC como já era esperado. O valor de P assimilável na matéria orgânica com adubo é quase o dobro do valor encontrado na matéria orgânica sem adubo, comprovando realmente que esta matéria orgânica foi adubada.

Os valores de pH em todos os ensaios indicam que tanto o horizonte C, quanto os dois tipos de matéria orgânica apresentam valores relativamente baixos, indicando a acidez desses solos. Os ΔpHs indicam que os solos estudados apresentam cargas superficiais negativas e por isso adsorvem maiores quantidades de cátions do que de ânions.

A análise química total aponta traços de cobre no horizonte C e na matéria orgânica, e este fato pode colaborar para a dessorção do íon, que já existe no meio antes de ser adicionado.

A composição mineralógica da fração argila do horizonte C é constituída predominantemente de Caulinita, Goethita e Ilita. Já na matéria orgânica sem adubo e na matéria orgânica com adubo a composição é constituída de Caulinita, Ilita e Interestratificado de Ilita-Esmectita.

•Em relação ao Ensaio de Equilíbrio em Lote, pode-se concluir que:

A razão escolhida foi a de 1:20, utilizando-se então as proporções de 2,87g de solo:56ml de solução para os ensaios posteriores.

O tempo de equilíbrio da sorção do íon Cobre foi atingido em 24h para a mistura dos solos horizonte C e matéria orgânica sem adubo, e em 1h para as misturas do horizonte C e matéria orgânica com adubo.

Os principais mecanismos de migração dos contaminantes foram a adsorção e a complexação.

Através do ensaio de equilíbrio em lote propriamente dito, pode-se constatar a influência do teor de matéria orgânica na sorção através da posição relativa das isotermas de uma mesma substância em solos com diferentes teores de matéria orgânica. Como esperado, o solo tipo 5, composto unicamente de matéria orgânica, foi o solo que teve a maior sorção, tanto para a matéria orgânica com adubo, quanto a sem adubo. O solo tipo 1 que não teve acréscimo algum de matéria orgânica, apresentou menores valores de sorção entre os cinco tipos de solo misturados em diferentes proporções.

Análises de regressão linear foram feitas nos modelos de Freundlich, Langmuir e Langmuir 2, e a partir dos coeficientes de determinação (r^2) concluiu-se que o modelo que melhor se ajustou tanto nos solos de horizonte C com matéria orgânica sem adubo e com matéria orgânica com adubo, foi o modelo de Langmuir.

Apesar de ter sido observada uma pequena diferença comparando os solos do horizonte C acrescido de matéria orgânica sem adubo e acrescido com matéria orgânica com adubo em relação a sorção do cobre, é visto que pesquisas (GARCIA, 2005) mostram que a aplicação de adubo orgânico é um método eficiente para o controle da erosão superficial através da estabilidade da estrutura do solo. Também pode ser observado que a matéria orgânica tem efeito redutor

do transporte de contaminantes, pois a sorção é alta devido sua presença, como também evidenciado neste presente trabalho. Desta forma, a aplicação de matéria orgânica nos horizontes superficiais dos solos é um procedimento importante em áreas agrícolas, pois favorece a estabilização da estrutura, minimizando processos erosivos e também possui o efeito de retenção de nutrientes.

Com relação à aplicação de adubos orgânicos em áreas agrícolas no estudo realizado para o presente trabalho, não foi possível verificar a sua influência nos mecanismos de sorção de solos. Essa constatação surpreende a pesquisa, pois se esperava que a aplicação de adubo orgânico aumentasse os mecanismos de sorção, no entanto, analisando esses dados e comparando com os teores de carbono orgânico obtidos nos ensaios químicos, os resultados encontrados são inteiramente coerentes posto que o percentual de carbono orgânico no solo sem adubo (1,95%) e com adubo (2,21%) apresentam valores muito próximos. Desta forma pode-se concluir que o adubo utilizado na área de estudo possivelmente não proporciona uma melhora significativa com relação ao conteúdo de carbono orgânico, por se tratar de adubo orgânico parcialmente decomposto, não chegando ao estado do húmus, o seu efeito é função dos princípios ativos Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K).

- Sugestões para futuras pesquisas.

Comparar os resultados obtidos na presente pesquisa a futuros ensaios de coluna visando observar as diferenças de comportamento sob a influência da matéria orgânica em solos sem estrutura preservada e com estrutura preservada.

Estudar com mais detalhes a influência da adição do adubo orgânico na sorção.

Deve-se também estudar a interação solo-água, objetivando investigar contaminação no lençol freático a partir da aplicação de adubos em áreas agrícolas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Solo – Determinação do limite de liquidez.** 1984. (NBR-6459).

ADUBO Orgânico. Disponível em: <http://www.ruralnews.com.br/> Acesso em 16 fev. 2005.

ADUBOS. Disponível em: <http://www.paisagismobrasil.com.br> Acesso em: 16 fev. 2005.

ALAMINO, R. C. J. **Estudo da Interação da Matéria Orgânica com Íons Metálicos e sua Influência nos Parâmetros de Transporte de Contaminantes em Solos.** 2002. 71p. Monografia (Graduação em Geologia) - Depto de Geologia, UFRJ, Rio de Janeiro.

ALAMINO, R. C. J. **A Influência do Acrúscimo de Bentonita nos Mecanismos de Sorção de Zinco, Cádmio e Níquel em Solos Residuais.** 2004, 146p. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Depto de Geologia, UFRJ, Rio de Janeiro.

ARAÚJO, W. S. **Relação entre Adsorção de Metais Pesados e Atributos Químicos e Físicos das Principais Classes de Solo do Brasil.** 1998. 114p. Tese (mestrado). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, Rio de Janeiro.

BEAR, J. **Dynamics of Fluids in Porous Media.** New York: American Elsevier, 1972. 764p.

BEDIENTE, P.B.; RAFAR,H.L.; NEWELL,C.J. **Ground Water Contamination Transport and Remediation.** Prentice Hall. Chiff, New York. 1994.

BORGES, A. F. **Avaliação dos Mecanismos de Transporte de Hexaclorociclohexano (HCH) no Solo da Cidade dos Meninos, Duque de**

Caxias, RJ. 1996. 182p. Dissertação (Mestrado) - Depto de Engenharia Civil, PUC/RJ, Rio de Janeiro.

BOSCOV, M. E. G. **Contribuição ao Projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos Utilizando Solos Lateríticos.** 1997. 269p. Tese (Doutorado). Escola politécnica da Universidade de São Paulo.

BRADY, N. C. **Natureza e Propriedade dos Solos.** (A. B. N. Figueiredo, trad.). Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989. 647p.

BRAGA, C. E. **Diagnóstico das Condições Hidrogeológicas na Área Industrial Ativa da Petroflex S.A.** 2000. 77p. Monografia de Graduação. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

DEMUELENAERE, R.G.A. **Caracterização de Propriedades de Transporte de Metais Pesados em Solos Residuais do Rio de Janeiro.** 2004. 106p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Depto de Engenharia Civil, PUC/Rio, Rio de Janeiro.

DESAFIOS Ambientais – Biodegradação. Disponível em:
<http://www.seed.slb.com/pt/watch/mud/env.htm> Acesso em: 01 mar. 2005.

ELBACHÁ, A. T. **Estudo da Influência de Alguns Parâmetros no Transporte de Massa em Solos Argilosos.** 1989. 178 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Depto de Engenharia Civil, PUC/RJ, Rio de Janeiro.

EMBRAPA - CNPS. **Manual de métodos de análise de solo.** Rio de Janeiro, 1997. 212p.

FETTER, C. W. **Contaminant Hydrogeology.** NY: Macmillian Publishing Company, 1993. 458p.

FREEZE, R. A. & CHERRY, J. A. **Groundwater.** New Jersey: Prentice Hall Inc., 1979. 604p.

GARCIA, S. F. **Erosão dos solos e alteração da microestrutura de um Latossolo Vermelho-Amarelo submetido a diferentes tratamentos em uma estação experimental (Petrópolis – RJ).** 2004. 157p. Dissertação (Mestrado). Depto de Geografia, UFRJ, Rio de Janeiro.

GILLHAM, R. W. **Physical Processes and Mathematical Models of Contaminant Migration.** Subsurface Contaminant migration from mine and mill waste impoundments. Colorado State University, 1981.

GOYER, R.A. **Toxic effects of metals.** In Casarett & Doull's Toxicology. The Basic Science of Poisons, Fifth Edition, Klaassen, C.D. [Ed]. McGraw-Hill Health Professions Division, ISBN 0071054766. 1996

HASAN, S. E. **Geology and Hazardous Waste Management.** Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey. 1996. 387p.

IPLANRIO, 2000. Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro. Secretaria Municipal de Planejamento. Mapa do Município do Rio de Janeiro - Escala 1: 50.000

JORGE, J.A. **Matéria Orgânica.** Cap: 13 *in* MONIZ, A.C. **Elementos da Pedologia.** São Paulo, Polígono, Ed. Da Universidade de São Paulo. 458p.

LAGREGA, M. D., BUCKINGHAM, P. L. & EVANS, J. C. **Hazards waste management.** Singapore: McGraw-Hill, 1994.

LEITE, A. L. **Migração de Íons Inorgânicos em Alguns Solos Tropicais, com Ênfase nos Processos de Sorção e Difusão Molecular.** 2001. 254p. Tese (Doutorado em Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils.** New York: John Wiley and Sons, 1979. 449p.

MACHADO, P.L.O.A. **Húmus da terra? Afinal, o que é e para que serve?**

Disponível em: <http://www.cnps.embrapa.br> (1999)

MANGOLD, D.C.; TSANG, C.F. **A Summary of Subsurface Hydrological and Hydrochemical Models.** *Reviews of Geophysics*, 29 (1): 51-79. 1991.

MANTELL, C. L. **Adsorption.** New York: McGraw-Hill Book Co. Inc., 1945. 634p.

*MCLEAN, J. E. & BLEDSOE, B. E. **Behavior of metals in soils.** *Groundwater Issue*. U.S.EPA. EPA/540/S-92/018, 1992.

METAIS Pesados: Contaminando a Vida. Disponível em: www.planetaverde.org.br/Metais%20Pesados.htm Acesso em 04 ago.2004.

MONIZ, A. C. **Elementos da pedologia.** Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1975. 460 p.

NAVARRO, S.N., CARVALHO, A.C. **Remediação de solos contaminados por metais pesados.** Resumo da I Mostra de Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC). PUC-Campinas. 2003.

NOBRE, M. M. M. **Estudo Experimental do Transporte de Poluentes em Solos Argilosos.** 1987. Tese (Mestrado) Depto de Engenharia Civil, PUC/RJ, Rio de Janeiro.

OLIVEIRA, A. M. S. & BRITO, S. N. A. (Orgs). **Geologia de Engenharia.** São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia. 1998.

OLSEN, S. R., WATANABE, F. S. **A Method to Determine a Phosphorus Adsorption Maximum of Soil as Measured by the Langmuir Isotherm.** *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v. 21, p. 144-149, 1957.

PALMER, C. D. & FISH, W. Physiochemical processes: inorganic contaminants. In: EPA seminar publication. **Site characterization for subsurface remediation**. Washington: 1991. p.179-192. (EPA/625/4-91/026)

POLIVANOV, H. **Apostila de Pedologia**. 2003. 120p.

POLUIÇÃO do Solo. Disponível em: www.tema-poluir.hpg.ig.com.br. Acesso em 04 ago. 2004.

RAIJ, B.V. **Fertilidade do solo e adubação**. São Paulo. Ceres, Potafos, 1991. 343p.

RAMOS, D. G. B. **Caracterização Pedológica, Químico-Mineralógica e Física dos Solos da área da Petroflex Ind. & Com. S.A.** 2001. 79p. Monografia (Graduação em Geologia) Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ROBERTSON, J. B. **Chemical and Nuclear Wastes: Different Problems with Different Solutions?** (USGS - Circular 875) Washington: United States Geological Survey, 1982.

ROY, W. R. et al. **Batch-type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals**. Washigton: 1991. 100p. (EPA/530-SW-87-006-F).

RUSSEL, E. J. & PRESTCOTT, J. A. **The reaction Between Dilute Acids and the Phosphorus Compounds of the Soil**. Journal of Agricultural Science, Cambridge, v. 8, p.65-110, 1916.

SANTOS, P. S. **Tecnologia das Argilas, Aplicada às Argilas Brasileiras**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1975.

SHUKLA, U. C. & MITTAL, S. B. Characterization of zinc adsorption in some soil of India. **Soil Science Society American Journal**, v. 43, p. 905-908, 1979.

SHACKELOFORD, C.D. Contaminant transport. In: Daniel, D.E., Ed., **Geotechnical Practice for Waste Disposal**. London, Chapman & Hall, chap. 1993. p 33-65.

SILVA, V. H. G. **Caracterização Geológica-Geotécnica em Solos Desenvolvidos em Gnaissé**. 2003. 77p. Monografia. (Graduação em Geologia). Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

THEISEN, A. A. & HARWARD, M. E. **A Paste Method for Preparation of Slides for Clay Mineral Identification by X-ray Diffraction**. Soil Science of American Proceedings, Madison, 26:90-91. 1962

USPHS. **Toxicological profile for copper on CD-ROM**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Public Health Service. 1997

XIMENES, J.F. Poluição Industrial. Disponível em www.encyclopediaambiental.hpg.iq.com.br/index-page55.html Acesso em: 04 ago. 2004.

YONG, R.N.; MOHAMED, A.M.O.; WARKENTIN, B.P. **Principles of Contaminant Transport in Soils**. Elsevier, 1992. 327p.

ZIMBRES, E. Guia Avançado Sobre Água Subterrânea. Disponível em <http://www.meioambiente.pro.br/agua/guia/quimica2.htm> Acesso em: 16 fev. 2005.

ANEXOS

•Variação do pH da solução de Cu durante a determinação do tempo de equilíbrio.

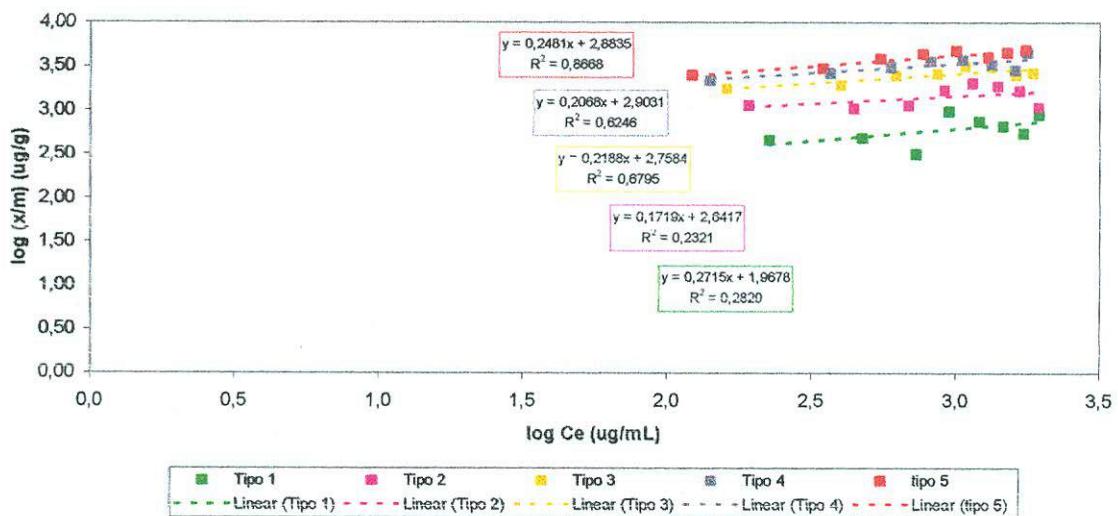
pH - TEMPO DE EQUILÍBRIOS - Cu				
Horizonte C + Matéria Org. sem Adubo				
	1h	24h	48h	72h
Tipo 1	3,57	3,72	3,72	3,74
Tipo 2	3,61	3,74	3,71	3,74
Tipo 3	3,63	3,73	3,70	3,73
Tipo 4	3,65	3,72	3,70	3,72
Tipo 5	3,66	3,72	3,69	3,71
Horizonte C + Matéria Org. com Adubo				
Tipo 1	3,56	3,68	3,72	3,78
Tipo 2	3,59	3,69	3,72	3,76
Tipo 3	3,62	3,69	3,71	3,75
Tipo 4	3,65	3,68	3,70	3,74
Tipo 5	3,65	3,67	3,69	3,73

•pH das misturas durante os ensaio de Equilíbrio em Lote.

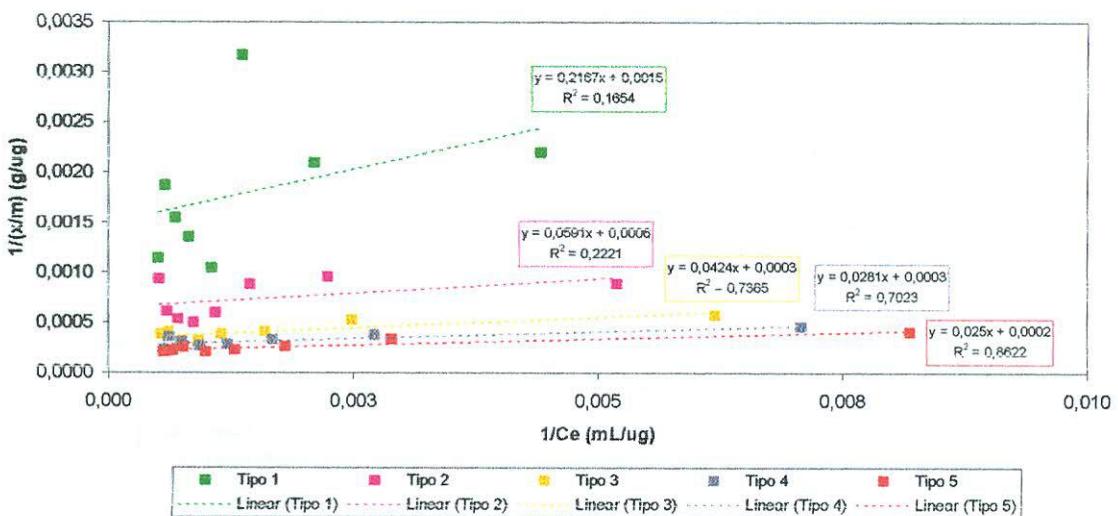
pH - ENSAIO DE BATELADA - Cu							
Horizonte C + Matéria Orgânica sem Adubo							
	250ppm	500ppm	750ppm	1000ppm	1250ppm	1500ppm	1750ppm
Tipo 1	3,98	3,87	3,83	3,77	3,73	3,74	3,71
Tipo 2	4,02	3,84	3,81	3,74	3,71	3,73	3,71
Tipo 3	4,04	3,85	3,81	3,75	3,73	3,74	3,72
Tipo 4	4,06	3,86	3,81	3,75	3,70	3,74	3,73
Tipo 5	4,09	3,88	3,80	3,74	3,77	3,72	3,72
Horizonte C + Matéria Orgânica com Adubo							
Tipo 1	4,01	3,87	3,81	3,74	3,71	3,64	3,61
Tipo 2	4,03	3,85	3,80	3,75	3,70	3,67	3,64
Tipo 3	4,04	3,87	3,80	3,76	3,71	3,69	3,67
Tipo 4	4,07	3,89	3,81	3,77	3,73	3,70	3,67
Tipo 5	4,12	3,91	3,82	3,78	3,75	3,71	3,69

- Modelos Linearizados não utilizados.

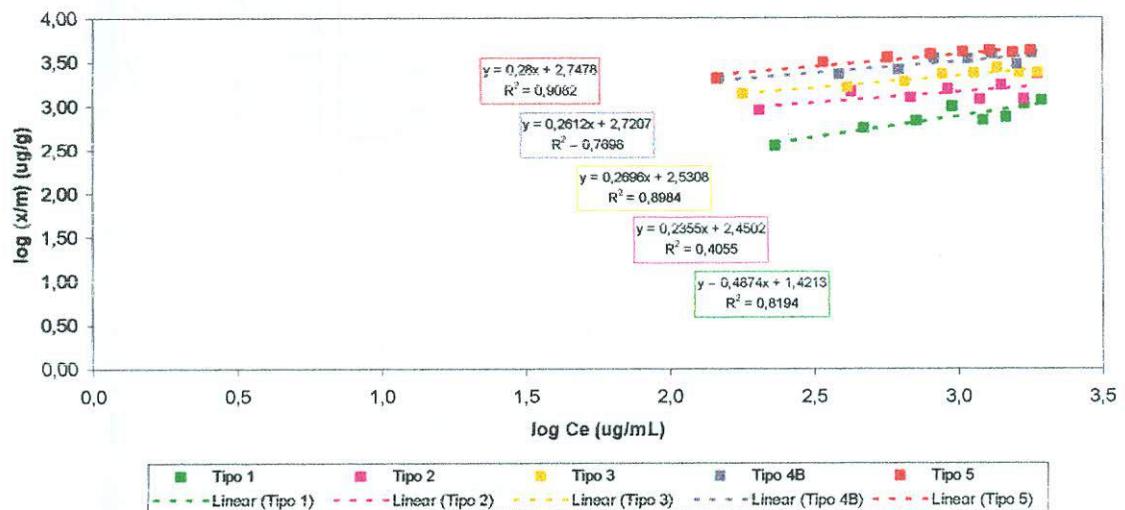
Hor C + MO s/ Adub. (Freundlich)



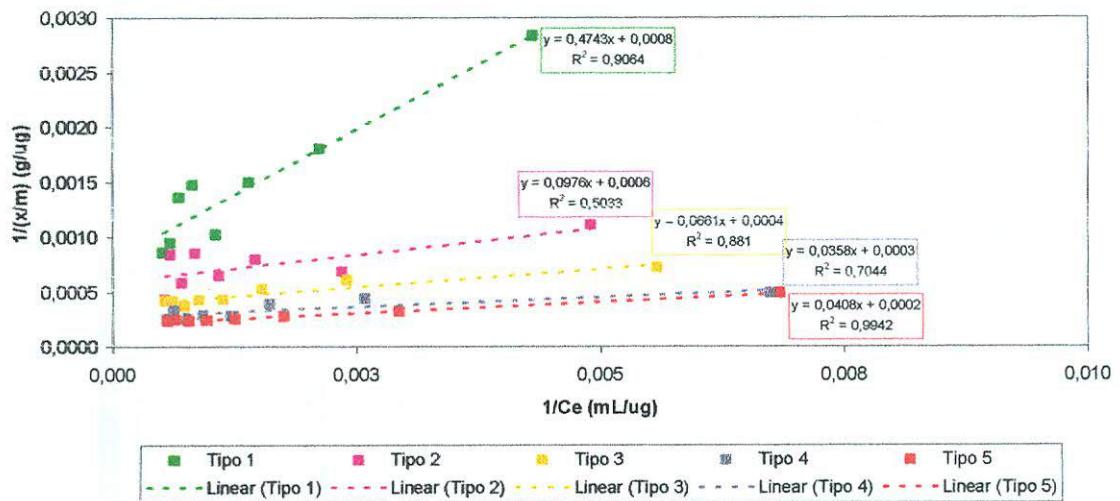
Hor C + MO s/ Adub. (Langmuir 2)



Hor C + MO c/ Adub. (Freundlich)



Hor C + MO c/ Adub. (Langmuir 2)



- Planilhas dos ensaios de batelada:

PARAMETROS CU HOR C + MO C: ADUE : ENSALDO DE BATEADA												LANGMUIR DOUBLE-RECIPROCAL							
FREUNDLICH				LANGMUIR TRADICIONAL				1/(K _L M) (b)				1/(K _L M) (a)		M		K _L		r^2	
Medidas Realizadas	x/m (ug/g)	log C	log(x/m)	N (b)	log K (a)	K	r^2	C(x/m)	1/M (b)	1/K _L M (a)	K _L	r^2	1/(K _L M) Y	1/C x	1/(K _L M)	M	K _L	r^2	
SOLO	231.524	352.695	2.365	2.547	2.365	2.744			0.658	0.850	1.072		0.003	0.004					
	471.579	554.557	2.674	2.825	2.835	2.825			0.850	0.901	0.901		0.002	0.002					
	715.771	687.887	2.855	2.991	2.975	1.421	0.487	26.380	0.819	0.971	0.001		0.001	0.001					
	949.653	978.488	2.975	2.991	2.975	1.421			0.558	1412.108	0.001		0.733	0.001					
	1215.209	678.854	3.085	2.832	3.085	1.421			1.790	1.983	1.983		0.001	0.001					
	1462.387	733.909	3.163	2.863	3.163	1.421			2.856	1.610	1.610		0.001	0.001					
Tipo 1	1686.020	1053.270	3.229	3.023	3.229	1.421			3.056	1.674	1.674		0.001	0.001					
	1940.574	1159.536	3.285	3.054	3.285	1.421			3.285	1.674	1.674		0.001	0.001					
	203.838	907.730	2.309	2.955	2.309	3.161						0.226		0.001	0.005				
	425.789	1448.010	2.629	3.096	2.836	3.186						0.294		0.001	0.002				
	686.105	1246.722	2.962	3.056	2.962	3.156						0.550		0.001	0.001				
	921.377	1534.883	3.076	3.156	3.076	3.231						0.600		0.001	0.001				
Tipo 2	1190.358	1163.749	3.075	3.056	3.075	3.231						1.023		0.001	0.001				
	1412.738	1702.669	3.150	3.231	3.150	3.231						0.830		0.001	0.001				
	1689.055	1189.176	3.226	3.075	3.226	3.275						1.420		0.001	0.001				
	1883.197	2279.088	3.275	3.358	3.275	3.358						0.826		0.000	0.001				
	179.088	1363.651	2.253	3.141	2.253	3.213						0.129		0.001	0.006				
	416.316	1652.863	2.619	3.275	2.619	3.275						0.255		0.001	0.002				
Tipo 3	655.396	1864.926	2.815	3.275	2.815	3.359						0.347		0.001	0.002				
	882.989	2283.138	2.946	3.359	2.946	3.359						0.387		0.000	0.001				
	1130.716	2377.498	3.053	3.357	3.053	3.357						0.486		0.000	0.001				
	1363.089	2671.429	3.135	3.427	3.135	3.427						0.510		0.000	0.001				
	1628.109	2378.352	3.212	3.376	3.212	3.376						0.685		0.000	0.001				
	1879.098	2359.056	3.274	3.373	3.274	3.373						0.797		0.000	0.001				
Tipo 4	148.220	2055.595	2.171	3.309	2.171	3.309						0.073		0.000	0.007				
	388.842	2283.158	2.585	3.355	2.585	3.405						0.171		0.000	0.003				
	622.972	2540.568	2.794	3.405	2.917	3.539						0.245		0.000	0.002				
	888.942	3461.160	3.033	3.532	0.281	2.721	0.270					0.239		0.000	0.001				
	1078.771	3404.573	3.116	3.589	3.116	3.589						0.317		0.000	0.002				
	1305.918	3831.645	3.205	3.471	3.205	3.471						0.336		0.000	0.001				
Tipo 5	1601.980	2960.199	3.205	3.471	3.205	3.471						0.541		0.000	0.001				
	1803.279	3954.426	3.256	3.535	3.256	3.535						0.458		0.000	0.001				
	145.996	2029.355	2.184	3.307	2.184	3.307						0.072		0.000	0.007				
	341.053	3101.412	2.533	3.492	2.533	3.492						0.110		0.000	0.003				
	589.726	3517.538	2.756	3.548	2.904	3.548						0.162		0.000	0.002				
	802.360	3866.393	2.904	3.586	0.280	2.748	0.630	0.008				0.208		0.000	0.001				
Tipo 5	1040.010	4057.387	3.017	3.613	0.280	2.748	0.000	0.036				0.254		0.000	0.005	4753.250	0.005	0.984	
	1283.350	4227.316	3.108	3.626	3.108	3.626						0.304		0.000	0.001				
	1544.527	4058.222	3.188	3.623	3.188	3.623						0.385		0.000	0.001				
	1782.87	4256.305	3.261	3.627	3.261	3.627						0.421		0.000	0.001				