JOSÉ ÂNGELO SEBASTIÃO ARAUJO DOS ANJOS

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE UMA ZONA ALAGADIÇA
(*WETLAND*) NO CONTROLE DA POLUIÇÃO POR METAIS
PESADOS: O CASO DA PLUMBUM EM SANTO AMARO DA
PURIFICAÇÃO/BA**

Tese apresentada à escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Engenharia

São Paulo

2003

JOSÉ ÂNGELO SEBASTIÃO ARAUJO DOS ANJOS

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE UMA ZONA ALAGADIÇA
(*WETLAND*) NO CONTROLE DA POLUIÇÃO POR METAIS
PESADOS: O CASO DA PLUMBUM EM SANTO AMARO DA
PURIFICAÇÃO/BA**

Tese apresentada à escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração:
Engenharia Mineral

Orientador:
Prof. Dr. Luis Enrique Sánchez

São Paulo

2003

Anjos, José Ângelo Sebastião Araujo dos Anjos

Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (*wetland*) no controle da poluição por metais pesados: O caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA. São Paulo, 2003.
328p.

Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo.

1. Zonas alagadiças – Wetland 2. Remediação – Recuperação 3. Contaminação – Chumbo I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo. II. t

PARA MEUS
ANTEPASSADOS
SANTAMARENSES E
MINHA FAMÍLIA.

AGRADECIMENTOS

Venho expressar os meus agradecimentos e gratidão pela ajuda e incentivo que recebi das seguintes pessoas e instituições:

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela concessão da bolsa de estudo, imprescindível para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Luis Enrique Sánchez pela oportunidade de conhecer a essência da pesquisa científica e sua competência servir de exemplo.

Ao Prof. Dr. Sérgio Médici de Eston pelo auxílio e atenção no desenvolvimento da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Helmut Born (*in memory*) pelo carinho e eterna disponibilidade em toda a minha instada no Departamento de Engenharia de Minas

A Prof. Maria Eugenia pela confiança em poder dividir a pesquisa, mesmo inacabada, e excelentes sugestões quando da qualificação da pesquisa.

A amiga Sandra Gabas pela oportunidade de termos trabalhos juntos e nela descobrir um ser humano maravilhoso.

Ao geólogo Marcelo Filipov, ajuda inestimável no final da pesquisa e que jamais esquecerei.

Ao CEPED, especialmente ao Químico Marco Bandeira pelo seu auxílio imensurável quando da realização das análises químicas.

Aos colegas do Departamento de Geoquímica e Geologia da Universidade Federal da Bahia, em especial ao Prof. Dr. Lucedino da Paixão Pereira pelo auxílio no desenvolvimento da pesquisa e a Profa. Maria da Gloria da Silva pela revisão final da tese.

Ao Instituto de Química da UFBA pelo apoio quando da realização das análises química.

Aos amigos da CETESB, geólogos Álvaro Gutierrez Lopes e Elton Gloeten, pelo auxílio inestimável desde o início das pesquisas contribuindo com todas informações disponíveis.

Ao amigo e colega, o geofísico Wagner Aquino, por ter-me recebido em sua casa e, pelas discussões que fundamentaram parte da pesquisa.

Aos amigos do IPT pela colaboração sempre que necessitava.

Ao geólogo Ruy Fernandez Lima, Diretor da CBPM, pelo apoio pessoal e institucional desde o início da pesquisa.

A bibliotecária Maria Cristina Martinez Bonesio, pela amizade construída durante a pós-graduação e dignidade com que desenvolve suas atribuições.

A Sra Regina Freitas da Silva chefe da Secretaria da pós-graduação da EPUSP pela presteza e correção em todos os momentos.

Ao amigo José Luis Peixoto Lima, por toda cooperação na elaboração dos serviços gráficos.

Ao amigo Sergio Bacelar pela compreensão e amizade dispensada durante a realização da pesquisa.

A Prof. Virginia Monteiro, guerreira ambientalista santamarense.

Aos amigos de Santo Amaro, em especial ao Sr. Antonio Mario e Guaracy pelo auxílio durante todo os anos da pós-graduação.

A Dada e Marcelo, amigos em todos os momentos.

Aos amigos que conquistei no CRUSP, especialmente Melvina, Luená e Carla pelo convívio, amizade e cumplicidade.

Aos colegas da pós-graduação, em especial ao Guilherme, David, Naelson e Reginaldo, pelo excelente convívio.

A KK por ter acreditado e incentivado esta pesquisa.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para esta pesquisa

RESUMO

Esta pesquisa teve o objetivo de avaliar a eficiência de uma zona alagadiça (*wertland*) que ocorre nas dependências de uma usina situada em Santo Amaro da Purificação, Bahia, como medida de controle da contaminação proveniente de um barramento de escória contaminada por metais pesados.

Inicialmente, foi proposto um levantamento anual com amostragens semanais das águas pluviais e superficiais da zona alagadiça, com o intuito de avaliar a eficiência da zona alagadiça, por meio do levantamento das concentrações dos metais oriundos dos processos de lixiviação e/ou solubilização da escória nos seus pontos de entrada e saída do sistema alagado e, concentrações e potencial disponibilidade dos metais retidos nos sedimentos da zona alagadiça.

Foram selecionados os seguintes parâmetros: para as águas pluviais o pH e o volume da chuva; para as águas superficiais as concentrações dos metais Chumbo (Pb), Cádmio (Cd), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Magnésio (Mg) e Cálcio (Ca) e os parâmetros de suporte pH, Eh, condutividade, Oxigênio Dissolvido (OD) e temperatura. Para o solo e sedimento da zona alagadiça as concentrações dos metais Pb, Cd, Zn e Cu e, determinação por análise por extração seqüencial do total removido pelo sistema nas suas diversas fases e a potencial disponibilidade dos metais pesados.

Todavia, uma modificação da estratégia de pesquisa teve que ser feita em função de uma decisão judicial que determinou o recobrimento da escória e do ponto de entrada da zona alagadiça. Em função do ocorrido, a pesquisa foi dividida em três etapas considerando os levantamentos efetuados antes, durante e depois do recobrimento.

Os dados levantados nos cinco meses antes do recobrimento mostraram que os metais cádmio, chumbo, cobre e zinco estão sendo retidos pela zona alagadiça e, que este sistema foi eficiência de 100% para os metais cobre e zinco, 82% para o chumbo e 73% para o cádmio. Os parâmetros de suporte que influenciam a remoção destes metais foram o pH, entre neutro a alcalino, e Eh, na faixa de oxidação das águas superficiais, além da alta capacidade de troca catiônica da montmorilonita presente no sedimento. Quanto ao potencial de disponibilidade dos metais, cádmio, chumbo e zinco apresentam valores elevados, enquanto o cobre encontra-se preferencialmente concentrado na fase residual.

A segunda etapa do levantamento realizada durante o recobrimento da escória demonstrou que ocorreu pouca migração dos metais da zona alagadiça, embora a empresa não tenha obedecido as normas técnicas para o recobrimento da escória.

Na terceira etapa foi realizado levantamento na saída da zona alagadiça e da drenagem próxima ao rio Subaé. As análises levantadas demonstraram a grande disponibilidade do cádmio no sistema alagado, este mecanismo foi acionado a partir da erosão do solo contaminado disposto sobre a escória e a grande solubilidade do cádmio.

Desta forma pode-se concluir que as zonas alagadiças estão sendo eficientes na retenção dos metais. A redução de sua área é indesejável, pois tende a diminuir sua eficiência, como sistema de controle da poluição das águas superficiais, recomenda-se a construção de nova zona alagadiça a jusante da existem.

ABSTRACT

A lead ore smaller which operated from 1960 to 1993 in Santo Amaro da Purificação, Bahia State, disposed of 490,000 tons of slag in a landfill situated in the industrial site. Earthworks formed a man-made wetland downstream of the slag landfill, which acted as a metal retaining systems, thus preventing further water pollution. This research aimed at investigating the efficiency of this wetland as a water pollution control system.

The research plan scheduled weekly samplings of rainfall, rainwater pH and water runoff in two points corresponding to the input and the output of the wetland for determination of metals concentration (Pb, Cd, Cu, Zn, Al, Mn, Fe, Mg, Ca), as well as water pH, Eh, conductivity, temperature and dissolved oxygen (OD). In addition, soil and sediment in the wetland were sampled and analyzed for Pb, Cd, Zn and Cu by sequential extraction methods.

However, a Court ruling following a lawsuit for environmental damage led to the slag being covered by clayish soil weeks after sampling began. As a consequence, the point where waters entered the wetlands has been covered. Hence, sampling in this point has been discontinued and a new sampling point was established downstream of the wetland, at a point where its waters flow into a river.

Results showed that before cover-up, Pb, Cd, Cu and Zn were being retained in the wetland at rates reaching 100% for Cu and Zn, 82% for Pb and 73% for Cd. After cover-up, Cd was being released into the waters. Sequential extraction showed that only Cu is not available for leaching, since it is mostly concentrated in the insoluble phase. On the other hand, Pb, Cd and Zn are potentially available, thus could re-enter other media if wetland is disturbed.

The wetland acts as an efficient device for retaining metals because of near neutral water pH, oxidizing water Eh, and the existence of montmorillonite clay in the sediments, which features high cationic exchange capacity.

It is concluded that this involuntary wetland has been working, as an efficient system for water pollution control. The reduction in its size, due to the cover-up activities, is undesirable. Hence, a new constructed wetland is proposed downstream of the existing one.

Then, we can end that the wetland of Plumbum this being efficient in the control of the metals, from when interferences anthropogenetic that maximize the capacity of support of this system don't happen.

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
SUMÁRIO	v
LISTA DE QUADROS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE FOTOS	xviii
LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS	xx
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – OBJETIVO	5
CAPÍTULO 3 – MODELO HIPOTÉTICO	7
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS	10
4.1– Metodologia	12
4.1.1– Pesquisa de campo	14
4.1.1.1– Mapa topográfico	14
4.1.1.2– Levantamento das águas pluviais	14
4.1.1.3– Levantamento das águas superficiais da zona alagadiça	21
4.1.1.4– Levantamento do sedimento da zona alagadiça e solo do entorno	21
4.1.2– Análise de laboratório	24
4.1.2.1– Procedimento analítico para a escória	24
4.1.2.2– Procedimento analítico para águas superficiais	25
4.1.2.3– Procedimento analítico para o sedimento e solo	27
CAPÍTULO 5 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33

5.1– O que são <i>Wetlands</i> (zonas alagadiças ou úmidas)?	37
5.1.1– <i>Wetlands</i> construídas	37
5.1.2– Hidrologia das <i>wetlands</i> naturais ou construídas	41
5.1.3– Vegetação das <i>wetlands</i> naturais ou construídas	43
5.1.4– Tipos de <i>wetlands</i> naturais e alteradas	45
5.1.5– Principais ciclos biogeoquímicos nas <i>wetlands</i>	48
5.1.6– Eficiência das <i>wetlands</i> construídas	52
5.1.7– <i>Wetlands</i> no Brasil	54
5.2– Metais pesados	58
5.2.1– Metais pesados nas águas superficiais e solo	63
5.2.1.1– Cádmio (Cd)	64
5.2.1.2– Chumbo (Pb)	68
5.2.1.3– Cobre (Cu)	73
5.2.1.4– Zinco (Zn)	75
5.2.2– Elementos de suporte	77
5.3– Metais nos solos	80
5.4– Águas superficiais das <i>wetlands</i> e parâmetros físico-químicos	92
5.5– Análise por extração sequencial	92
5.5.1– Análises por extração sequencial no Brasil	97
5.6– Remediação de áreas contaminadas	100
5.6.1– Tecnologias de remediação	106
5.6.2– Principais tecnologias de remediação aplicadas a metais	117
CAPÍTULO 6 – HISTÓRICO DA CONTAMINAÇÃO DA ÁREA	126
6.1– Caracterização regional da área de pesquisa	127
6.1.1– Localização	127
6.1.2– Bacia hidrográfica	127
6.1.3– Clima	129
6.1.4– Geomorfologia e geologia	129
6.1.5– Solo	129
6.1.6– Ações antrópicas	130
6.2– O passivo ambiental da Plumbum	131
6.3– O processo jurídico que envolveu o recobrimento da escória	143

6.4– Caracterização da contaminação no sítio da Plumbum	144
6.4.1– Composição do minério concentrado de chumbo e outros insumos	146
6.4.2– Caracterização preliminar da contaminação da área	147
6.4.3– Caracterização da fonte de poluição	147
6.4.4– Caracterização das águas superficiais	149
6.4.5– Caracterização das águas subterrâneas	150
6.4.6– Caracterização do solo	152
6.5– O recobrimento da escória efetuada pela Plumbum	158
6.6– Avaliação do laudo pericial da ação civil nº 302/98	160
CAPÍTULO 7 – RESULTADOS DE CAMPO E DE LABORATÓRIO	164
7.1– Primeira etapa – Antes do recobrimento da escória	164
7.1.1– Avaliação das águas pluviais	165
7.1.2– Caracterização da escória	166
7.1.3– Caracterização dos parâmetros físico-químicos nas águas superficiais	168
7.1.4– Caracterização de metais pesados nas águas superficiais	172
7.1.4.1– Cádmio (Cd)	173
7.1.4.2– Chumbo (Pb)	174
7.1.4.3– Cobre (Cu)	175
7.1.4.4– Zinco (Zn)	176
7.1.5– Caracterização dos elementos de suporte nas águas superficiais	178
7.1.5.1– Alumínio	178
7.1.5.2– Cálcio	179
7.1.5.3– Ferro	179
7.1.5.4– Manganês	181
7.1.5.5– Magnésio	181
7.1.6– Concentração de metais pesados no solo e sedimento	182
7.1.6.1– Fase Trocável	183
7.1.6.2– Fase Carbonática	184
7.1.6.3– Fase Redutível	186
7.1.6.4– Fase Oxidável	187
7.1.6.5– Fase Residual	189

7.2– Segunda Etapa – Durante o recobrimento da escória.....	191
7.2.1– Concentração das águas pluviais.....	192
7.2.2– Concentração dos parâmetros físico-químicos das águas superficiais	193
7.2.3– Concentrações dos metais pesados e de suporte nas águas superficiais	194
7.3– Terceira Etapa – Depois do recobrimento da escória	195
7.3.1– Monitoramento dos parâmetros de suporte e metais pesados	196
CAPÍTULO 8 – ANÁLISES E DISCUSSÕES	200
8.1– Primeira etapa – Antes do recobrimento	200
8.1.1– As águas pluviais e sua interferência na lixiviação e/ou solubilização da escória.....	200
8.1.2– Comportamento dos metais nas águas superficiais na entrada e saída da zona alagadiça	205
8.1.3– Avaliação da remoção e potencial disponibilidade dos metais no solo e sedimentos na zona alagadiça.....	219
8.2– Segunda etapa – Durante o recobrimento	224
8.2.1– Análise e discussão sobre o recobrimento da escória	225
8.2.2– Análise dos metais e parâmetros de suporte	229
8.3– Terceira etapa – Depois do recobrimento	231
8.3.1– Processos erosivos e migração dos metais após o recobrimento da escória	235
CAPÍTULO 9 – PROPOSIÇÕES PARA REMEDIAÇÃO	235
9.1– Terceira etapa – Depois do recobrimento	231
9.1.1– Estratégia para recuperação	237
9.2– Proposta desenvolvida pelo Projeto Purifica	238
CAPÍTULO 10 – CONCLUSÕES	249
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	258
ANEXOS	

LISTA DE QUADROS

Quadro	Pág.
4.1 Especificação do pluviômetro tipo MI-028.....	16
4.2 Procedimentos para extração sequencial.....	30
5.1 Percentagem de fósforo nos tecidos dos macrófitas das <i>wetlands</i>	51
5.2 Atividades Industriais que geram emissão de poluentes metálicos	60
5.3 Importância dos metais pesados pelo grau de toxicidade e pela taxa de introdução na natureza	61
5.4 Produção global dos metais de atividade mineral (x 1000 t)	62
5.5 Ordem de precipitação dos minerais.	87
5.6 Procedimentos da extração sequencial.....	93
5.7 Cronograma de atividades para a recuperação de solos na industria	103
5.8 Vantagens e desvantagens dos processos de remediação	107
5.9 Tecnologias de remediação	108
5.10 Tecnologias de solidificação/estabilização.	110
5.11 Tecnologias de remediação	115
5.12 Tecnologias de contenção	116
5.13 Tecnologias de solidificação/estabilização	117
5.14 Tecnologias de lavagem do solo	118
5.15 Tecnologias de remediação eletroquímica	119
5.16 Fitoremediação de metais pesados	119
5.17 Testes de lixiviação para extração de metais	120
5.18 Remediações <i>in situ</i> de sedimentos.....	121

Quadro	Pág.
5.19 Concentrações de Zn, Pb, Cd e Cu nas raízes	122
5.20 Sítios contaminados por chumbo e metais associados.....	123
6.1 Evolução dos entendimentos mantidos entre o CRA e a Plumbum, durante o período de 1994 e 1995.....	138
6.2 Composição de minérios concentrados de chumbo	146
6.3 Resultados das análises da escória.....	148
6.4 Concentrações de Pb, Cd e do pH nas amostras de águas superficiais da área piloto.....	150
6.5 Concentrações de Pb, Cd e pH nas águas subterrâneas.	152
6.6 Concentrações de Pb e Cd no solo	153
7.1 Análises da escória por Fluorescência de Raio -X.....	164
8.1 Composição da escória da Plumbum.	199
9.1 Vantagens e desvantagens do encapsulamento da escória.....	241
9.2 Vantagens e desvantagens para disposição controlada e utilização da zona alagadiça.....	243

LISTA DE TABELAS

Tabela		Pág.
7.1	Percentagem de amostras semanais de cádmio que ultrapassaram o limite CONAMA.....	170
7.2	Percentagem de amostras semanais de chumbo que ultrapassaram o limite CONAMA.....	172
7.3	Percentagem de amostras semanais de cobre que ultrapassaram o limite CONAMA.....	173
7.4	Percentagem de amostras semanais de zinco que ultrapassaram o limite CONAMA.....	173
8.1	Matriz de correlação de <i>Pearson</i>	174

LISTA DE FIGURAS

Figura	Pág.
3.1 Ciclo hidrológico e detalhe dos componentes hidrológicos para <i>wetlands</i> construída	7
3.2 Modelo do fluxo hídrico proposto para <i>wetland</i> da Plumbum.	8
3.3 Modelo conceitual hipotético para o sistema de barramento de escória e da <i>wetland</i> da Plumbum.	9
4.1 Mapa topográfico da área	15
4.2 Localização dos pontos de amostragem das águas superficiais. ...	18
4.3 Pontos de amostragem dos sedimentos e solo.	22
4.4 Procedimentos para a confecção da pastilha e leitura do Raio-X .	25
4.5 Procedimentos analíticos para leitura das concentrações dos metais	26
4.6 Etapas para preparação e quantificação analítica das amostras. ...	27
5.1 Tipos de <i>wetlands</i> usados para tratamento: a) fluxo superficial ; b) fluxo subsuperficial	38
5.2 Tipos de <i>wetlands</i> naturais.	45
5.3 Wetland alterada.	45
5.4 Método ecotecnológico de tratamento de efluentes e controle da poluição.	55
5.5 <i>Wetland</i> do Hospital Base Luís Eduardo Magalhães	57
5.6 Região de estabilidade de espécies de cádmio	65
5.7 Região de estabilidade de espécies de chumbo	69
5.8 Níveis e efeitos do chumbo observado em crianças.....	71
5.9 Efeitos do pH na remoção de metais pesados por complexos orgânicos.	74

Figura		Pág.
5.10	Potencial redox em sistema natural	90
5.11	Fluxograma de procedimentos para avaliação de sítios contaminados.....	105
5.12	Remediação do solo contaminado por eletromigração.....	109
5.13	Remediação por lavagem do solo.....	110
5.14	Programas de remediação em tanques subterrâneos	112
6.1	Mapa de localização do sítio da Plumbum.....	127
6.2	Pontos de amostragem e concentração das águas subterrâneas	151
7.1	Corte esquemático apresentando o barramento da escória antes do recobrimento e os pontos de amostragem 01 e 02.....	161
7.2	Valores de precipitação da água da chuva.....	162
7.3	Valores semanais do pH e da precipitação na área da Plumbum ..	163
7.4	Valores semanais do pH das águas superficiais	165
7.5	Valores semanais do potencial de oxi-redução nas águas superficiais.....	166
7.6	Valores da condutividade nas águas superficiais da zona alagadiça	167
7.7	Valores de oxigênio dissolvido nas águas superficiais da zona alagadiça.....	168
7.8	Valores da temperatura nas águas superficiais.....	169
7.9	Concentrações de cádmio nas águas superficiais da zona alagadiça	170
7.10	Concentrações de chumbo nas águas superficiais da zona alagadiça	171
7.11	Concentrações de cobre nas águas superficiais da zona alagadiça	173
7.12	Concentrações de zinco nas águas superficiais da zona alagadiça	174
7.13	Concentrações de alumínio nas águas superficiais da zona alagadiça	175

Figura		Pág.
7.14	Concentrações de cálcio nas águas superficiais da zona alagadiça	176
7.15	Concentrações de ferro nas águas superficiais da zona alagadiça.	177
7.16	Concentrações de manganês nas águas superficiais da zona alagadiça.....	178
7.17	Concentrações de magnésio nas águas superficiais da zona alagadiça.....	179
7.18	Percentagem dos metais na fase trocável	180
7.19	Concentrações dos metais na fase trocável	181
7.20	Percentagem dos metais na fase carbonática.....	182
7.21	Concentrações dos metais na fase carbonática.....	182
7.22	Percentagem dos metais na fase redutível.....	183
7.23	Concentrações dos metais na fase redutível.....	184
7.24	Percentagem dos metais na fase oxidável	185
7.25	Concentrações dos metais na fase oxidável	185
7.26	Percentagem dos metais na fase residual	186
7.27	Concentrações dos metais na fase residual.....	187
7.28	Corte esquemático com o recobrimento de barramento da escória e o aterro do ponto 01.....	188
7.29	Valores semanais de pH e da precipitação durante o recobrimento	189
7.30	Valores do pH, eH e temperatura durante o recobrimento	190
7.31	Metais pesados no ponto de saída da zona alagadiça.....	191
7.32	Metais de suporte encontrados nas águas superficiais durante o recobrimento da escória.....	191
7.33	Corte esquemático apresentando a área do recobrimento superficial do barramento da escória e os pontos de amostragem 01 e 02.....	192

Figura		Pág.
7.34	Volume do pH da precipitação	194
7.35	Concentrações de cádmio na saída da <i>wetland</i> (Cd-2) e próximo ao Rio Subaé (Cd-3).....	195
7.36	Concentrações de chumbo na saída da <i>wetland</i> (Pb-2) e próximo ao Rio Subaé (Pb-3)	195
7.37	Concentrações de cobre na saída da <i>wetland</i> (Cu-2) e próximo ao Rio Subaé (Cu-3).....	196
7.38	Concentrações de zinco na saída da <i>wetland</i> (Zn-2) e próximo ao Rio Subaé (Zn-3).....	196
8.1	Valores pluviométricos mensais medidos na Plumbum no ano de 2001 e valores médios mensais para a região próxima a Santo Amaro	198
8.2	<i>Boxplot</i> do volume da precipitação	201
8.3	<i>Boxplot</i> do pH da precipitação	201
8.4	Volume da precipitação	201
8.5	pH da precipitação.....	201
8.6	Correlação das concentrações dos metais na entrada da zona alagadiça.....	203
8.7	Correlação entre os elementos de suporte na entrada da zona alagadiça.....	203
8.8	Diagrama de estabilidade do ferro e do manganês em composição com o pH e o eH.....	205
8.9	<i>Boxplot</i> da concentração de cádmio	206
8.10	<i>Boxplot</i> da concentração de chumbo	207
8.11	<i>Boxplot</i> da concentração de cobre	207
8.12	<i>Boxplot</i> da concentração de zinco	207
8.13	Cádmio no ponto 01	208

Figura		Pág.
8.14	Cádmio no ponto 02	208
8.15	Chumbo no ponto 01	208
8.16	Chumbo no ponto 02	208
8.17	Cobre no ponto 01	208
8.18	Zinco no ponto 02.....	208
8.19	Autocorrelação entre o pH da precipitação para n = 52 semanas .	211
8.20	Autocorrelação entre pH da precipitação para n= 52 semanas	211
8.21	Autocorrelação do Cd no ponto 01.....	212
8.22	Autocorrelação parcial de Cd no ponto 01	212
8.23	Autocorrelação de Cu no ponto 02.....	213
8.24	Autocorrelação parcial do Cu no ponto 02.....	213
8.25	Correlação cruzada entre pH da precipitação e concentração de cádmio (mg/L) no ponto 1	215
8.26	Correlação cruzada entre pH da precipitação e concentrações de chumbo (mg/L) no ponto 2.....	215
8.27	Correlação cruzada entre pH da precipitação e concentração de cobre (mg/L) no ponto 01	215
8.28	Cádmio potencialmente disponível	217
8.29	Concentrações de cádmio potencialmente disponível.....	217
8.30	Chumbo potencialmente disponível	218
8.31	Concentrações de chumbo potencialmente disponível.....	218
8.32	Cobre potencialmente disponível	219
8.33	Concentrações de cobre potencialmente disponível.....	220
8.34	Zinco potencialmente disponível.....	220

Figura		Pág.
8.35	Concentrações de zinco potencialmente disponível	221
8.36	pH e precipitação pluviométrica primeira e segunda etapa.....	226
8.37	Concentrações de cádmio na primeira e segunda fase	227
8.38	Concentrações de chumbo no ponto 02 da segunda etapa	227
8.39	Pluviometria média mensal para o ano de 2001	228
8.40	Concentrações de Cd-2 na primeira, segunda e terceira etapas	231
8.41	Concentrações de Pb-2 na primeira, segunda e terceira etapas	231
9.1	Alcance da concentração de chumbo na BTS, indicado pelas barras de concentração de chumbo	232
9.2	Áreas propostas para recuperação ambiental	234
9.3	Mapa com área industrial	239
9.4	Esquema do sistema de impermeabilização	240
9.5	<i>Wetland</i> construído na zona de aterro do vale 02.....	244
9.6	Detalhe das células da <i>wetland</i>	245

LISTA DE FOTOS

Foto		Pág.
4.1	<i>Wetland</i> da Plumbum com predomínio da vegetação <i>Typha Sp.</i> (Taboa)	10
4.2	Medidor de qualidade HORIBA.....	19
4.3	Zona alagadiça utilizada como controle do sedimento	23
4.4	Agitadores com <i>Bekee</i> contendo os tubos de ensaio com a solução da fase redutível.....	31
4.5	Balão de 50mL com as soluções das amostras sendo completada com água deionizada	31
6.1	No centro da foto, de cor escura, pode-se observar o barramento da escória contaminada por chumbo e cádmio	145
6.2	Barramento da escória com sinalizações em vermelho indicando área a ser trabalhada	156
6.3	Indicação do rebaixamento do morro e construção do dique.....	223
8.1	Escória depositada no entorno da Plumbum e que deveria ter sido removida.....	224
8.2	Apresenta solo contaminado (feição avermelhada com resíduo da escória)	224
8.3	(Abaixo) Apresentando processo erosivo redescobrimdo a escória	224
8.4	Suergência das águas provenientes da tubulação (noroeste da foto) que passa abaixo da ferrovia e são oriundas da pluviometria e águas acumuladas a montante da escória	230
8.5	O rompimento do talude nas proximidades da zona alagadiça alcançou grande área e (em detalhe) expôs a escória que deveria encontrar-se recoberta pelo solo.....	230

Foto		Pág.
8.6	O rompimento do talude nas proximidades da zona alagadiça alcançou grande área e (em detalhe) expôs a escória que deveria encontrar-se recoberta pelo solo	230

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANA	Agência Nacional das Águas
ANM	Atenuação Natural Monitorada
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
BCR	<i>Community Bureau of Reference</i>
BTS	Baía de Todos os Santos
CARACAS	<i>Concerted Action on Risk Assessment for Contaminated Sites in the European Union</i>
CEPED	Centro de Pesquisa e Desenvolvimento do Estado da Bahia
CEPRAM	Conselho Estadual de Proteção Ambiental
CERCLA	<i>Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act</i>
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CLARINET	<i>Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies in Europe</i>
COBRAC	Companhia Brasileira de Chumbo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRA	Centro de Recursos Ambientais
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DHS	Despoluição Hídrica do Solo
DNPM	Departamento Nacional da Produção Mineral
Eh	Potencial redox
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica por Chama
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FUNASA	Fundação Nacional de Saúde
FWS	<i>Fish and Wildlife Service</i>
GTZ	<i>Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit GmbH</i>
IBAMA	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente
ICP-OES	Emissão Atômica por Plasma Induzido
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MO	Matéria Orgânica
NBR	Norma Brasileira
NICOLE	<i>Network for Industry Contaminated in Europe</i>
NRC	<i>National Research Council</i>
OD	Oxigênio Dissolvido
OMS	Organização Mundial de Saúde
pε	-log {e ⁻ } definição da intensidade redox
PACHEH	<i>Pan American Center for Human Ecology and Health</i>

PD	Potencialmente Disponível
PEER	Projeto de Estudos Ecológicos do Recôncavo
PMI	Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo
PRAD	Plano de Recuperação de Áreas Degradadas
RACE	<i>Risk Abatement Center for Center and Eastern Europe</i>
SEMA	Secretaria Especial do Meio Ambiente
UFBA	Universidade Federal da Bahia
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
USP	Universidade de São Paulo
WHO	<i>World Health Organization</i>
XRF	<i>X-Ray Flourescence</i>

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

As áreas contaminadas¹ por resíduos industriais constituem-se em um dos graves problemas sócio-ambientais do mundo moderno. Isto se deve, principalmente, à falta ou às dificuldades na aplicação de políticas específicas para essas áreas, possibilitando a contaminação do solo e das águas e, conseqüentemente, a disponibilidade de metais tóxicos ou compostos orgânicos na cadeia alimentar, gerando riscos ecológicos e para a saúde humana.

As políticas de gestão para sítios contaminados formalizadas pela maioria dos países desenvolvidos estabelecem entre suas abordagens dominantes a ação corretiva, ou seja, o desenvolvimento de medidas de remediação de forma planejada e sistematizada após a identificação e diagnóstico do problema.

Entretanto, nos países considerados em desenvolvimento, entre eles o Brasil, a abordagem dominante à questão dos sítios contaminados ainda é a negligência². Esta forma de abordagem caracteriza-se pelo não reconhecimento do problema e está vinculada, principalmente, às prioridades adotadas pelas jurisdições envolvidas.

A recuperação dessas áreas degradadas tem sido uma das principais preocupações nos países industrializados, sobretudo nessas últimas décadas. Este fato é decorrente da conscientização e pressão das comunidades no sentido de alcançar melhor qualidade de vida, do levantamento do passivo ambiental para privatização de empresas estatais ou transações entre empresas privadas, das dificuldades de avaliação econômica na incorporação de conglomerados e do avanço das pesquisas científicas sobre a

¹ Segundo o Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB 1999), áreas contaminadas (Acs) são sítios “onde há comprovadamente poluição causada por quaisquer substância ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados, e que determina impactos negativos sobre os bens a proteger, que são: a saúde e bem-estar da população; a fauna e flora; a qualidade do solo, das águas e do ar; interesses de proteção à natureza/paisagem; o ordenamento territorial e planejamento regional e urbano; e segurança e ordem pública”.

² “A negligência é uma resposta característica de jurisdições onde ainda não há um reconhecimento público do problema. Este pode ser do conhecimento de um grupo restrito de especialistas, mas não tem repercussão junto à opinião pública ou não é visto como importante pelos níveis administrativos decisórios ou pela elite política. Sob a alegação de não causar inquietude junto à população, o problema pode mesmo vir a ser camuflado, ratificando o fato de que não ter política explícita é uma forma de política pública, às avessas.” SANCHEZ (2001).

disponibilidade e bioacumulação dos metais tóxicos e compostos orgânicos na cadeia alimentar.

Diante deste quadro, alguns instrumentos de gestão vêm sendo empregados nas políticas corretivas de solos contaminados. Entre estas políticas destaca-se o programa de Gerenciamento de Áreas contaminadas, desenvolvido pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), representando o Governo do Estado de São Paulo em convênio com a *Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit GmbH (GTZ)*³. Este programa já desenvolveu, como instrumento de gestão, a primeira etapa do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB 1999), a proposta para o Protocolo analítico de preparação de amostras de solos para determinação de metais (QUINÁGLIA 2001) e os Valores orientativos para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB 2001).

Em desacordo com estas iniciativas, o Governo do Estado da Bahia não desenvolve nenhum programa específico para gestão de Áreas Contaminadas, nem mesmo, quando se refere a áreas abandonadas.

Todavia, a Universidade Federal da Bahia, desde a década de 1970, vem promovendo um dos maiores levantamentos epidemiológicos dos efeitos do chumbo e cádmio nas populações circunvizinhas à metalurgia de chumbo da Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda em Santo Amaro da Purificação, instalada em 1960 e abandonada em 1993. Essas pesquisas constataram não só um grande passivo ambiental atribuído à empresa, como também a falta de compromisso dos setores públicos e privados com os bens a proteger⁴, depois que a contaminação foi diagnosticada e amplamente divulgada pelos meios de comunicação.

Diante da constatação da contaminação nas populações pesquisadas e da existência de diversas rotas de exposição, o autor realizou uma primeira pesquisa sobre a contaminação dos solos e das águas superficiais e subterrâneas no sítio da Plumbum,

³ GTZ significa Sociedade de Cooperação Técnica do governo da Alemanha e tem como objetivo promover a cooperação técnica em projetos específicos dentro do tema Áreas Contaminadas e capacitar a CETESB para atuar no gerenciamento dessas áreas.

⁴ Segundo a Política Nacional do Meio Ambiente (Lei 6.938/81), são considerados bens a proteger: a saúde e a bem-estar da população; a fauna e a flora; a qualidade do solo, das águas e do ar; os interesses de

com o intuito de identificar os níveis de contaminação e avaliar as formas de migração dos contaminantes (ANJOS 1998).

Essa pesquisa seguiu recomendações do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB 1999). Na primeira etapa,⁵ buscou-se levantar as características dos meios físico e antrópico do sítio, o histórico do empreendimento, a identificação e avaliação das áreas potencialmente contaminadas e a investigação confirmatória da contaminação, por meio da identificação das fontes, vias e mecanismos de transformação e transferência dos poluentes no sistema solo-água do sítio da Plumbum. O desenvolvimento destas etapas deu suporte para a proposição de estratégias corretivas e priorização de ações junto aos poderes públicos e a comunidade.

Esses estudos anteriores constataram que as maiores concentrações de metais pesados encontram-se acumulados em uma zona alagadiça⁶ ou *wetland*, a jusante do barramento de escória contaminada por chumbo e cádmio produzida pela Plumbum durante os seus 33 anos de operação.

As *wetlands* são denominadas “rins” do ciclo das águas globais, porque sempre causam melhoria na qualidade da água. Resumidamente, constituem-se em áreas de baixa declividade cobertas com água temporária ou intermitente, que podem se desenvolver de forma natural ou construída pelo homem. Atualmente, são intensamente utilizadas no mundo todo como técnica de controle da poluição de resíduos domésticos e industriais.

A zona alagadiça diagnosticada teve sua origem a partir de um aterro para canalização de águas pluviais do empreendimento e se desenvolveu como uma *wetland*⁷ com extensão em torno de 90m.

proteção à natureza/paisagem; a ordenação territorial e planejamento regional e urbano; e a segurança e ordem pública.

⁵De acordo com o fluxograma de Gerenciamento de Áreas Contaminadas esta etapa está correlacionada ao processo de Identificação de Áreas Contaminadas, que estabelece etapas intercaladas de priorizações, cadastros, classificação e avaliação preliminar dos contaminantes.

⁶Todas as áreas conceituadas como áreas molhadas, úmidas, alagadiça, pântano, brejos, charcos, manguezais, entre outros foram englobadas como *wetlands* em 1956 pelo *U.S. Fish and Wildlife Service* do Governo Americano. (TINER 1999).

⁷ As *wetlands* podem ser naturais ou construídas, as principais diferenças entre elas são que nas construídas, pode-se escolher as espécies vegetais, a composição do solo, existe o efetivo controle do que entra e sai do sistema (projeto hidrológico) e, a depender do tamanho, podem ser instaladas, em praticamente todas as áreas urbanas ou rurais.

Nesta área constatou-se as seguintes características: pH básico; textura do solo argiloso a muito argiloso, presença de argila do tipo montmorilonítica, alta capacidade de troca catiônica, elevada percentagem de matéria orgânica, concentrações de metais nas camadas superficiais do solo de até 8.200 µg/g de Pb e 117 µg/g de Cd e vegetação predominante de *Typha sp.* (ANJOS 1998).

A avaliação preliminar destes resultados demonstra que, possivelmente, os processos geoquímicos de precipitação, sorção e complexação estão sendo eficazes na retenção do chumbo e cádmio nesta *wetland*.

Neste trabalho a pesquisa foi realizada com o intuito de estudar a retenção dos contaminantes nesta *wetland*. Para avaliar a eficiência da *wetland* da Plumbum como medida de controle da poluição, foi planejado um levantamento semanal de parâmetros de controle com a duração de um ano. Neste levantamento foram quantificados e avaliados parâmetros físico-químicos para as águas pluviais e águas superficiais da zona alagadiça, além de serem analisadas as concentrações dos metais pesados que entram e saem do sistema úmido. Junto a este levantamento foi realizada análise química, por extração sequencial, nos sedimentos da zona alagadiça com o intuito de determinar as concentrações de metais potencialmente disponíveis para o sistema.

Durante a execução da pesquisa houve uma modificação significativa das condições físicas da área, uma vez que, atendendo a uma determinação judicial, a empresa recobriu o barramento de escória com solo e, nesse processo, aterrou parte da *wetland*.

Desta forma, a pesquisa teve que ser reformulada, para avaliar a eficiência da *wetland* da Plumbum e, também, os efeitos do recobrimento da escória. Em sua reformulação o trabalho teve três fases distintas: a primeira, antes do recobrimento, teve como objetivo avaliar a zona alagadiça como técnica de controle da contaminação proveniente da escória; a segunda etapa, que foi realizada durante a execução do projeto de recobrimento, avaliou o projeto técnico de contenção aplicado pela Plumbum, sua execução e interferência no sistema da *wetland*; a terceira etapa, desenvolvida após o recobrimento, teve como objetivo avaliar a eficiência do projeto desenvolvido pela Plumbum, tendo como controle as pesquisas desenvolvidas na primeira fase.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

Esta pesquisa tem por objetivo geral avaliar um sistema compreendido por um barramento de resíduo tóxico (escória) e uma zona alagadiça (*wetland*), pesquisando a atual capacidade de retenção ou remoção e o potencial de disponibilidade dos metais Chumbo (Pb), Cádmio (Cd), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Magnésio (Mg) e Cálcio (Ca) na área alagada, utilizando parâmetros de suporte e análises químicas para a escória contaminada, as águas pluviais e superficiais, além do sedimento da *wetland*. Quanto aos objetivos específicos, são os seguintes:

- a) investigar a influência do pH das águas da chuva no sistema composto pelo barramento de escória e a zona alagadiça;
- b) investigar os metais contidos na fonte de contaminação representados pela escória;
- c) investigar a distribuição temporal e espacial das concentrações dos metais contidos nas águas superficiais que entram e saem da *wetland*;
- d) avaliar a eficiência da zona alagadiça na retenção dos metais, tendo como referência os padrões de efluentes líquidos aplicados pela Resolução Conama 20/86;
- e) avaliar os atuais níveis de retenção e potencial disponibilidade dos metais contidos no sedimento da *wetland*, especificamente, nas fases trocáveis do solo, nas fases associadas a carbonatos, óxidos de Fe e Mn, na matéria orgânica e na fração residual do sedimento (análise química por extração seqüencial);
- f) aplicar os resultados das análises por extração seqüencial como ferramenta de planejamento para proposição da remediação do sítio da Plumbum;
- g) avaliar o projeto técnico de recobrimento da escória realizado pela Plumbum, sua execução e sua eficiência como medida de controle da poluição;

- h) avaliar a *wetland* da Plumbum como técnica de controle da poluição das águas superficiais proveniente dos lixiviados e/ou solubilizados da escória;
- i) propor projeto de remediação alternativo para o sítio da Plumbum; e
- j) instruir o Ministério Público e a Comissão de Meio Ambiente da Câmara de Deputados nas ações pertinentes e a Prefeitura de Santo Amaro da Purificação em ações de controle da poluição e promoção do bem estar e da saúde pública.

CAPÍTULO 3: MODELO HIPOTÉTICO

A figura 3.1 representa um modelo conceitual hipotético de uma *wetland* como sistema retentor de metais, modificado do fenômeno global de circulação da água entre a superfície terrestre e a atmosfera – ciclo hidrológico -, e dos modelos de transferência de metais dentro da *wetland*, como discutidos por MITSCH e GOSSELINK (1993), KADLEC e KNIGHT (1996), KADLEC (1998) e WOOD e SHELLEY (1999).

Figura 3.1 – Ciclo hidrológico (modificado de Rebouças 1999) e detalhe dos componentes hidrológicos para *wetlands* construídas, com base em KADLEC e KNIGHT (1996).

Modelos matemáticos de transferência de metais foram desenvolvidos a partir de *wetlands* construídas, predominantemente para tratamento de efluentes domésticos, de acordo com os estudos desenvolvidos para balanço de massa, tendo como premissas a qualificação e quantificação dos elementos tóxicos na entrada do sistema, os processos envolvendo os ciclos biogeoquímicos que ocorrem dentro do *wetland* e a qualificação e quantificação das espécies químicas na saída do sistema.

A figura 3.2 ilustra uma proposta de modelo de fluxo hídrico e transferência de metais na *wetland* do sítio da Plumbum. Este modelo baseia-se nas condições naturais apresentadas pelo sistema e, por se tratar de um sistema sem projeto hidráulico capaz de dimensionar o volume e a vazão dos efluentes não foi possível efetuar para um balanço de massa, pratica comum nas *wetlands* construídas.

Figura 3.2 -Modelo de fluxo hídrico proposto para a *wetland* da Plumbum

Na verdade, a *wetland* da Plumbum é artificial, mas não foi projetada para ser uma *wetland*, e muito menos para ter função de retenção de metais ou tratamento de efluentes. Trata-se de uma área alagada devido a um aterro de ferrovia, o qual foi dotado de uma tubulação de descarga. Trata-se, portanto, de uma *wetland* involuntariamente

construída que, fortuitamente, contribui para evitar a poluição do rio Subaé e seu estuário.

O modelo conceitual hipotético sugerido para o sítio da Plumbum (Figura 3.3) tem como fonte natural de energia a precipitação (águas pluviais), responsável pelos processos de lixiviação e/ou solubilização dos metais na fonte de contaminação (barragem de escória). A via de transporte dos contaminantes é a água superficial, responsável pelos processos de lixiviação e/ou solubilização dos metais contidos na escória e pelos processos de precipitação, sorção, complexação e oxi-redução dos metais no solo hidromórfico da *wetland*.

Figura 3.3 – Modelo conceitual hipotético para o sistema do barramento de escória e da *wetland* da Plumbum

Vale a pena salientar que os processos de retenção dos metais na *wetland* envolvem também a vegetação e os microorganismos. Estes parâmetros, entretanto, não farão parte desta pesquisa, tendo em vista sua complexidade e por estarem fora da abordagem metodológica proposta para o desenvolvimento deste trabalho.

CAPITULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia desenvolvida para esta pesquisa visa estudar os efeitos produzidos pela precipitação pluviométrica em um sistema composto por um barramento de escória contendo metais pesados e uma pequena zona alagadiça desenvolvida à jusante do barramento (Foto 4.1).

As intervenções efetuadas pela Plumbum durante o desenvolvimento da pesquisa, realizando o recobrimento da escória, tiveram como consequência o aterro do ponto fixo de surgência através do qual era feito o monitoramento das águas lixiviadas da escória (P1). Este fato condicionou a reformulação do plano de pesquisa tendo em vista a necessidade de uma compatibilização dos levantamentos antes, durante e depois do recobrimento da escória.

Foto 4.1 – *Wetland* da Plumbum com predomínio da vegetação *Typha sp.* (taboa).

Para avaliar as especificidades dessa área foram realizadas os seguintes levantamentos de campo:

- mapeamento topográfico (em escala 1:3000);
- levantamento pluviométrico;
- levantamento de parâmetros físico-químicos das águas superficiais;
- amostragem das águas superficiais da zona alagadiça para análise de metais, e
- amostragem do sedimento da *wetland* e solo do seu entorno.

Para as águas da chuva foram medidos o pH e a pluviometria semanal, enquanto na zona alagadiça da Plumbum foi amostrada semanalmente a água superficial para análises químicas quantitativas dos seguintes metais: Alumínio (Al), Chumbo (Pb), Cádmio (Cd), Cálcio (Ca), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Ferro (Fe), Magnésio (Mg), Manganês (Mn), Níquel (Ni) e Zinco (Zn).

Com o intuito de avaliar a mobilidade dos metais nas águas superficiais da zona alagadiça foram medidas, semanalmente durante o período de um ano, as seguintes variáveis físico-químicas: potencial hidrogeniônico (pH), potencial de oxi-redução (Eh), oxigênio dissolvido (OD), temperatura e condutividade.

Quanto aos sedimentos da *wetland* e solo do seu entorno, foram realizadas análises químicas por extração seqüencial, com o objetivo de avaliar a potencial disponibilidade dos metais Pb, Cd, Cu e Zn nas diversas fases geoquímicas do sedimento.

O método de pesquisa contemplado para a área se caracteriza como uma abordagem de caráter eminentemente quantitativo⁸.

O planejamento da pesquisa no sítio da Plumbum envolve procedimentos específicos aplicados em metodologias para gerenciamento de sítios contaminados por resíduos industriais, diferentemente do que foi desenvolvido por MARKER *et al.* (1994), POMPEIA (1994), SÁNCHEZ (1995), CETESB (1996), GLOEDEN *et al.* (1997), LEITE *et al.* (1997) e SÍGOLO (1997). Estes autores abordam apenas as principais etapas de planos para gerenciamento de sítios.

⁸ Segundo VARGAS (1985) apud BERTO e NAKANO (1998), a ciência moderna tem usado a combinação do método hipotético-dedutivo proposto por Galileu para designação da pesquisa quantitativa. Dentro deste enfoque, a pesquisa quantitativa tem como características a coleta sistemática de dados, a criatividade, a percepção da relevância dos dados coletados, a atualização sistemática e o acréscimo de novas idéias e teorias (GHAURI *et al.* 1995 apud BERTO e NAKANO 1998).

Todavia, pesquisas realizadas por BERNARDES JUNIOR (1995), CUNHA (1997), ANJOS (1998), GLOEDEN (1999) e SILVA (2001) em sítios contaminados, apresentam metodologias com detalhamento de etapas e suas prioridades. Estes estudos demonstram que, mesmo em razão das inúmeras variáveis encontradas nos diferentes sítios contaminados (diferentes produtos químicos, fontes de contaminação e aspectos físicos, geoquímicos e biológicos), os diversos procedimentos para identificar, priorizar, investigar e avaliar são geralmente pré-estabelecidos.

Estes conjuntos de medidas e procedimentos seqüenciados específicos são amplamente abordados em CETESB (1999 e 2001) e SCHIANETZ (1999), e tem como objetivo identificar e avaliar os impactos registrados nos sítios contaminados, além de orientar e propor medidas corretivas para a recuperação da área e seu uso adequado.

Dentro deste propósito, as seguintes atividades foram consideradas essenciais para nortear a pesquisa: levantamento bibliográfico; planejamento das atividades de levantamento de campo; seleção dos pontos para medidas “*in situ*” de parâmetros de qualidade de água da *wetland* e da amostragem para análise de metais; seleção e amostragem do sedimento e solo; implantação do pluviômetro para amostragem das águas de chuva na área próxima ao sítio estudado; escolha de métodos de análises químicas para determinação das concentrações dos metais e a utilização de método estatístico para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos. Nesta pesquisa, os dados de campo e laboratório serão tratados de forma distinta.

4.1 Metodologia

A proposta inicial para avaliação do sistema compreendido pelo barramento da escória e da *wetland* da Plumbum teve como objetivo principal analisar a correlação entre o pH e o volume das águas pluviais com as concentrações de metais lixiviados e/ou solubilizados da escória. Esta pesquisa foi concebida para ser desenvolvida em dois pontos fixos, entrada (P1) e saída (P2) da zona alagadiça, em um ciclo hidrológico anual, com início programado para janeiro de 2001.

Entretanto, a proposta inicial teve que ser modificada em função do cumprimento às determinações contidas nos autos da Ação Civil Pública nº 302/97 do Juízo de Direito Civil da Comarca de Santo Amaro da Purificação, no Estado da Bahia. Esta Ação Civil foi iniciada pelo Ministério Público Estadual como pedido de antecipação de tutela e determinou “o encapsulamento superficial do vale da escória, ou seja, o encapsulamento hidráulico obedecendo as exigências do controle da poluição do solo e das águas constantes nas Normas NBR-1183 e 1264” (NETO 2001).

As obras propostas pelo Ministério Público foram iniciadas em abril de 2001, por intermédio da Empresa Morsa Engenharia Ltda. Todavia, com o andamento dos trabalhos foi constatado que não se tratava de um encapsulamento, e sim de um recobrimento superficial fora dos procedimentos estabelecidos pelas normas supra citadas.

O recobrimento do barramento de escória causou o aterro do ponto fixo de surgência das águas lixiviadas da escória (P1), tornando imperativo a mudança da metodologia, que previa o levantamento de parâmetros de suporte e análise química de metais pelo período de um ano.

Diante das novas condições do meio físico foram revistos os procedimentos para o desenvolvimento metodológico da pesquisa cujas metas passaram a ser: (i) o levantamento dos metais e parâmetros de suporte na *wetland* da Plumbum com o intuito de avaliar a migração dos metais para o rio Subaé; e (ii) a análise do projeto de recobrimento como técnica de remediação da área contaminada.

A primeira etapa (os levantamentos anteriores ao recobrimento da escória) foi desenvolvida nos primeiros cinco meses da pesquisa, até que o ponto P1 fosse aterrado, e teve como objetivo avaliar a remoção e a disponibilidade dos metais da *wetland* da Plumbum como indicadores da contaminação.

A segunda etapa, desenvolvida durante a execução do recobrimento, foi realizada nos meses de junho e julho de 2001 e teve como objetivo avaliar a instalação do projeto de recobrimento e sua interferência no comportamento dos metais na zona alagadiça da Plumbum.

A terceira etapa, desenvolvida após o projeto de recobrimento da escória, foi realizada de agosto a dezembro de 2001 e teve como objetivo avaliar a eficiência do recobrimento da escória e o monitoramento dos metais da zona alagadiça para o rio Subaé.

4.1.1 – Pesquisa de campo

A pesquisa de campo foi realizada utilizando procedimentos normalizados para os seguintes levantamentos: localização e amostragem na estação das águas pluviais; locação dos pontos de coleta das águas superficiais, sua frequência e amostragem; e a localização e amostragem do sedimento da zona alagadiça e do solo.

4.1.1.1 – Mapa topográfico

Foi confeccionado um mapa topográfico na escala 1:100 da área que compreende as instalações da Plumbum e seu entorno imediato. Este levantamento foi realizado pelo Projeto Purifica¹ com o objetivo de obter uma carta topográfica compatível com o detalhamento da pesquisa (Figura 4.1). Este mapa original, em formato AUTOCAD, foi modificado e adaptado para a escala 1:3000 neste trabalho.

4.1.1.2 – Levantamento das águas pluviais

As águas pluviais se comportam como agente essencial nas funções desenvolvidas pelas *wetlands*, podendo influenciar a quantidade da água durante as estações do ano e especialmente, controlar a migração ou retenção dos metais no sistema.

¹ O Projeto Purifica ou Proposta para remediação de áreas degradadas pela atividade extrativa do chumbo em Santo Amaro da Purificação foi um projeto desenvolvido pelas Escolas Politécnicas da UFBA e USP, dando continuidade as pesquisas desenvolvidas por ANJOS (1998). O projeto foi realizado com recursos da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) no valor de R\$ 259.000,00. Além da USP, participaram como unidades co-executoras o Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CEPED) e o Centro de Recursos Ambientais (CRA).

CONVENÇÕES TOPOGRÁFICAS					
curvas de nível Curva 5m Curva 1m	Ponto de amostragem P-06	Escória superficial	Barramento de escória	Lago	Palmeiras
Área alagada	Canaleta de drenagem	Muro de contenção	Talude topo base	Área de detalhe	Áreas edificadas
Drenagens secundárias	Rio Subaé	Piezômetro	Ferrovia	Rodovia	Cotas altimétricas

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPTO. DE ENGENHARIA DE MINAS E DE PETRÓLEO

TESE DE DOUTORAMENTO: Avaliação da eficiência de uma zona alagadiza (wetland) no controle da poluição por metais pesados: caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação – BA
ORIENTADOR: Prof. Dr. Luis Enrique Sánchez
Execução: Pós-graduando José Angelo Sebastião Araújo dos Anjos

MAPA TOPOGRÁFICO DA ÁREA DE ESTUDO
ANTERIOR AO ATERRAMENTO DA ESCÓRIA

Fábrica da Plumbum

Santo Amaro da Purificação – BA

ESCALA	SERVIÇO	RESPONSÁVEL	DATA	IDENTIFICAÇÃO DO MAPA
1: 3.000	TOPOGRAFIA	Proj. Purifica	Abr/2000	Figura 4.1
	DESENHO	Marcelo Filipov	Dez/2002	

Desta forma, os valores de pH e o volume de águas pluviais levantados durante um ano serviram como base para a avaliação das mudanças ocorridas entre a primeira e a terceira etapa da pesquisa. Estes valores permitiram também a correlação das concentrações de metais analisados, na entrada e na saída da zona alagadiça.

- Localização e instalação da estação de amostragem.

A escolha do local para instalação da estação de amostragem das águas pluviais priorizou: (i) a proximidade com o sítio estudado; (ii) a implantação da base em uma área desmatada; e (iii) a segurança do pluviômetro, em razão das instalações da Plumbum se encontrarem abandonadas e sujeitas a roubo.

A estação de amostragem é composta por um pluviômetro tipo MI-028. O pluviômetro foi instalado no dia 27 de dezembro de 2000 para que a primeira amostragem de 03 de janeiro de 2001 acontecesse depois de uma semana de coleta da água da chuva. Esta estação apresenta as seguintes especificações, contidas no Quadro 4.1:

Quadro 4.1 – ESPECIFICAÇÃO DO PLUVIÔMETRO TIPO MI-028

Material	Inox 304 N° 26
Rabiet	Latão 378"
Braçadeira	Alumínio
Soldas	A ponto/estanho
Área de captação	400 cm ²
Diâmetro da boca	225,7 mm
Altura	630 mm
Capacidade de milímetros de chuva	200 mm
Peso	3 Kg
Proveta calibrada	Vidro Pyrex
Capacidade da proveta	25 mm
Divisão da escala da proveta	0, 2 mm

- Frequência e coleta das amostras.

A frequência da amostragem das águas pluviais foi semanal, às quartas-feiras pela manhã, durante todo o ano de 2001, e se realizou por meio de uma proveta calibrada de vidro *Pyrex*. A proveta foi lavada com água deionizada antes e depois da coleta da amostra.

- Medida do parâmetro físico-químico e volume das águas pluviais

A análise do pH, parâmetro físico-químico não conservativo⁹, foi realizada “*in situ*” por meio de um medidor de qualidade de água portátil, marca U 10 da HORIBA e a calibragem do equipamento foi realizada por meio da solução padrão específica para o parâmetro físico-químico amostrado.

4.1.1.3 – Levantamento das águas superficiais na zona alagadiça

O levantamento das águas superficiais da zona alagadiça foi realizado para as determinações dos parâmetros físico-químicos (coleta de dados *in situ*) e dos metais pesados e de suporte para análises químicas quantitativas, em estações de localização rigorosamente controlada.

- Localização das estações de amostragens

Na primeira etapa, antes do recobrimento, o levantamento foi feito nos pontos de surgência das águas do barramento da escória (ponto P-01) e na saída da *wetland* (entrada da tubulação da zona de aterro) (ponto P-02), (Figura 4.2). Na segunda etapa (durante o recobrimento da escória) foram coletadas amostras somente no ponto P-02. Finalmente, na terceira etapa (depois do recobrimento da escória) a amostragem foi

⁹ Os parâmetros físico-químicos não conservativos “são aqueles que, temporariamente, podem variar de forma rápida e significativa tais como pH, Eh e temperatura” (MESTRINHO 1997).

realizada no ponto P-02 e em um terceiro ponto denominado P-03 localizado na confluência da drenagem da Plumbum com o rio Subaé.

Figura 4.2 – Localização dos pontos de amostragem das águas superficiais

- Frequência, coleta e preservação das amostras

A amostragem, tanto para levantamento *in situ* dos parâmetros de suporte quanto para as análises químicas dos metais foram realizadas semanalmente durante o ano de 2001. A amostragem dos parâmetros de suporte nas águas superficiais foi realizada por meio de copo coletor plástico pertencente ao medidor de qualidade de água (Foto 4.2). Para este procedimento não foi necessária a preservação das amostras, em virtude das medidas serem efetuadas “*in situ*”.

Para as análises químicas foram realizadas coletas em frascos de vidro de 1000 ml, tendo as amostras sido preservadas em 1% de ácido nítrico concentrado.

Foto 4.2 – Medidor de qualidade HORIBA

- Levantamento de parâmetros físico-químicos das águas superficiais.

As análises dos parâmetros de suporte, potencial hidrogeniônico (pH), temperatura, condutividade, oxigênio dissolvido e potencial de oxi-redução (Eh) foram realizadas *in situ* por meio de um medidor de qualidade de água, modelo U 10 da HORIBA. Para controlar a qualidade dos dados levantados foi realizado mensalmente um levantamento dos mesmos parâmetros de suporte utilizando outro medidor de qualidade de água, o 230A da ANALYSER.

A calibragem dos equipamentos foi realizada por meio de soluções-padrão adquiridas da empresa representante de cada equipamento.

Foram realizadas 22 amostragens semanais na primeira etapa, correspondente aos dados obtidos antes do recobrimento da escória efetuada, 8 amostragens semanais durante o recobrimento do barramento da escória e 22 amostragens semanais na terceira etapa.

- Levantamento das águas superficiais para análise de metais

A amostragem das águas superficiais para análise química total dos metais contemplou a mesma estratégia estabelecida para o levantamento dos parâmetros físico-químicos. Durante 52 semanas, as amostras de águas superficiais para análise química de metais foram coletadas após as medidas realizadas para os parâmetros físico-químicos.

Os pontos de coleta foram os mesmos do levantamento dos parâmetros físico-químicos e a coleta das águas superficiais destinou-se à determinação dos teores dos metais Al, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Zn, Mn, Co, Cr, Ni e Pb por análises químicas quantitativas. A amostragem foi realizada de acordo com os procedimentos do Guia de coleta e preservação de amostra de água (CETESB 1988).

As amostras foram coletadas em frascos de polietileno, com volume de 1 litro, preservadas com 5 ml de HNO₃ concentrado por litro e mantidas a uma temperatura de 04 °C.

4.1.1.4 – Levantamento do sedimento da zona alagadiça e solo do entorno

- Localização da amostragem

A amostragem do sedimento e solo foi realizada em sete pontos distintos: cinco amostras de sedimento dentro da zona alagadiça (AW - 01; 02; 03; 04 e 05), uma amostra de solo (AW – 06) na margem direita da *wetland* (Figura 4.3), além de uma amostra de sedimento oriunda do ponto de controle, situada em uma outra zona alagadiça (AW – 00) localizada a norte do sítio da Plumbum, a margem direita da estrada para o distrito da Pedra (16 km) e montante do rio Subaé (Foto 4.3). Este ponto de controle está fora da influência da drenagem que atinge a escória.

- Frequência, coleta e preservação da amostra

A amostragem de sedimento e solo foi realizada em uma única etapa e a coleta seguiu os procedimentos do Manual de Áreas Contaminadas (CETESB 1999).

Com o objetivo de evitar a contaminação das amostras, optou-se pela estratégia de realizar a amostragem no período no qual a quantidade de água superficial nos sedimentos era muito baixa.

Desta forma, os seguintes procedimentos foram considerados na elaboração do plano de amostragem.

1. Distribuição dos pontos de amostragem

Este procedimento teve como objetivo promover um levantamento de dados simples e representativos da área avaliada, considerando o custo de investigação, além de estimar a distribuição dos contaminantes presentes no sedimento e solo da área investigada.

Por meio da avaliação dos dados pré-existentes verificou-se que a distribuição da contaminação na área está concentrada em determinados pontos, optando-se por uma malha com distribuição direcionada dos pontos de amostragem.

Figura 4.3 – Pontos de amostragem dos sedimentos e solo

Foto 4.3 – Zona alagadiça utilizada como controle dos metais do sedimento

2. Número de pontos amostrados

Considerando a pequena extensão da zona úmida (90m de comprimento com largura maior de 18m), optou-se por 5 pontos dispostos em duas seções cruzadas.

3. Profundidade e quantidade e volume da amostragem

As amostras de solo e sedimentos foram coletadas a 10 cm de profundidade, homogeneizadas e distribuídas em duplicatas com volume em torno de 1kg.

4. Tipo do amostrador e coleta da amostra

Trado de caneco para solos argilosos e amostras armazenadas e preservadas em saco plásticos de polietileno.

5. Procedimentos de amostragem

Limpar a área a ser amostrada; realizar a tradagem; dispor a amostra em bandeja de plástico; homogeneizar e acondicionar amostra em sacos plásticos e; proceder a descontaminação dos equipamentos antes da próxima amostragem com água deionizada.

6. Identificação da amostra

Cada saco plástico foi identificado com o número da amostra.

4.1.2 – Análises de laboratório

As pesquisas de laboratório foram realizadas nas seguintes instituições:

- o Centro de Pesquisa e Desenvolvimento do Estado da Bahia (CEPED) efetuou as análises quantitativas para as águas superficiais e a leitura das soluções para análise seqüencial do solo e sedimento (Método TESSIER *et al.* 1979) ;
- o Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia realizou os procedimentos para preparação das amostras e separação das soluções para extração seqüencial do solo e sedimento;
- o Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo realizou análise semiquantitativa da percentagem dos óxidos presentes na escória por Fluorescência de Raio-X, e
- os Laboratórios de Solo e de Química Inorgânica, respectivamente, dos Departamentos de Engenharia de Estrutura e Fundações da Escola Politécnica e de Química da Universidade de São Paulo iniciaram as análises por extração seqüencial dos solos e sedimentos, utilizando os novos procedimentos normalizados pelo *Community Bureau of Reference* (BCR).

4.1.2.1 – Procedimento analítico para a escória

A escória produzida pela Plumbum é um resíduo tóxico perigoso (ANJOS e SÁNCHEZ 1997 e ANJOS 1998) e, por mais de três décadas foi depositada no solo do município de Santo Amaro da Purificação sem nenhuma medida de controle ambiental.

Para esta pesquisa foram coletadas amostras em dois furos no centro do barramento de escória realizados pelo projeto Purifica Os furos foram de sete metros e as seguintes amostras foram analisadas para determinação dos óxidos: Furo 33, amostras AM02 – Prof. 1,00 a 1,99m; AM03 – Prof. 3,00 a 3,99m; e AM06 – Prof. 6,00 a 6,99m; e o Furo 34, amostra AM02 – Prof. 1,00 a 1,99m; AM04 – Prof. 3,00 a 3,99m; e AM07 – Prof 6,00 a 6,99m.

O Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, realizou a preparação e a análise da escória, por Fluorescência de Raio-X.

Os procedimentos para confecção da pastilha e posterior leitura no Raio-X, segundo o LCT são apresentados no Figura 4.4:

Fonte: LCT

Figura 4.4 – Procedimentos para confecção da pastilha e leitura no Raio –X.

4.1.2.2 – Procedimento analítico para águas superficiais

As análises foram realizadas pelo CEPED, utilizando o método analítico de Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS) e Emissão Atômica por Plasma Induzido (ICP-OES), atendendo os procedimentos do *Standard Methods for the*

Examination of Water and Wasterwater, 20th Edition, 1998. O esquema do procedimento é apresentado no Figura 4.5.

Fonte: BANDEIRA (2002)

Figura 4.5 – Procedimentos analíticos para leitura das concentrações dos metais

Foram utilizados o Espectrômetro Optima 3000 DV e o Perkin-Elmer (ICP) nas seguintes condições:

- posição da tocha/leitura – Axial
- nebulizador - GemCone High Solids
- câmara de expansão – Ciclônica
- detetor – Estado Sólido Segmentado (SCD)
- ótica – Echelle (purgado com nitrogênio)
- faixa de cobertura – 167nm e 782nm

Todas as amostras analisadas para metal total foram validadas por meio da metodologia que utilizou o ítrio como padrão interno para correção das interferências da matriz. Estas correções foram decorrentes da otimização dos parâmetros, tais como potência do plasma e vazão do nebulizador (BANDEIRA 2002)

Os resultados das amostras foram obtidos por meio da média de triplicatas e os limites de detecção instrumental (mg/L) do ICP-OES utilizados nas análises químicas foram os seguintes: Alumínio 0,024; Cádmio 0,00024; Chumbo 0,0072; Cobalto 0,0024; Cobre 0,0019; Cromo 0,00076; Ferro 0,0013; Magnésio 0,0084; Níquel 0,0029; e Zinco 0,00062.

4.1.2.3 - Procedimentos analíticos para sedimento e solo

A preparação e análise de amostras de solo e sedimentos para determinação de metais foram executados conforme os procedimentos estabelecidos por LAYBAUER (1995), MOZETO (1997), CETESB (1999), OLIVEIRA (2000) e QUINÁGILA (2001).

Após a coleta e preservação das amostras realizadas na fase de campo foram desenvolvidas as seguintes etapas para quantificação analítica (Figura 4.6).

Figura 4.6 – Etapas para preparação e quantificação analítica das amostras

A secagem de 1kg de sedimento de cada amostra foi realizada em estufa a 40°C, posteriormente o material foi desagregado, sendo retirados restos de raízes e pedregulhos que não fazem parte do sedimento (1).

Em seguida, a amostra foi homogeneizada em caixas plásticas desinfetadas e quarteada com espátula previamente descontaminada. Foram acondicionadas amostras duplicatas em sacos de poliestileno, devidamente identificados **(2)**.

A moagem da porção quarteada foi realizada em gral de ágata e o maceramento da amostra foi realizado sem força excessiva, com o cuidado de não alterar o tamanho original da partícula. Terminada a moagem, a amostra foi passada em peneiras de aço inox com malha menor que 0,063 mm **(3)**.

A porção da amostra com tamanho menor que 0,063 mm foi acondicionada em recipiente plástico identificado e colocada no dessecador, até a pesagem em balanças com precisão de 0,1 mg **(4)**.

Para iniciar a análise por extração sequencial as amostras foram colocadas nos tubos da centrífugadora e para cada etapa foram colocados os reagentes estabelecidos na análise **(5)**.

Análise por extração sequencial em uma amostra de solo e seis amostras de sedimentos da *wetland* foi realizado no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da UFBA. Esta análise teve como objetivo avaliar a quantidade de metais pesados potencialmente disponíveis no sedimento e solo contaminado da Plumbum.

O procedimento adotado para a extração sequencial dos metais na *wetland* da Plumbum teve como referência métodos que utilizaram amostras de sedimentos, tais como TESSIER *et al.* (1979), modificados no Brasil, por JORDÃO *et al.* (1990), NASCIMENTO *et al.* (1997), LACERDA *et al.* (1998) e OLIVEIRA (2000)¹.

Os métodos de fracionamento citados fornecem informações a respeito das frações químicas e da proporção do metal que é solubilizado por um reagente específico. As frações principais são as seguintes (Quadro 4.2): fração trocável, referente a metais fracamente adsorvidos às argilas, à matéria orgânica e aos óxidos de ferro e manganês; fração solúvel em ácido dos metais ligados à carbonatos; fração reduzível dos metais ligados a óxidos de ferro e manganês; fração oxidável dos metais ligados à matéria orgânica e sulfetos; e fração residual da matriz mineralógica.

As soluções obtidas nas fases trocáveis, carbonática, redutível, oxidável e residual do sedimento e solo foram enviadas ao CEPED, quando foram analisadas as concentrações de chumbo, cádmio, zinco e cobre pelo método de Espectrometria de Absorção Atômica em Chama.

Na etapa inicial da extração seqüencial, a fase trocável, será liberada da superfície dos sólidos todos os metais fracamente adsorvidos² nos argilo-minerais, óxidos hidratados de manganês e ferro e ácidos húmicos (NASCIMENTO 1997), além dos metais encontrados nas águas intersticiais, principalmente dos sedimentos (JAAGUMAGI 2002).

Nesta fase são utilizados diversos tipos de reagentes tais como: sais ácidos e bases fortes, por exemplo, KNO_3 ou MgCl_2 ; ou sais de bases fracas como os acetatos de amônia (NH_4OAc) têm sido usados em diferentes análises.

A fase ligada aos carbonatos é facilmente solúvel por representar um grupo de minerais com estrutura relativamente simples (KLAMT e MEURER 1999). Os metais associados à fase carbonática são liberados por meio de ácidos, tais como o ácido acético ou o acetato de sódio (URE *et al.* 1993).

A fase redutora está correlacionada aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Segundo NASCIMENTO *op cit.*, estes óxidos são termodinamicamente instáveis sob condições anóxicas e são excelentes receptores de metais pesados. Nesta fase é importante que os reagentes utilizados para quebrar as ligações entre os metais e os óxidos também não ataquem os minerais silicáticos e as ligações entre os metais e a matéria orgânica (OLIVEIRA 2000).

Segundo URE *op cit.*, os principais tipos de reagentes utilizados para esta fase são: o cloreto de hidroxilamina $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ em ácido acético ou nítrico; oxilato de amônia; e mistura de ditionito de sódio, citrato de sódio e bicarboranato de sódio.

¹ As análises por extração seqüencial utilizando a metodologia do BCR, desenvolvidas nas amostras de solo e sedimentos da zona alagadiça da Plumbum, não foram realizados em tempo para apresentação nesta tese.

² A adsorção é um processo que envolve o acúmulo ou a concentração de substâncias na superfície ou na interface de sólidos ou líquidos, podendo ser distinguida em adsorção física, que envolve forças intermoleculares fracas, e adsorção química, envolvendo a formação de ligações químicas complexas (NEDER 1998)

Quadro 4.2 – PROCEDIMENTOS PARA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

Fração	Método
Trocável	20 mL acetato de amônio (1M), pH 7, agitação 2h, temperatura ambiente, centrifugação 30min/3000RPM, solução em balão 50 mL.
Carbonatos	20 mL acetato de sódio (1M), pH 5, agitação 12 h, temperatura ambiente, centrifugação 30min/3000RPM, solução balão de 100 mL.
Redutível	40 mL $\text{NH}_2\text{OH.HCL}$ (0,1M) + CH_3COOH (25%), pH 2, agitação 6h, aquecimento a 96 °C (Foto 4.4), centrifugação 30min/3000RPM, solução em balão de 50 mL (Foto 4.5).
Oxidável	1ª fase. 3mL HNO_3 (0,02M) + 5 mL H_2O_2 (30%), pH 2, aquecimento 85 °C, agitação ocasional por 2h. 2ª fase. Inserir 3 mL H_2O_2 (30%), pH 2, aquecimento 85°C, agitação constante por 3h. 3ª fase. Esfriar a solução, adicionar 5 NH_4OAc (3,2M) em 20 mL de ácido nítrico, agitação constante a frio por 30 min, solução em balão de 50 mL.
Residual	Decomposição tri-ácida 1ª fase. 10 mL de HF+5mL de ácido nítrico (secura) 2ª fase. 5 mL de ácido fluorídrico + 5mL ácido nítrico + 5 mL de ácido perclorico (leva a secura) 3ª fase. 5 mL de ácido fluorídrico + 5 mL de ácido nítrico + 2 mL de ácido perclorico (leva a secura) 4ª fase. Dissolver os sais com solução de ácido clorídrico (10 mL) a (6M)

Fonte: Modificado de TESSIER *et al.* (1979)

Foto 4.4 – Agitadores com *Beker* contendo os tubos de ensaio com a solução da fase redutível

Foto 4.5 – Balão de 50 mL com as soluções das amostras sendo completado com água deionizada.

A fase oxidável está ligada à matéria orgânica e aos sulfetos e os procedimentos adotados priorizam condições oxidantes para degradação da matéria orgânica e dos sulfetos associados baseados em água oxigenada (H_2O_2). Entretanto, segundo URE *et al.* (1993), nenhum método aplicado parece satisfatório para separação desta fase.

A fase residual corresponde à análise dos metais na sua estrutura mineral, esta fase caracteriza-se pela não disponibilidade dos metais. Para liberar os metais são utilizadas soluções tri-ácidas, com ácidos fluorídrico, nítrico e perclórico.

CAPITULO 5: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1 O que são *Wetlands* (zonas alagadiças ou úmidas) ?

Segundo TINER (1999), *wetland* é um termo genérico utilizado para definir um universo de *habitats* úmidos, que são conhecidos sob diversas denominações, como banhados, pântanos, brejos, zonas alagadiças, charcos, manguezais e áreas similares, estando sujeitos a inundações periódicas ou permanentes, que mantêm o solo suficientemente saturado para o estabelecimento de plantas macrofitas¹ e o desenvolvimento de solos hidromórficos². Estas condições influenciam no controle de toda a biota (plantas, animais e microorganismos) aliado às especificidades de diferentes regimes hidrológicos, clima e geomorfologia (KADLEC e KNIGHT 1996).

A importância sócio-econômica das *wetlands* vem de tempos primórdios com a ocupação do delta dos rios Tigre e Eufrates. Esta área, considerada como berço da humanidade, encontra-se inserida em uma enorme e complexa *wetland*, que durante todos estes séculos tem sustentado milhares de famílias, em especial com sua produção agrícola.

Algumas *wetlands* estão entre os maiores sistemas naturais produtivos da terra e são de vital importância para a conservação da biodiversidade do planeta, entre as quais podem-se destacar os manguezais, que ocupam grande faixa do litoral brasileiro, os igarapés do rio Amazonas e o Pantanal Mato-grossense.

Essas *wetlands* apresentam denominações diferentes, em especial nos Estados Unidos e Canadá e, em função da sua variabilidade tipológica, são ali denominadas de *salt marsh*, *freshwater marsh*, *tidal marsh*, *alkali marsh*, *fen*, *wet meadow*, *wet prairie*, *alkali meadow*, *shrub swamp*, *wooded swamp*, *bog*, *muskeg*, *wet tundra*, *pocosin*, *mire*, *pothole*, *playa*, *salina*, *salt flat*, *tidal flat*, *venal poll*, *bottomland hardwood swamp*, *river bottom*, *lowland*, *mangrove forest*, e *floodplain swamp* (TINER *op. cit.*).

¹ Plantas que germinam na água ou no solo e estão sujeitas periodicamente a condições anaeróbicas devido ao excesso de umidade (TINER *op. cit.*).

² Solos hidromórficos são solos saturados, frequentemente próximos à superfície, o que cria condições para o desenvolvimento da redução anaeróbica, que afete o crescimento de plantas e promova a fixação de hidrófitas (TINER *op. cit.*).

A primeira definição de *wetland* foi publicada por *Nathaniel Shaler* no *U. S. Geological Survey* de 1890, em um artigo denominado *General Account of the Freshwater Morasses of the United States*. Neste artigo, Shaler utiliza o termo *swamp* como solos inundados.

Em 1956, o *U. S. Fish and Wildlife Service* (FWS) publicou relatório denominado *Wetlands of the United States, their extent and value for waterfowl and other wildlife*. Este estudo, conhecido nos meios do governo americano como “Circular 39”, teve como objetivo homogeneizar as diversas nomenclaturas conceituadas como áreas molhadas, úmidas ou alagadiças (MITSCH e GOSSELINK 1993 e TINER 1999).

LEFOR e KENNARD (1977) *apud* TINER (*op. cit.*), por meio de extensa amostragem de campo, realizaram a primeira revisão sobre a definição das *wetlands*. Segundo os autores, um hidrogeólogo definiria uma *wetland* como uma área de flutuação do nível hidrostático, dependendo da frequência e duração das inundações ou marés. Um especialista em solos o caracterizaria como um local que apresenta solos encharcados e, quando frequentemente inundado, afeta a produção da colheita. Já um botânico enfatizaria a ocorrência de certas espécies de vegetação, suas comunidades e as condições de umidade que promovem sua colonização. Desta forma, concluem os autores, as definições da *wetland* seriam diferentes quando baseadas nas diferentes áreas de formação ou interesse.

Todavia, até a década de 1990, o FWS, baseava a definição da *wetland* nas condições predominantemente biológicas. O FWS foi responsável durante o período de 1970 a 1980 pelas mais importantes pesquisas a respeito da vegetação, solos e hidrologia das zonas úmidas, criando metodologias para identificação das *wetlands* e critérios para regulamentar seu uso.

Neste ínterim, variadas definições de *wetland* foram sendo aplicadas para regulamentação de diferentes programas nos estados Americanos. Outros países, tais como Canadá, Austrália e Zâmbia, possuíam suas próprias definições desde a década de 1980.

Em 1998 cientistas representando agências de mais de 90 países interessadas na conservação das zonas úmidas estabeleceram uma definição muito ampla e denominada

Ramsar wetland definitions. Esta convenção internacional, além de estender os limites físicos para as zonas úmidas, reconheceu que esses ecossistemas podem conter outros *habitats* como componentes vitais ao seu desenvolvimento.

A convenção de *Ramsar*³ ou Convenção sobre Zonas Úmidas é um tratado intergovernamental, assinado em 1971 na Cidade de *Ramsar*, no Irã, que tem como objetivo promover e estimular a conservação e o uso racional de zonas úmidas em todo o mundo.

Segundo a Convenção de *Ramsar*, são consideradas zonas úmidas “toda extensão de pântanos, charcos e turfas ou superfícies cobertas de água, de regime natural ou artificial, permanentes ou temporárias, com água parada ou corrente, doce, salobra ou salgada. As áreas marinhas também são consideradas zonas úmidas, contanto que a profundidade da maré baixa não exceda a seis metros. Também ficou estabelecido que essas zonas úmidas podem compreender as regiões ribeirinhas ou costeiras adjacentes, assim com as ilhas ou extensões de áreas marinhas de uma profundidade superior aos seis metros em maré baixa. Como resultado desta Convenção, as zonas úmidas se estendem a uma ampla variedade de ecossistemas aquáticos, incluindo rios, zonas costeiras/marinhas e zonas úmidas artificiais, tais como lagoas, açudes e represas” (www.ramsar.org/).

O conceito de zonas úmidas da Convenção de *Ramsar* é eminentemente político e abrangente para preservação ambiental, tendo em vista que a introdução de zonas úmidas na Lista *Ramsar* representa novas possibilidades de negociação internacional, tais como aquelas voltadas para desenvolvimento de pesquisas, acesso a fontes internacionais de financiamento e criação de cenários mais amplos para a cooperação intergovernamental.

Os países signatários da Convenção de *Ramsar* devem promover o uso sustentável das zonas úmidas no seu território, desde quando sejam adotadas políticas e

³ A convenção de *Ramsar* foi estabelecida em 02/02/71. Trata de um acordo de natureza multilateral com abrangência global. Esta convenção também é denominada de “*Convention on wetland ou Convention sur les zones humides ou Convención sobre los humedales*”. O Brasil ratificou a convenção em 1993 e o Ministério do Meio Ambiente estabeleceu o termo de “zonas úmidas” como o equivalente na língua portuguesa para definição de grandes ecossistemas naturais úmidos.

leis apropriadas, além de atividades de pesquisas destinadas à conscientização da população da importância dessas áreas.

O Brasil é, atualmente, o 4º país do mundo em superfícies na Lista *Ramsar*. Possui sete Zonas Úmidas consideradas Sítios de Importância Internacional – Sítios *Ramsar* - equivalentes a 6.356.896 ha.

Segundo RICHARDSON (1996), o valor de uma *wetland* é uma estimativa usualmente subjetiva. Isto se deve a sua importância para o ecossistema e suas funções ecológicas. Para este autor, as principais funções de uma *wetland* estão: a) no fluxo hidrológico como descarga e recarga de aquíferos, regulando o armazenamento de água e controle climático regional; b) na produtividade biológica por meio da produção primária e secundária, armazenando e fixando carbono; c) no ciclo biogeoquímico por meio dos processos de transformação do nitrogênio, enxofre e fósforo e nos processos de denitrificação; d) na decomposição do carbono e liberação ou mineralização de nitrogênio, enxofre e carbono; e) no *habitat* de vidas animais e comunidades; f) no controle de enchentes e sedimentos; g) no uso como sistema de tratamento de água, recreação e turismo; h) na capacidade de preservação da flora e da fauna; e i) na pesquisa histórica, cultural e arqueológica.

Todavia, as *wetlands* naturais ou construídas para controle da poluição das águas estão se tornando uma tecnologia global. Levantamentos realizados, recentemente, indicaram a existência de mais de 6.000 *wetlands* construídas para tratamento de resíduos domésticos na Europa e Reino Unido, enquanto na América do Norte já são mais de 1.000 *wetlands* controlando a poluição de resíduos industriais e domésticos. Por outro lado, no Brasil, África, Ásia e Austrália o número de *wetlands* construídas para tratamento de resíduos tem aumentado rapidamente (KNIGHT e KADLEC 2000).

Nesta pesquisa serão tratadas como *wetlands* todo sistema encharcado, as zonas úmidas, ou seja, todos os sistemas naturais que preencham as funções ecológicas estabelecidas por RICHARDSON *op. cit.*, a Convenção de *Ramsar* e o Ministério do Meio Ambiente (MMA). Enquanto, as *wetlands* construídas ou zonas alagadiças constituirão os sistemas construídos, naturais ou alterados, utilizados para controle da poluição das águas provenientes de resíduos industriais ou domésticos.

5.1.1 *Wetlands* construídas

A tecnologia de construção de ecossistemas *wetlands* teve início a partir do movimento ambientalista da década de 70, e teve como objetivo primordial a produção de *habitats* e desenvolvimento de técnica natural e barata para controle da qualidade da água (KADLEC e KNIGHT 1996).

A partir desse marco a construção das *wetlands* como ecossistemas artificiais, utilizando os princípios básicos oriundos das zonas úmidas, tem sido empregada como tecnologia alternativa no controle da poluição das águas. O reconhecimento desta tecnologia veio a partir da primeira conferência sobre a pesquisa e aplicação de plantas aquáticas para tratamento de água, em 1986, na Florida/USA (SALATI *et al.* 1998).

As pesquisas para a construção de *wetlands* obtiveram um salto qualitativo a partir de 1988, com a realização da conferência denominada *Wetland Systems for Water Pollution Control*, em Chattanooga/Tennessee/USA. Desde então, um número elevado de modelos para construção de *wetlands* têm sido testados no controle da poluição das águas. Posteriormente, esta conferência foi realizada em Cambridge/UK (1990), Sydney/Austrália (1992), Guangzhou/China (1994), Águas de São Pedro/Brasil (1998) e Florida/EUA (2000).

O *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) publicou em 1990 manual de projetos denominado *Constructed Wetland and Aquatic Plant Systems for Municipal Wastewater Treatment* (USEPA 1990). Este documento foi concebido por intermédio das pesquisas desenvolvidas no *Max Planck Institute* na Alemanha e tem como principais tecnologias para construção de *wetland* os Sistemas livres de águas superficiais com vegetação emergente e o Sistema livre de águas sub-superficiais com vegetação emergente (Figura 5.1).

Segundo USEPA (1990), as *wetlands* construídas têm as mesmas características positivas das zonas úmidas. Além disso, seus aspectos negativos são controlados, se tornando uma alternativa efetiva de baixo custo. Desta forma, as construções das *wetlands* para tratamento de efluentes líquidos podem ser edificadas em qualquer lugar

por meio de um projeto de controle hidráulico compatível e considerando as limitações geográficas das espécies vegetais.

Fonte: KNIGHT (1990) *apud* MITSCH e GOSSELINK (1993).

Figura 5.1– Tipos de *wetlands* usados para tratamento de resíduos: a) fluxo superficial; b) fluxo subsuperficial.

MITSCH e GOSSELINK (1993) apresentaram o resultado de várias pesquisas para construção de *wetland* tendo como base o método ecotecnológico. Segundo os autores, o projeto para fluxo superficial e subsuperficial apropriado para *wetland* ou para séries de *wetlands* busca controlar a poluição na fonte, manter um hábitat de vida selvagem, maximizar a longevidade do ecossistema e ser eficiente com custos mínimos.

O sistema de fluxo superficial é geralmente pouco efetivo na remoção de poluentes, enquanto o sistema de fluxo de subsuperficial tem sido freqüentemente usado na Europa para tratamento de efluentes líquidos domésticos, mas sua eficácia tem sido questionada no controle de outros poluentes. WEIDER *et al.* (1989) *apud* MITSCH e GOSSELINK (*op. cit.*) sugeriram que o fluxo subsuperficial pode ser direto em solo médio (método da zona da raiz) ou direto na areia.

Uma nova definição para *wetland* construído foi proposta por HAMMER (1992) *apud* KADKEC e KNIGHT (1996). HAMMER caracterizou as *wetlands* construídas como sistemas específicos para tratamento da qualidade da água e as zonas úmidas criadas como sistemas que objetivavam a reposição de *hábitats*, ou seja, a recuperação de áreas degradadas.

A construção destas *wetlands* nos Estados Unidos tem se desenvolvido nos mais diversos tipos de zona úmida (KADLEC e KNIGHT 1996) e faz parte da política ambiental do governo americano não permitir novas perdas destes sistemas ou impor que, caso isto seja inevitável para a implantação de algum projeto, a perda seja compensada pela recuperação de uma área equivalente. Todavia, em função das limitações impostas pelas regulamentações, o termo *wetland* construída se consolidou como única terminologia.

BRIX (1993) apresentou pesquisa com *wetlands* construídas baseadas em macrófitas. Este trabalho aborda os principais constituintes (sólidos em suspensão, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), nitrogênio, fósforo e patogênicos) e os seus mecanismos de remoção de resíduos.

Os modelos construtivos abordados por BRIX (1993) são classificados por VYMAZAL (1998), de acordo com a forma de vida e domínio das macrófitas, e apresentam as seguintes formas:

- a) sistemas que utilizam macrófitas aquáticas flutuantes são construídos normalmente em canais longos e estreitos com aproximadamente 0,70 m de profundidade;
- b) sistemas que utilizam macrófitas aquáticas emergentes podem ser ilustrados nas três seguintes formas:
 - b1) macrófitas emergentes com fluxo superficial: caracteriza-se pelo fluxo superficial das águas com plantas emergentes;
 - b2) macrófitas emergentes com fluxo sub-superficial horizontal: caracteriza-se por apresentar fluxo horizontal em substrato formado por pedras e plantas emergentes;
 - b3) macrófitas fixas submersas: caracteriza-se por apresentar fluxo vertical em uma camada de solo sobre brita no qual são cultivadas plantas emergentes;
- c) sistema com macrófitas fixas submersas, onde a lamina d'água varia em torno de um metro e as macrófitas são cultivadas em um substrato com solo especial;
- d) sistema DHS (Despoluição Hídrica com Solos): são *wetlands* construídas com solos denominados filtrantes, pois apresentam camadas superpostas de brita, pedrisco e solo cultivado com arroz. Os solos filtrantes devem ter características especiais, isto é, alto coeficiente de condutividade hidráulica e alta capacidade de troca catiônica;
- e) sistemas de *wetlands* combinadas são junções de diferentes formas de *wetlands* para resolução de casos que dependam da qualidade dos recursos hídricos, da área disponível, do interesse na utilização da biomassa produzida e do paisagismo.

BRIX (1998) adicionou ao sistema tradicional de construção de *wetland* o termo *Green* e propôs a seguinte discussão. O que é um sistema de tratamento limpo? Tendo em vista que as *wetlands* são consideradas sistemas de tecnologias baratas e limpas, enquanto os sistemas de altas tecnologias são apenas considerados limpos. Para comparar as diferentes alternativas, o autor considera os seguintes parâmetros: desempenho de tratamento em relação às normas dos efluentes; emissão de vários poluentes para a atmosfera; produção de resíduos; potencial de reciclagem e reuso; consumo de energia; uso de produtos químicos; área usada; e benefícios ambientais.

WETZEL (2001) propõe a construção de *wetlands* integradas ao ecossistema em razão da grande diversidade e heterogeneidade da flora e sua emergente distribuição. O autor apresenta como implicações vantajosas para o projeto as seguintes conclusões: a) os organismos são independentes e integrados ao sistema; b) o processo de fotossíntese das macrófitas pode ser produzido pela matéria orgânica; e c) os *wetlands* naturais exportam grande quantidade de matéria orgânica na forma dissolvida.

As *wetlands* construídas estão sendo usadas regularmente para administrar efluentes de águas poluídas para tratamento primário, secundário e avançado de resíduos doméstico e industrial (KNIGHT e KADLEC *op. cit.*), principalmente na Europa e Reino Unido como pequenas *wetlands* construídas para fluxos provenientes de resíduos domésticos.

5.1.2 Hidrologia das *wetlands* naturais ou construídas

Os estudos sobre a hidrologia das zonas úmidas demonstram que a diversidade das condições físicas, químicas e biológicas tem determinado uma alta complexidade para o seu entendimento (RICHARDSON 1996).

A definição da hidrologia das *wetlands* naturais usadas para regulamentações e políticas federais nos Estados Unidos e estabelecida pela norma do *National Research Council* (NRC), tem causado muita confusão na sua aplicação (TINER 1999), em função de um grande número de fatores a serem observados.

Segundo WINTER e WOO (1990) *apud* TINER (1999), os fatores que influenciam a hidrologia das zonas úmidas incluem a posição topográfica, os diferentes tipos de solos, a geologia da área, a precipitação, as relações com as profundidades das águas subterrâneas, o escoamento das águas superficiais e a ação da maré.

RICHARDSON (1996) admite que a função da hidrologia das *wetlands* naturais é determinada pelo tipo de zona úmida, posição topográfica (declividade, proximidade, largura, pequenos canais ou lagos), extensão da área e a sua interação com a água subterrânea. Enquanto KADLEC e KNIGHT (1996) compreendem que as definições de

termos hidrológicos são, na maioria das vezes, ambíguas e acrescentam que as condições hidrológicas também influenciam a biota por meio do tipo de solo e nutrientes.

Segundo MITSCH e GOSSELINK (1993), a hidrologia é a mais importante variável para a construção de *wetlands* e determinante para o seu funcionamento. Os autores propõem, que caso as condições hidrológicas estejam bem definidas, os processos químicos e biológicos se desenvolverão em conformidade. Os parâmetros usados para descrever as condições hidrológicas incluem a profundidade do sistema, o tempo de retenção da água no sistema e a base geomorfológica.

Pesquisas desenvolvidas em diferentes tipos de zonas úmidas nos Estados Unidos que não sofrem efeitos de maré concluíram que a variação da profundidade das águas subterrâneas, durante o período de um ano, apresenta diferentes flutuações nos diversos tipos de zonas úmidas pesquisadas (TINER *op. cit.*).

O desempenho das *wetlands* construídas é dependente do projeto hidráulico, aliado a outros fatores, tais como precipitação, infiltração, evapotranspiração, padrão de carga hidráulica e a profundidade da água. Estes parâmetros são importantes nos cálculos do balanço hídrico e expresso conforme a seguinte equação (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*):

$$Q_i - Q_o + P - ET = [Dv/DT]$$

onde,

Q_i = fluxo do influente do resíduo líquido (V/t)

Q_o = fluxo do efluente do resíduo líquido (V/t)

P = precipitação (V/t)

ET = Evapotranspiração (V/t)

V = Volume da água, e

T = tempo

5.1.3 Vegetação das *wetlands* naturais ou construídas

Segundo KADLEC e KNIGHT (1996), devido à presença da água a diversidade física e química presente nas zonas úmidas resulta na mais variada forma de vida, desde pequeníssimos vírus até árvores de grande porte.

A diversidade genética e a adaptação funcional permitem que organismos e vegetações usem dos constituintes dos resíduos líquidos industriais ou domésticos para o seu crescimento e reprodução. Esses constituintes produzem transformações químicas, físicas e biológicas nos poluentes e modificam a qualidade da água.

As principais funções das plantas aquáticas para sistemas de tratamento foram observadas por USEPA (1990). Para raízes e troncos na coluna d'água, as principais funções são o crescimento de bactérias na superfície da lâmina d'água e a sorção e filtração de sólidos, enquanto para troncos acima da superfície da água, as funções são a atenuação da luminosidade, a redução dos efeitos do vento na água e na transferência de gases para as partes submersas da vegetação.

As principais espécies comumente usadas no Hemisfério Norte no sistema de tratamento de efluentes são as *bulrush*, *cattail* (*Typha latifolia* ou *Typha angustifolia*), comumente chamadas de taboa, a *sedges* e *spatterdoc* (MITSCH e GOSSELLINK 1993 e SHUTES *et al.* 1993).

A biosorção de metais utilizando biomassas não-vivas das *wetlands* tem sido muito pesquisada. KADLEC e KNIGHT (*op. cit.*) apresentaram pesquisa sobre as vantagens e desvantagens da aplicação de dezenas de biomassas em diferentes metais pesados e discutem os principais fatores causados pelo pH, temperatura, concentração inicial dos metais, o peso das biomassas e a presença dos íons no pré-tratamento de biomassas.

As pesquisas mais detalhadas a respeito de comunidades aquáticas em *wetlands* naturais estão referidas em PORTIER e PALMER (1978), PENNAK (1978) e WPCF (1990a) *apud* KADLEC e KNIGHT (1996), enquanto espécies de plantas vasculares encontradas em zonas úmidas são referidas em MITSCH e GOSSELINK (1993) e GUNTENSPERGEN *et al.* (1989) *apud* KADLEC e KNIGHT (*op. cit.*)

No Brasil, o jacinto d'água (*Eichornia crassipes*), macrófita da família das Pontederiaceas e também conhecida como baronesa, camalote ou aguapé, tem sido intensamente aproveitada no tratamento de efluentes industriais e sanitários (ROQUETE PINTO *et al.* 1998).

O jacinto d'água é nativo do Brasil e prolifera abundantemente durante todo o ano, possuindo elevada velocidade de crescimento de biomassa (1 ton/ha/dia de matéria seca), tem grande capacidade de sobrevivência em meios hídricos poluídos, e de absorção, por meio de suas raízes, de substâncias tóxicas orgânicas e inorgânicas (ROQUETE PINTO *op. cit.*).

A ação despoluidora do jacinto d'água é realizada por três mecanismos que são: a) a ação filtrante das cabeleiras das raízes; b) absorção de poluentes, como metais pesados, compostos organoclorados, organofosforados e fenóis; e c) oxigenação do corpo hídrico por meio da sua parte aérea (ROQUETE PINTO *op. cit.*).

Wetlands construídas pelo Instituto Ecológico Aplicado, em Piracicaba/SP, desde 1982, com a finalidade de purificar os efluentes poluídos por resíduos domésticos e industriais, têm apresentado resultados satisfatórios com a utilização do arroz e plantas emergentes como vegetação de suporte dos sistemas implantados. Alguns sistemas têm apresentado eficiência de até 99% no controle de coliformes fecais (*wetland* da Estação de tratamento da Prefeitura Municipal de Piracicaba) e 96% de fenóis (*wetland* da Cyanamidl) (SALATI *et al.* 1998).

A mais recente montadora da Ford no mundo, instalada em 2001 no Município de Camaçari no Estado da Bahia, aplica a técnica da *wetland* construída para tratamento biológico dos seus efluentes sanitários, sendo a taboa da espécie *Typha domingensis*, a vegetação utilizada na planta de remoção dos poluentes.

5.1.4 Tipos de *Wetlands* naturais e alteradas

As *wetlands* naturais são encontradas nas mais variadas condições geomorfológicas (Figura 5.2) e antes do desenvolvimento das *wetlands* construídas já eram usadas para o tratamento de efluentes.

Fonte: KADLEC e KNIGHT (1996)

Figura 5.2. Tipos de *wetlands* naturais

Em alguns casos, as zonas úmidas podem ser modificadas de modo a funcionar como sistemas de tratamento de efluentes. Todavia, as muitas variáveis de projeto das *wetlands* construídas são geralmente pré-fixadas, o que pode comprometer a sua eficiência no tratamento de efluentes. As *wetlands* naturais desenvolvidas ao longo de faixas estreitas são consideradas relativamente ineficientes para tratamento da qualidade

do efluente em função, principalmente, pelo pouco tempo de residência da água dentro do sistema (KADLEC e KNIGHT 1996).

LUCA (1991) caracteriza as lagoas de macrófitas e de aguapé⁴, como as *wetlands* naturais utilizadas no Brasil para remoção de nutrientes, metais pesados e solventes de efluentes, além de retenção de algas. As lagoas de macrófitas, também denominadas de lagoas ecológicas são compostas por macrófitas flutuantes ou fixas e foram desenvolvidas sem muitos critérios técnicos. Os principais problemas na sua operação estão relacionados à baixa eficiência na remoção de nutrientes, principalmente, coliformes fecais, a proliferação de mosquitos e ao acúmulo de lodo no fundo da lagoa, ocasionando a sucessão ecológica.

Algumas *wetlands* naturais podem apresentar componentes semelhantes aos das *wetlands* construídas ou alteradas, entre eles destacam-se: o sistema de entrada do afluente; a área submersa, a vegetação natural; o meio poroso e o sistema de saída do efluente (Figura 5.3).

Uma boa distribuição do fluxo de entrada, assim como um maior tempo de residência das águas dentro do sistema pode determinar uma maior eficiência na remoção de poluentes em função de uma maior área onde se manifestam os processos biogeoquímicos que controlam a retenção dos resíduos (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*).

Em alguns casos o ponto de entrada das zonas úmidas naturais ou alteradas pode ser usado para monitoramento do fluxo e qualidade da água como se faz nas *wetlands* construídas. Todavia, a ocorrência de mais de um ponto de entrada e/ou saída das *wetlands* naturais dificulta o monitoramento do sistema tornando mais caro o tratamento (LAUTENSCHLAGER 2001).

⁴ O emprego das lagoas de aguapé (comumente denominada de baronesa) na remoção de nutrientes, compostos orgânicos e metais traços tem sido usado em regiões de alta temperatura. Este sistema se mostrou muito eficaz na remoção de DBO₅, nitrogênio e fósforo. Porém, há transferência dos nutrientes e metais para as plantas que caso não sejam recolhidas ao morrerem, serão adsorvidos para o meio líquido. Outro problema esta relacionada ao grande consumo de O₂ do sistema quando mortas (LUCA *op. cit.*).

Fonte: KADKEC e KNIGHT (1996)

Figura 5.3 - *Wetland* alterada

Estas *wetlands*, a depender da quantidade de efluentes dispostos no sistema, necessitarão, possivelmente, de áreas maiores para uma efetiva remoção dos poluentes, tendo em vista a inexistência de um projeto que qualifica a sua eficiência e, conseqüentemente, aumentando os custos para sua implementação devido à necessidade de grandes áreas. De acordo com estas considerações, observa-se uma relação direta entre a vazão e concentração de efluentes a serem tratados com as dimensões dos sistemas naturais, construídos ou alterados.

5.1.5 Principais ciclos biogeoquímicos nas *wetlands*

Uma das funções ecológicas das zonas úmidas se manifestam por intermédio do seu papel no armazenamento e ciclagem de nutrientes. Os processos abióticos (oxidação e redução, precipitação e dissolução, hidrólise e complexação) e bióticos (que envolvem microorganismos) agem como mecanismos de transferência de massa e, associados às condições aeróbicas ou anaeróbicas do solo, produzem espécies químicas (PO_4 , NO_3 , SO_4 e C) e liberam gases para a atmosfera (N_2O , H_2S , CH_4 e CO_2) (RICHARDSON 1996).

A maior evidência que as zonas úmidas funcionam como filtro e depósito de nutrientes vem das pesquisas sobre o fluxo de resíduos urbanos e industriais para este ecossistema alagadiço e sua relação com os ciclos do nitrogênio e fósforo. Esses estudos têm demonstrado que a eutrofização⁵ prematura de muitas lagoas está associada ao processo de poluição decorrente do crescimento urbano, industrialização ou atividades agrícolas (NOGUEIRA 1991).

Esses processos antropogênicos geram uma adição de nutrientes superior à capacidade do sistema provocando o desequilíbrio ecológico nos ciclos biogeoquímicos do nitrogênio e do fósforo.

Ciclo do nitrogênio

O ciclo do nitrogênio tem fundamental importância no desenvolvimento das espécies vegetais, na eutrofização das águas, no conteúdo de oxigênio e na assimilação dos metais pelos vertebrados e invertebrados aquáticos (KADLEC e KNIGHT 1996).

As principais fontes de nitrogênio para as zonas úmidas são os sistemas de esgotos sanitários (lançando nitrogênio orgânico e amoniacal) e a atmosfera (fixação de nitrogênio em bactérias e algas) (PIVELI 1998).

⁵ Segundo NOGUEIRA *op. cit.*, a “eutrofização é um processo natural ou artificial de adição de nutrientes aos corpos d’água, sendo assim um processo natural de envelhecimento dos lagos que ocorreria independentemente das atividades do homem”. A eutrofização artificial é agilizada por processos antropogênicos provocando rapidamente a ruptura do equilíbrio ecológico.

O ciclo do nitrogênio é um sistema complexo de fixação deste elemento da atmosfera para a vida animal e vegetal e retorno para a atmosfera pelo processo de desnitrificação.

As mais importantes formas do nitrogênio⁶ nas zonas úmidas são os compostos inorgânicos, representados pela amônia (NH_4^+), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-) óxido nítrico (N_2O) e gás nitrogênio (N_2). As formas orgânicas são uréia, aminoácidos, aminas, purinas e pirimidinas, sendo este o passo inicial na mineralização de nitrogênio orgânico (LEWIS 1999).

A taxa de amonificação⁷ em solos inundados depende da temperatura e do pH. Em condições em que as zonas úmidas não estejam inundadas a amonização é substancialmente reduzida (KADLEC e KNIGHT 1996). Segundo BRIX (1993), as *wetlands* construídas baseadas em macrófitas apresentam a amonificação seguida por nitrificação e desnitrificação bacteriana, como um dos mecanismos de remoção do nitrogênio.

A nitrificação é considerada por muitos autores como o principal mecanismo de transformação do NH_4^+ em NO_3^- , na zona oxidante do solo. O NH_4^+ é oxidado por bactérias e liberado por volatilização para a atmosfera, enquanto na zona redutora o NO_3^- por processo de denitrificação se transforma em N_2 e N_2O que são liberados para a atmosfera. Este complexo mecanismo produzido nas zonas úmidas representa o principal processo que mantém o nitrogênio em circulação global (LEWIS *op. cit.*).

Um elevado número de trabalhos sobre processos de nitrificação e desnitrificação nas *wetlands* construídas vem sendo intensamente pesquisado. Isto é decorrente do efeito do nitrogênio contido, principalmente, nos resíduos urbanos e a construção de *wetlands* como técnica de controle a poluição das águas.

⁶ O elemento nitrogênio tem peso atômico 14,01 com cinco elétrons na última camada eletrônica. Em função da última camada ter três posições de elétrons disponíveis o nitrogênio pode formar compostos com várias valências, com estados de oxidação variando de -3 a +5.

⁷ A amonificação é o passo inicial para a mineralização do nitrogênio orgânico com a transformação biológica de nitrogênio orgânico em amônia.

Esses estudos apresentam resultados sobre os efeitos do aumento ou redução de nitrogênio nas *wetlands* construídas, seu comportamento diante de parâmetros físicos químicos e a macro e micro-biota, além da sua efetividade no controle de resíduos perante a variedade de plantas e tipos de *wetlands* construídas (CRUMPTON *et al.* 1993, WATSON e DANZING 1993, GEISER *et al.* 1993, MANFRINATO *et al.* 1993, WARD PRUSTAY 1998, COOPER *et al.* 1998 e PLATZER 1998).

Ciclo do fósforo

Assim como o nitrogênio o excesso de fósforo em esgotos domésticos e industriais conduz ao processo de eutrofização das águas. O fósforo é um macronutriente necessário para o crescimento das plantas e constitui-se em um dos principais nutrientes para os processos biológicos. São introduzidos nas águas naturais pela erosão de solos ricos em fosfato e por descargas de esgotos sanitários - principalmente detergentes superfosfatados empregados em larga escala na limpeza doméstica -, efluentes industriais (matadouros) e de áreas agrícolas (pesticidas) (PIVELI 1998).

É grande a importância do fósforo no ciclo biogeoquímico, em função, sobretudo, da proporção necessária entre os nutrientes, carbono, nitrogênio e fósforo (106C:16N:1P) no ecossistema (PIVELI *op. cit.*). Como os efluentes geralmente não apresentam esta relação, a sua introdução por meio de atividades antrópicas nos ecossistemas naturais pode causar desequilíbrio de nutrientes (KADLEK e KNIGHT 1996).

A eficiência na capacidade de remover fósforo é uma tarefa difícil e a utilização de *wetlands* naturais ou construídas constitui uma das alternativas tecnológicas para o tratamento de águas poluídas (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*).

Pesquisas desenvolvidas por DAVIES e COTTINGHAM (1993) e WARD PRYSTAY (*op. cit.*) levantam a capacidade limite do sistema para a remoção do fósforo e, demonstraram que a retenção deste elemento nos diferentes tipos de *wetlands* construídas pode ter eficiência de 65 a 82% de fósforo total.

DAVIES e COTTINGHAM (*op. cit.*), KADLEK e KNIGHT (*op. cit.*) e RICHARDSON (*op. cit.*) apresentam esquema simplificado do ciclo biogeoquímico do fosfato com os principais processos que ocorrem quando da fixação e saída do fósforo nas zonas úmidas, apresentando como principais fontes de fosfato por precipitação o PO_4 (fósforo) e o PP (fósforo particulado), enquanto por escoamento superficial é o PO_4 .

Segundo DAVID e COTTINGHAM (1993), o uso exclusivo de macrófitas na remoção de fósforo proveniente de resíduos é severamente limitado. Pesquisas desenvolvidas sobre a porcentagem de fósforo em várias espécies vegetais das *wetlands* estão na Quadro 5.1. Essas pesquisas verificaram o aumento do fósforo nas espécies vegetais, quando o estado das *wetlands* é modificado de oligotrófico para eutrófico⁸.

Quadro 5.1 – PERCENTAGEM DE FÓSFORO NOS TECIDOS DE MACRÓFITAS DAS *wetlands*

Espécies	Estado Trófico das águas	Folha Viva (%)	Folha Morta (%)	Detrito (%)	Referência
<i>Cladium jamaicense</i>	Oligotrófico	0,04	0,02	0,02	DAVIS (1990)
<i>C. jamaicense</i>	Eutrófico	0,08	0,04	0,12	DAVIS (1990)
<i>Typha domingensis</i>	Oligotrófico	0,14	0,05	0,02	TOTH (1990), DAVIS (1990)
<i>T. domingensis</i>	Eutrófico	0,20	0,07	0,16	TOTH (1990), DAVIS (1990)
<i>Eleocharis sp.</i>	Oligotrófico	0,18	0,08		WALKER <i>et al.</i> (1988)
<i>Panicum spp.</i>	Eutrófico	0,16			WALKER <i>et al.</i> (1988)
<i>Sagittaria sp.</i>	Oligotrófico	0,40	0,10		WALKER <i>et al.</i> (1988)
<i>Utricularia spp.</i>	Eutrófico	0,16			WALKER <i>et al.</i> (1988)
<i>Salix spp.</i>	Oligotrófico	0,12		0,10	CHAMIE (1976)
<i>Bétula pumila</i>	Oligotrófico	0,12		0,08	CHAMIE (1976)

Fonte: KADLEK e KNIGHT (1996)

⁸ O nível oligotrófico da água corresponde a < 0,010 mg/L de fósforo e < 2,5 µg/L de clorofila, enquanto o eutrófico corresponde a água com níveis de 0,035 até 0,100 mg/L de fósforo e 8 a 25 µg/L de clorofila (PIVELI (1998)).

Todavia, segundo BRIX (1993), a remoção do fósforo por *wetlands* tem se efetivado por meio das reações de precipitação e adsorção com o alumínio, ferro, cálcio e minerais de argila dos sedimentos superficiais das *wetlands*.

5.1.6 Eficiência das *wetlands* construídas

A eficiência das *wetlands* construídas está diretamente relacionada à percentagem de nutrientes ou substâncias químicas removidas, retidas, transformadas ou decomposta pelos ecossistemas das *wetlands*. Ou simplesmente a diferença em percentagem entre a quantidade de resíduos que entram no sistema (*inflow ou affluent*) menos a quantidade que sai (*effluent*). Esse processo está diretamente associado com os ciclos biogeoquímicos (nitrogênio e fósforo) e os processos de transportes químicos (sorção, complexação e oxi-redução) (MITSCH e GOSSELINK 1993).

O termo eficiência ou remoção tem sido usado, principalmente, em *wetlands* construídas, para determinar quais projetos construtivos da *wetland* conseguem uma maior retenção das substâncias, tais como: “remoção de elementos-traço em drenagem ácida” (EGER *et al.* 1993); “retenção de metais pesados em sistemas de híbridos de *wetland*” (OBARSKA-PEMPKOWIAK 2001) e “remoção de nutrientes e metais pesados em sistemas de *wetlands* construídas no Arizona” (KARPISCAK *et al.* 2001). Em se tratando de nutrientes têm-se: “remoção de fósforo de resíduos domésticos por *wetland* construída” (DAVIES e COTTINGHAM 1993); “retenção eficiente do fósforo em *wetlands*: fato ou ficção?” (RICHARDSON e CRAFT 1993); e “estado da arte e a eficiência no tratamento de resíduos por *wetlands* construídas” (HUNT e POACH 2001).

Ainda o termo “eficiência” tem sido aplicado quando as *wetlands* construídas são tratadas como tecnologia alternativa e comparada com outros sistemas de tratamento convencional para controle da poluição das águas residuárias (BRIX 1998). Todavia, alguns autores utilizam o termo eficiência de remoção “*removal efficiency*” também para determinar a quantidade de resíduos retidos no sistema (KANTAWANICHKUL e ANH 1998, FUJITA *et al.* 1998 e NENCOVA *et al.* 1998).

A aplicação do termo “remoção” como um processo inerente à retenção e/ou transformação de nutrientes foi aplicado na 7ª Conferência Internacional de Sistemas de *Wetlands* no Controle da Poluição das Águas, realizada na Flórida em 2000. A estrutura deste evento apresenta três grandes sub-divisões, com artigos sobre a transformação e remoção em fósforo, nitrogênio e patogênicos, englobando os processos e mecanismos relativos quando do uso de macrófitas, dos sistemas de fluxos superficiais, sub-superficiais e combinados, em *runoff* superficiais de sistemas agrícolas, na avaliação de impacto em grandes ecossistemas e bactérias indicadoras de remoção (REDDY e KADLEC 2001)

Segundo GEARY e MOORE (1998), a capacidade de remover eficientemente poluentes das *wetlands* pode ser determinado usando o balanço de massa, o que envolve a compreensão de todas as funções (carregamento hidráulica, vias de transferências e evapotranspiração) da *wetland* (KADLEC 1986 *apud* GEARY e MOORE *op. cit.*). Entretanto, KADLEC e KNIGHT (1996) desenvolveram uma relação que vem sendo usada para calcular a percentagem de massa removida (1).

$$\% \text{ Massa removida} = 100 (M1 - M2) / M1 \quad (1)$$

M1 = Massa do poluente da entrada da *wetland*

M2 = Massa do poluente da saída da *wetland*

Esta relação entre as massas tem servido de parâmetro para determinar a eficiência das *wetlands* naturais e construídas tanto para nutrientes quanto para metais tóxicos.

A eficiência das *wetlands* construídas está correlacionada com os riscos que podem ser estabelecidos após a sua instalação. Entre eles destacam-se: os impactos para espécies ecologicamente importantes; a exposição humana à água ou comida contaminada e a manutenção de projetos de baixa eficiência (LEWIS *et al.* 1999).

Todavia, pesquisadores vem utilizando as *wetlands* como técnica de remediação em áreas contaminadas. Este fato é decorrente da eficiência que zonas alagadiças tem

apresentado na atenuação natural de compostos de benzeno e biorremediação de compostos orgânicos (MEANS e HINCHEE 1999).

5.1.7 *Wetland* no Brasil

O termo *wetland* no Brasil é representado por ecossistemas naturais denominados: manguezais, charcos, brejos, zonas úmidas, banhados, zonas alagadiças e igapós. Estes sistemas apresentam características e propriedades comuns e dependem da geologia, geomorfologia, solo e das condições climáticas. Enquanto, o termo *wetland* construído é utilizado para projetos de purificação das águas e, depende do objetivo e do efluente a ser tratado, podendo ser dividido em quatro categorias: a) sistemas para purificar grandes volumes de água; b) sistema para tratamento de esgoto urbano; c) sistema para depuração de águas industriais; e d) sistema para suprimento de água urbana e industrial (SALATI *et al.* 1998 e 1999).

A primeira tentativa de uso de sistema de construção de *wetland* no Brasil foi desenvolvida por SALATI *et al.* (1982) *apud* SALATI *et al.* (1998), por meio da construção de um lago artificial utilizando aguapé para despoluição. Posteriormente, as pesquisas foram direcionadas para despoluição de rios utilizando o método fitopedológico (SALATI 1984, 1987 *apud* SALATI *et al.* 1999)

Os principais *wetlands* construídos foram desenvolvidos pelo Instituto de Aplicação Ecológica e apresentam sistemas para controle da qualidade da água. Entre eles se destacam os projetos para a Prefeitura Municipal de Piracicaba/SP, a Cyanamid Química do Brasil em Iracemápolis/SP, a Mineração Taboca na Vila de Pitinga/AM, a IRCOSA – Indústria de Couro em Caruaru/PE, o Condomínio Vila Romana em Piracicaba/SP e a Companhia Vale do Rio Doce em Barcarena/PA.

MANFRINATO (1989) *apud* SALATI *et al.* (1999) e MANFRINATO *et al.* (1993) apresentam pesquisa de técnica de purificação e reuso de águas desenvolvidos no rio Piracicaba/SP. Este estudo, inicialmente denominado *Edaphic-Phytodeupration Technique*, trata de *wetlands* construídas para tratamento de grande volume de água. As

pesquisas foram desenvolvidas durante o período de junho de 1986 a junho de 1987 e analisaram a eficiência de duas *wetlands* construídas para o pré-tratamento das águas.

Essas *wetlands* utilizavam combinações de plantas aquáticas e solos filtrantes cultivados com arroz. Os parâmetros estudados nos dois sistemas foram eficientes tendo sido possível a transformação da qualidade da água de rio Classe 3 para rio Classe 2, segundo Resolução Conama 20/86.

LUCA (1991) discute alguns sistemas alternativos de tratamento de efluentes líquido e, dentre eles, descreve o método ecotecnológico (Figura 5.4) como sistema econômico e eficiente para o reuso dos efluentes e a remoção de contaminantes. Esse método é baseado na capacidade de depuração do ecossistema, apresentando uma zona alagadiça ou banhada com as mesmas funções de um sistema avançado de esgoto.

Fonte: LUCA (1991)

Figura 5.4 – Método ecotecnológico de tratamento de efluentes e controle da poluição

Segundo LUCA (*op. cit.*) , as zonas alagadiças podem controlar com eficiência os problemas relacionados ao excesso de nutrientes e de micro-nutrientes que chegam

aos corpos d'água, interagindo como transformadores de produtos químicos e, por meio de padrão sazonal de uso devolver os nutrientes para o ecossistema. A exemplos de projetos bem sucedidos na mineração e aquicultura, quando esses banhados têm alta eficiência na remoção de DBO₅, nitrogênio e coliformes.

ROQUETE PINTO *et al.* (1998) apresentam técnica de tratamento de águas através de processo bio-tecnológico utilizando o aguapé. O tamanho e o custo de um sistema de Jacinto d'água dependem de vários fatores, entre eles, fluxo e as características dos efluentes. O sistema de despoluição sanitária para tratamento secundário e terciário tem um custo 80% menor que um sistema tradicional secundário.

VALENTIM e ROSTON (1998) desenvolveu pequenos sistemas para tratamento de águas domésticas para zonas rurais. O sistema é composto de um tanque séptico modificado associado a leitos cultivados com macrófitas de fluxo subsuperficial, formando um sistema primário+secundário. O fluxo subsuperficial impede o contato de pessoas e animais com a lâmina d'água, evitando a proliferação de insetos e odores inconvenientes.

SILVA e SANTOS (2000) desenvolveram estudos baseados em ecologia da paisagem para a região metropolitana de São Paulo. Este sistema usou mapas temáticos digitais da geologia, geomorfologia, solos, usos dos solos e suas coberturas e produziram no final um mapa integrado para análise do corpo espacial. O mapa integrado diagnosticou que as *wetlands* localizadas na região metropolitana de São Paulo detêm um bom potencial para uso e melhoria da qualidade da água.

TUNDISI *et al.* (1999) apresentaram mecanismos de funcionamento de lagos de várzea e de áreas alagadas para os rios Amazonas e Paraná. Neste estudo os autores apresentam características morfológicas para as áreas de inundação e mostram as etapas fundamentais dos ciclos de nitrogênio e fósforo nos lagos de várzea.

Dois grandes projetos de *wetlands* construídas foram desenvolvidos no estado da Bahia. O primeiro foi desenvolvido pela Empresa de Engenharia Ambiental FONTES e HAANDEL (Figura 5.5), e trata-se de uma estação de tratamento do Hospital de Base Luis Eduardo Magalhães, no município de Itabuna. O projeto denominado de UASB + Leitos Percolantes Cultivados foi dimensionado para 1000 usuários diários e, é

composto por *wetlands* combinadas em três celas: uma unidade coberta e fechada evitando a emissão de maus odores; uma com leitos percolantes cultivados e leito de secagem; e uma terceira com leitos cultivados.

O segundo projeto de *wetland* construída para tratamento de esgoto e reuso das águas vem sendo utilizado pelo Complexo Ford Amazon no município de Camaçari e visa o tratamento dos efluentes sanitários de uma população estimada em 500 pessoas, para uma vazão de aproximadamente 0,8 L/s.

Fonte: FONTES e HAANDEL (2001) *apud* MELO FILHO *et al.* (2002)

Figura 5.5 – *Wetland* do Hospital de Base Luis Eduardo Magalhães.

O projeto é composto por tratamento primário e secundário e tem como objetivo a produção de água com baixa carga orgânica, microorganismos patogênicos e odores, mas rico em nutrientes. O efluente resultante do tratamento será utilizado para a fertilização das áreas ajardinadas (MELO FILHO *et al.* 2002). A primeira etapa é desenvolvida por meio do tratamento primário convencional e tem como objetivo a remoção do material em suspensão, evitando, desta forma, o entupimento dos tubos do Sistema DHS (BRIX 1993). A segunda etapa do projeto é constituída por dois módulos idênticos que se alternam a cada 15 dias e um solo filtrante de descarga. Segundo a empresa, a relação custo/benefício dessa técnica é baixa, pois a fábrica não paga taxa de esgoto e deixa de consumir água para irrigar as áreas verdes (MELLO FILHO *op. cit.*).

5.2 Metais Pesados

A maior parte dos 110 elementos químicos encontrados na tabela periódica é metais⁹. A utilização de critérios distintos para definição de metal pesado tem levado a literatura a apresentar números diferentes por diversos autores. Segundo HILLERT (1997), no mínimo 70 elementos são considerados metais, enquanto outros 5 (cinco) são metalóides com propriedades metálicas e não metálicas. Enquanto TOREM *et al.* (2002) estipularam em 59 o número de metais pesados.

O termo “metal pesado” tem sido usualmente referido a metais com densidade mais que 5 ou 6g/cm³ ou que possuem número atômico maior que vinte (WILD 1993, MALAVOLTA 1994, AMARANTE 1977 e ELEUTÉRIO 1997). Geralmente engloba

⁹ Metal é um material com alta reflexividade e condutividade, que pode ser deformado plasticamente e reflete luz a menos que a superfície tenha sido corroída. HILLERT (*op. cit.*) apresenta interessantes considerações sobre o que é um metal e o que é um metal pesado. Segundo o autor o termo metal também se refere aos elementos metálicos quando esses são combinados com outros elementos, formando compostos não metálicos, tais como sais e óxidos, por exemplo, sulfato de cobre e cloreto de sódio (sal de cozinha). Ele afirma também, que quando um elemento metálico é absorvido pelo corpo humano ou pelo ambiente não o é em sua forma metálica pura, mas em formas combinadas. Acrescenta que, a depender da temperatura ou sob certas condições podem apresentar características metálicas ou não metálicas, como o arsênio. Também podem ser divididos em metal leve – os metalurgistas - (berílio, magnésio, alumínio, titânio e suas ligas metálicas) e metal pesado. Já o termo metais pesados é utilizado pelos formuladores de políticas para referir-se a metais com potencial tóxico, em função das atividades antrópicas terem aumentado significativamente suas concentrações nos solos das zonas urbanas e agrícolas.

metais, semi-metais e mesmo metalóides como selênio (MALAVOLTA 1994) e são freqüentemente aplicados para os elementos Pb, Cd, Mo, Co, V, Al, Cu, Hg, As, Ni, Zn.

Estrategistas e pesquisadores renomados (KABATA-PENDIAS 1995, FORSTNER 1995 e SOLOMONS 1995) associam alguns metais pesados com seu alto potencial toxicológico, daí também denominados de metais tóxicos (As, Cd, Hg, Pb, Sb, Ti e U). Isto é devido às funções específicas de cada um destes elementos em relação à saúde humana. Todavia, outros pesquisadores relacionam a sua assimilação por espécies vegetais e associam a deficiência e excesso de elementos-traço denominados de essenciais e não essenciais (MALAVOLTA *op. cit.*).

Segundo NOVOTNY (1995), treze metais e metalóides têm sido reconhecidos como potencialmente perigosos para a vida humana e a biota aquática e têm sido incluídos nas listas de poluentes prioritários “Priority Pollutantes List (Black List)” das agências de controle ambiental do mundo. São eles: Sb, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Ag, Th, e Zn.

Os metais pesados advêm de fontes naturais, tais como depósitos minerais, e neste caso são referidos como elementos-traço, que juntos constituem menos de 1% da composição das rochas na crosta terrestre (ELEUTÉRIO *op. cit.*). Ou como fontes antropogênicas, entre elas destaca-se a indústria química e metalúrgica, a mineração, os pesticidas agrícolas e os esgotos domésticos (Quadro 5.2).

Em muitas partes do mundo, particularmente nas vizinhanças de áreas urbanas e indústrias, têm sido identificadas altas concentrações de metais pesados. Entre eles, destacam-se os mais perigosos para o sistema terrestre, o As, Cd, Cu, Hg, Pb e Zn (SINGH 1997). Esses metais tornam-se perigosos para a saúde humana e para o meio ambiente quando ultrapassam determinadas concentrações/limite.

Quadro 5.2 – ATIVIDADES INDUSTRIAIS QUE GERAM EMISSÃO DE POLUENTES METÁLICOS

	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Pb</i>	<i>Ni</i>	<i>Sn</i>	<i>Zn</i>
<i>Papel</i>								
<i>Petroquímica</i>								
<i>Indústria de cloro e KOH (eletrolítica)</i>								
<i>Fertilizantes</i>								
<i>Refinaria de Petróleo</i>								
<i>Usina Siderúrgica</i>								
<i>Indústrias de Metais não ferrosos</i>								
<i>Veículos automotores e aviões</i>								
<i>Vidro, cimento, cerâmica</i>								
<i>Indústria textil</i>								
<i>Indústria de couros</i>								
<i>Usina termoeletrica</i>								

Fonte: TOREM *et al.* (2002)

Todavia, segundo TOREM *et al.* (2002), são 17 os metais pesados classificados como os mais tóxicos, em função da rapidez em que são absorvidos pelos organismos (Quadro 5.3) e, dentre eles, 9 são os mais importantes pelas elevadas taxas de introdução no meio ambiente.

Os solos possuem elevada capacidade de retenção de íons metálicos e a mobilidade desses íons é fortemente influenciada por condições geoambientais envolvendo interações entre o solo e os metais pesados (BORMA *et al.* 1996).

A movimentação de metais no solo depende de diversos fatores, entre os quais a existência de um prolongado tempo de contaminação, a mudança do pH e a saturação da capacidade de retenção dos metais no sistema (CETESB 1997).

Concomitante ao transporte dos metais pesados através do solo, ocorrem reações entre os íons metálicos dissolvidos em soluções aquosas e os constituintes sólidos do solo. Esses processos, geralmente denominados interação solo-contaminante, incluem reações químicas, e processos físico-químicos e biológicos, que atuam de forma a

transferir elementos da fase líquida para a fase sólida e são agrupados como: reações de sorção/dessorção; troca catiônica; precipitação/dissolução e complexação (BORMA *et al.* 1996).

Segundo BOURG (1995), os principais processos envolvendo a mobilidade dos metais pesados e o solo são determinados pela interação das reações químicas entre o meio aquoso (dissolvido) e o sólido. As reações que envolvem o meio dissolvido são representadas pelos complexos orgânicos (solubilização), inorgânicos (complexação) e as envolvendo o meio sólido são precipitação e absorção.

Quadro 5.3 – IMPORTÂNCIA DOS METAIS PESADOS PELO GRUA DE TOXIDADE E PELA TAXA DE INTRODUÇÃO NA NATUREZA

Metais classificados como muito tóxico de acordo com a rapidez que seja absorvido pelos organismos		Metais importantes pelas elevadas taxas de introdução no meio ambiente	
(+)	Ag, Au	(+)	Ag
	Bi, Cd		Cd
	Co, C		Cu
	Hg, Ni		Hg
	Pb, Pd		Ni
	Pt, Sb		Pb
	Se, Sn		Sb
	Te, Tl		Sn
(-)	Zn	(-)	Zn

Fonte: TOREM *et al.* (2002)

Entre as principais fontes de poluição, a industrial e a mineração têm desenvolvido operações sofisticadas de controle ambiental ainda que as causas básicas da poluição continuem acontecendo (ALLAN 1995). Exemplo de uma operação típica de um processo minero-metalúrgico (MARSHALL 1982 *apud* ALLAN *op. cit.*) demonstra que os processos de extração, beneficiamento e metalurgia produziram muito mais resíduos contaminados com metais pesados que a produção final da liga metálica.

Conforme o autor, para produção de 280 mil t de metal, só na metalurgia são produzidos em torno de 1500 mil t de escória, ou seja, uma relação 1/5, sem contar os resíduos sólidos, líquidos e atmosféricos produzidos nas três etapas.

Até a década de 80 do século passado foram produzidos em torno de 16 milhões t de ligas de chumbo (Quadro 5.4). Ao se comparar, apenas, as relações metal/escória produzidas na fase da metalurgia se terá, aproximadamente, 80 milhões t de escórias, com altas concentrações não só de chumbo, mas de outros metais por vezes mais tóxicos que o chumbo.

**Quadro 5.4 – PRODUÇÃO GLOBAL DE METAIS DE ATIVIDADE MINERAL
(x1000 t)**

METAL	Pré-1850	50-1900	00-1940	1950	1960	1970	1980
Cobre	45	13	49	2650	4212	6026	7660
Zinco	50	15	40	1970	3286	5469	5220
Chumbo	55	25	51	1670	2378	3395	3096
Níquel		200	1	144	327	639	759
Cádmio				6	11	17	15
Prata				6	7	9	11
Mercúrio				4	8	9	7
Ouro				1	1	1	1

Fonte: Alterado de NRIAGU e PACYNA (1987) *apud* ALLAN (1995)

Todavia, é incontestável que este processo produtivo tem como consequência efluentes líquidos contendo poluentes orgânicos e inorgânicos. Geralmente, o método mais utilizado para tratamento de efluentes orgânicos é o processo biológico, enquanto que para compostos inorgânicos, o tratamento clássico tem sido os processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes (TOREM *et al.*

2002), além das *wetlands* construídas ou naturais que representam a mais recente técnica de controle a poluição causada por efluentes líquidos (KNIGHT e KADLEC 2000 e REDDY e KADLEC 2000).

5.2.1 – Metais pesados nas águas superficiais e solo

A água é o maior vetor de transporte de metais pesados na litosfera, no qual os sólidos presentes no solo, águas superficiais e subterrâneas podem conduzir significantes quantidades de metais tóxicos, proporcionando a interação com vários ciclos hídricos e processos biogeoquímicos (BOURG e LOCH 1995).

Segundo FORSTNER (1995), as interações entre sólido e solução no sistema são condicionados pelo pH, Eh, complexos orgânicos e inorgânicos e transformação de espécies microbiológicas. Estes condicionantes produzem barreiras físicas (processos de adsorção, sedimentação e infiltração), químicas (mecanismos de complexação e precipitação) e biológicas (associado à translocação dos metais por membrana das raízes e caule de espécies vegetais) que atenuam o risco de contaminação a receptores.

A adição de elementos ou compostos químicos nas águas naturais, tais como sais (NaCl; CaSO₄ e CaF₂), ácidos (HCl), bases (FeOH₃), macronutrientes (N, P, C, O, Ca e Mg) e micronutrientes podem causar graves problemas ambientais pelo fato de que cada categoria representa diferentes níveis de importância para as diferentes formas de vida (KADLEC e KNIGHT 1996).

Segundo TOREM *et al.* (2002), alguns fatores tendem a afetar a toxicidade dos metais pesados na vida aquática, tais como: a forma do metal na água (dissolvido ou como particulado); a presença de outros metais ou substâncias como a reação de íons Na⁺, Ca²⁺, K⁺ e Mg²⁺, que reduz a toxicidade quando associado com os íons Pb²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺. Porém, efeito contrário pode ocorrer quando estão presentes pares de metais, como Ni e Zn, Cd e Zn, Cu e Zn e Cu e Cd que juntos são mais tóxicos do que sua toxicidade individual.

Nos sistemas aquáticos, os metais pesados catiônicos tendem à dissolução quando o pH decresce, enquanto com o aumento do pH, ocorre a precipitação dos metais

catiônicos até um certo limite, quando são novamente solubilizados (BOURG e LOCH 1995).

Segundo KADLEC e KNIGHT (1996), alguns micronutrientes podem ser denominados metais essenciais (ou benéficos aos organismos vivos). Os metais não essenciais, tóxicos ou pesados que, geralmente, não estão presentes em altas concentrações nas zonas úmidas naturais são, geralmente, o chumbo, cádmio e cobre.

As altas concentrações de metais em resíduos líquidos industriais e domésticos podem provocar transformações bioquímicas nos micronutrientes e conduzir o sistema ao processo de biomagnificação, ou seja, o incremento da concentração dos metais ao longo da cadeia alimentar até o homem.

Todavia, a utilização de *wetlands* construídas para remoção de metais tóxicos tem se multiplicado pelo mundo (KNIGHT e KADLEC 2000). Porém, a sua aplicação tem que ser examinada cautelosamente em função dos sistemas de tratamento por fluxo superficial permitir o movimento livre da água para o ambiente adjacente e, desta forma, contribuir para a contaminação de áreas naturais e da cadeia alimentar.

5.2.1.1 Cádmio (Cd)

O cádmio é um elemento não essencial e altamente tóxico para plantas e animais. Quando puro é raramente encontrado na natureza ocorrendo como minerais de Greenockita (CdS) e Otavita (CdCO₃). De coloração branca prateada, elástico e dúctil, encontra-se no ambiente associado ao oxigênio, cloro ou enxofre. Metal de transição com o Zn e o Hg, apresenta número atômico 48, peso atômico 112,4, densidade de 8,642 g/cm³ (MOLAVOLTA 1994) e classifica-se como o 67º elemento em ordem de abundância.

As principais fontes de cádmio são minerais sulfetados (Zn, Pb-Zn e Pb-Cu-Zn), dos quais o cádmio é removido nos processos minero-metalúrgicos. Estando sempre associado e apresentando comportamento geoquímico semelhante ao zinco, ambos possuem estrutura atômica e eletronegatividade similares (SMITH *et al.* 1995).

O cádmio é liberado no ar, solo e na águas por atividade antrópica e as principais fontes de contaminação são a produção e o consumo de metais não ferrosos pela indústria automobilística em pigmentos, estabilizantes para plásticos, baterias, além de uso em foto e litografia, borrachas e fungicidas.

Segundo SMITH *et al.* (1995), a depender dos valores de pH e Eh o cádmio pode apresentar as seguintes formas de estabilidade: Cd^{2+} para pH baixo (0-2) e Eh oxidante; CdSO_4 , CdCO_3 e $\text{Cd}(\text{OH})_2$ para Eh oxidante e pH variando, respectivamente, (0-2), 8 e 14; CdS para Eh (baixo redutor) e pH variando entre 6-8; e Cd para Eh (alto redutor) e pH variando entre 6-8 (Figura 5.6).

O cádmio pode ser encontrado nos solos e sedimentos sob as formas: trocável, redutível, carbonato, orgânica, rede cristalina e solução. Existe na água como complexos de íons e hidratos ou como substâncias húmicas (MOLAVOLTA 1994). Apresenta altas concentrações em sedimentos hidromórficos, tendo como principais mecanismos de transporte os processos de precipitação, sorção e complexação (SMITH *op. cit.*).

Fonte: USEPA (1984) *apud* SMITH *et al.* (1995)

Figura 5.6 – Região de estabilidade de espécies de cádmio.

Segundo BOURG e LOCH (1995), os diagramas pH versus Eh dão geralmente uma visão do potencial de mobilidade dos diferentes tipos de metais pesados, isto em função do sistema aquático envolver a transferência de elétrons desenvolvendo reações não necessariamente rápidas.

A remoção do cádmio na água aumenta com pH variando de 6 a 9. Com pH abaixo de 6 pouco ou nenhum cádmio é removido. A sorção do cádmio está muitas vezes correlacionada com a Capacidade de Troca Catiônica de minerais argilosos, carbonatados, óxidos e matéria orgânica de solos e sedimentos. Enquanto em águas superficiais o cádmio está presente primariamente como íons Cd^{+2} . Em presença de altas concentrações de matéria orgânica, uma significativa quantia de íons Cd^{+2} é complexada (SMITH *et al.* 1995).

O Cádmio é mais móvel no ambiente aquático que a maioria dos outros metais pesados e pode ser removido da água por precipitação, sorção da superfície mineral e complexado com a matéria orgânica.

O cádmio é relativamente imóvel no perfil do solo. Em estudos em áreas contaminadas por fundição, observa-se que em profundidades de 30-40 cm, os valores são iguais aos encontrados em solos com baixos valores de referência (MALAVOLTA 1994). As áreas próximas a minas de metais não ferrosos e a fundições frequentemente apresentam contaminação acentuada de Cd no solo, resultando na absorção do metal pelas plantas, geralmente em pH baixo.

A aplicação de fertilizantes fosfatados e a deposição de Cd precipitado da atmosfera são importantes fontes de Cd em solos cultivados, além de material semi-sólido de esgotos, que pode ser importante fonte de contaminação local (WHO 1992). Todavia, nos centros urbanos os incineradores de lixo doméstico se constituem em fontes de emissão de Cd, provocado pela queima dos plásticos (TAVARES 1990).

Já os organismos como mariscos, crustáceos e cogumelos são acumuladores naturais de Cd. Em cavalos e alguns animais domésticos, há um aumento dos níveis de Cd no fígado e rins, quando expostos à contaminação (TAVARES *op. cit.*). O tabaco é

uma fonte importante de ingestão de cádmio para os fumantes, ao passo que para os não fumantes tal ingestão ocorre por meio dos alimentos (WHO 1992).

A prolongada exposição ocupacional ao Cd tem causado efeitos crônicos severos, predominantemente nos pulmões e rins. Efeitos renais crônicos têm sido observados entre a população geral. A exposição por inalação a longo prazo causa enfisema e outros efeitos pulmonares crônicos (TAVARES 1990).

O cádmio é absorvido pelos pulmões ou pelo trato gastrointestinal e armazenado principalmente no fígado e nos rins, onde mais da metade da carga de Cd irá se acumular (WHO *op. cit.*).

A toxicidade do cádmio em resíduos é determinada pelas normas ABNT 10.005 – Lixiviação de resíduo e 10.006 – Solubilização de resíduo, com valores respectivos de 0,5 mg/L e 0,005 mg/L. Para as águas superficiais a resolução CONAMA 20/96 estabelece para corpos d'água Classe 2 o valor de 0,001 mg/L, enquanto a portaria nº 36 do Ministério da Saúde estabelece como potabilidade o valor de 0,005 mg/L (ANJOS 1998).

Para solos e sedimentos, alguns países utilizam valores de intervenção¹⁰. A Holanda determina para solo e sedimentos o valor de 12 mg/kg de cádmio e para águas subterrâneas 6 µg/L (SCHUABETZ 1999). Por outro lado, a Alemanha e o Estado de São Paulo no Brasil utilizam valores de investigação¹¹ (multifuncionalidade do solo). Os valores adotados em São Paulo são: 10 mg/kg de solo em áreas agrícolas e de proteção máxima; 15 mg/kg solo em áreas residenciais; e 40 mg/kg solo em áreas industriais (CETESB 2001).

Pesquisas desenvolvidas em sedimentos do estuário do rio Subaé apresentam os seguintes níveis de contaminação: TAVARES (1996) encontrou para sedimentos do mesolitoral, nas proximidades do município de São Francisco do Conde, concentrações entre 0,07 a 0,25 µg/g de Cd; e SANTOS (2002) obteve em sedimentos de mangue

¹⁰ Nível máximo permitido, acima do qual são necessárias ações para a recuperação (SCHIANETZ *op. cit.*) ou valores limites usados para induzir medidas de remediação imediata (CETESB *op. cit.*).

¹¹ São valores-limite para uma investigação simplificada que poderá indicar a necessidade de uma investigação mais detalhada na área avaliada (CETESB 1999)

também nas proximidades do município de São Francisco do Conde valores entre 0,02 a 1,29 µg/g de Cd.

5.2.1.2 Chumbo (Pb)

O chumbo é um metal macio, flexível e maleável, cor cinza prateado, funde-se a 327,5 ° C, tem número atômico 82, peso atômico 207,19 e densidade de 11,35 g/cm³ (MALAVOLTA 1994). É um metal lustroso quando exposto ao ar, flexível e pode ser moldado, enrolado e prensado.

Apresenta mobilidade baixa, persistência em sedimentos marinhos, forma sais como ácidos orgânicos, ácidos lácticos e acético, além de formar compostos orgânicos estáveis, como o chumbo tetraetílico e o chumbo tetrametílico.

O chumbo tetraetílico tem sido considerado como a maior fonte antropogênica deste elemento no ambiente, em função de ter sido adicionado à gasolina desde a década de 1920 (TAVARES 1990). No Brasil, ocorreu a substituição do chumbo pelo álcool na década de 1980.

O chumbo ocorre em uma variedade de depósitos, principalmente os que contêm cádmio, zinco e cobre. O principal mineral de chumbo é a galena, sulfeto de chumbo (PbS), ocorrendo também a anglesita, sulfato de chumbo (PbSO₄) e a cerussita, carbonato de chumbo (PbCO₃).

Todas as rochas da crosta terrestre contêm Pb. A concentração em rochas magmáticas ácidas e em sedimentos argilosos varia de 10 a 40 ppm, ao passo que nas rochas ultramáficas e sedimentos calcários variam de 0,1 a 10 ppm. As fontes naturais de chumbo (erosão geológica e emissão vulcânica) produzem em torno de 19.000t/ano e as antropogênicas (mineração e fundição) são estimadas em 400.000t/ano (MALAVOLTA *op. cit.*).

O chumbo pode-se apresentar de diversas formas a depender dos valores de pH e Eh do meio. Segundo o diagrama de estabilidade da *USEPA* são as seguintes: PbO₂ se forma em condições de oxidação alta em qualquer faixa de pH; os PbSO₄, PbSO₃ e Pb(OH)₂ ocorrem em condições de oxidação baixa e pH, respectivamente, até 6, de 6 a

10, e de 10 a 14; o PbS na interface entre os ambientes oxidantes e redutores e pH variável; e Pb em ambiente redutor e pH variável (SMITH *et al.* 1995) (Figura 5.7).

Os principais parâmetros que influenciam a disponibilidade do chumbo no ambiente são: a textura do solo com o aumento do teor de argila e, conseqüentemente, uma maior capacidade de troca catiônica; o pH baixo influencia nos mecanismos de solubilidade e disponibilidade; e a matéria orgânica é eficaz na fixação do chumbo (MALAVOLTA 1994)

Fonte: USEPA (1984) *apud* SMITH *et al.* (1995)

Figura 5.7 – Região de estabilidade de espécies de chumbo

As argilas montmorilonita e caolinita têm a propriedade de controlar a mobilidade dos metais pesados, que apresentam o seguinte grau de mobilidade: $Cd > Zn > Pb > Cu$. Todavia, o destino do chumbo nos solos é afetado, inicialmente, por processos de adsorção, troca de íons, precipitação e complexação com a matéria

orgânica (SMITH *et al.* 1995). O total de chumbo na água depende do pH da água e do total de sais contidos no sistema.

O chumbo é um elemento que pode estar adsorvido por solos argilosos em $\text{pH} > 6$, fosfatos, sulfatos, carbonatos, hidróxidos e matéria orgânica. Tem afinidade por ligantes orgânicos e a formação desses complexos aumenta sua mobilidade no solo de forma similar ao cádmio.

Nas águas superficiais o chumbo ocorre não frequentemente na forma divalente Pb^{2+} , do que formando sais, e se combina com ligantes orgânicos para formar complexos coloidais e solúveis. Para pH acima de 8,5, o chumbo é solubilizado a concentrações em torno de 1 $\mu\text{g/L}$ e com o aumento da solubilização abaixam os valores de pH e da alcalinidade (KADLEC e KNIGHT 1996).

Segundo SMITH (1995), é baixo o transporte do chumbo nas águas superficiais e sua concentração na água depende do pH e total de sais dissolvidos. Para pH maior que 5,4 sua solubilidade pode chegar a 500 $\mu\text{g/L}$ para águas pobres em cálcio e magnésio e a 30 $\mu\text{g/L}$ para águas ricas em cálcio e magnésio. Acima de 5,4 pode formar chumbo ligado a carbonatos nas formas de PbCO_3 e $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. No entanto, o chumbo é carregado pelos rios, principalmente na forma indissolúvel de colóides ou partículas.

O chumbo é indispensável em muitas condições naturais em virtude de formar sais insolúveis e sua forma iônica é adsorvida por partículas em suspensão. Desta forma, quando alta concentração de chumbo for encontrada nas águas superficiais é possível que esteja ocorrendo a biomagnificação na biota aquática.

A adsorção do chumbo pela matéria orgânica e a capacidade de troca catiônica das argilas e matéria orgânica, aliadas ao pH alcalino, têm favorecido a retenção do chumbo dentro da zona alagadiça da Plumbum (ANJOS 1998). Pesquisas desenvolvidas em dezenas de *wetlands* construídas para remoção de chumbo apresentam valores que podem variar de -181% até 98% de remoção (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*).

Os efeitos do chumbo no homem dependem da intensidade e da duração da exposição. Segundo a *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR) por razões de ordem neurológica, metabólica e comportamental as crianças são mais vulneráveis aos efeitos do chumbo que os adultos (Figura 5.8).

O chumbo afeta diversos órgãos e sistemas. Dentre seus efeitos, destacam-se: decréscimo do Quociente de Inteligência (QI); efeitos sobre o sistema nervoso, com déficit nas funções cognitivas; diminuição das funções sensoriais, nervosas involuntárias e renais; e alguns estudos epidemiológicos demonstram a ocorrência de partos prematuros (WHO 1995).

A exposição humana ao chumbo se dá na população fumante, pela ingestão de alimentos e água. Para as crianças, as principais vias são alimentos, água, ar, poeira e solo. A absorção no ser humano via inalação varia de 4 a 200 $\mu\text{g}/\text{dia}$ (CETESB 1999).

Fonte: ATSDR (1990)

Figura 5.8 – Níveis e efeitos do chumbo observado em crianças

Dependendo do nível de exposição o chumbo pode resultar em uma série de efeitos, que vai de sub-celulares a mau funcionamento geral do corpo, de inibição de enzimas a mudanças morfológicas e à morte. As crianças são mais sensíveis do que os adultos. O adulto em geral absorve 10% do chumbo que passa pelo trato digestivo, enquanto crianças absorvem 50%, sendo a maior parte retida e acumulada no esqueleto, apresentando meia-vida de 20 anos (WHO 1995).

Em geral, produtos alimentícios vegetais contêm mais Pb do que produtos de origem animal. Em vegetais o Pb é mais elevado nas raízes com exceção de vegetais folhosos que retêm poeira, enquanto alimentos de origem animal, como carne, leite e ovos apresentam baixa concentração de chumbo. Todavia, vísceras, especialmente rim e fígado, apresentam concentrações muito elevadas.

A toxicidade do chumbo em resíduos é determinada pelas normas ABNT 10.005 – Lixiviação de resíduo e 10.006 – Solubilização de resíduo, com valores respectivos de 5,0 mg/L e 0,05 mg/L. Para as águas superficiais a resolução CONAMA 20/96 estabelece para corpos d'água Classe 2 o valor de 0,03 mg/LPb, enquanto a portaria nº 36 do Ministério da Saúde estabelece como potabilidade o valor de 0,05 mg/LPb (ANJOS 1998).

Para solos e sedimentos alguns países utilizam valores de intervenção. A Holanda determina para solo e sedimentos o valor de 530 mg/kg de chumbo e para águas subterrâneas 75 µg/L (SCHUABETZ 1999). Enquanto os valores de Intervenção adotados no Estado de São Paulo são: 200 mg/kg de solo em áreas agrícolas e de proteção máxima; 350 mg/kg solo em áreas residenciais; 1.200 mg/kg de solo em áreas industriais (CETESB 2001).

Pesquisas desenvolvidas em sedimentos do estuário do rio Subaé apresentam os seguintes níveis de contaminação: TAVARES (1996) encontrou para sedimentos do mesolitoral, nas proximidades do município de São Francisco do Conde, concentrações entre 29,80 a 310,00 µg/g de Pb; e SANTOS (2002) obteve em sedimentos de mangue

também nas proximidades do município de São Francisco do Conde valores entre 10 a 32 µg/g de Pb.

5.2.1.3 Cobre (Cu)

O cobre é um metal avermelhado, dúctil e maleável, bom condutor elétrico e de calor. Funde-se a 1082 °C, tem número atômico 29, peso atômico 63,546 e densidade de 8,96 g/cm³. Ocorre como um metal natural em várias formas minerais, principalmente cuprita e malaquita. O estado de valência mais comum é o Cu⁺², podendo também assumir as formas iônicas Cu⁰ e Cu⁺ (MALAVOLTA 1994, ELEUTÉRIO 1997 e FIGUEIREDO 2000).

É um elemento essencial às plantas, atuando associado a enzimas em funções vitais. Exerce importante papel na síntese da clorofila e atua na síntese da hemoglobina. Os sedimentos e rochas sedimentares contêm altas concentrações de cobre, que podem ser liberados em forma de íons nas fases minerais primárias e secundárias, podendo ser absorvidos por matéria orgânica, óxidos de ferro e manganês ou por minerais de argila (ELEUTÉRIO *op. cit.*).

O cobre, juntamente com o chumbo, é considerado um metal de baixa mobilidade em função da capacidade de atenuação, proveniente da textura do solo (argilominerais) associado a altos pH. Os solos argilosos (montmorilonita e koalinita) contendo óxidos e pH alto são muito efetivos na remoção de cobre (SMITH *et al.* 1995).

Segundo SPOSITO (1984) *apud* SCHULIN *et al.* (1995), o Cu²⁺ e o Pb²⁺ são geralmente encontrados em grandes concentrações nas frações dissolvidas da matéria orgânica e removidos pelo sistema por processos de precipitação e coprecipitação. Enquanto que o Cd²⁺ e o Zn²⁺ são removidos em menores proporções (Figura .5.9).

Preponderantemente, o cobre ocorre nas águas superficiais como compostos quelados de Cu²⁺, ocorrendo na forma de complexado insolúvel com hidróxidos e ligado a carbonato e com compostos orgânicos, podendo apresentar relativa solubilidade (KADLEC e KNIGHT 1996). Nas *wetlands* construídas para tratamento de resíduos

líquidos municipais o cobre é efetivamente reduzido, podendo apresentar eficiência de até 96% (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*)

O cobre é retido no solo e sedimentos por meio de mecanismos de adsorção e troca catiônica. Porém, tem muita afinidade por ligantes solúveis orgânicos, responsáveis pelo aumento da sua mobilidade no solo (QUINÁGLIA 2001) e em drenagens ácidas de minas são facilmente mobilizados na forma de sulfetos (FIGUEIREDO 2000).

Existem poucos casos reportados sobre efeitos agudos do cobre. Entre eles destacam-se: queimação gástrica, náuseas, vômitos, diarreias, lesões no trato gastrointestinal e anemia hemolítica. Enquanto efeito crônico é raramente reportado, exceto o Mal de Wilson, responsável pelo acúmulo de cobre no fígado, cérebro e rim (QUINAGLIA *op. cit.*).

Fonte: SPOSITO (1984) *apud* SCHULIN *et al.* (1995)

Figura 5.9 – Efeitos do pH na remoção de metais pesados por complexos orgânicos

Para as águas superficiais a resolução CONAMA 20/86 estabelece para corpos d'águas Classe 2 o valor de 0,02 mg/LCu, enquanto a portaria nº 1.469 do Ministério da Saúde estabelece como potabilidade o valor de 2000 µg/LCu.

A Holanda determina para solo e sedimentos o valor de intervenção de 190 mg/kg de cobre e para águas subterrâneas 75 µg/LCu (SCHUABETZ 1999).

Pesquisas desenvolvidas em sedimentos do estuário do rio Subaé apresentam os seguintes níveis de contaminação: TAVARES (1996) encontrou para sedimentos do mesolitoral, nas proximidades do município de São Francisco do Conde, concentrações entre 8,31 e 31,1 µg/g de Cu; e SANTOS (2002) obteve em sedimentos de mangue também nas proximidades do município de São Francisco do conde valores entre 38 a 83 µg/g de Cu.

5.2.1.4 Zinco (Zn)

O zinco é um elemento essencial à vida das plantas e dos animais. É um metal lustroso, dúctil e maleável quando aquecido. Funde-se a 419 °C, tem número atômico 30, peso atômico 65,39 e densidade de 7,14 g/cm³.

Ocorre na forma livre e combinado na forma de ZnS (Blenda), ZnCO₃ (Smithsonita), ZnO (Zincita) e Calamina, sendo que a principal ocorrência de zinco no mundo vem da mineralização de sulfetos de zinco (ZnS), muitas vezes associado a sulfetos de outros metais, principalmente chumbo, cádmio, cobre e ferro (SMITH *et al.* 1995).

As principais províncias minerais responsáveis pela fonte de zinco são: Pb-Zn (Vale do Ribeira/SP e Boquira/BA); Zn-Pb-Ag (Sullivan/Canadá e Mc Arthur River/Austrália) e Cu-Zn-Pb (FIGUEIREDO 2000).

O zinco ocorre nas águas superficiais como íons divalente Zn²⁺ onde forma hidretos iônicos, carbonatos e complexado com orgânicos (KADLEC e KNIGHT 1996).

A sorção é o destino dominante do zinco nos ambientes aquáticos e ocorre por meio dos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, argilo-minerais e matéria orgânica. O zinco tem sido sorvido para pH abaixo de 7 e é prontamente transportado em muitas águas superficiais devido à mobilidade (SMITH *et al.* 1995).

Nas *wetlands* naturais e construídas, as concentrações de zinco tem sido reduzidas de 77 a 91%, com variação de 5,6 até 230µg/L.

O zinco é um elemento essencial e útil ao metabolismo humano. Todavia seu papel no organismo ainda não é bem conhecido, tendo sido atribuído geralmente, a funções enzimáticas, síntese de proteínas e metabolismo de carboidratos (ELEUTÉRIO 1997).

As principais aplicações do zinco são: ligas metálicas, tais como o latão (Zn-Cu) e o ferro galvanizado (Zn-Fe) em telhados e calhas de residências; eletrodos (anodo) de sacrifício, na proteção de ferro contra corrosão; e na indústria de galvanoplastia em geral, como componente do aço galvanizado. Compostos de zinco também são utilizados como: sulfeto de zinco na fabricação de plástico; cloreto de zinco em baterias; cromato de zinco como preservativo de madeira; carbonato de zinco, utilizado como dieta suplementar para animais; e borato de zinco, na fabricação de materiais à prova de fogo (SMITH *op. cit.* e PETRONI 1999).

Nos solos e sedimentos, em condições de pH igual a 7,7, o zinco se hidroliza e é facilmente adsorvidos pela argila, carbonatos ou óxidos. Em condições aeróbias o Zn^{+2} é predominante para pH ácido e nas condições anaeróbias forma ZnS entre pH 1 a 14 (QUINÁGLIA 2001).

O acúmulo do zinco não provoca deficiências profundas. Por este motivo é considerado como de baixa toxicidade. A ingestão do zinco por ingestão excessiva pode provocar distúrbios gastrointestinais e diarreia (ELEUTÉRIO *op. cit.*, e PETRONI *op. cit.*)

Nas águas superficiais o zinco encontra-se ligado a ácidos fúlvicos de coloração amarelada, formando quelatos (fulvatos de zinco) sob uma grande variedade de pH, o que favorece o aumento da sua solubilidade e mobilidade no sistema (KIEKENS 1995 *apud* PETRONI *op. cit.*)

Para as águas superficiais a Resolução CONAMA 20/86 estabelece para corpos d'águas Classe 2, o valor de 0,18 mg/LZn; enquanto a Portaria nº 1.469 do Ministério da Saúde estabelece como potabilidade o valor de 5000 µg/LZn.

A Holanda determina para solo e sedimentos os seguintes valores para intervenção: 720 mg/kg de zinco e para águas subterrâneas 800 µg/L (SCHUABETZ 1999).

Pesquisas desenvolvidas por SANTOS (2002) obtiveram para sedimentos de mangue, nas proximidades do município de São Francisco do Conde, valores entre 78 a 116 µg/g de Zn.

5.2.2. - Elementos de suporte

Algumas substâncias químicas têm funcionado como suporte nas análises de áreas contaminadas. Isto se dá em função dos fatores que afetam a concentração de metais em solução, ou seja, suas relações com os processos de remoção ou disponibilidade dos metais pesados. Entre os elementos suporte destacam-se: o alumínio; o cálcio; o ferro; o manganês; e o magnésio.

O alumínio ocorre naturalmente nas águas superficiais, em pequenas e grandes concentrações, respectivamente em íons hidratados e complexado como silicatos na forma coloidal. Encontra-se, geralmente, nas águas superficiais devido à sua difusão das mais variadas fontes antropogênicas (KADLEC e KNIGHT 1996).

A solubilização do alumínio ocorre com a variação do pH, sendo menos solúvel próximo do pH 7. Para baixos valores de pH, aumenta a solubilidade como íons $\text{Al}^2\text{O}_3\text{H}^{2+}$ e $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, enquanto para pH alto forma íons $(\text{HAl}_2\text{O}_4^-)$ (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*).

Segundo MEURER *et al.* (2000), no caso de íons com valência diferente, geralmente as de mais altas cargas são preferidos na troca entre os íons, como por exemplo: $\text{Al}^{+3} > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{K}^+$. O alumínio e o hidrogênio representam a acidez trocável, pois são considerados fontes de acidez do solo. Conforme BOHNEN *et al.* (2000), íons como o alumínio (valência +3) são mais fortemente atraídos para as

proximidades das partículas com cargas negativas, em detrimento do sódio e potássio (valência +1) e do cálcio e magnésio (valência +2). Desta forma, o alumínio se fixa mais no solo, enquanto os outros cátions tendem a ter uma maior mobilidade no perfil.

O cálcio ocorre nas superfícies das águas como íons divalentes e sua concentração nas águas pluviais varia de 0,1 a 10 mg/L. As concentrações de cálcio nas águas superficiais dependem do solo, rocha ou fonte de poluição, podendo chegar a concentrações de 0,3 a 70 mg/L (KADLEC e KNAGHT 1996).

Segundo SOUZA *et al.* (2000), o cálcio e o magnésio, embora não participem diretamente das reações de oxi-redução, têm a solubilidade aumentada, pois são deslocados para a solução pelo ferro e manganês.

Segundo COLLINS e STOTZKY (1989) *apud* SCHULIN *et al.* (1995), o Ca^{2+} e o Mg^{2+} podem competir com espécies de metais catiônicos assimilados por microorganismos, influenciando a toxicidade do ambiente. Quanto maior for as concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} menor serão as concentrações de metais catiônicos.

O cálcio é biologicamente ativo porque ele é usado como nutriente para vertebrados e invertebrados e desempenha importante função no ciclo do carbono ao formar carbonato de cálcio. O íon divalente de cálcio é o principal componente do carbonato de cálcio e, durante a fotossíntese é removido das águas superficiais junto com o dióxido de carbono (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*).

Pesquisas em *wetlands* construídas têm demonstrado que a eficiência na remoção de cálcio varia de menos 54% até 56% e, nas zonas alagadiças com pouca decomposição o cálcio apresenta mobilidade mínima (RICHARDSON 1996).

Pesquisas desenvolvidas por RIBEIRO (1985) nos solos argilosos do Recôncavo Baiano demonstram que o cálcio e o manganês ocorrem em elevadas concentrações nos perfis de solo. Isto se deve ao processo de aporte de material introduzido como corretivo do solo para a neutralização do solo pela continua remoção do H^+ e pela precipitação do Al^{+3} na forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$, tornando-o menos ácido.

O ferro é o metal que ocorre em maiores concentrações nas águas superficiais das *wetlands* naturais ou construídas, sendo freqüentemente assimilado pelas plantas e

animais em concentrações significativas que podem chegar a 5000 mg/kg em algumas plantas aquáticas (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*).

Nas zonas úmidas, basicamente, o ferro pode estar presente nas águas superficiais no estado de oxidado como Fe^{+2} (íon ferroso) ou reduzido para Fe^{+3} (íon férrico). A oxidação e redução do ferro nas *wetlands* dependem das condições do potencial de oxi-redução. O íon férrico forma estados complexos com uma variedade de ligantes com o hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), fosfato férrico (FePO_4) ou insolúveis adsorvidos pela matéria orgânica (KADLEC e KNIGHT 1996).

Segundo SOUZA *et al.* (2000), a mais importante alteração química que ocorre nos solos alagadiços é a redução dos óxidos férricos (Fe^{+3}) a óxidos ferrosos (Fe^{+2}) provocando o aumento da solubilidade deste elemento. Segundo o mesmo autor a concentração do Fe^{+2} na solução do solo aumenta até atingir um máximo, diminuindo em seguida e variando em função do pH e do teor de matéria orgânica.

Segundo SOUZA (*op. cit.*), a redução dos óxidos férricos (Fe^{+3}) para óxidos ferrosos (Fe^{+2}) representa a mais importante alteração química que ocorre no solo alagado e como consequência o aumento da solubilidade do ferro.

A concentração de ferro nas águas superficiais pode variar de 50 para 200 $\mu\text{g/L}$ em sistemas aquáticos naturais, enquanto as *wetlands* construídas para sistemas de abastecimento demonstraram que o ferro pode ser removido de 84,6 até 100% (LEWIS *et al.* 1999).

O manganês é um elemento essencial, que quimicamente apresenta comportamento similar ao ferro – sendo que sua ocorrência é mais rara - nas águas superficiais. Na fotossíntese é usado como enzima para respiração e metabolismo do nitrogênio nas plantas e animais (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*).

Nas águas superficiais o manganês ocorre, tipicamente, como Mn^{+4} sendo relativamente instável para Mn^{+3} , como óxidos e hidróxidos insolúveis. Em ambientes onde predominam baixo potencial de oxi-redução e baixo pH ocorre na forma Mn^{+2} (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*).

Segundo SOUZA *et al.* (2000), valores baixos de Eh aumentam a disponibilidade do ferro e do manganês e, em condições anaeróbicas, os microorganismos utilizam os

compostos oxidados dos solos como receptores de elétrons, obedecendo a uma sequência de redução, em que o nitrato tem a maior afinidade de receber elétrons, seguido dos óxidos de manganês, óxidos de ferro e finalizando com o sulfato.

O manganês ocorre em concentrações abaixo de 100 µg/L nas águas superficiais. A redução da concentração de manganês nas zonas úmidas tem sido bastante pesquisada podendo a remoção chegar até 98%.

5.3. Metais nos solos

Os solos têm se caracterizado como obstáculos naturais para os contaminantes. Isto se deve, em especial, às reações de sorção, solubilização, precipitação e complexação envolvendo o solo e o contaminante, além do controle de parâmetros tais como: pH; Eh, textura do solo; percentagem e tipo de minerais de argila; percentagem de matéria orgânica; CTC; óxidos e hidróxidos de Fe e Al; e CaCO_3 livre (SOLOMONS 1995, KABAT-PENDIAS 1995, BOULDING 1995, ANJOS 1998 e MEURER *et al.* 2000).

Para alguns autores, a mobilidade dos metais depende fundamentalmente do comportamento do pH (YONG *et al.* 1993 e BORMA *et al.* 1996). Isto em função dos principais processos de retenção e disponibilidade de metais serem dependentes do pH da solução do solo.

Segundo BUNZL *et al.* *apud* SCHULIN *et al.* (1995), a meia-vida para sorção do Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Ca^{2+} com a matéria orgânica é muito rápida em ambiente aquoso, onde foi observado um tempo em torno de 5 a 15 segundos para efetivação do processo. Enquanto a toxicidade dos metais em microorganismos, segundo WELP e BRUMMER (1989) *apud* SCHULIN *op. cit.* decresce na seguinte sequência: $\text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$.

Os fenômenos geoquímicos que controlam a retenção de metais pesados, segundo BOURG e LOCH (1995), são os processos de sorção e precipitação e quando dissolvidos, a complexação influencia o transporte por dispersão e advecção. Para todas as fases, as condições do pH e o Eh são as variáveis “*Master*” no controle dos poluentes

na fase aquosa. Segundo os autores os sólidos que controlam a fixação dos metais são: minerais argilosos; a matéria orgânica; óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al por sorção; baixa solubilização do sulfeto; e precipitação para minerais fosfatados e carbonatados.

Muitos solos das *wetlands* são caracterizados pela falta de oxigênio ocasionado pelas inundações. O baixo nível de oxigênio dissolvido resulta na acumulação de matéria orgânica no solo que reduz os níveis de atividade dos microorganismos e da decomposição orgânica (KADLEC e KNIGHT 1996). Estas condições caracterizam o solo e sedimentos das *wetlands* como compartimentos hidromórficos. Esses solos são geralmente saturados ou inundados o tempo suficiente para desenvolver condições anaeróbicas que favoreçam o crescimento e a regeneração de vegetações hidrófitas (KADLEC E KNIGHT *op. cit.*).

Os solos e sedimentos das *wetlands* naturais têm geralmente as características dos outros solos, exceto pela sua reduzida exposição atmosférica e conseqüente redução das condições aeróbicas. A inundação da zona úmida pode concentrar ou diluir os constituintes químicos no solo, dependendo da química das águas de inundação, da natureza química e física do solo e da circunvizinhança do ambiente (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*).

Segundo RODGERS Jr. *et al.* (1999), esta condição de solo hidromórfico favorece os principais mecanismos de remoção de poluentes nos sistemas de *wetlands* construídas, como: sedimentação; filtração; sorção; metabolismo da vegetação; precipitação de carbonatos, co-precipitação; redução de sulfeto; hidrólises e oxidação de metais, decomposição da matéria orgânica e metabolismos microbianos. E os principais parâmetros que controlam a retenção ou disponibilidade dos metais nas *wetlands* construídas são: o Eh; o pH; a CTC; a textura do sedimento; e a dureza da água (RODGERS Jr. *op. cit.*).

Entre estes mecanismos, segundo o mesmo autor, a redução de sulfeto se constitui na principal forma de remoção de metais em *wetlands* construídas. Este processo ocorre em sub-superfície no ambiente anaeróbico da zona alagadiça e é movido pela decomposição da matéria orgânica em condições redutoras, promovendo a remoção dos metais.

O conhecimento das propriedades físicas e químicas do solo e sedimento das *wetlands* construídas é de fundamental importância no planejamento e desenho destas zonas, em razão destas propriedades afetarem o crescimento das plantas e a assimilação de alguns constituintes dos resíduos líquidos.

Segundo SOIL SURVEY STAFF (1998) *apud* TINER (1999), a definição de solo foi revista para “uma massa natural composta de sólidos (minerais e matéria orgânica), líquidos e gases, que ocorre ocupando espaços e caracterizando horizontes ou camadas que se distinguem do material inicial por meio de perda, transferência ou transformação de energia ou a capacidade de suportar raízes de plantas no ambiente natural”.

Os solos das *wetlands* são variados e entre eles ocorrem solos problemáticos “*problematic soils*” (TINER *op. cit.*). Entre os solos problemáticos encontra-se os vertissolos que são solos com alta plasticidade apresentando expansão quando molhados e contração quando seco. Segundo TINER *op. cit.* estes solos formam microtopografias de morros baixos e depressões rasas.

Os solos encontrados em grande extensão no Recôncavo Baiano e, em particular no sítio da Plumbum, são vertissolos¹² e combissolos, ricos em argila montmorilonita (BOYER 1971, RIBEIRO 1985 e BAHIA 1996). Estes solos são originários de folhelhos esverdeados, de composição argilosa a muito argilosa (ANJOS 1998).

A argila montmorilonita faz parte do grupo das smectitas¹³, sendo do tipo 2:1 e apresentam superfícies planas com espessuras de 10 até 16 Å. Este mineral possui a propriedade de inchar quando em estado úmido e voltar à espessura normal quando em

¹² Os vertissolos e combissolos apresentam na maioria das propriedades grande semelhança, sendo a principal diferença a ocorrência de horizontes A, B e C e a formação de fendas profundas e superfícies de trincamento nos combissolos.

¹³ Segundo KLAMT e MEURER (2000), os principais minerais que fazem parte do grupo das smectitas são a montmorilonita, a beidelita e a nontronita; são minerais do tipo 2:1 e apresentam substituição isomórfica do Al^{+3} por Fe^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{2+} e outros cátions na lamina octaedral, dando origem a cargas negativas que se manifestarão na superfície mineral. As smectitas podem se expandir e apresentam alta capacidade de troca cationica (80 a 120 cmol/Kg) e grande área superficial específica (800 m²/g). Devido a grande expansividade das camadas permite a entrada de cátions hidratados, de molécula de água e de orgânicas polares.

estado seco. Esta variação provoca a formação de fendas, favorecendo a entrada de íons minerais assim como finas partículas de matéria orgânica (BOYER 1971).

Segundo RIBEIRO (1985), a montmorilonita é um mineral vizinho da mica que tem as ligações fracas entre os folhetos, o que permite a penetração da água. Apresenta pico próximo a 14 A° quando empilhado e sua variedade depende da presença de diferentes íons dentro da sua estrutura.

A alta capacidade de troca catiônica da montmorilonita é a principal responsável pela capacidade de retenção dos metais pesados no solo, especialmente para baixos valores de pH. Apresenta maior superfície específica entre todos os minerais de solo (BOURG 1995), em torno de 700 a 800 (m²/g), e composição química (OH)₄Al₄Si₈O₂₀.xH₂O, e consiste de unidade estrutural formada por uma camada de gibbsita entre dois grupos de sílica e moléculas de água agregada ao cristal (VARGAS 1977).

Porém, pesquisa realizada por RIBEIRO (*op. cit.*) neste solo argiloso do Recôncavo Baiano, próximo a São Sebastião do Passe, caracterizou a montmorilonita com um mineral de transformação com todas as espécies do grupo das smectitas. Este mineral ocorre como interestratificado¹⁴ e, segundo RIBEIRO (*op. cit.*), este fato pode estar justificando a baixa CTC encontrada na área não condizendo com a CTC esperada para o grupo das smectitas.

Além da montmorilonita, a matéria orgânica representa outro parâmetro com grande influência sobre a mobilidade dos contaminantes, tendo a capacidade de imobilizar metais por reações de complexação ou troca catiônica e comportando-se, muitas vezes, mais eficazmente que as argilas. Isto se deve ao fato de possuir superfície específica muito elevada (700 m²/g) (AMARANTE 1997).

Análises químicas realizadas em solo do entorno e sedimentos da zona alagadiça da Plumbum revelaram as seguintes características: os solos apresentaram concentração para Pb e Cd variando, respectivamente, de 2.000 µg/g a 38 µg/g em superfície e <

¹⁴ Segundo KLAMT e MEURER (2000), os minerais estratificados ocorrem com frequência em solos apresentando simultaneamente estrutura de dois ou mais minerais distintos, como, por exemplo, mica-ilita, ilita-montmorilonita e mica-ilita-vermiculita.

5,0µg/g e < 0,5 µg/g em profundidade em torno de um metro, enquanto os sedimentos da *wetland* apresentam concentrações mais elevadas para Pb e Cd, variando, respectivamente de 8.200 a 117 µg/g (ANJOS 1998).

O sedimento hidromórfico apresenta valor mais elevado de CTC, 47,1 meq/100g, enquanto o solo do entorno da *wetland* apresenta valor de 44,3 meq/100g. Já para a MO, o sedimento apresenta valor de 10,9% e o solo 2,9%, além de pH em torno de 8 tanto para o solo como para o sedimento.

Uma quantidade significativa de processos químicos e bioquímicos está ocorrendo na zona alagadiça da Plumbum e são decorrentes dos processos de interação que envolvem a água, as fases minerais e gasosas, além de organismos e plantas. Os principais mecanismos que ocorrem neste sistema alagado são a sorção¹⁵ e precipitação, além da complexação¹⁶ (ANJOS *op. cit.*).

Esses mecanismos são desenvolvidos em razão do ambiente sub-aquoso que caracteriza as zonas alagadiças e, sobretudo, pelo pH básico a alcalino, que favorece a precipitação dos metais, sua sorção pelas argilas e a formação de complexos orgânicos com a matéria orgânica (ANJOS *op. cit.*).

¹⁵ Sorção é, genericamente, utilizado para referir-se aos diversos mecanismos de retenção de íons e moléculas pela fase sólida (MEURER *et al.* 2000). É um fenômeno que engloba a adsorção física e química (BORMA *et al.* 1996) e segundo SCHACHELFORD (2000), contempla também a adsorção por troca. A adsorção física apresenta as seguintes características: são mensuradas por forças de atração como “Van Der Waal’s”; geralmente muito reversível; e a molécula adsorvida é livre para mover-se sobre a superfície do sólido. A adsorção química é resultante da: contribuição relativamente forte das forças de atração; moléculas não são livres para mover-se sobre superfícies sólidas; e são relativamente reversíveis. Enquanto a adsorção por troca se caracteriza por: forças de atração eletrostáticas (troca de íons); íons com grandes cargas são atraídos mais fortemente que íons com baixas cargas; e pode ou não ser reversível a depender das suas concentrações (SCHACHELFORD *op. cit.*). Segundo o mesmo autor, existem instantes no qual é difícil determinar um ou os três tipos de adsorção que estão ocorrendo em função das interações que envolvem os processos químicos e físicos. O principal mecanismo de reação de sorção com as partículas de argila é a substituição isomórfica, que representa a principal causa da capacidade de troca catiônica da montmorilonita e os óxidos de Al, Fe e Mn.

¹⁶ A complexação é a combinação do cátion central com um ou mais ligantes. A matéria orgânica no solo contribui entre 20 a 70% da CTC da maioria dos solos e pela sua alta reatividade, regula a disponibilidade de metais (Cu, Mn e Zn) (SILVA *et al.* 2000). A complexação com metais se efetua por meio de ligações estáveis com a MO e quando essas ligações ocorrem em dois ou mais pontos da molécula orgânica, forma um complexo metálico genericamente conhecido como quelato. Segundo SCHACHELFORD (*op. cit.*), a aptidão na transição de íons metálicos para íons complexos é muito regular e segue a seguinte ordem: $Mn^{2+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$.

5.4 Águas superficiais das *wetlands* e parâmetros físico-químicos

As águas superficiais em interação com os sedimentos aeróbicos e anaeróbicos das zonas úmidas desenvolvem as mais variadas transformações biogeoquímicas envolvendo o nitrogênio, o fósforo, o ferro, o enxofre e o carbono (MITSCH e GOSSELINK, 1993). Essas transformações estão condicionadas à maior ou menor entrada de nutrientes no sistemas, que assim determinam variadas composições químicas para as águas nas zonas úmidas (KADLEK e KNIGHT, 1995).

A estocagem da água nas *wetlands* naturais ou construídas é determinada, preponderantemente, pela entrada de água (*Inflow*) e saída da água (*Outflow*)¹⁷ do sistema, associada com as características básicas de cada *wetland*. Estes fatores definem o tempo de residência das águas dentro destas zonas, implicando na maior ou menor interação com o meio e desencadeando processos físico-químicos, biológicos e entre microorganismos, responsáveis pela retenção ou disponibilidade dos resíduos induzidos no sistema.

A remoção de poluentes na zona alagadiça depende, dentro outros componentes, do fluxo superficial ou sub-superficial, da matriz do solo, da condutividade hidráulica, das interações entre o efluente e a matriz e da variação de parâmetros físico-químicos (BOVOR e SCHULZ 1993).

Os parâmetros físico-químicos podem variar de forma rápida e significativa e devem ser médios *in situ* para indicação das eventuais alterações periódicas. As principais características de cada parâmetro a ser medido nas águas superficiais da *wetland* da Plumbum são apresentadas a seguir:

Temperatura da água

A temperatura da água influencia não só nos processos biológicos, como nas reações bioquímicas e químicas e na a solubilidade dos gases dissolvidos nas águas.

¹⁷ KADLEK e KNIGHT (*op. cit.*) utilizaram os termos *Inflow* e *Outflow* para caracterizar áreas de entrada (nascente) e saída da água, tanto para as *wetlands* naturais como construídas. TINER (1999) observou que existem diferentes termos usados na literatura para fluxo direcional e que os termos *Inflow* e *Outflow* são usados para estudos hidrológicos e classificação de zonas úmidas.

Segundo PIVELI (1998), a temperatura é um importante parâmetro ambiental no controle da qualidade da água. O aumento da temperatura provoca o aumento da velocidade das reações, diminuindo a solubilidade de gases dissolvidos nas águas, em particular o oxigênio, base para a decomposição aeróbia.

Este parâmetro é útil para determinar as condições do potencial térmico da águas no tratamento de *wetland* (KADLEK e KNIGHT 1996). Todavia, estudos desenvolvidos por GRIFFIN Jr *et al.* (1999) mostraram que a variação sazonal da temperatura de resíduos líquidos tem pouco ou nenhum efeito na remoção da Demanda Bioquímica de Oxigênio de uma *wetland* construída.

Potencial Hidrogeniônico (pH)

Segundo KADLEC e KNIGHT *op. cit.*, o pH reflete os íons de hidrogênio contido nas águas das *wetlands*. Alguns tipos de zonas úmidas naturais têm pH alto entre 6 e 8, enquanto zonas úmidas onde ocorrem alta decomposição da matéria orgânica o pH pode ser muito baixo entre 3.5 e 5.5. Este parâmetro está fortemente relacionado com a quantidade de cálcio contido no sistema e para $\text{Ca} > 20 \text{ mg/L}$ se terá ambiente com águas neutras.

O pH e o Eh são considerados as variáveis “*master*” dos processos geoquímicos para controle da solubilização dos metais pesados (BOURG e LOCH 1995). O pH controla a precipitação dos metais através da sua capacidade (concentração de H^+ nas águas) para atacar os minerais das rochas, solos e sedimentos, induzindo a lixiviação e/ou solubilizando seus constituintes (SOLOMONS 1995, KABAT-PENDIAS 1995 e BORMA *et al.* 1996).

Segundo DEAN E BOSQUI (1972) *apud* SOUZA (2001), a ordem de precipitação dos metais em solução diluída, com o aumento do pH é (Quadro 5.5):

Quadro 5.5 – ORDEM DE PRECIPITAÇÃO DOS METAIS

ION	pH	ION	pH
Fe^{3+}	2,0	Ca^{2+}	6,7
Al^{3+}	4,1	Cd^{2+}	6,7
Cr^{3+}	5,3	Co^{2+}	6,9
Cu^{3+}	5,3	Zn^{2+}	7,0
Fe^{2+}	5,5	Hg^{2+}	7,3
Pb^{2+}	6,0	Mn^{2+}	8,5

Fonte: DEAN e BOSQUI (1972) *apud* SOUZA (2001)

Pesquisa desenvolvida por BORMA *et al.* (1996) indica que a mobilidade dos metais pesados em solos argilosos depende fundamentalmente do comportamento do pH. Neste estudo, o autor denomina as principais interferências provocadas pelo pH em solos argilosos contaminados, destacando-se, entre elas:

- as reações de sorção e desorção, precipitação, solubilização e formação de complexos são dependentes do pH da solução do solo;
- para elevados valores de pH, os mecanismos de precipitação prevalecem, ao passo que a medida que o pH diminui, os precipitados se redissolvem liberando íons metálicos, passando a prevalecer a troca catiônica;
- para valores de pH nos quais prevalece a troca catiônica a capacidade de retenção de íons metálicos sofre influência direta dos argilominerais presente.

Condutividade

A condutividade é determinada pela presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions. O seu valor depende do tipo e concentração de espécies iônicas, valência e mobilidade do íon e temperatura do meio. A condutividade elétrica mede também a capacidade da água de transmitir a corrente elétrica. A unidade utilizada é o micromhos/cm equivalente a microsiemens/cm (BRANCO 1991).

A condutividade das águas é uma função da qualidade total de íons em uma amostra de água superficial. Os totais de sais nas *wetlands* são medidos por espécies condutoras (cálcio, magnésio, potássio, sódio, bicarbonato, nitrato e cloreto) e podem ser alterados por processos físicos e químicos nas *wetlands* naturais ou construídas. Levantamento realizado por diversos autores em diferentes tipos de zona úmidas constataram que a condutividade pode variar de 60 a 940 $\mu\text{mho/cm}$ (KADLEC e KNIGHT 1996).

Oxigênio Dissolvido (OD)

O oxigênio se dissolve nas águas naturais provenientes da atmosfera, em razão da diferença de pressão parcial. Este mecanismo é regido pela Lei de *Henry*, que define a concentração de saturação de um gás na água, em função da temperatura (PIVELI 1998).

Algumas zonas úmidas naturais apresentam níveis muito altos ou muito baixos de OD em função da variação da temperatura, da quantidade de sais dissolvidos e, principalmente, de atividades biológicas (KADLECK e KNIGHT *op. cit.*). Os mecanismos de transporte de oxigênio nas zonas úmidas dependem da difusão do oxigênio no solo superficial oxidante com as raízes das espécies vegetais.

Segundo KADLEC e KNIGHT (*op. cit.*), o oxigênio dissolvido nas *wetlands* pode ter limite de zero a mais de duas vezes a solubilidade teórica. As águas superficiais têm um gradiente vertical de OD muito alto na interface água/ar e muito baixa na interface água/sedimentos. Algumas *wetlands* naturais são pobres em OD e têm muito baixo potencial oxi-redução nos sedimentos.

Potencial de oxi-redução (Eh)

Wetlands são ambientes ideais para as transformações químicas em função da variação do estado de oxidação que ocorre naturalmente nos solos das zonas alagadas. O oxigênio livre decresce rapidamente com a profundidade do solo devido ao metabolismo proveniente do consumo da matéria orgânica no solo. Este declínio é chamado de

potencial de oxi-redução (Eh), e apresentar ambientes distintos nas condições aeróbicas (oxigênio dissolvido disponível) Eh maior que 300 mV, anóxica entre 300 a -100 mV e anaeróbica (pobre em oxigênio disponível) quando o Eh menor que -100 mV (SIGG 2000) (Figura 5.13).

O potencial de oxi-redução é medido em mV e apresenta escala equivalente para classificação de equilíbrio redox com o p_e (intensidade de redox) (Figura 5.13). Isto é essencial para reconhecer que o potencial redox é baseado na concepção de equilíbrio termodinâmico e que ele somente será medido adequadamente em equilíbrio (SIGG *op. cit.*). Determina a característica do ambiente, se redutor ou oxidante, controlando inúmeros processos químicos que ocorrem na natureza, por exemplo, um rápido decréscimo do potencial redox da água e esgoto pode ocasionar um processo biológico anaeróbico.

O potencial redox nas águas naturais é limitado por variações negativas para redução do H_2O para $O_{2(g)}$ e variação positiva para oxidação do H_2O para $O_{2(g)}$ (-400 mV até 800mV) em pH variando de 7 a 8 (Figura 5.10) (SIGG *op. cit.*).

Potencial redox pode ser medido nas águas e solo das *wetlands*, sendo uma medida quantitativa da tendência do solo para reduzir e oxidar substâncias (MITSCH e GOSSELIND 1993).

As *wetlands* naturais ou construídas são pobres em oxigênio, o que contribui para que os valores deste parâmetro sejam baixos. Este fato é decorrente do consumo de oxigênio pela decomposição da vegetação e ação dos microorganismos (KADLEK e KNIGHT 1996). A oxi-redução na zona das raízes pode ajudar na oxidação e imobilização de substâncias tóxicas naturais ou antropogênicas (LEWIS *et al.* 1999).

Fonte: SIGG (2000)

Figura 5.10 – Potencial redox em sistema natural

5.5 Análise por extração seqüencial

Historicamente, a análise geoquímica de solos tem tido uma contribuição relevante nos mais diversos fins. Entre eles, se destacam: o rastreamento de alguns elementos químicos específicos de interesse econômico; os levantamentos para fins Forenses e; no estudo de impactos ambientais como um dos procedimentos de aferição do risco e dano ao meio ambiente (JARDIM 1999).

A partir da década de 60, os procedimentos analíticos para solos e sedimentos ganharam grande impulso em função da necessidade de elucidar, inicialmente, aspectos inerentes à contaminação, se natural ou antrópica. Posteriormente, pesquisas relativas à ecotoxicidade, padrões de referência para solos contaminados e a estimativa para disponibilidade de metais tóxicos para o ambiente favoreceram a sofisticação de procedimentos analíticos, desde o sensoriamento remoto por satélite, até análise multielementar por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma (ICP-MS) (JARDIM *op. cit.* e CHUI *et al.* 2001).

Deste modo, com técnicas modernas de análises é muitas vezes possível não apenas quantificar um elemento, como também evidenciar a forma em que o mesmo se apresenta. Este tipo de procedimento analítico, é freqüentemente descrito como especiação¹⁸ ou análise de especiação (URE *et al.* 1993).

A especiação química é utilizada nas análises para extração seqüencial de metais no solo como um procedimento operacional, no qual são utilizados reagentes ou extratores para isolamento físico da solução do solo (URE *op. cit.*). Este tipo de especiação é freqüentemente equiparado à quantificação de elementos em fases específicas da matriz do solo ou sedimento.

¹⁸ Especiação química é definida como “o processo de identificação e quantificação das diferentes espécies, forma ou fases definidas, na qual um elemento ocorre em um material” (URE 1990 e URE *op. cit.*). RUDD *et al.* (1998) *apud* GARDOLINSKI (1998) definiram termos comumente utilizados em pesquisas sobre especiação em solos e sedimentos: fração refere-se a porção de metal presente, a qual é extraída por um reagente específico; fase é a espécie do metal, ou grupo de espécies do metal que um reagente, em particular, pretende extrair; e espécie corresponde aos íons, complexos, estados de oxidação e compostos de metais individuais.

Todavia, alguns autores, entre eles YONG *et al.* (1993), questionam a perfeita seletividade dos reagentes utilizados, ou seja, se eles destroem apenas as ligações entre os contaminantes e a fase geoquímica seletiva. Dessa forma, os resultados da extração seqüencial podem se interpretados como uma avaliação semiquantitativa de partição dos contaminantes entre as fases geoquímicas ou como um bom indicador qualitativo. (OLIVEIRA 2000).

TESSIER *et al.* (1979) elaboraram o primeiro procedimento analítico completo para extração seqüencial de metais. Esse procedimento teve como objetivo avaliar as diferenças entre as concentrações de metal total e metal nas várias formas encontradas no solo. É importante ressaltar que até então já existia uma série de procedimentos mais simples envolvendo um número menor de fases.

A extração seqüencial, descrita por TESSIER (*op. cit.*), emprega uma série de cinco soluções extratoras na remoção seletiva dos metais nas frações químicas dos solos, possibilitando quantificar a proporção do metal que é solubilizado por um reagente específico. Esse conjunto de etapas se tornou mais útil e informativo para a compreensão dos mecanismos de imobilização, liberação e transporte dos metais.

Cinco frações químicas do solo foram selecionadas de pesquisas anteriores e agrupadas por TESSIER (*op. cit.*). As formas: trocável (POSSELT *et al.* 1968 e VAN DER WEIJDEN *et al.* 1977 *apud* TESSIER *op. cit.*); carbonática (GUPTA and CHEN 1975, STOVER *et al.* 1976, CHESTER and HUGHES 1967 e PERHAC 1974 *apud* TESSIER *op. cit.*); redutível (JENNE 1968 *apud* TESSIER *op. cit.*); oxidável (GUPTA and CHEN 1975 *apud* TESSIER *op. cit.*) e; residual (Quadro 5.6).

O procedimento de TESSIER (*op. cit.*) tem sido adaptado e modificados por uma série de pesquisadores destacando-se SOLOMONS e FÖRSTNER (1980), LUM e EDGAR (1993), MEQUELLATI *et al.* (1993), FORSTNER (1985), KERSTEN e FÖRSTNER (1986), TOWNER (1986) e CHESTERS (1986) *apud* URE *et al.* (1993).

Essas modificações tornam mais específico o isolamento das fases de óxido e hidróxido de Fe e do Mn, a exemplo de SOLOMONS e FORSTNER (1980) *apud* URE (*op. cit.*), enquanto a modificação de MENQUELLATI *et al.* (1993) *apud* URE (*op. cit.*), que isola as fase orgânica antes da fase carbonática.

Quadro 5.6 – PROCEDIMENTOS DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL.

FRAÇÃO	MÉTODO
TROCÁVEL	8mL (1M MgCl_2 , pH 7) ou (1M NaOAc , pH 8,2), temperatura ambiente por 1h.
CARBONÁTICA	8mL (1M NaOAc pH 5 + HOAc) temperatura ambiente e tempo necessário par completar a extração.
REDUTÍVEL	20 mL (0,3M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ + 0.175M Na-citrato + 0.025M H-citrato) ou (0,04 M $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ em 25% (v/v) HOAc), Temperatura 96 ± 3 °C com agitação ocasional.
OXIDÁVEL	1ª. Etapa – (3 mL 0.02M HNO_3 e 5 mL a 30% H_2O ajustado pH 2 com HNO_3), Temperatura 85 ± 2 °C, agitação ocasional por 2h. 2ª Etapa – Adiciona (3mL a 30% H_2O_2 ajustado pH 2 com HNO_3), Temperatura 85 ± 2 °C com agitação ocasional. 3ª Etapa – Adiciona (5mL 3.2M NH_4OAc a 20% (v/v) HNO_3), diluída com 20mL, agitação continua por 30 minutos.
RESIDUAL	Digestão com HF-HClO_4 , tubos polietileno de 50 mL, centrifugação 10.000 RPM por 30 minutos

Fonte: TESSIER (1979)

Embora existam muitos outros métodos de extração sequencial, o procedimento de TESSIER *et al.* (1979) tem recebido maior atenção e sido alvo de pesquisas para desenvolvimento de protocolos para solos contaminados. Daí se sucederam diversas pesquisas relevantes e protocolos, tais como YONG *et al.* (1993), URE *et al.* (1993), USEPA (1992, 1994 e 1994a) e QUINÁGLIA (2001).

As variações de extratores nas outras pesquisas têm se intensificado em função, principalmente, da especificidade do solo e sedimentos, do tipo de resíduos tóxicos agregados e das condições ambientais do entorno.

YONG *et al.* (1993) apresentaram resultados da pesquisa sobre a capacidade de retenção de metais pesados (Pb, Cu, Zn e Cd) pelo método analítico de extração seqüencial seletiva em alguns solos argilosos (koalinita, ilita, montmorilonita e solo natural). Os estudos demonstraram que estes metais pesados podem ser retidos pelos quatro solos argilosos, em intensidades diferentes, nas várias fases dos solos (trocável, carbonatica, redutível, oxidável e residual).

As análises por extração seqüencial seletiva, realizadas por YONG (*op. cit.*), demonstraram que os metais pesados podem ser retidos em todas as fases dos solos argilosos. A pesquisa avaliou que a retenção dos metais pesados depende da solução do pH do solo, dos constituintes do solo (tipos de argilas e percentagens) e do tipo de metal pesado. Para altos valores de pH na solução do solo prevalece mecanismo de retenção dos metais pesados por precipitação, ao tempo em que baixos valores de pH na solução, os mecanismos de troca catiônica tornam-se dominante (YONG *op. cit.*).

Em 1993, a *Commission of the European Communities Community Bureau of Reference* (BCR) publicou o relatório denominado *Improvements in the determination of extractible contents of trace metals in soil and sediment prior to certification* (EUR 14763 EM), com o objetivo de homogeneizar valores analíticos entre laboratórios da Comunidade Européia (URE *et al.* 1993).

A estratégia prevista pelo BCR para elaboração do protocolo previu as seguintes ações prioritárias:

- 1) a revisão de procedimentos por meio da literatura concernente e a consulta junto a especialistas europeus em solos e sedimentos;
- 2) um estudo experimental de extração seqüencial de sete amostras de sedimentos e uma de solo previamente preparada para a análise de seus conteúdos totais de elementos-traço foi conduzido por quatro laboratórios de referência. Os procedimentos adotados foram: TESSIER *et al.* (1979) modificado por FORSTNER (1985), SOLOMONS e FORSTNER (1984) e MAGUELLATI *et al.* (1983) *apud* URE *et al.* (1993);

- 3) os solos e sedimentos fossem certificados com relação às concentrações das formas extraíveis que eles possuísem e que as concentrações medidas a intervalos de tempo regulares permanecessem estáveis; e
- 4) testar os procedimentos do protocolo para extração do solo e sedimento.

Os procedimentos de extração sequencial sugerido pelo BCR são os seguintes para 1 g de sedimentos (fração < 63 μm) (URE *op. cit.*):

- a) fase trocável: 0,11M HAc; 40ml.g⁻¹ (v/m); agitação por 16 horas; centrifugação 4.000 RPM.
- b) fase redutível: 0,1M NH₂OH.HCl; 40ml.g⁻¹ (v/m); (pH=2 com HNO₃); agitação por 16 horas; centrifugação 4.000 RPM.
- c) fase oxidável: 8,8M H₂O₂ (pH=2 com HNO₃); 10ml.g⁻¹ (v/m); temperatura ambiente por 1 hora; 85°C; redução do volume; nova adição do extrator 10ml.g⁻¹; 85°C por 1 hora; redução do volume; 1M NH₄Ac (pH=2 com HNO₃); 50ml.g⁻¹ (v/m); agitação por 16 horas, centrifugação (4.000 RPM).
- d) fase residual: Metodologia análoga à utilizada para extração total.

5.5.1- Análises por extração sequencial no Brasil

Diversas pesquisas abordando análises por extração sequencial vêm sendo realizadas no Brasil. É provável que estudos em sedimentos da baía de Sepetiba, no Rio de Janeiro desenvolvidos por FISZMAN *et al.* (1984) *apud* LACERDA (1994) tenham registrado os primeiros ensaios sobre o tema. Estes autores, estudando sedimentos da baía de Sepetiba contaminada por metais Fe, Zn, Pb, Cr, Cu e Cd, compararam o resultado das frações instáveis da extração sequencial (fração trocável de metais adsorvidos e a fração solúvel ligado a carbonatos) com diferentes concentrações de ácidos clorídricos (HCl) e nítrico (HNO₃)

JORDÃO *et al.* (1990), utilizando a metodologia de extração sequencial de TESSIER *et al.* (1979), analisaram sedimentos aquáticos coletados próximo da Companhia Paraibuna de Metais, em Minas Gerais. Foram avaliados os níveis de Cd, Pb, Cu e Zn associados as frações trocável, carbonática, redutível, orgânica e residual.

GATTI (1977) avaliou os sedimentos de duas lagoas marginais do rio Moji-Guaçu, em São Paulo. Esta pesquisa foi desenvolvida por meio do método de KHEBOIAN *et al.* (1987) *apud* GATTI (*op. cit.*) e caracterizou-se por apresentar procedimentos simplificados, realizando as análises dos metais potencialmente biodisponível utilizando extração com HCl 0,1 M.

NASCIMENTO e FENZL (1997), avaliaram os sedimentos do rio Guamá e dos principais canais de drenagem de Belém do Pará, utilizando o método modificado de TESSIER *et al.* (1979), para os metais Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Pb.

LINHARES *et al.* (1996) e MESTRINHO (1998) analisaram Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, Fe e Mn em sedimentos de fundo do rio Paraguaçu, ao norte da baía de Todos os Santos, no Estado da Bahia. O procedimento de extração seqüencial para análise dos metais pesados foi o concebido por NAIR e BALCHAND (1993) *apud* OLIVEIRA (2000).

Pesquisas sobre a biogeoquímica de metais pesados em ecossistema de manguezal foram desenvolvidas por LACERDA (1994) e OLIVEIRA (*op. cit.*). O estudo de LACERDA (*op. cit.*) apresenta a distribuição geoquímica dos metais Fe, Mn, Zn, Cu, Pb e Cr nos sedimentos superiores da baía de Sepetiba (predomina a fase redutível) e do manguezal da Floresta Experimental de Itacuruçá (predomina fase oxidável) no Rio de Janeiro. Enquanto a pesquisa de OLIVEIRA (*op. cit.*) avalia a disponibilidade dos metais Pb, Zn, Cr, Cu, Cd, Ba, Mn, Fe e Al, na baía de Camamu, localizada no litoral sul do Estado da Bahia.

MOZETO (1997) desenvolveu pesquisa sobre a “Caracterização do estoque de metais pesados, compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis e nutrientes do sedimento e do particulado das represas de Guarapiranga e Billings na Região Metropolitana de São Paulo”. A pesquisa baseada no método de CAMPBELL *et al.* (1988) *apud* MOZETO (*op. cit.*) caracterizou os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na forma potencialmente disponível.

AMARAL SOBRINHO *et al.* (1977) e GOMES *et al.* (1997) realizaram pesquisas em solos incubados em laboratórios. AMARAL SOBRINHO *et al.* (*op. cit.*) utilizaram resíduos alcalinos da Companhia Siderúrgica Nacional para dispor no solo e, após 18 meses, avaliar os metais Ni, Zn, Pb, Cd, Cu e Mn, seguindo o método

modificado de TESSIER *et al.* (1979). Enquanto, a pesquisa de GOMES *et al.* (1997) aplicou solução de sais de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em latossolos, com o objetivo de adaptar o método de extração fracionada de metais e avaliar os seus componentes nas formas solúvel, trocável, ligada à matéria orgânica, aos óxidos de Al e Fe e residual.

GARDOLINSKI (1998) desenvolveu pesquisa em sedimentos utilizando a metodologia do BCR. Esta pesquisa analisa os extratores por espectrometria de massa com fonte de plasma e emprega o método da Diluição Isotópica para as determinações quantitativas como alternativa a calibração externa. De modo a alterar as razões isotópicas naturais, foram adicionadas soluções de material enriquecido nos isótopos ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{112}Cd e ^{208}Pb .

A aplicação deste método permitiu determinar com precisão e exatidão, concentrações nos extratos que variam de 8,1 a 632,6 µg/L para Cu, de 57,6 a 5785,0 µg/L para Zn, de 2,3 a 1086,0 µg/L para Pb e 2,3 a 74,2 µg/L para Cd.

Pesquisa para o estabelecimento de Protocolo Analítico de preparação de amostra de solo para determinação de metais foi realizada por QUINAGLIA (2001). Os Procedimentos para preparação de amostras de solo para determinação de metais foram executados dentro dos procedimentos padronizados pela USEPA por meio do documento *Test Methods for Evaluating Solid Waste – SW – 846*, USEPA - 3051.

O protocolo verificou as concentrações de metais nos diferentes cenários de uso e ocupação do solo (áreas de preservação permanente, agrícola, residencial e industrial) na cidade de Paulínia, São Paulo. Os metais avaliados foram As, Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Hg, V e Zn e, a metodologia proposta pelo USEPA – 3051 utiliza somente 9 mL de ácido nítrico (HNO_3) + 3 mL de HCl em sistema fechado (microondas).

5.6. Remediação de áreas contaminadas

Com o objetivo de limpar o solo e as águas subterrâneas de substâncias tóxicas foi formulado pela *Environmental Protection Agency* (EPA), em 1986, a primeira seqüência de procedimentos de correção para uma área contaminada¹⁹. Estas ações corretivas foram desenvolvidas em cinco fases, sendo a inicial uma vistoria e avaliação preliminar do sitio, passando pela proposição de técnicas de remediação até a implementação das medidas corretivas e estabilizadoras (BERTENFELDER 1992).

Neste período, no Brasil, em 1987, ocorre o segundo maior desastre radioativo do planeta, o acidente com o cézio-137 em Goiânia e, segundo TERRA e LADISLAU (1991), “a não definição dos culpados pelo acidente é que retarda o devido atendimento às vítimas, seja médico, seja financeiramente” o que caracteriza uma ação desarticulada das instituições, por falta de leis específicas sobre a contaminação industrial, e suas conseqüências na saúde humana.

Neste ínterim, na Holanda, em resposta ao caso *Lekkerkirk*¹, as leis denominadas de “Lei para a Proteção do Solo, de 1987” e a “Lei Provisória para a Limpeza dos Solos, de 1993” regulamentam as medidas de prevenção à contaminação e remediação do solo (GLOEDEN 1999).

Dentro deste contexto, a partir da década passada, em São Paulo, um número expressivo de trabalhos envolvendo o gerenciamento de áreas contaminadas por resíduos industriais e proposições para remediação de sítios foram se multiplicando, tais como MARKER *et al.* (1994), POMPEIA (1994), SANCHEZ (1995), CUNHA (1997), GLOEDEN *et al.* (1997), HASSUDA (1997), LEITE *et al.* (1997), SÍGOLO (1997),

¹⁹ Segundo CETESB (*op. cit.*), área contaminada pode ser compreendida como “áreas onde há comprovadamente poluição causada por quaisquer substância ou resíduos que nela tenham sido depositado, acumulado, armazenado, enterrado ou infiltrado, e que determinam impactos negativos sobre os bens a proteger”.

²⁰ Segundo SANCHEZ (2001), 268 casas foram construídas em áreas de aterro, em *Lekkerkirk*, nas proximidades de *Roterdan*, na Holanda. Neste aterro de resíduos industriais foram encontrados 1651 tambores enterrados de substâncias químicas, principalmente, compostos orgânicos, tais como xileno e tolueno, que penetraram lentamente nas tubulações de água e esgoto. O processo de remediação da área custou o equivalente a US\$ 65 milhões na época.

ANJOS (1988), GLOEDEN (1999), CETESB (1999), CROZERA (2001), SILVA, A.L.B. (2001), SILVA, F. A. N. (2001), TOSO JÚNIOR (2001) e BORBA (2002).

O termo *remediation*, na língua inglesa, refere-se à abordagem de cunho educacional, uma “ação ou processo de correção ou domínio do conhecimento ou problema” (WEBSTERS 1995). Contudo, este termo foi introduzido nos Estados Unidos e Europa, pelos formadores de opinião, como um “conjunto de medidas objetivando a limpeza de sítios degradados por atividades industriais”, notadamente a disposição de resíduos tóxicos, que tenha causado a contaminação do solo ou do aquífero (SÁNCHEZ 1994).

A USEPA define remediação como um conjunto de ações corretivas aplicáveis a um determinado sítio contaminado por resíduos perigosos. Na prática, essas ações minimizam os efeitos da contaminação, o que significa que dificilmente pode-se recuperar o sítio (BERTENFELDER 1992). Enquanto que BITAR (1997) define a remediação como técnicas de tratamento que se destinam a “eliminar, neutralizar, imobilizar, confinar ou transformar elementos ou substâncias presentes no ambiente e, assim, alcançar a estabilidade química do ambiente”.

O termo remediação por vezes se confunde com recuperação. GLOEDEN (1999) e SANCHEZ (2001) discutiram as diferenças e aplicação destas terminologias, que segundo (GLOEDEN *op. cit.*) podem ser empregadas quando determinarem medidas para compatibilizar o uso atual e futuro da área contaminada. Dentro deste contexto, a recuperação de áreas contaminadas seria todo o processo de aplicação de medidas corretivas necessárias para minimizar ou eliminar a contaminação, visando a utilização da área para um determinado uso, enquanto a remediação está relacionada a medidas de contenção ou isolamento da contaminação. Enquanto SANCHEZ (*op. cit.*) enfatiza a recuperação como medidas para eliminar ou reduzir a quantidade de substâncias nocivas presentes no solo ou na água subterrânea, enquanto a remediação estaria relacionada a medidas para isolar os setores mais contaminados e remoção dos contaminantes a níveis seguros a saúde humana e ao ecossistema.

Todavia, a aplicação do termo remediação por vezes torna-se improcedente quando dependente de respaldo jurídico, visto que, até o momento, não existe lei

específica no Brasil para remediação de sítios contaminados. Entretanto, o mesmo não ocorre com a especificação do termo recuperação na Constituição Federais de 1988, regulamentado pelo Decreto Federal 97.632/89 para projetos de mineração e denominado Plano de Recuperação de Áreas Degradadas. Nestas condições, a recuperação deve ser entendida como o resultado da aplicação de técnicas de manejo objetivando tornar a área adequada para um novo uso (SANCHEZ 2001).

SCHIANETZ (1999) não utilizou o termo remediação e correlaciona o passivo ambiental² de áreas contaminadas por resíduos industriais a ações para a sua recuperação, tais como: necessidade de ações imediatas; objetivos da recuperação; duração da ação da recuperação; tipos de contaminantes e suas relações com o subsolo; recursos financeiros disponíveis e; aspectos legais referentes a segurança da operação.

Já o manual de gerenciamento de áreas contaminadas (CETESB 1999), primeiro protocolo Brasileiro sobre áreas contaminadas, define a remediação como a “aplicação de técnica ou conjunto de técnicas em uma área contaminada, visando à remoção ou contenção dos contaminantes presentes, de modo a assegurar uma utilização para a área, com limites aceitáveis de riscos aos bens a proteger”.

Desta forma, o sistema de gerenciamento de áreas contaminadas da CETESB contempla uma etapa para investigação para a remediação (selecionar dentre as varias opções de técnicas existentes aquelas mais apropriadas para o caso considerado) e em seguida um projeto de remediação (base técnica para o órgão gerenciador ou órgão de controle ambiental avaliar a possibilidade de autorizar ou não a implantação e operação dos sistemas de remediação propostas).

² Segundo SCHIANETZ (*op. cit.*), passivos ambientais são deposições antigas e sítios contaminados que produzem riscos para o bem estar da coletividade, segundo a avaliação tecnicamente respaldada das autoridades competentes. Porém, para SÁNCHEZ (*op. cit.*), o passivo ambiental é o acúmulo de danos (impactos) ambientais que devem ser reparados a fim de que seja mantida a qualidade ambiental de um determinado local.

Todavia, duas décadas após as primeiras regulamentações efetuadas pelos Estados Unidos³ para limpeza de solos contaminados e, da intensa investigação tecnológica patrocinada pelos países industrializados, em especial, Estados Unidos, Canadá, Inglaterra, Holanda e Alemanha, constata-se que as dificuldades de recuperação dessas áreas contaminadas continuam. Esta conclusão decorre da complexidade que envolve a contaminação dos sítios, das técnicas aplicadas não atingirem seus objetivos plenamente e, notadamente, pelos elevados custos para implementação da remediação.

Estas condições vêm favorecendo a especificidade de técnicas de remediação com menores custos, como as apresentadas nas “*Sixth and seventh International Conference on Contaminated Soil*”, realizadas sequencialmente, em 1988, em *Edinburgh, UK* e 2000, em *Leipzig, Germany*. Nestas conferências foram enfatizadas as dificuldades de atingir padrões mais restritivos com as tecnologias atuais, a necessidade de conviver com as áreas contaminadas e a urgência na utilização do bom senso para determinação dos sítios com riscos imediatos, além de serem enfatizadas as pesquisas sobre técnica de atenuação natural dos contaminantes, caracterizada pelo seu baixo custo na execução da remediação.

Nessas circunstâncias, diversas organizações mundiais, em especial as instituições ligadas ao Mercado Comum Europeu⁴, Leste Europeu e América do Norte, vêm apresentando propostas de cooperação, para troca de conhecimento científico e proposições de metodologias e testes de novas tecnologias de remediação para os solos e as águas subterrâneas.

No Brasil, desde 1992, algumas técnicas de descontaminação de solo já vinham sendo executadas pelo setor privado, dentre elas o processo *Bergmann* e tecnologias convencionais como: incineração, extração química, descoloração, biodegradação,

³ *Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act* (CERCLA), aprovado em 1980, foi a primeira lei que tratou da contaminação do solo e das águas subterrâneas, também conhecida como “*Superfund*”. Esta lei foi precedida das regulamentações específicas para água, ar e resíduos sólidos, respectivamente, *Water Pollution Control Act* (1948), *Clean Air Act* (1955) e *Solid Waste Control Act* (1965) (SÁNCHEZ 2001)

⁴ *O Concerted Action on Risk Assessment for Contaminated Sites in the European Union* (CARACAS); *Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies in Europe* (CLARINET); *Network for Industry Contaminated In Europe* (NICOLE) e *Risk Abatement Center for Central and Eastern Europe* (RACE).

estabilização e vitrificação. Todavia, um dos grandes mpecilhos à implementação da remediação nos solos contaminados estava relacionado ao custo operacional das tecnologias que variava de US\$ 122/m³ quando utilizado o processo *Bergmann*, a US\$ 1.282/m³ o custo para a incineração com remoção do contaminante (ROHRIG e SINGER 1996).

Contudo, em 1997, a revista Química e Derivados apresentou uma grande discussão denominada de “Controle ambiental chega ao subsolo”. Neste artigo são apresentadas as proposta dos planos de ação da CETESB para sítios contaminados em conjunto com a Agencia Ambiental do Governo Alemão (GTZ) e, são enfatizados os procedimentos para desenvolvimento do Manual de Áreas Contaminadas, além do estabelecimento dos valores de referência e intervenção para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo (FURTADO 1997).

Esta publicação apresenta as principais tecnologias de remediação usadas pelas grandes empresas de consultoria do Brasil, além de cronograma de atividades com as principais etapas do processo de recuperação de solos contaminados por resíduos industriais (Quadro 5.7) realizadas pelo setor privado.

Durante este período, a metodologia adotada para diagnóstico e avaliação de áreas contaminadas seguiu os procedimentos aplicados pela *USEPA*, e seqüenciado em três fases:

Fase 1 – Auditoria de conformidade, quando serão levantadas as legislações ambientais pertinentes; licenças Municipais, Estaduais, Federais e Ambientais; mapas e laudos de riscos ambientais, saúde ocupacional, ergonômico e notificações de acidentes, além de inspeção e conhecimento dos equipamentos instalados a céu aberto e em sub-solo;

Fase 2 – Delineamento da contaminação, quando serão levantadas as informações que permitam quantificar o nível de contaminação existente no solo e água subterrânea, por meio do conhecimento geológico e hidrológico da área, utilização de procedimentos normalizados para amostragem e caracterização da/s fonte/s de contaminação e qualificação e quantificação das substâncias tóxicas por meio de análises químicas. Nesta fase também devem ser estabelecidas as prioridades para a remediação, o risco imediato à saúde publica, além dos custos e detalhamento para a remediação, e

Quadro 5.7
CRONOGRAMA DE ATIVIDADES PARA RECUPERAÇÃO DE SOLOS

ETAPA	MESES										ANOS			
	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	4	6	8	10
INVESTIGAÇÃO	■	■	■											
MODELOS				■										
DIAGNÓSTICO					■									
ANÁLISE DE RISCO						■								
ALTERNATIVAS DE RECUPERAÇÃO							■							
DEFINIÇÃO DE METAS								■						
APROVAÇÃO AUTORIDADES									■					
IMPLANTAÇÃO											■			
OPERAÇÃO/ MONITORAMENTO												→		

Fonte: CSD - GEOKLOCK

Fase 3 – Programa detalhado de monitoramento e ações corretivas, por meio de programas de risco à saúde e ao ecossistema, aplicação de técnicas de remediação e avaliação sistemática da persistência das substâncias tóxicas no sitio contaminado.

Porém é cada vez maior o número de sítios contaminados que vêm sendo identificados no Brasil, principalmente, em função do descarte inadequado ou clandestino dos resíduos industriais⁵ existentes no passado. Embora não exista um cadastro de áreas contaminadas no Brasil, somente o estado de São Paulo contempla um programa para a região metropolitana e, que segundo ALVES (1996) já teria 2300 áreas potencialmente identificadas. Dados apresentados por GLOEDEN (1999) apresentam

⁵ Segundo a Fundação Nacional de Saúde (FUNASA), órgão do governo federal, as áreas com maior potencial de risco a saúde humana são: Santana, no Estado do Amapá, presença de arsênio; Santo Amaro da Purificação, no Estado da Bahia, contaminação por chumbo e cádmio; Duque de Caxias, no Rio de Janeiro, contaminação por pesticidas; Goiânia, Goiás, contaminação por material radioativo e, em São Paulo, entre outros o Condomínio Barão de Mauá, presença de benzeno, Recanto dos Pássaros em Paulínea, presença de organoclorados e Fabrica de Bateria Ajax, contaminação por chumbo.

somente para a bacia do Guarapiranga, no Estado de São Paulo, 1267 áreas potencialmente contaminadas.

Todavia, com a implantação de protocolos específicos para os sítios contaminados no Estado de São Paulo, em especial o Manual para Gerenciamento de Áreas Contaminadas (Figura 5.11), os Valores de referência de qualidade do solo e águas subterrâneas e a nova legislação implementada pela prefeitura de São Paulo para ocupação de lotes urbanos que dispõe de diretrizes e procedimentos relativos ao gerenciamento de áreas contaminadas no Município⁶, o estado de São Paulo tornou-se pioneiro na América do Sul por possuir mecanismos específicos e legais para avaliação de sítios contaminados.

A partir da implementação dos protocolos estaduais, a CETESB apresentou em maio de 2002 o primeiro cadastro de áreas contaminadas, compreendendo 255 sítios já em fase de remediação. Este cadastro, disponível na internet (www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.htm), é compreendido por uma ficha com dados sobre a área contaminada.

5.6.1. Tecnologias de remediação

Após a revolução industrial, responsável pela concentração e disposição inadequada de resíduos tóxicos, e dos problemas causados à saúde humana pela migração dos metais pesados no solo e águas subterrâneas nas formas potencialmente disponíveis, tais como os exemplos mundialmente conhecidos do “*Love Canal*”, nos Estados Unidos e “*Lekkerkerk*” na Holanda, foi que formas adequadas de disposição de resíduos vêm sendo pesquisadas.

⁶ Decreto nº 42.319, de 21 de agosto de 2002

Fonte: CETESB (1999)

Figura 5.11 – Fluxograma de procedimentos para avaliação de sítios contaminados.

As técnicas de remediação evoluíram rapidamente, principalmente as oriundas dos processos consagrados na metalurgia. Porém, as pesquisas sobre sítios contaminados conviveram, por muito tempo, dividida em dois grandes grupos de tecnologias de remediação (USEPA 1990, 1997 e 1997a, ANDERSON 1994a, 1994b, 1994c, 1994d, 1994d e 1994f). A realizada *ex situ*, caracterizada por técnicas que promovem a remoção do solo para descontaminação e posterior reposição no local de origem ou disposição em aterro adequado. E a técnica *in situ*, realizada no local da contaminação, e sendo largamente utilizada tanto para remover a contaminação do solo como para as águas subterrâneas.

Segundo SCHIANETZ (1999), as técnicas de remediação podem ser diferenciadas entre processos *in site* (sem remoção do material), *on site* (remoção e tratamento no local) e *off site* (tratamento fora do local). Estas técnicas apresentam vantagens e desvantagens que devem ser avaliadas, conforme o Quadro 5.8.

As principais técnicas de remediação testadas pela *USEPA*, durante o período de 1990, nos países industrializados, e aplicadas em escala piloto e reais (ROEHRING e SINGER 1996), se deram em função do número expressivo de áreas potencialmente contaminadas na Comunidade Européia, cerca de 1.500.000 (CROZERA 2001), e das 500.000 áreas na América do Norte (SANCHEZ *op. cit.*).

Isso foi possível graças a políticas específicas para esses sítios e à disponibilidade de recursos financeiros pelos Governos envolvidos. Segundo CUNHA (1997), entre 1980 e 1986 foram destinados pelo *Superfund*, respectivamente, US\$ 1,6 bilhões e 9,0 bilhões, e segundo SANCHEZ (2001), o custo médio da remediação do *Superfund* por sítio ficou em US\$ 29 milhões.

Porém, já no ano fiscal de 1993, a *USEPA* realizou a primeira seleção de tecnologias de remediação mais frequentemente usadas nos sítios contaminados e controladas pelo *Superfund*, que foram: extração por vapor no solo; vários processos de bioremediação e a dessorção termal para o solo e água subterrânea.

Quadro 5.8 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO

	Processo <i>in site</i>
Vantagem	○ relativamente barato
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> ○ dificuldade de descontaminar de forma uniforme; ○ problemas conseqüentes são de difícil avaliação; ○ grande dispêndio de tempo; e ○ êxito da recuperação não pode ser constatado com confiabilidade
	Processo <i>on site</i>
Vantagem	○ êxito da recuperação é de fácil repetibilidade
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> ○ após o tratamento o solo fica biologicamente morto e mineralogicamente alterado; ○ a utilização de solventes para a extração compromete sua separação no final do processo; ○ na escavação ocorrem riscos ao meio ambiente e a saúde; e ○ é 2 a 3 vezes mais caro que os processos <i>in site</i>
	Processo <i>off site</i>
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> ○ geralmente rentável; e ○ a área ter um destino imediato a uma utilização
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> ○ problema é transferido; ○ são necessários centros de tratamento para a descontaminação; e ○ grande dispêndio no transporte e proteção no trabalho

Fonte: SCHIANETZ (1999)

A aplicação e desenvolvimento destas técnicas nos sítios *Superfund* proporcionaram a elaboração de uma coletânea denominada *Innovatie Site Remediation Technology*, organizada pela *Americam Academy of Environmental Erngineers* com a assistência da *USEPA*, composta por oito volumes. Este trabalho foi desenvolvido por mais de 100 especialistas, que classificaram como principais tecnologias de remediação,

a biorremediação, o tratamento químico, o tratamento por extração, os processos de solidificação e estabilização, a lavagem e vaporização do solo, a dessorção termal, a destruição termal e a extração por vapor a vácuo.

Esta publicação se constituiu em uma grande avaliação dos resultados quantitativos das principais técnicas empregadas pela *USEPA*. Nesta bibliografia foram discutidos amplamente o potencial de aplicação das técnicas, seus processos e evolução, suas limitações e seu potencial como tecnologia inovadora (ANDERSON 1994a, 1994b, 1994c, 1994d, 1994e e 1994f).

Em USEPA (1997), foram apresentadas três classes de tecnologias utilizadas especificamente para metais pesados. Elas foram classificadas como contenção, solidificação/estabilização e separação/concentração (Quadro 5.9).

Quadro 5.9 - TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO

Classificação da tecnologia	Tecnologia específica
Contenção	<ul style="list-style-type: none">○ Cobertura○ Barreiras verticais○ Barreiras horizontais
Solidificação/Estabilização	<ul style="list-style-type: none">○ Micro-encapsulamento de polímeros○ Vitrificação
Separação/Concentração	<ul style="list-style-type: none">○ Lavagem de solo in situ○ Lavagem solo ex situ○ Pirometalurgia○ Eletrocinética

Fonte: USEPA (1997)

No USEPA (1997a) foram selecionadas as mais promissoras tecnologias *in situ* de remediação para sítios contaminados por compostos orgânicos e inorgânicos. Esta proposição foi determinada pelo aumento significativo destas tecnologias nos processos de seleção e avaliação das remediações desenvolvidas nos sítios *Superfund*. As tecnologias para tratamento de solo foram:

- Eletrocinética – a) eletromigração (transporte e troca de espécies químicas dentro do gradiente elétrico, acarretando a captura dos contaminantes (Figura 5.12); b) eletro-osmose (transporte de fluido no gradiente elétrico); e c) eletrólise (reações químicas associadas com o campo elétrico).

Fonte: USEPA (1997a)

Figura 5.12 – Remediação de solo contaminado por eletromigração

- Fitoremediação – a) fitoextração (tecnologia que usa plantas hiperacumuladoras para transporte de metais (Ni, Co, Cu, Cr e Zn) do solo para dentro da raiz); b) fitoestabilização (uso de plantas para limitar a mobilidade e biodisponibilidade dos metais (Zn, Pb e Cu) no solo; e c) rizofiltração (uso de raízes de plantas aquáticas para absorver, concentrar e precipitar metais de resíduos).

- Lavagem do solo *in situ* (*soil flushing*) – usado em solos com alta permeabilidade quando são utilizadas águas ou reagentes químicos para solubilização e extração dos contaminante (Figura 5.13).

Fonte: USEPA (1997a)

Figura 5.13 – Remediação por lavagem do solo

- Solidificação/estabilização (S/S) – solidificação é o processo de troca das características físicas no resíduo para controle e redução da mobilidade dos contaminantes, criando uma barreira física para a lixiviação. Enquanto a estabilização é o processo de tratamento que converte o contaminante para baixas formas de mobilidade através interações termais e químicas (imobilização). Exemplos de S/S são a vitrificação do solo e a utilização de reagentes de estabilização *in situ* (Quadro 5.10).

Quadro 5.10 - TECNOLOGIAS DE SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO

Reagentes de estabilização <i>in situ</i>	Vitrificação
Adição de reagentes pozzolanicos com ou sem aditivos para converter quimicamente e fisicamente contaminantes para baixas formas de mobilidade	Uso de energia para dissolver solos e encapsular contaminantes quimicamente e fisicamente produzindo baixa mobilidade e maior forma estável
Aplicado para muitos metais tais como o arsênio, mercúrio e cromo hexavalente	É aplicada geralmente para arsênio , chumbo, cromo, cádmio, cobre, zinco, asbesto e metais radioativos
A sua eficiência depende de baixas percentagens de argilas	A presença de voláteis e altas concentrações de contaminantes orgânicos pode diminuir a sua eficiência.

Fonte: USEPA (1977a)

JAAGUMAGI (2002) apresentou, além das técnicas *in situ* e *ex situ* (remoção seguida de tratamento e disposição), a atenuação natural como a terceira e mais nova categoria básica de remediação para limpeza de sedimentos de canais de porto. Segundo o autor, a atenuação natural é uma abordagem baseada em procedimentos e monitoramento de processos biológicos e químicos que ocorrem naturalmente, reduzindo a contaminação do solo e águas subterrâneas. Requer o conhecimento detalhado de químicos, físico-químicos, hidrologistas e biólogos. Esta nova forma de remediação vem se consagrar com a *European Conference on Natural Attenuation* realizada em outubro de 2002, em Heidelberg na Alemanha.

Segundo OLIVEIRA (2000), a Atenuação Natural Monitorada (ANM) se caracteriza como a tecnologia de remediação com maior viabilidade econômica para o acompanhamento geoquímico e atividade microbiológica de contaminantes orgânicos em sub-superfície. Estes dados são referendados pelos projetos de remediação utilizando ANM em tanques subterrâneos nos Estados Unidos (Figura 5.14). Entretanto, para o *National Reserch Council* (NRC) dos Estados Unidos a ANM é uma técnica de

remediação até o momento desenvolvida para os contaminantes orgânicos, BTEX, hidrocarbonetos oxigenados (álcoois, cetonas e ésteres de baixo peso molecular) e cloreto de metileno.

Fonte: TULIS *et al.* (1997) *apud* OLIVEIRA (2000)

Figura 5.14 – Programas de remediação em tanques subterrâneos

Outra forma de implementar técnicas de remediação em sítios contaminados é definida por meio da caracterização do alvo a ser atingido no projeto de remediação (SMITH *et al.* 1995). Por meio deste procedimento devem ser enfatizado critérios e opções aproximadas para os principais objetivos da remediação, sendo preponderante a redução do volume do contaminante; o estabelecimento de forma de estacionar a mobilidade do meio contaminado e diminuir sua mobilidade. Estes procedimentos são distribuídos nos seguintes grupos:

1. Tratamento por imobilização - são técnicas *in situ* que se caracterizam pela redução da mobilidade dos contaminantes na matriz do solo ou no transporte dos contaminantes nas águas, por meio dos seguintes mecanismos: redução da infiltração no meio

contaminado por meio do uso de barreiras; redução da infiltração através da modificação da permeabilidade da matriz contaminada; redução da solubilidade e conseqüentemente a mobilidade do contaminante nas águas subterrâneas; e o controle do fluxo dos contaminantes nas águas para permitir a coleta e tratamento (SMITH *et al.* 1995). As técnicas mais empregadas são:

- Sistema de encapsulamento;
- Barreiras verticais;
- Barreiras horizontais, e
- Solidificação/Estabilização.

2. Tratamento de redução da toxicidade - são técnicas aplicadas para redução da toxicidade por processos químicos e biológicos. Geralmente converte os contaminantes metálicos da matriz do resíduo sólido para uma forma menos tóxica. As principais tecnologias de tratamento químico são:

- Oxidação química – reações que alteram o estado de oxidação dos átomos através da perda dos elétrons. As reações predominantes são a precipitação e a solubilização, e são processos utilizados basicamente para compostos orgânicos;
- Redução química – é um processo de redução no qual o estado de oxidação de um átomo tende a decrescer. As principais reações são a precipitação e a solubilização, e são empregadas tanto para compostos orgânicos como inorgânicos, e
- Neutralização química – reações que regulam as concentrações de soluções de íons hidróxido e hidrogênio. São utilizados para tratamento de sólidos que são excessivamente ácidos ou básicos.

Os processos biológicos empregados na remediação de áreas contaminadas obtidos por intermédio da decomposição da molécula orgânica em moléculas mais simples, por exemplo: CO₂, CH₄, sais inorgânicos e água. Este processo envolve reações de absorção, oxidação, redução, biolixiviação, bioextração, biosorção e redução ou oxidação biológica. As principais tecnologias de tratamentos biológicos são:

- Bioacumulação – é o processo de transferência de metal da matriz contaminada para a biomassa, podendo o metal ser acumulado em organismos vivos seletivos ou biomassas não vivas;
- Oxido-redução biológica – é uma técnica utilizada para selecionar microorganismos através da redução ou oxidação dos metais, e
- Metilização – é o processo através do qual organismos atacam o grupo metil (CH_3) para formar metais inorgânicos.

3. Tratamento por concentração e separação – são tecnologias desenvolvidas a partir das técnicas de tratamento de minério. As principais técnicas são os processos físicos de separação pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas. As tecnologias *in situ* são os processos por lavagem de solos e a extração eletrocinética por águas subterrâneas. O principal problema que envolve a implementação destas tecnologias é o elevado custo e a obtenção de um desejável nível dos resultados.

As principais técnicas *ex situ* de separação são flotação, separação magnética, separação gravimétrica, classificação por velocidade da sedimentação e peneiramento. Enquanto as principais técnicas *in situ* de separação são, principalmente, lavagem de solo e tratamento eletrocinético.

Segundo KOLESNILOVAS (2000), as principais tecnologias atualmente utilizadas para remediação de solos e aquíferos contaminados por resíduos industriais no Brasil não passam de seis (Quadro 5.11). Estas tecnologias estão sendo aplicadas em diversos sítios contaminados, em especial no estado de São Paulo.

Quadro 5.11 - TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO

TECNOLOGIA	OBJETIVOS	IMPLEMENTAÇÃO	CUSTOS	EFICIÊNCIA
Biorremediação <i>ex situ</i>	Degradação de contaminantes orgânicos em meios sólidos e líquidos fora da área contaminada. Ex: landforming	-Escavação e remoção do solo contaminado (SC); -Área para disposição do SC; -Implantar microorganismos; -Análises química periódica; -Manutenção periódica da célula	R\$ 75 mil (Ano)	Média a depender do tipo de contaminante e da concentração.
Biorremediação <i>in situ</i>	Degradação de contaminantes orgânicos no local contaminado. Ex: bioventilação	-Avaliação dos microorganismos utilizados; -Sistema de oxigênio e nutrientes; -Análises química periódica	R\$ 80 mil (Ano)	Baixa a depender do tipo de solo e do contaminante, além da adaptação do microorganismo ao meio.
Extração de vapores do solo (<i>Soil Vapor Extraction – SVE</i>)	Limpeza do solo não saturado por meio de vácuo (contaminantes orgânicos)	-Área a ser atingida pelos vapores; -Manutenção periódica do sistema; -Análises química periódica	R\$45 mil (Ano)	Alta dependendo do tipo de contaminante e solo
Barreiras permeáveis reativas	Controle da pluma de contaminação, sentido do fluxo, orgânico (degrada) e inorgânico (precipita)	-Escavação e remoção do solo contaminado; -Disposição do (SC); -Instalação da barreira -Análises química periódica	R\$ 135 mil (Ano)	Alta
Bombeamento e tratamento (<i>Pump and Treat</i>)	Extração da fase livre de hidrocarbonetos na zona saturada	-Instalação do sistema de bombeamento; -Deposição e tratamento da água bombeada; -Monitoramento periódico	R\$ 55 mil (Ano)	Alta para a fase livre, caso a condutividade do meio seja elevado
Atenuação Natural Monitorada	Busca natural de equilíbrio do sistema alterada pela presença de contaminantes	-Avaliação preliminar das condições naturais de atenuação; -Monitoramento periódico das concentrações de contaminantes	R\$ 45 mil (Ano)	Alta a depender do tipo de contaminante e do meio contaminado

Fonte: KOLESNIKOVAS (2000)

5.6.2 – Principais tecnologias de remediação aplicada para metais

Algumas tecnologias para tratamento de solos e águas contaminadas por metais pesados, especialmente, chumbo, cádmio, zinco e cobre, são encontradas em grande densidade na literatura. Daí, sua aplicação e eficiência no processo de remediação

dependem do tipo de remediação proposto (contenção, estabilização ou limpeza), do acesso a tecnologias disponíveis no mercado além do custo para a remediação. Estes fatores têm levado muitos sítios contaminados a utilizarem mais de uma tecnologia de remediação (tecnologias associadas) para que haja êxito no processo de recuperação do área.

O USEPA (1997) apresentou uma listagem dos principais contaminantes que sofreram tratamento *in situ* enfocando somente a contaminação no solo. Os metais identificados são: chumbo (445 sítios); arsênio (388 sítios); cromo (352 sítios); cádmio (276 sítios); níquel (276 sítios) e zinco (273 sítios), além do mercúrio e cobre em menores proporções em sítios *Superfund*. As principais tecnologias identificadas no *Superfund* foram contenção, estabilização/solidificação e lavagem de solo. O Quadro 5.12 apresenta as tecnologias de contenção aplicadas nos principais sítios do *Superfund*.

Quadro 5.12 - TECNOLOGIAS DE CONTENÇÃO

Nome do sítio	Tecnologia específica	Metais	Tecnologia associada	Situação
Ninth Avenue Dump, IN	Contenção	Pb	Barreira vertical e cobertura	Selecionado
Industrial Waste Control, AK	Contenção	As, Cd, Cr e Pb	Cobertura e drenos	Em operação
E.H. Shilling Landfill, OH	Contenção	As	Cobertura e berma de argila	Selecionado
Chemtronic, NC	Contenção	Cr e Pb	Cobertura	Selecionado
Ordnance Works Disposal, WV	Contenção	As e Pb	Cobertura	Selecionado
Industriplex, MA	Contenção	As, Pb e Cr	Cobertura	Selecionado

Fonte: USEPA (1997)

O Quadro 5.13 apresenta as tecnologias de solidificação/estabilização aplicada no *Superfund*.

Quadro 5. 13 - TECNOLOGIAS DE SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO

Sítio	Tecnologia específica	Metais	Tecnologia associada	Situação
DaRewal Chemical, NJ	Solidificação	Cr, Cd e Pb	Bombeamento e tratamento	Selecionada
Marathon Battery Co.,m Ny	Fixação química	Cd e Ni	Dragagem e disposição off-site	Em operação
Nascolite, Millville, NJ	Estabilização de solo em <i>wetlands</i>	Pb	Disposição <i>on-site</i>	Selecionada
Roebbling Steel, NJ	Solidificação/estabilização	As, Cr e Pb	Cobertura	Selecionada
Waldick Aerospace, Nj	Solidificação/estabilização	Cd e Cr	Disposição off-site	Executado
Palmerton Zinc, Pa	Estabilização	Cd e Pb		Em operação
Tonnoli Corp., PA	Solidificação/estabilização	As e Pb	Barreira química	Selecionada
Whitmoyer Laboratories, PA	Oxidação/ficação	As	Bombeamento e tratamento, cobertura e revegetação	Selecionada
Bypass 601, NC	Solidificação/estabilização	Cr e Pb	Cobertura e bombeamento e tratamento	Selecionada
Flowood,MS	Solidificação/estabilização	Pb	Cobertura	Executada
Independente Nail, SC	Solidificação/estabilização	Cd e Cr	Cobertura	Executada
Papper's Steel and Alloys, FL	Solidificação/estabilização	As e Pb	Disposição on-site	Executada
Gurley Pit, AR	Solidificação/estabalização	Pb		Executada
Pesses Chemical, TX	Estabilização	Cd	Cobertura com concreto	Executada
E.I. Dupont de Nemours, IA	Solidificação/estabilização	Cd, Cr e Pb	Cobertura e revegetação	Executada
Shaw Avenue Dump, IA	Solidificação/estabilização	As e Cd	Cobertura e monitoramento das águas subterrâneas	Executada
Gould Site, OR	Solidificação/Estabilização	Pb	Cobertura e revegetação	Em operação

Fonte: USEPA (1997)

O Quadro 5.14 apresenta as tecnologias de lavagem de solo *ex-situ* (*soil washing*)¹ e *in-situ* (*soil flushing*)² aplicada no *Superfund*.

Quadro 5.14 - TECNOLOGIAS DE LAVAGEM DE SOLO

Sítio	Tecnologia específica	Metal	Tecnologia associada	Situação
Ewan Property, NJ	Tratamento da água ¹	As, Cr, Cu e Pb	Pré-tratamento com extração de solventes para remoção de orgânicos	Selecionada
GE Wiring Divices, PR	Água com solução aditiva de KI ¹	Hg	Tratamento de resíduo, disposição <i>on site</i> e cobertura com solo argiloso	Selecionada
King of Prússia, NJ	Água tratada com aditivos ¹	Ag, Cr e Cu	Disposição de solo no solo	Executada
Zanesville Well Field, OH	Lavagem de solo ¹	Hg e Pb	SVE para remover orgânicos	Selecionada
Twin Cities Army Ammunition Plant, MN	Lavagem de solo ¹	Cd, Cr, Cu, Hg e Pb	Lixiviação do solo	Executado
Sacrament Army Depot CA	Lavagem de solo ¹	Cr e Pb	Disposição de resíduos líquidos off-site	Selecionado e posteriormente retirado
Lipari Landfill, NJ	Lavagem de solo e resíduos ²	Cr, Hg e Pb	Contenção com barreiras horizontais e <i>wetlands</i>	Em operação
United Chrome Products, OR	Lavagem de solo ²	Cr	Eletrocinetica	Em operação

Fonte: USEPA (1997)

Durante o período de 1987 a 1994 diversos solos contaminados por metais pesados foram remediados na Europa utilizando a tecnologia eletroquímica (USEPA 1997a). Esta tecnologia *in situ* apresentou bons resultados (Quadro 5.15) para diferentes tipos de solos e de metais pesados. Já a fitorremediação, utilizada em áreas com baixa a moderadas concentrações de metais em sub-superfície, tem sido aplicada geralmente associada a outras técnicas de remediação. Exemplos da fitorremediação em diferentes países apresentam os seguintes resultados para metais em folhas secas (Quadro 5.16).

Quadro 5.15 - TECNOLOGIA DE REMEDIAÇÃO ELETROQUIMICA

Sítio	Volume (ft ³)	Metais	Concentração Inicial (mg/kg)	Concentração Final (mg/kg)
Fabrica de tintas	8,100 solo argiloso	Cu	1,220	<200
		Pb	>3,780	<280
Plantas de galvanoplastia	1,350 solo argiloso	Zn	>1,400	600
Plantas de serrarias	6,750 solo argiloso	As	>250	<30
Aterro temporário	194,400 areia argilosa	Cd	>180	<40
Base aérea militar	68,000 argila	Cd	660	47
		Cr	7,300	755
		Cu	770	98
		Ni	860	80
		Pb	730	108
		Zn	2,600	289

Fonte: USEPA (1997a)

Quadro 5.16 FITOREMEDIÇÃO DE METAIS PESADOS

Metal	Espécies vegetais	Percentagem de metais em folha seca (%)	Localização
Zn	<i>Thlaspi calaminare</i>	<3	Alemanha
	<i>Viola species</i>	1	Europa
Cu	<i>Aeolanthus biformifolius</i>	1	Zaire
Ni	<i>Phyllanthus serpentinus</i>	3.8	Nova Caledônia
	<i>Alyssum</i>	>3	Sul da Europa e Turquia
Pb	<i>Brassuca juncae</i>	<3.5	Índia
Co	<i>Haumaniastrum robertii</i>	1	Zaire

Fonte: USEPA (1997a)

No ConSoil' 98 diversas tecnologias de remediação para metais pesados foram apresentadas. Entre elas as técnicas hidrometalúrgicas para a remoção de metais por lixiviação apresentaram resultados significativos com a utilização de ácido cítrico (H_3C), Na_2 EDTA e $HCl-CaCl_2$ (Quadro 5.17), a lavagem de partículas finas do solo contaminado com zinco por flotação e a utilização de tecnologias usando fosfatos, sedimentos de origem biológicas e cinzas para a estabilização de solos altamente contaminados nas área de mineração (KONTOPOULOS e THEODORATOS 1998) .

Quadro 5.17 - TESTES DE LIXIVIAÇÃO PARA EXTRAÇÃO DE METAIS

	Pb	Zn	Cd	As	Ca	Mg	Al	Fe	Mn
Conc. inicial do solo (mg/kg)	34800	2020	100	2800	72800	15200	12900	60000	3500
Acido cítrico (H_3C)									
3.3 moles H_3C /kg solo %	54,6	61,4	72,0	3,6	65,2	37,5	9,3	3,5	74,3
6.6 moles H_3C /kg solo %	66,1	72,8	92	10	70,9	53,3	12,1	5,5	86
Na_2 EDTA%									
2,5 moles Na_2H_2L /kg solo	75,6	55,4	96,0	21,0	78,7	6,4	6,3	2,8	82,9
2,5 moles Na_2H_2L /kg solo	79,9	67,8	100	26,1	82,6	6,7	7,9	4,2	90,0
HCL									
5,6 moles HCL/kg solo %	88,1	87,8	87,4	0,01		88,1		1,4	93,0
6,7 moles HCL/kg solo %	91,1	91,3	91,8	6,1	91,7	93,9	47	7,0	94

Fonte: PAPASSIOPI *et al.* (1998)

Enquanto que no PRAGUE (2000⁷), foi dada grande ênfase na remediação *in situ* de sedimentos, principalmente em canais de portos com grandes movimentação de produtos industrializados. Estes sedimentos geralmente precisam ser dragados, remediados e dispostos adequadamente. Desta forma as principais tecnicas de remediação *in situ* para metais pesados em sedimentos são apresentadas na Quadro 5.18.

⁷ Fifth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, 12-14 setembro de 2000, Praga/Republica Checa.

Quadro 5.18 - REMEDIAÇÕES *IN SITU* DE SEDIMENTOS

Remediação	Tipo de contaminante	Tecnologia utilizada	Implementação da Tecnologia
Remoção dos contaminantes e concentração biológica	Ni, Zn, Cu e Cd	Fitoextração (entrada de metais na planta)	Introdução da espécie vegetal, cultivo e incineração
Transformação química	Metais	Precipitação de metais	Infiltração de sais e construção de <i>wetlands</i>
Fixação de contaminantes por sorção ou imobilização	Metais	Precipitação de metais como hidróxidos ou complexos insolúveis. Encapsulamento de metais em matriz inorgânica.	Aumento do pH por adição de cal ou hidróxidos alternativos; Precipitação ou adsorção perto das raízes das plantas. Adição de cimento; Vitrificação usando corrente elétrica; Adsorção de metais nas superfícies de aluminossilicatos e argilas.
Redução da dispersão advectiva próximo a superfície da água.	Todos os contaminantes	Aumento da resistência hidrológica. Redução da erosão. Isolamento hidrogeológico.	Recobrimento por camadas; Desnitrificação do sedimento. Introdução de espécies vegetais Desvio de drenagens
Redução da dispersão advectiva próximo a água subterrânea.	Todos os contaminantes	Aumento da resistência hidrogeológica. Isolamento hidrogeológico.	Aplicação de camada de argila. Medidas de controle do nível hidrostático.
Ações para contenção	Todos os contaminantes	Redução do risco	Troca de função do canal navegável

Fonte: ZEMAN e PATTERSON (2000)

Pesquisas desenvolvidas por MARSEILLE *et al.* (2000) enfocou a mobilidade dos metais pesados nas espécies vegetais (Quadro 5.19.) e sedimentos contaminados dragados do rio *Scarpe*, no norte da França. A contaminação, oriunda de uma metalurgia de zinco, apresentou as seguintes concentrações (mg/kg) nos sedimentos: Zn (6000); Pb (600); Mn (230); Fe (17000) e Ti (1400).

Quadro 5.19 - CONCENTRAÇÕES DE Zn, Pb, Cd e Cu NAS RAIZES

Espécies	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)
<i>Urica diosca</i>	1040±10	29,4±0,4	30±0,7	33,6±0,4
<i>Epilobium Parviflorum</i>	430±7	8,7±0,2	5,3±0,2	9,5±0,1
<i>Epilobium hirsutum</i>	330±10	7,1±0,7	5,2±0,2	8,0±0,2
<i>Polygonum hydropiper</i>	2400±90	88±4	210±20	63±3
<i>Rononculus Sceleratus</i>	1000±1600	50±60	100±140	30±43
<i>Ellytdrigia repens</i>	1700±50	44±4	184±6	60±3

Fonte: MARSEILLE *et al.* (2000)

Quanto aos sítios contaminados por metais pesados no estado de São Paulo e que se encontram em processo de remediação e disponíveis no *site* da CETESB, constata-se que em muitos sítios contaminados, já estão sendo aplicadas técnicas de controle (Quadro 5.20).

Entre estes sítios avaliados pela CETESB encontra-se a Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda, à margem do ribeirão Furnas Iporanga/SP. O plano de recuperação ambiental para este sítio contaminado prevê as seguintes etapas (POMPEIA 2002): remover e isolar as fontes ativas de contaminação; minimizar o transporte secundário de metais pesados; reduzir o risco de exposição humana aos poluentes; tornar os níveis remanescentes de contaminação em superfície compatíveis com os usos de preservação ambiental e turismo; e estabelecer mecanismos de monitoramento da contaminação remanescente.

Quadro 5.20 - SÍTIOS CONTAMINADOS POR CHUMBO E METAIS ASSOCIADOS

SÍTIO	CONTAMINANTE	AÇÕES IMEDIATAS	REMEDIÇÃO
Tonolli do Brasil, Jacarei/SP	Chumbo	-Cobertura do resíduo; -Remoção do resíduo/solo; -Tratamento de líquidos contaminados; -Monitoramento ambiental	A ser definida
Saturnia Sistema de Energia Ltda, Sorocaba/SP	Chumbo	-Cobertura do resíduo -Prevenção/ consumo de água; -Tratamento de Líquidos contaminados; -Monitoramento ambiental	Bombeamento e tratamento das águas subterrâneas
Acumuladores Ájax Ltda, Bauru/SP	Chumbo	-Prevenção do consumo de alimentos; -Monitoramento ambiental	A ser definido
CAF Argentifera Furnas Mineração, Iporanga/SP	Chumbo	-Remoção de resíduos/solo	Projeto - Remoção de resíduos
Emplas Comércio e Beneficiamento de Metais Ltda, Elias Fausto/SP	Chumbo	-Monitoramento ambiental	A ser definida
Gerdau S/A, Cotia/SP	Chumbo e Ácido clorídrico	-Prevenção ao consumo de água; -Tratamento de líquidos contaminados; -Monitoramento ambiental	A ser definida
Mangels Indústrias Ltda, São Bernardo do Campo/SP	Chumbo, zinco e bário	-Tratamento de líquidos contaminados	Bombeamento e tratamento de águas subterrâneas
Panasonic do Brasil Ltda, São Jose dos Campos/SP	Chumbo, cádmio e zinco	-Barreira física e hidráulica; -Remoção de resíduos/solo; -Tratamento de líquidos contaminados; -Monitoramento ambiental	Bombeamento e tratamento de águas subterrâneas
Prolub Rerrefino de lubrificantes Ltda, Presidente Prudente/SP	Chumbo, cádmio e cromo	- Monitoramento Ambiental	A ser definido
Região dos lagos de Santa Gertrudes, Santa Gertrudes/SP	Chumbo, cádmio, zinco e boro	-Cobertura de resíduos; -Estabilidade de aterro; -Isolamento da área; -Prevenção ao consumo de água e alimentos; -Monitoramento ambiental	Remoção de contaminante e cobertura de sedimento de fundo de lagos
Polibrasil Resinas S.A, Mauá/SP	Chumbo, cádmio e mercúrio	-Monitoramento ambiental	A ser definido

Fonte: www.cetesb.sp.gov.br/Solos/areas_contaminadas/relacao_areas.htm

CAPÍTULO 6: HISTÓRICO DA CONTAMINAÇÃO DA ÁREA

Dois complexos minero-metalúrgicos para produção de ligas de chumbo foram instalados no Brasil na década de 50, um no vale do Ribeira, divisa entre os estados de São Paulo e do Paraná, e outro no estado da Bahia, compreendendo as minas de chumbo no sudoeste do estado e a metalurgia, localizada no Recôncavo Baiano.

As minas e o beneficiamento do chumbo denominavam-se Mineração Boquira e a metalurgia intitulava-se Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC), empresas de capital francês e nacional, que originalmente pertenciam ao grupo francês Penarroya. A mineração começou sua produção em 1959, com 26.790t de concentrado de chumbo e sua produção aumentou continuamente, chegando a alcançar, em 1979, a quantia de 263.210t de concentrado de chumbo (ESPOURTEILLE e FLEISCHER 1980).

A lavra do minério de chumbo foi desenvolvida nas cristas dos morros Sobrado, Pelado e do Cruzeiro, em anfíbolitos da seqüência metassedimentar da Formação Boquira, além de galerias subterrâneas. O chumbo ocorre nos minerais de esfarelita e galena, com teores que variavam de 0,10 a 39,8 % de Pb.

As minas de Sobrado, Pelado, Cruzeiro produziram de 1959 até 1979, o total de 4.113.533t, com teores variando de 8,28 até 11,90% de chumbo e 1,5 a 25% de zinco. Esse minério foi beneficiado pelo processo de flotação até início de 1992, quando foram paralisadas as atividades de lavra e beneficiamento do minério deste elemento (ESPOURTEILLE e FLEISCHER *op. cit.*).

O processo de beneficiamento produziu como principal passivo ambiental uma grande bacia de rejeito do concentrado do chumbo, proveniente do processo de flotação. Essa bacia, sem impermeabilização, localiza-se a 1.000m da zona urbana de Boquira e contém um total de 6.000.000t de resíduos contaminados, sobretudo, por chumbo, zinco e cádmio (NASCIMENTO 1989). Até 2002, a bacia de rejeito encontrava-se abandonada e os metais pesados nela contidos sendo lixiviados pelas águas pluviais para o rio São Francisco.

O minério concentrado de chumbo, produzido no beneficiamento, era conduzido por trem, em percurso de 700 km, de Boquira até Santo Amaro da Purificação. Em

1960, a COBRAC começou a operar neste local e produziu 5.870t de Pb refinado e 8.450t de escória por ano. Ao todo, a metalurgia produziu até 1993, quando foi abandonada, um total de 491.000 t de escória (SANTOS 1995).

6.1 Caracterização regional da área de pesquisa

6.1.1 Localização

A Usina da Plumbum se localiza a noroeste da zona urbana do município de Santo Amaro da Purificação, a 300m da margem direita do rio Subaé, no Recôncavo do Estado da Bahia (Figura 6.1).

6.1.2. Bacia hidrográfica

A bacia Hidrográfica do rio Subaé apresenta área de drenagem de 580 km² e 46 km de extensão. Seu afluente principal é o rio Sergi e sua foz ocorre ao norte da Baía de Todos os Santos (BTS), formando em seu estuário a ilha de Caraíba.

O rio Subaé apresenta vazão em torno de 1,273 m³/s, em ponto de coleta logo após a contribuição do seu efluente, o rio Sergi, a norte de Santo Amaro (BAHIA 1996).

O enquadramento para as águas do rio Subaé e seus afluentes foi estabelecido em 1995, sendo o trecho compreendido entre sua nascente, no município de Feira de Santana, e a zona estuarina (sul da cidade de Santo Amaro) classificado como classe 2¹ e da zona estuarina até a sua foz, na BTS, como classe 7 (BAHIA 1995).

A qualidade da água do rio Subaé está comprometida principalmente à jusante de Santo Amaro, onde recebe grande contribuição de cargas orgânicas das indústrias de

¹ As águas classe 2 e 7 são, respectivamente, classificadas como águas doce e salobras, a primeira destina-se ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; e à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho), a segunda destina-se à recreação de contato primário; à proteção das comunidades aquáticas; e à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana (CONAMA 1986).

papel e todos os resíduos domésticos e esgotamento sanitário da cidade de Santo Amaro, tornando seu estado crítico até a sua foz.

Fonte: ANJOS (1998)

Figura 6.1 – Mapa de localização do sítio da Plumbum

6.1.3 Clima

Na área predominam clima úmido a subúmido e seco a subúmido, apresentando, nos meses secos, precipitação inferior a 100mm, mas superior a 60mm, temperatura média anual de 25,4°C, com média das máximas de 31°C e média das mínimas de 21,9°C, tendo como período chuvoso os meses de abril a junho. A pluviosidade anual varia de 1.000 a 1.700mm e os rios são perenes (BAHIA 1996).

Estudos sobre precipitação média durante os meses do ano, realizados com base em dados coletados no período de 1961 a 1963, apresentam, respectivamente os meses de maio e dezembro como responsáveis pela mais alta e mais baixa precipitação (BAHIA *op. cit.*).

6.1.4 Geologia e geomorfologia

Geologicamente, a área encontra-se inserida na feição NE do craton do São Francisco, na Bacia sedimentar do Recôncavo, de idade Mesoceno-zóica, delimitada por um sistema subparalelo de falhas normais (*rift*) e apresentando predominantemente folhelhos sílticos, cinza escuro, esverdeados, arenitos finos e argilosos do Grupo Santo Amaro.

A geomorfologia da área é caracterizada pela Baixada Litorânea, e representada por colinas rebaixadas e tabuleiros com altitudes inferiores a 100m e interflúvios apresentando vertentes com aspectos côncavos, esculpidos em folhelhos do Grupo Santo Amaro (BAHIA *op. cit.*).

6.1.5 Solos

Esta região é representada majoritariamente por vertissolos e cambissolos, originários de folhelhos esverdeados intercalados com calcário do Grupo Santo Amaro, que ocorrem de forma alongada predominantemente na direção norte/sul, com aproximadamente 70 km de extensão e em torno de 10 km de largura. Esses solos

caracterizam-se como solos argilosos a muito argilosos, com conteúdo de argila do grupo da montmorilonita, que apresenta características de contração e expansão em função do seu conteúdo de umidade, moderadamente drenados a mal drenados e com baixa permeabilidade (BAHIA 1996).

6.1.6 Ações Antrópicas

As principais ações antrópicas que ocorrem na bacia hidrográfica do rio Subaé são:

- a) o desmatamento das áreas próximas às nascentes e cursos de rio, favorecendo o processo de assoreamento e afetando seu regime hídrico;
- b) a má utilização do solo em atividades agropecuárias, removendo a cobertura vegetal, favorecendo a erosão das margens e provocando o assoreamento do leito dos rios;
- c) a utilização do vinhoto para a ferti-irrigação da cana-de-açúcar;
- d) a lavra de areia das margens e leito do rio Subaé, nas proximidades da Plumbum, facilitando o processo erosivo e, conseqüentemente, o assoreamento da área urbana de Santo Amaro da Purificação;
- e) a deposição inadequada da escória em áreas urbanas e margens do rio Subaé, comprometendo a qualidade do solo e possivelmente poluindo as águas superficiais e subterrâneas;
- f) a ocupação desordenada no estuário do rio por famílias de baixa renda e empreendimentos impactantes, provocando a destruição dos manguezais nas periferias de Santo Amaro e São Francisco do Conde, e
- g) a ocorrência de lixões e a deposição de lixo próximo a rede de drenagem (ANJOS 1998).

6.2. O passivo ambiental da PLUMBUM

A instalação da COBRAC não obedeceu a nenhum projeto que considerasse aspectos inerentes à vulnerabilidade da bacia hidrográfica do rio Subaé, ao clima, à sua proximidade com a zona urbana de Santo Amaro, nem contemplava medidas de controle das emissões e resíduos tóxicos produzidos pelo processo metalúrgico² (ANJOS 1998).

Assim, em 1961, um ano após o início da produção de ligas de chumbo o jornal de maior circulação no município, O “Archote” estampava em sua primeira pagina “COBRAC: Fábrica de chumbo e de morte”³. Esta reportagem referia-se ao estudo desenvolvido pelo Dr. Hans Dittmar contratado por pecuaristas da região alarmados com a grande mortandade de gado e suíno. A pesquisa realizada neste momento já comprovava a incompatibilidade ambiental do empreendimento.

Segundo Oliveira (1977), o estudo do Dr. Dittmar concluiu com a solicitação da desativação da metalurgia, com base na infração do Decreto nº 50.877 de 29 de junho de 1961, referente a poluição dos cursos d’água. O problema foi solucionado com a

² Os estudos desenvolvidos na Bacia do rio Subaé identificaram que a poluição proveniente da Plumbum é decorrente da instalação da metalurgia na área onde predominam ventos de baixa velocidade e constantes inversões térmicas, dificultando a dispersão e favorecendo a precipitação dos particulados na área urbana; da proximidade da metalurgia ao leito e áreas de inundação do rio Subaé; do transbordamento da bacia de rejeito, em períodos de altos índices pluviométricos; da baixa vazão do rio Subaé, dificultando a diluição e dispersão dos efluentes líquidos lançados sem tratamento; da deposição inadequada da escória em aterros, e seu reuso para construção de estradas e áreas residências, aumentando significativamente a contaminação do solo, águas superficiais e das populações residentes nas cercanias; dos particulados expelidos pela chaminé da metalurgia, contaminando vegetais comestíveis, águas superficiais, solo e as populações do entorno da metalurgia (ANJOS *op. cit.*)

³“Alegando que os processos utilizados pela COBRAC na industrialização de chumbo eram dos mais primitivos, o engenheiro químico Dr. Hans K. Dittmar afirma, depois de demorados e minuciosos estudos, que a população de Santo Amaro estava sob um grande perigo, tendo em vista as emanções de gases altamente venenosos daquela fábrica. O referido engenheiro foi contratado por um grupo de pessoas prejudicadas, tendo à frente o Sr. José Andrade e, segundo os estudos feitos, o veneno contido nos gases emanados da fábrica de chumbo seria o responsável pela morte de cerca de 250 burros, 200 cabeças de gado vacum, além de grande quantidade de outros animais. Consta ainda de que também pessoas têm sido vitimadas. O fato foi denunciado pelo presidente da Câmara, Sr. Viraldo de Senna, que apresentou em plenário, o relatório do engenheiro e, tendo em vista o perigo de vida a que está submetida a população, solicitou providências imediatas por parte das autoridades responsáveis. No seu relatório, o Dr. Hans Dittmar demonstra profunda convicção nas suas afirmações tendo, inclusive, salientado que aceitava debater sobre o assunto em qualquer parte do território nacional. Segundo ainda o mencionado técnico, o perigo das emanções aumentava consideravelmente com as chuvas.” Jornal “O Archote” de 16 de Dezembro de 1961.

aquisição pela COBRAC de todas as terras dos pecuaristas atingidos e a indenizações dos animais mortos.

Alguma medida de controle à contaminação atmosférica foi desenvolvida pela metalurgia, além da aquisição das terras e animais, para que pudesse continuar sua produção sem afetar de forma tão agressiva o ambiente (sobretudo a mortandade de animais, principal causa da solicitação do estudo) do seu entorno. Daí que, somente no início dos anos 70, foi realizado a primeira pesquisa sobre a contaminação da área pela Universidade Federal da Bahia⁴.

O resultado desta pesquisa sobre a contaminação do rio Subaé levou a Secretaria Especial do Meio Ambiente do Governo Federal (SEMA) a firmar convênio com o Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CEPED), neste momento, órgão executor da política ambiental do Estado da Bahia, e a equipe interdisciplinar do Projeto de Estudos Ecológico do Recôncavo (PEER) da UFBA, com o objetivo de pesquisar os níveis de contaminação por metais pesados nas águas, sedimentos e fauna da Baía de Todos os Santos (OLIVEIRA 1977, TAVARES 1990).

A primeira etapa da pesquisa demonstrou que a zona III, compreendendo o estuário do rio Subaé, representava a zona mais crítica, onde as concentrações de Pb e Cd encontradas nos moluscos foram, em média, dezenas de vezes superiores aos limites para consumo estabelecido pela OMS. Além de, segundo a própria empresa, a quantidade de cádmio descartada para o ambiente nesse período foi de aproximadamente 395t, dos quais, cerca de 2/3, lançados diretamente no rio Subaé (OLIVEIRA *op. cit.*).

Em cumprimento à Lei nº 3.163 de 04.10.73, que exige o controle preventivo da poluição, a COBRAC solicitou ao CEPED em 1975, licença de ampliação e modernização da metalurgia. O projeto proposto pela COBRAC apresentava novas

⁴ Pesquisa denominada “Determinação Polarográfica de Pb⁺² e Cd⁺² em águas do rio Subaé – Santo Amaro-Ba”, realizada pelo Prof. José Oscar N. Reis constatou a contaminação do rio Subaé pelos efluentes da usina metalúrgica, que nessa época lançava os efluentes diretamente no rio, apresentando valores para os metais estudados que superaram os limites máximos permitidos para as águas e estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS) (OLIVEIRA *op. cit.*).

tecnologias de controle para os efluentes líquidos e atmosféricos, e previa um aumento da produção de ligas de chumbo de 30.000t/ano para 45.000t/ano.

O parecer técnico do CEPED sobre a licença de ampliação⁵ (embora a empresa não possuísse licença de operação por inexistência de regulamentação específica) teve como base os estudos desenvolvidos em convênio com a SEMA sobre a contaminação do rio Subaé, e sua implicação na implantação de importantes projetos de piscicultura na Baía de Todos os Santos, que a tornaria auto-suficiente em pesca. A equipe do CEPED responsável pela análise apresentou parecer desfavorável ao projeto apresentado pela COBRAC.

A partir do enriquecimento de Pb e Cd nos sedimentos do estuário do Subaé (SOUZA *et al.* 1978 *apud* TAVARES 1990), novas pesquisas constataram elevadas concentrações de cádmio em ostras, siris e sururus da região pesquisada (TAVARES 1978 e TAVARES *et al.* 1983 *apud* TAVARES *op. cit.*).

Confirmada a contaminação nos mariscos, foram realizadas pesquisas voltadas para populações consumidoras (CARVALHO *et al.* e CARVALHO 1980 *apud* TAVARES *op. cit.*). Os estudos foram realizados em três vilas no estuário do Subaé em uma população de pescadores do sul do Estado, não exposta, como referência. Os estudos evidenciaram níveis significativos dos metais Pb e Cd nos pescadores do Subaé em relação à população referência.

Quanto à questão da poluição causada pelas emissões atmosféricas e da escória produzida pela COBRAC e distribuída à população para pavimentação de quintais, pátios de escola e estradas, além dos filtros das chaminés utilizadas como tapetes e colchões de cama, foram iniciados, em 1980, estudos para avaliar os efeitos da presença dos metais nas frutas, verduras e população de 1 a 9 anos, dentro de uma raio de 900m da chaminé da fábrica.

PETERSEN (1982) *apud* TAVARES (*op. cit.*) pesquisou a contaminação em frutas e verduras e constatou as mais altas concentrações de metais nos vegetais folhosos

⁵ Segundo a equipe responsável pela análise, mesmo a COBRAC apresentando a melhor tecnologia viável, não obteria teor “zero” de cádmio e outros metais em seus efluentes, e caso a ampliação ou manutenção da atual situação fosse autorizada, haveria o risco de um agravamento incontrolável e irreversível (OLIVEIRA 1977).

e as menores nas frutas locais. Em relação à população infantil, foi estabelecido como bioindicadores o sangue e o cabelo em uma população de 592 elementos majoritariamente contaminados pelos metais estudados (CARVALHO 1982, CARVALHO *et al.* 1984, CARVALHO *et al.* 1985, CARVALHO *et al.* 1986 e SILVANY-NETO 1982 *apud* TAVARES 1990)

O resultado destas pesquisas foi apresentado às autoridades estaduais e serviram como base para o Conselho Estadual de Proteção Ambiental (CEPRAM) exigir da COBRAC as seguintes medidas mitigadoras:

- remover a população residente num raio de 500 m, para outras localidades;
- encarregar-se do tratamento das crianças afetadas;
- construir uma chaminé de 90 m de altura, para onde deveriam convergir as emissões aéreas;
- instalar um sistema eficiente de filtração em todas as fontes de material particulado, e
- suspender a doação de escória e de filtros de chaminé usados e fornecer roupas para os empregados da fábrica, de uso exclusivo no trabalho.

Segundo o órgão ambiental do estado da Bahia, o Centro de Recursos Ambientais (CRA), todas as medidas foram cumpridas pela COBRAC, exceto a primeira, sob alegação de inviabilidade econômica para o raio de 500 m (TAVARES *op. cit.*).

Cinco anos depois, em 1985, uma segunda pesquisa foi desenvolvida na área para populações na mesma faixa de idade do estudo anterior, e residentes entre 300 e 900 m da chaminé da fábrica. Estes estudos tinham como objetivo avaliar os efeitos das medidas estabelecidas pelo CEPRAM, em 1980. Os resultados indicavam uma diminuição no grau de intoxicação das crianças, porém os valores de Pb e Cd na população infantil permaneciam altos, com a ocorrência de novos casos (TAVARES *op. cit.*)

Em 1987, foi realizada pesquisa com o intuito de avaliar o efeito do resíduo sobre a saúde da população infantil causada pela presença da escória nos solos peridomiciliares do entorno da COBRAC. As amostras de solo foram coletadas durante

as campanhas de 1980 e 1985 e constatou-se a diminuição dos teores de Pb e Cd nos solos durante os cinco anos compreendidos entre os dois estudos.

Em 1989, novo estudo sobre as emissões atmosféricas em dois pontos de ocupação urbanas, distando 526 a 955m da chaminé, foi realizado pela PEER. Os resultados encontrados nesta pesquisa, juntamente com os estudos desenvolvidos nas campanhas de campo de 1980 e 1985, além dos estudos sobre a contaminação nos solos peridomiciliares, foram analisados por TAVARES (1990) e que concluiu:

- as emissões aéreas efetuadas pela metalurgia atingiram violentamente a população infantil residente no raio de 900m da chaminé principal da COBRAC;
- as concentrações de chumbo no sangue de crianças foram muito elevadas em 1980, e somente superadas por aquelas identificadas em estudos semelhantes em Idaho, nos USA;
- as concentrações de cádmio no sangue das crianças foram as mais altas conhecidas no mundo, em decorrência da exposição ambiental, enquanto que os efeitos clínicos e subclínicos não foram observadas. A lesão renal, que é um efeito clínico em longo prazo (~10 anos), ainda poderá começar a surgir nas crianças estudadas;
- a distribuição da escória pela região constitui-se em fator adicional para aumento dos níveis de cádmio, mas não de chumbo, no sangue das crianças;
- o perfil da criança sob maior risco de intoxicação em Santo Amaro da Purificação é: criança negra, desnutrida, com pouca idade, morando há pelo menos 6 meses em área próxima à metalurgia (< 500m), provavelmente à beira da estrada e filho de trabalhador da metalurgia;
- o perfil da criança sob maior risco de absorção de Cd em Santo Amaro da Purificação é: criança branca, com verminose e residindo próximo à metalurgia, com casa contendo escória;
- o teor de metal no solo contribuiu para os valores altos de cádmio e chumbo nas crianças;

- medidas reparadoras/mitigadoras tomadas pela fábrica reduziram sensivelmente os níveis de cádmio e, em menor extensão, os de chumbo, assim como os níveis destes metais no sangue infantil. Entretanto, novos casos de risco de intoxicação continuaram a surgir, indicando que tais medidas foram insuficientes;
- os níveis de cádmio na população infantil foram reduzidos em 67,8%, no período de 1980 a 1985. Mesmo assim, 89% dessa população apresentavam níveis de cádmio acima do valor normal de referência, e
- os níveis de chumbo foram reduzidos em 37,7%, mesmo assim, 26% da população infantil apresentavam concentrações acima do limite de tolerância dos EUA e 4% acima do limite crítico; e a alta lixiviação de cádmio contido no solo parece ter sido o maior responsável pela redução dos níveis de cádmio no sangue das crianças, durante o período.

Em 1988, a COBRAC passou a fazer parte do Grupo Trevo e a chamar-se Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda. Em 1991, entrou com o pedido de licença de Operação para as suas instalações e produção de liga de chumbo em Santo Amaro.

No início de 1993 foi aprovado pelo Banco de Desenvolvimento (DESENBANCO) o primeiro financiamento da linha POC/Automático para o meio ambiente para a Plumbum, visando a instalação de equipamentos antipoluentes na sua fábrica localizada em Santo Amaro. Todavia, a empresa não concluiu as negociações.

Neste mesmo ano, por meio da Resolução nº 812/93, foi autorizada a emissão da licença de operação concedida pelo CEPRAM. Durante o licenciamento, constatou-se que a escória não foi classificada adequadamente tendo como uma das causas o teste de caracterização da toxicidade, realizado em 1986, ter utilizado a norma CETESB nº L5.510, desatualizada à época, tornando-a portanto inadequada (SANTOS 1995).

A resolução que estabeleceu a Licença de Operação⁶ incluía extensa lista de medidas de controle e, possivelmente, foi um dos fatores que induziu à desativação do empreendimento.

Dentro deste quadro, a publicação “Epidemiologia Ambiental: Um projeto para a América Lática e Caribe”, editada pela *Pan American Center for Human Ecology and Health* (PACHEH), apresenta como referência de contaminação por chumbo e cádmio no Brasil o caso da Plumbum, em Santo Amaro da Purificação (PACHEH 1993).

Também nesse momento, a Ação Civil Pública nº 264/93, instaurada pela Promotoria Pública de Santo Amaro, solicita ao órgão ambiental do Estado da Bahia perícia a respeito da contaminação proveniente da Plumbum. As treze questões requeridas na Ação Civil Pública demonstraram claramente a amplitude da contaminação e o dano ambiental causado pela Plumbum. É importante ressaltar, dentre as medidas exigidas para controlar a contaminação, a implantação de um sistema de vigilância epidemiológica gratuito para intoxicação por metais pesados (Pb e Cd) na cidade de Santo Amaro.

Embora a Licença de Operação emitida em junho de 1993 tenha requerido no seu artigo 1º - parágrafo XI, a realização, dentro de 90 dias de novo teste de lixiviação e solubilização para a caracterização da escória, contemplando os parâmetros: Pb, Cd, Zn, As, S e Cu, foi o CRA que apresentou em dezembro de 1993 resultado de análises de amostras da escória, caracterizada como resíduo perigoso para chumbo e cádmio (SANTOS 1995).

Todavia, no início de janeiro de 1994, alertado pelas matérias em jornais a respeito do encerramento das atividades operacionais da Plumbum, o CRA constatou, por meio de inspeção, a paralisação de todas atividades produtivas e a demissão de todos os funcionários da área operacional.

⁶ A resolução nº 812 de 20 de junho de 1993, que estabeleceu a licença de operação, exigiu uma quantidade significativa de medidas entre elas: realizar novos testes de caracterização da escória, contemplando os parâmetros Pb, Cd, Zn, As, S e Cu; apresentar plano de monitoramento ambiental do lençol freático na área de influência de disposição da escória, com base na utilização de poços piezométricos, realizar o automonitoramento do rio Subaé, a montante e a jusante do ponto de extravasamento do sistema de contenção de efluentes, para os parâmetros de Pb e Cd, realizar estudos

A partir deste momento, o CRA buscou junto à Plumbum a realização de um plano de disposição final para a escória e monitoramento das águas superficiais e subterrâneas, possivelmente, contaminadas pelo lixiviado da escória. Porém, tendo em vista a negação da Plumbum quanto à sua toxicidade foram necessários dois anos (Quadro 6.1), para que a empresa aceitasse a escória como um resíduo perigoso (SANTOS 1995).

Todavia, antes do resultado da CETESB, que caracterizou a escória como resíduo perigoso, a Plumbum alugou suas instalações para uma fábrica de guardanapo denominado, Industria e Comércio de Guardanapos Boka Loka. Em face do ocorrido, o CRA notificou a referida empresa para requerer o licenciamento ambiental.

O parecer técnico 055/95-SFA/CRA determinou que a fábrica de guardanapos Boka Loka, não poderia iniciar operação, antes que fossem adotadas as exigências ambientais previstas na Legislação Ambiental do Estado da Bahia e a implantação do Plano de disposição final da escória pela Plumbum.

Durante os anos de 1996 e 1997 o reuso desta área foi questionado por diversos segmentos da sociedade, entre eles os jornais de grande circulação no estado⁷, a Câmara de Vereadores de Santo Amaro e pesquisadores da UFBA e USP, em razão do grande potencial de contaminação existente na área e das contradições observadas no processo de licenciamento ambiental da Boka Loka, tendo o fábrica funcionado sem licenciamento até setembro de 1998.

Neste íterim, três novos estudos foram desenvolvidos pelo Grupo PEER: o primeiro publicado em 1995, com gado que pastava nas dependências da Plumbum, revelou que as taxas de alterações cromossômáticas eram mais elevadas entre animais de Santo Amaro (5,6%) que entre animais controle (0,3%), enquanto o nível médio de

epidemiológicos para avaliar o impacto industrial na saúde dos trabalhadores e da população, além de solicitar dos centros tecnológicos uma solução para a remediação da escória.

⁷ “Fabrica acusada de poluir Subaé será vistoriada hoje”. O gerente industrial da empresa, Odair Gonçalves, nega que sua fábrica esteja poluindo o município e questiona o relatório do geólogo José Ângelo. Diz que já solicitou análises através de três laboratórios diferentes e espera que os exames confirmem que a fábrica não produz qualquer dano ao meio ambiente. Garante possuir alvará de funcionamento da prefeitura e que desde 1994 solicitou ao CRA a licença de autorização, enquanto todas as demais etapas burocráticas foram cumpridas (Jornal A Tarde, 11/11/97). Posteriormente, em nenhum momento foram apresentados publicamente os resultados dos laudos realizados pela Boka Loka.

chumbo do gado de Santo Amaro foi de 24,4µg/dl e de 1,7µg/dl entre os animais de controle; o segundo estudo evidenciou elevadas concentrações de chumbo, cádmio e organoclorados em sedimentos e moluscos de todo o ecossistema ao norte da baía de Todos os Santos (TAVARES 1996); e o terceiro em 1998, em crianças expostas a escória revolvida da sub base da pavimentação da rua Ruy Barbosa, em Santo Amaro, quando da abertura das mesmas para implantação do Projeto Bahia Azul, programa de saneamento ambiental para Salvador e as cidades do entorno da BTS, constatou que o nível médio e o respectivo desvio padrão do PbS das crianças foi de $17,1 \pm 7,34$ µg/dl (CARVALHO *et al.* 2001)

Em dezembro de 1998 foi concluído no Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMI) a primeira pesquisa sobre a toxicidade e as vias de contaminação proveniente da lixiviação da escória nas dependências da Plumbum (solo, águas superficiais e subterrâneas), os principais processos geoquímicos e parâmetros físico-químicos responsáveis pela retenção ou disponibilidade dos metais, assim como proposição de técnica de remediação e monitoramento para a área.

Este levantamento subsidiou as novas pesquisas em desenvolvimento na área, a Prefeitura Municipal de Santo Amaro e a Promotoria Pública (ANJOS 1998) e foi denominado “Estratégias para remediação de um sitio contaminado por metais pesados – o caso da Plumbum”.

Os estudos desenvolvidos pela USP serviram de base para o Plano Diretor Urbano de Desenvolvimento de Santo Amaro⁸, aprovado pela Câmara Municipal em dezembro de 2000, tendo como uma das principais proposições a definição da região da Plumbum e seu entorno como área imprópria à atividade humana. Além do PDU, esta pesquisa gerou o Projeto PURIFICA financiado pela FINEP e desenvolvido a partir de 2000 pela UFBA, USP, CEPED e CRA.

⁸ O PDU de Santo Amaro foi a primeira tentativa de avaliar o solo contaminado de toda a cidade. Por meio de 10 amostras de solo coletadas em diferentes ruas foram analisadas as concentrações de chumbo total e seus resultados comparados com as concentrações utilizadas na Europa para multifuncionalidade do solo. Estes resultados foram retirados do PDU pela Câmara de Vereadores do Município de Santo Amaro.

Quadro 6.1 – EVOLUÇÃO DOS ENTENDIMENTOS MANTIDOS ENTRE O CRA E A PLUMBUM, DURANTE O PERÍODO DE 1994 E 1995.

14/12/93	A pedido do CRA o CEPED realizou novos testes para caracterização da escória apresentando como resultado resíduo perigoso.
12/01/94	Realizado o primeiro acordo entre o CRA e a Plumbum, quando a empresa se compromete a realizar quatro medidas corretivas.
24/02/94	Realizada inspeção na Plumbum e constatado que nenhuma medida foi realizada
15/03/94	Plumbum solicita novo prazo para entrega do Plano de desativação
13/04/94	CRA prorroga prazo para entrega do Plano de desativação.
25/05/94	A Plumbum apresenta Plano e resultado da toxicidade da escória como resíduo inerte. Enquanto, o resultado da mesma amostra realizado pelo CEPED a pedido do CRA caracterizava a escória como resíduo perigoso.
07/07/94	O CRA não aceita proposta do Plano de desativação.
27/09/94	A Plumbum apresenta Plano e solicita amostragem conjunta com CRA e envio para laboratórios especializados.
08/11/94	A Plumbum envia resultados das análises realizadas pela SGS do Brasil (resíduo inerte), enquanto o resultado do CRA realizado pelo CEPED caracterizou as mesmas amostras como resíduo perigoso.
08/03/95	Re-analise das amostras pela CETESB.
27/09/95	Inspeção e constatação que nenhuma medida exigida foi realizada.
26/10/95	CETESB comunica ao CRA ter enviado resultado das análises para Plumbum.
06/11/95	A Plumbum foi notificada para enviar resultados ao CRA.
16/11/95	CRA recebe resultado da re-analise da escória caracterizada como resíduo perigoso.
10/11/95	CRA solicita projeto de Encapsulamento hidráulico do vale da escória ou a Plumbum apresenta proposta de controle que lhe convier, conquanto que atendesse às exigências de controle ambiental. A Plumbum alega falta de recursos para executar as proposições.

Fonte: SANTOS (1995)

Concomitante com o projeto Purifica, a USP com financiamento da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) deu continuidade à pesquisa no sítio da Plumbum, avaliando a técnica de zonas alagadiças como medida de controle alternativo para contenção dos metais pesados oriundos do processo de lixiviação da escória.

Em janeiro de 2001, iniciou-se mais uma pesquisa desenvolvida pela Universidade de São Paulo, o projeto denominado “O impacto da suplementação com ferro e vitamina C nos níveis sanguíneos de chumbo, em crianças expostas a diferentes níveis de chumbo”, realizado pelo Departamento de Nutrição da Faculdade de Saúde Pública da USP, com financiamento da FAPESP.

Este trabalho tem uma aplicação social imediata, pois tem como objetivo a suplementação com ferro e vitamina C de 520 crianças pré-escolares expostas a diferentes níveis de chumbo. Esta pesquisa deverá classificar as crianças, de acordo com os níveis sanguíneos de ferro, em 3 grupos: anêmica; deficiente em ferro; e adequada, identificando os respectivos níveis de chumbo (RONDÓ *et al.* 2000).

Esta pesquisa foi idealizada, inicialmente, em função da reportagem vinculada a nível nacional, do Jornal Nacional da Rede Globo, do mês de Agosto de 2000, sobre a contaminação da Plumbum em Santo Amaro da Purificação e às pesquisas realizadas pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para avaliação da área.

No mês de abril de 2001, o Poder Judiciário de Santo Amaro confirmou o recebimento de recursos para o projeto de remediação da área contaminada pela escória⁹, seguindo as recomendações do Parecer Técnico nº 055/95-SFA/CRA, que propõe como possível alternativa tecnológica, o encapsulamento.

Neste mesmo ano, foi apresentada pela equipe do PEER uma pesquisa sobre a avaliação de alguns aspectos do passivo ambiental da Plumbum. Esta pesquisa avaliou as concentrações de chumbo e cádmio em diferentes matrizes do sangue bovino e humano, da urina humana, do solo e gramíneas do entorno das dependências da Plumbum. Os resultados mais expressivos foram os que avaliaram que as mulheres

⁹ Os recursos foram oriundos da ação civil pública ambiental contra a Plumbum – Mineração e Metalurgia Ltda, tombada sob o nº 302/97.

residentes nas cercanias da Plumbum que apresentam alterações cromossômicas de 6,5% contra 1,5% da área de controle da pesquisa, sendo que os valores recomendados variam de 1 a 4% (COSTA 2001).

Em 25 de outubro de 2001, foi realizada na Câmara de Deputados em Brasília, a pedido da Comissão de Defesa do Consumidor, Meio Ambiente e Minorias da Câmara de Deputados, uma Audiência Pública para discussão sobre a poluição ambiental causada por escória de chumbo e cádmio no município de Santo Amaro no Estado da Bahia. Neste evento foi apresentado o resultado da pesquisa desenvolvida pela USP, UFBA e as ações desenvolvidas pelo Ministério Público e representantes de entidades civis.

Posteriormente, a comissão de Deputados avaliou “in loco” as denúncias apresentadas em Brasília, concluindo-se pela constituição de uma comissão multipartidária, para avaliar e propor ações para o problema da contaminação ambiental da Plumbum.

Em 04 de dezembro de 2002 foi realizada a segunda audiência pública com o objetivo de “colher subsídios à elaboração de planos de remediação dos sítios e pessoas contaminadas por metais pesados na cidade de Santo Amaro da Purificação/BA e de fechamento da mina de chumbo em Boquira/BA”. Esta audiência apresentou as seguintes conclusões:

- depois de 1 ano de atividade, a Comissão não conseguiu localizar o endereço da Plumbum, pertencentes ao Grupo Trevo, originário do Rio Grande do Sul;
- o grupo francês PENNAROYA se eximiu da culpa, atribuindo que a detentora majoritária do empreendimento era o grupo Brasileiro;
- não foi levantado nenhuma pesquisa sobre a contaminação em Boquira;
- o grupo ambientalista GREENPEACE se propôs a auxiliar na remediação da Plumbum devido à sua experiência em recuperação da área contaminadas, porém desconhecia a problemática de Santo Amaro, tanto que em sua pesquisa sobre “Crimes Ambientais Corporativos no Brasil” apresentado em Joanesburgo, África do Sul durante a Cúpula para o Desenvolvimento Sustentado, em 2002, não consta a contaminação da Plumbum em Santo Amaro;

- duas alternativas avaliadas em campo e laboratório para remediação da área foram apresentadas a esta Comissão, uma pela UFBA propondo a lixiviação dos metais da escória e sua reutilização como agregado mineral, a segunda pela USP com as pesquisas que constatarem a eficiência da zona alagadiça da Plumbum no controle a migração dos metais para o rio Subaé, e
- uma terceira alternativa, a fitoremediação, foi apresentada por um especialista Francês que apresentou espécies vegetais utilizadas na França para remoção de metais no solo e posterior incineração dos metais.

A Comissão concluiu pela continuidade das atividades, inicialmente marcando uma audiência com o Governador do estado da Bahia. Estiveram também presente os representantes da ANA (Agencia Nacional das Águas), da FUNASA (Fundação Nacional de Saúde), e do IBAMA (Instituto Brasileiro de Meio Ambiente).

É importante frisar que nenhum representante das comunidades de Santo Amaro da Purificação e Boquirá foi convidado para a audiência pública, sendo eles os principais e verdadeiros interessados na solução do problema. Outro fato importante e não explicado, é o que motivou o Grupo Trevo a desenvolver um grande projeto de recuperação ambiental nas suas minas e metalurgia de chumbo instaladas no Vale do Ribeira nos Estados de São Paulo e Paraná, enquanto seus empreendimentos no estado da Bahia encontram-se abandonados.

6.3 O processo jurídico que envolveu o recobrimento da escória

No caso da Plumbum, o Centro de Recursos Ambientais nunca exigiu um projeto para remediação ou recuperação do sítio, nem levantamento de seu passivo ambiental. Durante o período de 1994 a 1995 solicitou procedimentos incompletos, nunca cumpridos pela Plumbum, tais como: auto-monitoramento das águas subterrâneas; plano de disposição final da escória; plano de desativação das bacias de decantação; e transferir toda a escória espalhada em terreno da indústria para o vale que já estava

sendo utilizado para disposição da escória. Além disso, estimulou a instalação de uma fábrica de guardanapos¹⁰ nas instalações da metalurgia.

A Plumbum, mesmo sem cumprir nenhuma medida exigida pelo CRA, segundo CUNHA e ARAUJO (2001) pg. 83, em 1995, “através de contrato, locou parte de suas instalações para a implantação de uma indústria de confecção de guardanapos que, dentre outras obrigações, deveria cuidar do passivo ambiental. Nenhuma das providências contratadas foi efetivamente adotada”. Esta narrativa reflete o descompromisso da Plumbum em efetuar medidas de recuperação para o sítio abandonado e transferir para outro empreendimento esta responsabilidade.

Entre as medidas exigidas pelo CRA, em 1995 é solicitado o “encapsulamento superficial do vale da escória ou encapsulamento hidráulico dentro dos procedimentos estabelecidos nas Normas NB-1183 e NB-1264” (SANTOS 1995).

Todavia, em nenhum momento a empresa se prontificou a cumprir com tais determinações, abandonando o empreendimento. Posteriormente com o contínuo uso da escória por meio da Prefeitura e do Departamento de Estradas e Rodagem do Estado da Bahia (DERBA), foi instaurado pelo Ministério Público a Ação Civil Pública 302/97, solicitando o cumprimento das recomendações do CRA de “encapsular” a escória.

O “encapsulamento” superficial do vale da escória ou “encapsulamento hidráulico” deveria ser feito respeitando as Normas Técnicas NB-1264 para armazenamento de resíduos não inerte ou a Norma Técnica NB-1183 Armazenamento de resíduos sólidos perigosos, atual NBR-12235 Armazenamento de resíduos perigosos (1992), e tendo como pré-requisito mínimo (SANTOS *op. cit.*): o controle da poluição do solo e das águas, tais como: prever sistema de impermeabilização da base do local de armazenamento; e prever um sistema de retenção de sólidos.

Em 1995, mesmo indicando o “encapsulamento”, foi sugerido à Plumbum a apresentação de proposta de controle que melhor lhe conviesse, desde quando atendesse

¹⁰ “Com relação à solicitação feita pela Indústria e Comércio de Guardanapos Boka Loka Ltda, no sentido de utilizar as instalações da Plumbum, visando a implantação de uma unidade de fabricação de papéis e guardanapos, entende-se como um ponto positivo, por eliminar de uma vez a possibilidade da Plumbum retornar com suas atividades, como também da possibilidade da geração de emprego para o Município de Santo Amaro, desde que sejam adotadas as exigências ambientais previstas na Legislação do Estado da Bahia” (SANTOS *op. cit.*).

às exigências de controle ambiental pertinentes. Por não atender a estas exigências a Plumbum foi obrigada pela justiça a “encapsular” a escória, além do acompanhamento técnico e fiscalização do perito judicial, do Centro de Recursos Ambientais e do perito do juízo no Processo 264/93.

Todavia, por meio de denúncia ao CRA, o projeto de “encapsulamento” e a proibição de técnicos e professores da UFBA às instalações da Plumbum tornou-se de conhecimento público. Este fato ocorreu por meio de matéria no jornal A Tarde de 24/04/2001 “CRA vai autuar responsável por aterrar chumbo”¹¹, em 25/04/2001 “CRA notifica empresa em S. Amaro”¹².

As obras de “encapsulamento” da escória desenvolvidas pela Plumbum não foram interrompidas e não se teve mais informação sobre o pedido de licença ambiental que a Plumbum deveria ter solicitado.

Desta forma, o projeto foi realizado sem a fiscalização e autorização do CRA. É importante frisar, que não houve representação do Órgão Ambiental na reunião marcada pela Juíza de Santo Amaro¹³, para discussão dos problemas inerentes a área, quando

¹¹ “O Centro de Recursos Ambientais (CRA) comunicou esta terça-feira que vai advertir e autuar a empresa responsável pelas obras de aterramento da escória de chumbo oriunda das antigas instalações da extinta Companhia Brasileira de Chumbo (Cobrac), no município de Santo Amaro da Purificação. As obras foram iniciadas sem licenciamento ou autorização do órgão estadual de meio ambiente.”

“Parte das 400 mil toneladas da escória de chumbo e cádmio, matérias pesados altamente prejudiciais ao ser humano, que a Plumbum Metalurgia e Mineração deixou em Santo Amaro da Purificação após 44 anos de atividade, estão sendo soterradas desde sexta-feira passada pelo Grupo Trevo, com a utilização de uma técnica chamada encapsulamento. A autorização teria sido dada pela juíza Maria do Carmo Caribé, apesar de a área estar sendo alvo de pesquisa que tem o propósito de encontrar uma solução adequada para o problema.”

“A denuncia foi feita ontem ela professora Virginia Monteiro, ambientalista e ex-vereadora do município. Segundo ela, os trabalhos estão sendo realizados sem qualquer autorização do Centro de Recursos Ambientais (CRA), que em 1998 firmou convênio com a Universidade de São Paulo (USP) e Universidade Federal da Bahia (UFBA).”

¹² “Para o CRA, a adoção de quaisquer medidas, mesmo aquelas determinadas pela Justiça, que impeçam os riscos de contaminação, devem estar adequadas às normas ambientais e, portanto, carece do devido licenciamento ambiental, explica o biólogo Epaminondas Daltro, coordenador de fiscalização Ambiental do CRA. “Por isso a empresa terá de apresentar o projeto técnico da obra e cópia do mandado judicial anexados ao requerimento para obter o licenciamento ambiental”, explicou Daltro”.

¹³ “A magistrada Maria do Carmo Tamazzi Caribé garantiu que todas as ações de encapsulamento estão sendo fiscalizadas pelos peritos da Justiça de Santo Amaro, e que esta medida foi um pedido da ex-promotora da cidade, datado de 1997, quando ela assumiu a titularidade daquela comarca. “Acatei o pedido do Ministério Público na íntegra por acreditar que é o mais correto a ser feito e farei ainda algo mais, salientou a juíza, sem contudo adiantar o “algo mais”, que espera revelar somente hoje, na audiência que dará para a imprensa.”

compareceram o Prefeito do Município, os pesquisadores da UFBA e USP, o Promotor Público e Técnicos da Prefeitura.

Além do mais, o projeto de “encapsulamento” foi realizado sem a presença dos peritos no processo 264/93. Este procedimento, ente outros, está sendo questionado pelo Ministério Público por meio do Promotor de Justiça de Santo Amaro. Em ofício de 26 de outubro de 2001, a Promotoria Pública pede esclarecimento ao Dr. Perito Judicial pelo “comentário do Dr. Perito relacionado à falta de acompanhamento por parte dos peritos assistentes da parte autora. Primeiro por impertinente, pois, o acompanhamento trata-se de uma liberalidade e, segundo, por parcialmente inverídica, pois a coleta do material de campo foi acompanhada por este subscritor, frisa-se, inclusive, sem o propalado acompanhamento integral da assistência da parte ré”, além do “laudo judicial apresenta parcialidade que o nulifica, além de incorreções metodológicas e flagrantes contradições que, *data vênia*, necessitam ser comentadas e reparadas: Impõe-se, assim, impugnar o laudo judicial ante a ausência e ratificada falta de capacidade técnica em disciplinas estranhas da área médica” (NETO 2001).

6.4. Caracterização da contaminação no sítio da Plumbum

A Plumbum, desativada em 1993, produziu e depositou indiscriminadamente aproximadamente 490.000t de escória contaminada com metais pesados (Foto 6.1) - sobretudo Chumbo (Pb) e Cádmio (Cd). Parte da escória foi utilizada pela população do município de Santo Amaro em jardins, pátios de casas, praças e áreas escolares e, até 1998, usada pela Prefeitura para pavimentação de ruas e aterros e por órgãos estaduais para construção de estradas (CRA 1992).

Foto 6.1 – No centro da foto, de cor escura, pode-se observar o barramento de escória contaminada por chumbo e cádmio.

Este resíduo foi depositado a céu aberto, principalmente, no vale entre as edificações da usina metalúrgica e o rio Subaé, sem qualquer medida de prevenção à contaminação do solo, das águas subterrâneas e superficiais.

As principais fontes de contaminação identificadas na COBRAC, quando da perícia do Centro de Recursos Ambientais, em 1992, a pedido do Ministério Público, foram: **i.** material particulado expelido através da chaminé; **ii.** efluentes líquidos despejados diretamente no rio Subaé ou por transbordamento da bacia de rejeito, e **iii.** a escória, considerada inócua pelo empreendedor e utilizada para os mais diversos fins.

Porém, depois do abandono das instalações da metalurgia da Plumbum, a escória se configurou como principal fonte de contaminação do sítio. Para caracterização preliminar da contaminação da área foram utilizados os procedimentos estabelecidos por MARKER *et al.* (1994), POMPEIA (1994) e GLOEDEN *et al.* (1997) utilizando os procedimentos sequenciais para gerenciamento de sítios contaminados.

As investigações foram realizadas em uma área piloto da Plumbum onde se encontrava depositado, majoritariamente, a escória enriquecida de metais pesados e uma drenagem oriunda do lixiviado da escória e que deságua no rio Subaé.

6.4.1 Composição do minério concentrado de chumbo e outros insumos

O minério concentrado de chumbo utilizado pela Plumbum teve origem nacional, oriundo das minas de Boquira, e importado. Segundo OLIVEIRA (1977) é o seguinte (Quadro 6.2):

Quadro 6.2 – COMPOSIÇÃO DE MINÉRIOS CONCENTRADOS DE CHUMBO

Componentes	Minério de Boquira	Minério Importado
Pb	69,30%	75,60%
Fe	2,61%	2,54%
Zn	3,14%	2,39%
CaO	Traços	0,81%
MgO	2,20%	0,57%
Al₂O₃	0,69%	Traços
S	12,94%	14,75%
SiO₂	7,27%	1,00%
Ag	0,0251%	0,0019%
Cu	0,050%	0,432%
Cd	0,037 a 0,140%	Traços

Fonte: OLIVEIRA (1977)

Outros insumos utilizados no processo metalúrgico (OLIVERA 1977) são: coque (Carbono fixo 89,35%, Enxofre 0,98%, 9,43% e materiais voláteis 1,22%); cascalho de ostra (CaO 43,40%, SiO₂ 5,74%, MgO 1,05%, Al₂O₃ 0,65% e Fe 0,55%); minério de ferro (Fe 64,74%, SiO₂ 3,53% e Al₂O₃ 2,16%) e diversos (zinco, soda cáustica, sal grosso, salitre, enxofre em flocos e cloreto de cálcio).

6.4.2 Caracterização preliminar da contaminação da área

A primeira etapa da pesquisa foi a caracterização da fonte de poluição, mediante a avaliação do grau de contaminação da escória, por meio de análises químicas quantitativas para lixiviação e solubilização deste resíduo. Constatada sua periculosidade ambiental, buscou-se a caracterização das concentrações dos contaminantes no entorno da fonte (solo e águas superficiais e subterrâneas), realizada em uma área piloto nas dependências do empreendimento, por meio de técnicas (instalação de poços para coleta de água) e procedimentos normalizados (amostragem de solo, de águas e análises química e física de parâmetros preestabelecidos).

6.4.3 Caracterização da fonte de poluição

Durante toda a fase de produção da Plumbum, a escória contaminada por metais pesados foi depositada aleatoriamente no terreno da indústria. Posteriormente, a pedido do CRA, a escória que se encontrava espalhada nas dependências do empreendimento foi reunida e depositada em um vale, entre as edificações de usina metalúrgica e o rio Subaé, novamente sem qualquer medida de prevenção à contaminação do solo e das águas subterrâneas e superficiais (SANTOS 1995).

Para a caracterização da fonte de poluição, foram coletadas dez amostras (ESC/01 a 10), utilizando os procedimentos da NBR 10.007, distribuídas de forma equidistante na feição longitudinal do corpo do barramento. As amostras foram preparadas e analisadas de acordo com os procedimentos preconizados nas NBRs 10.005 e 10.006. Os parâmetros estabelecidos para análises foram Pb, Cd e pH, utilizando-se o

método analítico de Espectrometria de Emissão Atômica com Chama, Geração de Hidretos e Vapor Frio (ANJOS 1998).

Os resultados das análises químicas, apresentados no Quadro 6.3, demonstram inequivocamente que a escória é um resíduo perigoso, conforme NBR 10.004. Esta conclusão é decorrente das concentrações de Pb, nos extratos de lixiviação e solubilização da escória.

Quadro 6.3 - RESULTADOS DAS ANÁLISES DA ESCÓRIA

Identificação da amostra	Lixiviação (1)		Solubilização (2)		pH	
	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Inicial	Final
ESC/01	115,8	0,22	2,98	0,16	6.3	5.1
ESC/02	159,0 (3)	0,30	0,96	0,26	6.3	5.1
ESC/03	73,2	0,13	0,38	0,07	6.5	5.1
ESC/04	72,5	0,12	4,95	0,10	6.3	5.1
ESC/05	14,6	0,05	0,52	0,28	6.3	5.0
ESC/06	119,1	0,04	0,50	0,28	6.3	5.2
ESC/07	138,2	0,19	0,12	0,01	7.0	5.2
ESC/08	30,6	0,12	0,29	0,03	6.4	5.2
ESC/09	1,8	0,05	0,09	0,005	6.4	5.2
ESC/10	47,2	0,05	0,73	0,03	6.0	5.1

Fonte: ANJOS (1998)

(1) limite para lixiviação: Cd=0,5 mg/L, Pb=5,0 mg/L. Fonte: NBR 10.005

(2) limite para solubilização: Cd=0,005 mg/l, Pb=0,05 mg/l. Fonte: NBR 10.006

(3) valores de Pb e Cd em negrito representam teores acima dos limites da ABNT

6.4.4 Caracterização das águas superficiais

A caracterização das águas superficiais foi decorrente de resultados preliminares realizados pelo CRA (SANTOS 1995) em águas surgentes, imediatamente à jusante da barragem de escória, tendo como indicadores ambientais às concentrações dos metais Pb

e Cd, e que apresentaram em algumas amostras concentrações destes metais acima dos limites estabelecidos pela legislação vigente.

Com base nesses resultados, foi realizada amostragem das águas superficiais no sítio da Plumbum. O local escolhido para coleta foi o vale onde se encontra depositada majoritariamente, a escória e, destinou-se à confirmação da contaminação destas águas. Esta drenagem é de caráter intermitente e seu fluxo de água ocorre frequentemente durante os meses de março a dezembro, deve-se, sobretudo, às águas provenientes das precipitações pluviométricas.

A amostragem foi realizada de acordo com os procedimentos do Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Águas (CETESB 1988), e o método analítico para determinação das concentrações dos metais foi Espectrofotometria de Absorção Atômica (Quadro 6.4).

Quadro 6.4 - CONCENTRAÇÕES DE Pb E Cd, E DO pH NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS DA ÁREA PILOTO

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	Pb (mg/L) ⁽¹⁾	Cd (mg/L) ⁽²⁾	pH
PASP-01	<0,05	<0,005	9.6
PASP-02	3,13 (104.3)	0,013 (13)	8.3
PASP-03	4,67 (155,6)	0,069 (69)	8.0
PASP-04	7,81 (260.3)	0,084 (84)	6.8
PASP-05	0,13 (4.3)⁽³⁾	0,070 (70)	6.8
PASP-06	<0,05	<0,005	6.7
PASP-07	<0,05	<0,005	6,5
PASP-08	<0,05	<0,005	6.5
PASP-09	<0,05	<0,005	7.5
PASP-10	<0,05	<0,005	7.5

Fonte: ANJOS (1998)

(1 e 2) teores máximos para substâncias potencialmente prejudiciais: Pb = 0,03 mg/LPb e Cd = 0,001 mg/LCd. Resolução CONAMA 20/86 para corpos d'água de classe 2.

(3) número de vezes que a concentração obtida é superior as concentrações máximas permitidas.

A amostragem das águas superficiais no vale do barramento da escória foi concebido com a coleta de dez amostras distribuídas em pontos selecionados por toda a drenagem do vale até o rio Subaé. O objetivo deste procedimento foi conhecer tendências da contaminação do chumbo e cádmio e verificar os valores do pH.

As concentrações para Pb e Cd detectadas nos pontos levantados, demonstram que: a montante do barramento, os níveis dos metais estão próximos dos limites máximos estabelecidos; imediatamente à jusante do barramento, na zona alagadiça, foram encontrados, nos 4 pontos selecionados, valores para Pb e Cd de até, respectivamente, 260 e 84 vezes os valores máximos, ao passo que todos os outros 5 pontos à jusante revelaram concentrações próximas dos valores máximos. Diante destes fatos, estes resultados sugerem que a grande maioria do Pb e Cd lixiviados e/ou solubilizados da escória ficam retidos na zona alagadiça, em razão do pH básico encontrado na drenagem e dos processos de precipitação, sorção e complexação atuantes neste sistema (ANJOS 1998).

6.4.5 Caracterização das águas subterrâneas

A amostragem da água subterrânea foi realizada na zona saturada a partir de 4 poços (PASB-01 a 04) e teve como objetivo avaliar a contaminação dos metais Pb e Cd. (Figura 6.2) (Quadro 6.5).

As instruções para a instalação dos poços e amostragem das águas foram obtidas da norma NBR 13895. Para a caracterização dos metais foram realizadas análises químicas para metal total de Pb e Cd. O método analítico empregado foi Espectrofotometria de Absorção Atômica e Emissão Atômica, atendendo aos procedimentos do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th Edition*.

O pH foi determinado pelo potenciômetro de eletrodos manual, e os valores encontrados variaram entre 7,8 e 8,1. A avaliação dos quatro pontos evidenciou que a montante do barramento, ponto PASB-01, as concentrações de Pb e Cd mostraram-se

abaixo dos limites já mencionados. Já os pontos PASB-02 e 03, à jusante do barramento, e inseridos respectivamente na zona alagadiça e de aterro, apresentaram concentrações acima dos padrões, ao passo que o ponto PASB-04, à jusante, apresenta valores abaixo dos limites estabelecidos para Pb e Cd.

Fonte: ANJOS (1998)

Figura 6.3 – Pontos de amostragem e concentração dos metais nas águas subterrâneas

A análise desses dados torna evidente que existe contaminação por Pb e Cd nas águas subterrâneas na área alagadiça e no início da zona de aterro.

Quadro 6.5 - CONCENTRAÇÕES DE Pb, Cd e pH NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Nº DE AMOSTRA	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	pH
PASB-01	<0,05	<0,005	8,1
PASB-02	0,18	0,007	7,9
PASB-03	0,72	0,008	8,0
PASB-04	<0,05	<0,005	8,0

Fonte: ANJOS (1998)

6.4.6 Caracterização do solo

Os solos encontrados no sítio onde se localiza a Plumbum são classificados como vertissolos, ricos em argila montmorilonita (BOYER 1971 e BAHIA 1996).

A amostragem do solo na área piloto baseou-se na coleta de pontos superficiais e em perfis de solo. Os perfis do solo foram realizados nas zonas de aterro e alagadiça, e teve como objetivo avaliar a distribuição espacial e o comportamento dos parâmetros - metais pesados, pH, CTC, MO e textura -, complementados pelos pontos superficiais.

As instruções para amostragem do solo foram obtidas por meio da NBR 10.007. Embora esta norma trate de amostragem de resíduos, foi considerada adequada, em razão deste estudo reconhecer os solos contaminados de forma similar aos resíduos. Análises químicas quantitativas para Pb e Cd foram realizadas por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama, enquanto análises para determinação da CTC, pH e MO foi de acordo com as orientações do Manual do método de análise do solo da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). Já, o método para determinação da textura e classificação do solo foi obtido seguindo a Norma NBR 7181.

Os resultados das análises químicas com as concentrações dos metais Pb e Cd e da Capacidade de Troca Catiônica e percentagem de Matéria Orgânica são apresentados no Quadro 6.6.

Quadro 6.6 - CONCENTRAÇÕES DE Pb E Cd NO SOLO

AMOSTRAGEM SUP. (PPS-01, 04 e 05) E PERFIL DO SOLO (PPS-02 e 03)	Profundidade (cm)	Pb (µg/g)	Cd (µg/g)	CTC (Meq/100g)	MO %	pH
PPS-01.01	10 cm	50	1,0			
PPS-01.02	10 – 30 cm	<5,0	<0,5			
PPS-02.01	10 cm	1.800	38,0	44,3	2,9	8,0
PPS-02.02	10 – 30 cm	1.300	18,1	41,0	0,7	8,1
PPS-02.03	30 – 50 cm	821	12,4	35,6	0,9	8,4
PPS-02.04	50 – 70 cm	307	3,7	38,6	1,1	8,5
PPS-02.05	70 – 90 cm	175	1,7	39,0	0,9	8,6
PPS-02.06	90 - 110 cm	<5,0	<0,5	23,7	0,4	8,6
PPS-02.07	110 - 130 cm	<5,0	<0,5	53,0	0,9	8,4
PPS-02.08	130 - 150 cm	<5,0	<0,5	20,0	0,3	8,7
PPS-02.09	150 - 170 cm	182	2,2	41,7	0,9	8,6
PPS-02.10	170 - 190 cm	157	2,1	40,4	0,6	8,6
PPS-03.01	10 cm	2.000	27,9	32,2	4,5	8,0
PPS-03.02	10 – 40 cm	390	5,0	37,4	1,3	8,4
PPS-03.03	40 – 70 cm	89	1,3	35,6	0,8	8,6
PPS-03.04	70 - 100 cm	256	2,5	39,0	0,7	8,6
PPS-03.05	100 - 130 cm	3.000	39,9	45,4	3,6	8,2
PPS-03.06	130 - 160 cm	1.400	20,4	45,1	4,9	7,9
PPS-03.07	160 - 190 cm	78	1,1	46,4	4,3	8,1
PPS-04.01	10 cm	8.200	117,0	47,1	10,9	8,0
PPS-04.02	10 – 30 cm	1.200	38,9	42,5	4,5	8,0
PPS-05.01	10 cm	<5,0	<0,5			

Fonte: ANJOS (1998)

Verifica-se que os Pontos de Perfil de Solo (PPS) - 02-01, 03-01 e 04-01 – apresentam, respectivamente, altas concentrações de metais (1.800; 2.000 e 8.200 $\mu\text{g/g}$ para Pb e 38; 27,9 e 117 $\mu\text{g/g}$ para Cd). Estas concentrações estão, respectivamente, relacionadas com altas CTC (44,3; 32,2 e 47,1 meq/100g), altas percentagens de MO (2,9; 4,5 e 10,9%) e pH alcalino, variando de 7,9 a 8,6. Estes resultados confirmam que não existe uma relação clara que estabelece uma intrínseca relação entre a retenção de metais, com altos valores para a CTC e a MO.

Algumas conclusões podem ser estabelecidas por meio dos resultados obtidos na área piloto, destacando-se:

- a) a existência da fonte de poluição foi constatada no sitio da Plumbum, ela é decorrente da deposição inadequada da escória contaminada;
- b) as águas superficiais localizadas na zona alagadiça apresentam concentrações de Pb e Cd acima do estabelecido no Enquadramento do rio Subaé. Este local apresenta concentrações até 260,3 vezes o valor máximo permitido para Pb e 84 vezes permitido para Cd;
- c) as águas subterrâneas encontram-se contaminadas na zona alagadiça, todavia, à montante e à jusante desta zona os teores encontrados para Pb e Cd estão muito próximos dos limites máximos estabelecidos pela legislação vigente;
- d) sobre o vertissolo da zona alagadiça se depositaram sedimentos hidromórficos contendo matéria orgânica originária da decomposição da vegetação e argilas provenientes da erosão do vertissolo das colinas do vale. Este sedimento, com espessura variando de 10 a 30cm, ocorrem em toda a *wetland* da Plumbum onde se desenvolve a vegetação classificada como *Typha sp.*
- e) Pb e Cd ficam retidos majoritariamente no sedimento da zona alagadiça, possivelmente, por meio dos processos químicos de precipitação, sorção e complexação. Estes processos são desenvolvidos especialmente em razão do pH básico, que favorece a precipitação dos metais, sua adsorção pelas argilas e a formação de complexos orgânicos metálicos;
- f) existe o risco de contaminação dos animais que pastam livremente no sítio contaminado, em especial o gado bovino, que utiliza as águas contaminadas da

zona alagadiça para sua dessedentação e se alimenta das gramíneas contaminadas, possibilitando a disseminação da contaminação (bioacumulação dos metais) para populações que estão utilizando o leite e a carne destes animais.

6.5 - O recobrimento da escória efetuado pela Plumbum

O projeto técnico desenvolvido no sítio da Plumbum, bem como a execução da obra foi realizada pela empresa MORSA ENGENHARIA Ltda. O projeto desenvolvido pela empresa trata somente de uma “proposta para fornecimento de mão de obra e equipamentos necessários para cobrir com 30 cm (trinta centímetros) de terra, toda a escória existente a céu aberto” (GONÇALVES 2001).

O projeto da empresa MORSA, apresentado ao Ministério Público, consta de 09 páginas e apresenta como “Obrigações da MORSA Engenharia Ltda efetuar os trabalhos de acordo com regulamentos e normas existentes no país” (GONÇALVES *op. cit.*) pg 9.

A proposta desenvolvida pela MORSA apresenta, exclusivamente, um elenco de fotos dos locais no qual o solo deveria ser removido, a espessura do recobrimento e o total de solo removido para cada área. No total, a MORSA movimentou 170.000 m² do solo potencialmente contaminado, tais como:

- na área do barramento da escória, denominada, no projeto, de área superior com encostas, foi proposto o recobrimento com 30 cm do próprio solo da área e a colocação de anteparos de bambú nas encostas para fixação do terreno, no total de 20.000m². pgs. 01 e 02 (GONÇALVES *op. cit.*) (Fotos 6.2), e
- conclusão do rebaixar morro e execução de talude com terra nas dimensões $\cong$ 2m de altura x 5m largura x 250m comprimento, no total de 8.000m². Foi proposto o recobrimento de outros pontos onde houvesse escória no total de 26.000m². O total da área coberta 85.000m² (GONÇALVES *op. cit.*) pgs. 06, 07 e 08 (Foto 6.3).

Foto 6.2 – Barramento da escória com sinalizações em vermelho indicando área a ser trabalhada.

Fonte: GONÇALVES (2001)

Foto 6.3 – Indicação do rebaixamento do morro e construção do dique.

Fonte: GONÇALVES (2001)

6.6 Análise do laudo pericial da ação civil nº 302/98

O laudo pericial de quantificação e avaliação da contaminação da contaminação ambiental e populacional por chumbo e cádmio na município de Santo Amaro da Purificação – Estado da Bahia (CUNHA e ARAUJO 2001) foi um estudo realizado no período de dezembro de 2000 e junho de 2001 em cumprimento à determinação contida nos autos da Ação Civil Publica nº 302/98 do Juízo de Direito Cível da Camarça de Santo Amaro da Purificação.

O laudo pericial, segundo NETO (2001), apresenta parcialidade e contradições metodológicas que o nulificam. Esta contestação do Promotor Público que acompanha a questão é em função da perícia não ter atuado com imparcialidade e isenção necessária, principalmente nas questões técnicas que não são inerentes à sua profissão.

Como o perito e seu assistente são médicos foram constatadas as seguintes contradições metodológicas relacionadas com os aspectos técnicos do “encapsulamento” no laudo pericial contratado pelo poder judiciário de Santo Amaro:

1) “foram iniciados, e estão em fase de conclusão, pela Construtora Morsa Ltda., com custos arcados pela Plumbum, obras sob a responsabilidade do Engenheiro Paulo Roberto Riscado, visando o encapsulamento da escória. Para tanto foram mobilizados milhares de metros cúbicos de terra, da região, propício, por sua constituição geológica, para os fins propostos” pg 89 (CUNHA e ARAUJO *op. cit.*)”.

O projeto de encapsulamento não apresentou estudo sobre as características químicas do solo utilizado para recobrimento da escória, portanto não se pode falar que o solo utilizado seja adequado para esta situação.

O termo “terra” é muito abrangente, não específico para este trabalho, isto em função de que os solos para projetos de encapsulamento devem ter especificações que definam as suas características físicas, tais como a utilização de diferentes tipos de argilas compactadas para a impermeabilização do sistema.

2) “foram construídos, três taludes, visando impedir que as águas contaminadas pudessem chegar ao rio Subaé” pg 89 (CUNHA e ARAUJO *op. cit.*).

Inicialmente, talude significa: superfície inclinada do terreno na base de um morro ou de uma encosta do vale, onde se encontra um depósito de detritos (MOREIRA 1992) ou terreno inclinado, escarpa, rampa, superfície de uma escavação, de um aterro (AURELIO 1986). Enquanto dique significa: estrutura natural ou artificial que controla o nível das águas de um rio, lago ou mar (MOREIRA *op. cit.*), construção sólida, para represar águas correntes, represa, açude ou obstáculo ou barreira (AURELIO *op. cit.*), ou maciços de terra ou paredes de concreto ou outro material adequado, formando uma bacia de contenção (NBR 12235/92).

Diante de tais conceitos fica evidente que o termo talude está sendo usado de forma incorreta. Além disto, os diques não vão impedir a migração das águas superficiais, tendo em vista que elas migram pela tubulação que passa de baixo da construção do dique.

3) “convém ressaltar e reafirmar que as medidas adotadas para o encapsulamento da escória, segundo vários especialistas, eram e são a única solução plausível de ser adotada, que não pode ser rotulada de paliativo” pg 61 (CUNHA e ARAUJO 2001).

Inicialmente o projeto foi executado sem o devido conhecimento do termo “encapsulamento”. Segundo pesquisa desenvolvida por NEDER (1998), encapsulamento tem sido usado no mundo como tecnologia de tratamento de resíduos utilizados nos processos de solidificação e estabilização de poluentes. Ou seja, são mecanismos de macro ou microencapsulamento que aprisionam fisicamente o resíduo dentro de uma matriz maior ou dentro de estrutura cristalina da matriz solidificada (NEDER *op. cit.*).

Todavia, caso o projeto fosse desenvolvido dentro dos procedimentos da norma técnica para armazenamento de resíduo perigoso, que estabelece as formas de armazenamento de resíduos perigosos, poderiam ter sido utilizados vários tipos de projetos de confinamento de resíduo eficientes no controle da poluição. Entretanto isto não aconteceu, o projeto desenvolvido pelo Plumbum trata apenas de um recobrimento superficial sem nenhum procedimento técnico normalizado.

Qualquer projeto de remediação do sítio da Plumbum tem que contemplar a escória e o solo contaminado. Portanto, mesmo o recobrimento superficial teria que avaliar a recuperação deste solo e não removê-lo de forma inadequada. Para isto existem

outras técnicas de remediação que poderiam ser realizadas na área, basta ver toda a bibliografia disponível para remediação de sítios, a exemplo de CONSOIL (1998 e 2000), vide Capítulo 5.6 – Tecnologias de Remediação.

O projeto desenvolvido pela MORSA somente vai retardar a solução do problema, mesmo que a escória fosse realmente confinada deveria ser previsto a médio prazo projeto para disponibiliza a escória em aterro industrial, ou tratada e reciclada.

4) “nos idos de mil novecentos e noventa e dois, três anos após a total aquisição da indústria pela Plumbum, a produção começou a declinar em tais níveis que culminaram pelo encerramento das atividades no mês de dezembro do ano seguinte” pg. 82 (CUNHA e ARAUJO 2001).

Toda liga de chumbo produzida pela Plumbum dependia do minério beneficiado das minas de Boquira ou de outros locais. A reserva de uma mina é controlada pelo DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral) e, sua exaustão é prevista com muita antecedência pelos acionistas. Observe-se o que diz o Perfil analítico do chumbo de 1973: “As reservas da mina de Boquira, em 01/01/73, apresentadas pela Mineração Boquira em relatórios anuais de lavra ao DNPM, permitirão a vida da mina por um período de aproximadamente 6 (seis) anos, no atual ritmo de produção, a exemplo do que ocorreu em 1972, com a retirada de 274.800 t de minérios”, ou seja, vinte anos antes já se tinha estimado a vida útil da mina em seis anos com a produção realizada na época.

Ademais, no ano de 1993, antes do abandono da metalurgia, ocorreram os seguintes eventos: o CRA emitiu uma nova licença de Operação para a metalurgia com dezenas de medidas mitigadoras que nunca foram cumpridas; a ação cautelar nº 180/92 e da ação civil pública nº 264/93 começaram a tramitar na Justiça contra a Plumbum. Houve também a publicação, pela Organização Pan Americana de Saúde, colocando a cidade de Santo Amaro da Purificação como a referência sobre contaminação por chumbo no Brasil.

Portanto, opinar que a produção só começou a declinar em 1992 e que somente este fato tenha levado ao fechamento da metalurgia está em desacordo com os fatos mencionados.

5) “no ano de mil novecentos e noventa e cinco, a Plumbum Mineração e Metalurgia, através contrato, locou parte de suas instalações para a implantação de uma indústria de confecção de guardanapos que, dentre outras obrigações, deveria cuidar do passivo ambiental. Nenhuma das providências contratadas foi efetivamente adotada” pg. 93 (CUNHA e ARAUJO 2001).

A fábrica de guardanapo Boka Loka funcionou irregularmente até o fechamento das suas instalações pelo CRA. Portanto, não era responsável pelo passivo ambiental da Plumbum, já que este não se transfere por contrato temporário de locação, portanto a perícia não tem juízo para afirmar que a Boka Loka é a responsável pela não remediação do sítio.

6) “das análises relativas ao meio ambiente podemos concluir que: a) Existe contaminação ambiental por metais pesados (chumbo e cádmio) nas regiões de deposição da escória, no sítio onde funcionava a Plumbum Mineração e Metalurgia; convém ressaltar que tal contaminação está restrita ao sítio supracitado” pg. 90 (CUNHA e ARAUJO *op. cit.*)

Os autores são incoerentes quando, no próprio texto da perícia, indicam outro local onde ocorre a contaminação dos metais. Na pág. 85 (CUNHA e ARAUJO *op. cit.*) dizem “Nos terrenos em frente ao DERBA, a escória ali irresponsavelmente distribuída, possui, embora em menor quantidade, altos teores de chumbo e cádmio, que pode representar um grave risco para as crianças que descalças brincam naqueles lugares”.

CAPITULO 7: RESULTADOS DE CAMPO E DE LABORATÓRIO

7.1 Primeira etapa – Antes do recobrimento da escória

A transferência dos metais na *wetland* da Plumbum está ocorrendo, inicialmente, a partir das águas pluviais que lixiviam e/ou solubilizam a principal fonte de contaminação (barramento de escória) disposta imediatamente à montante da zona alagadiça (Figura 7.1). Em seguida, os metais oriundos da fonte de contaminação são introduzidos na zona alagadiça pelo escoamento superficial e interagem com a água e os sedimentos superficiais, a vegetação macrófita e os microorganismos, até a saída da *wetland* para o rio e estuário do Subaé.

Figura 7.1 – Corte esquemático apresentando o barramento da escória antes do recobrimento e os pontos de amostragem 01 e 02.

Os parâmetros levantados foram referentes à precipitação pluviométrica, à fonte de poluição caracterizada pelo barramento da escória, às concentrações dos metais na entrada e saída das águas superficiais da zona alagadiça e os teores dos metais disponíveis nos sedimentos desta zona e do solo.

7.1.1 – Avaliação das águas pluviais

O levantamento semanal do volume de chuva e pH realizado nas proximidades da zona alagadiça da Plumbum durante os 5 (cinco) meses iniciais de 2001 (ANEXO 1) quantificou a precipitação semanal na área. Durante este período (22 semanas) predominaram baixas precipitações semanais, inferiores a 30 mm; porém estes valores estiveram acima de 30mm nas nona e décima oitava semanas, com valores superiores a 50mm de chuva semanal (Figura 7.2), enquanto nas sétima, décima e décima terceira semanas não ocorreu precipitação.

Figura 7.2 – Valores da precipitação semanal das águas pluviais

Quanto ao pH das águas pluviais (Figura 7.3), pode-se observar que na sétima, décima e décima-terceira semanas os valores não foram medidos em função da inexistência de precipitação nestas semanas. Neste período o pH variou de 5,2 a 8,3 e, até a nona semana podemos observar uma correlação entre pequenos e altos valores de precipitação com pequenos e altos valores do pH.

Figura 7.3 – Valores semanais do pH e da precipitação na área da Plumbum.

O volume total das águas pluviais medidos durante esta etapa da pesquisa foi de 318mm, enquanto o valor medido durante todo o ano de 2001 foi de 1.270mm. Essas águas funcionam como principal agente no processo de lixiviação e/ou solubilização da escória contaminada por metais. Já os valores de pH encontrados no levantamento variaram de neutro a alcalino e, segundo a vasta bibliográfica sobre o tema, o pH nessas condições dificulta o desencadeamento dos processos de disponibilidade dos metais.

7.1.2 – Caracterização da escória

Foram realizadas análises químicas por Fluorescência de Raio-X em seis amostras para determinação da atual composição química da escória (Quadro 7.1). Como a grande

maioria da escória foi depositada e misturada no vale em forma de barramento e por não se dispor de nenhuma informação sobre o ano da sua produção, foi realizada amostragem em dois furos no centro do barramento para se determinar uma média da sua composição química atual.

Quadro 7.1 – ANÁLISES DA ESCÓRIA POR FLOURESCÊNCIA DE RAIOS-X EM %.

	Furo 33 AM 02	Furo34 AM 02	Furo33 AM 03	Furo34 AM 04	Furo33 AM 06	Furo34 AM 07
Prof(m)	1 – 1,99	1 – 1,99	3 – 3,99	3 – 3,99	6 – 6,99	6 – 6,99
MgO	7,29	3,37	7,97	4,10	8,04	6,52
Al₂O₃	2,18	2,60	2,16	2,53	2,28	2,58
SiO₂	23,70	21,5	25,5	21,8	25,1	25,1
P₂O₅	0,08	0,14	0,10	0,13	0,16	0,11
SO₃	1,41	3,09	1,07	3,72	1,41	0,81
K₂O	0,31	-	0,37	0,42	0,42	0,36
CaO	20,5	21,3	21,2	20,4	20,2	23,2
TiO₂	0,26	0,30	0,26	0,28	0,23	0,24
MnO	0,67	0,91	0,48	0,89	0,58	0,39
Fe₂O₃	26,6	25,4	23,3	25,4	23,3	22,6
CuO	0,15	0,51	0,11	0,61	0,08	0,19
ZnO	12,5	15,3	11,6	15,2	12,8	11,3
As₂O₃	0,09	0,44	0,18	0,36	0,25	0,06
Sb₂O₃	0,16	0,23	0,24	0,17	0,28	0,17
BaO	0,19	0,13	0,21	0,09	1,11	0,17
PbO	3,43	3,80	4,46	3,25	3,40	5,35
CdO	-	-	-	-	-	-

Pode-se observar elevadas concentrações de MgO, SiO₂, CaO, Fe₂O₃, ZnO e PbO em todas as seis amostras analisadas, porém, nota-se que o cádmio não foi detectado em nenhuma das amostras analisadas nesta pesquisa. Também, foram detectados valores médios para Al₂O₃ e SO₃, e valores muito baixos para MnO, CuO, As₂O₃ e BaO.

7.1.3 – Concentrações dos parâmetros físico-químicos das águas superficiais

Nesta primeira etapa da pesquisa, as águas superficiais foram avaliadas durante 22 semanas, quando os seguintes parâmetros “*in situ*” foram medidos: pH (Figura 7.4), Potencial de oxi-redução (Figura 7.5), Condutividade (Figura 7.6), Oxigênio Dissolvido (Figura 7.7) e Temperatura da água (Figura 7.8) (ANEXO 2).

Potencial Hidrogeniônico (pH)

Os valores de pH encontrados nas águas superficiais da zona alagadiça estão entre 6 e 8 e estabelecem a condição de águas levemente ácida a levemente, com exceção das duas primeiras semanas para o ponto de entrada e décimo primeiro para o ponto de saída. Os valores observados na Figura 7.4 mostram que os pontos de entrada (pH-01) apresentam valores de pH mais elevados que os pontos de saída (pH-02) da *wetland*.

Figura 7.4 – Valores semanais do pH das águas superficiais

Potencial de oxi-redução (Eh)

Os valores de oxi-redução encontrados nas águas superficiais da zona alagadiça da Plumbum na primeira etapa do levantamento (Figura 7.5) apresentam valores concentrados, majoritariamente, entre 50 a 350 mV (zona de oxidação), com exceção das duas últimas semanas, quando foram medidos valores redutores para o sistema.

Figura 7.5 – Valores semanais do potencial de oxi-redução nas águas superficiais

Os potenciais de oxi-redução medidos no ponto de entrada do sistema (Eh - 01) apresentam concentrações sempre mais elevadas que o ponto de saída (Eh - 02) da zona alagadiça. Esta diferença, entre os valores de Eh na entrada e saída da *wetland* da Plumbum, reflete os processos inerentes ao consumo de oxigênio dentro deste sistema pela vegetação e microorganismos. Nas sétima e oitava semanas não foram levantados o Eh devido à célula que mede este parâmetro se encontrar em revisão.

Condutividade (CD)

Pode-se observar que as águas superficiais da *wetland* da Plumbum apresentam condutividade variando entre 600 e 1200 $\mu\text{mho/cm}$ (Figura 7.6). O ponto de entrada da zona alagadiça (CD – 01) apresenta valores inferiores aos do ponto de saída (CD – 02), com exceção da oitava semana. Estes altos valores apresentados nas águas da zona alagadiça estão relacionados às altas concentrações dos óxidos de cálcio e magnésio encontradas na composição da escória e nos sedimentos da zona alagadiça (ANJOS e RIBEIRO 1999), além do reduzido volume de água do sistema alagado proporcionar uma maior concentração das espécies condutoras.

Figura 7.6 – Valores da condutividade nas águas superficiais da zona alagadiça

Oxigênio Dissolvido (OD)

As concentrações de oxigênio dissolvido encontrado nas águas superficiais da zona alagadiça da Plumbum apresentam valores inferiores a 2,5 mg/l. Os maiores valores de OD foram encontrados nos pontos de entrada da zona alagadiça (OD – 01) na segunda e nona semana, enquanto a partir da décima primeira semana predominou baixos valores de OD, porém com concentrações maiores no ponto de saída da zona alagadiça (OD – 02) (Figura 7.7).

Figura 7.7 – Valores de oxigênio dissolvido nas águas superficiais da zona alagadiça

Temperatura

A temperatura das águas superficiais na zona alagadiça da Plumbum (Figura 7.8) apresenta variação entre 24 a 30 ° C. Os valores medidos no ponto de entrada (T – 01) sempre apresentam valores mais elevados que os pontos de saída do sistema (T – 02).

Essas altas temperaturas proporcionam o desenvolvimento de processos biológicos e aceleram as reações bioquímicas.

Figura 7.8 – Valores da temperatura nas águas superficiais.

7.1.4 – Concentrações de metais pesados nas águas superficiais

O levantamento das águas superficiais realizadas nos cinco meses iniciais do ano de 2001, antes do recobrimento da escoria, nos pontos de entrada e saída da *wetland*, teve como objetivo avaliar as concentrações de metais que estão sendo introduzidos na zona alagadiça e a quantidade de metais que estão sendo removidos pelo sistema. Os metais pesados que apresentaram resultados significativos foram o cádmio, chumbo, cobre e o zinco, enquanto o cobalto, cromo e níquel não foram detectados nas análises químicas. Também foram avaliados o alumínio, cálcio, ferro, magnésio e manganês (ANEXOS 3).

7.1.4.1 Cádmio

A Figura 7.9 apresenta levantamento semanal para os pontos Cd – 01 (entrada da zona alagadiça) e Cd – 02 (saída da zona alagadiça). Os pontos verdes representam o valor estabelecido pela Resolução CONAMA 01/86, Classe 2 (0,001 mg/L Cd), enquanto a Tabela 7.1 apresenta a percentagem dos pontos que ultrapassaram os limites de tolerância estabelecidos na resolução acima referidos.

Figura 7.9 – Concentrações de cádmio nas águas superficiais da zona alagadiça

Tabela 7.1 – Percentagem de amostras semanais de cádmio que ultrapassaram o limite CONAMA

	SIM	NÃO	TOTAL
Cd – 01	22 (100%)	0 (0%)	22 (100%)
Cd – 02	6 (27%)	16 (73%)	22 (100%)

Os resultados do cádmio na zona alagadiça da Plumbum revelam que este metal pesado está sendo lixiviado e/ou solubilizado continuamente da escória para as águas superficiais da zona alagadiça (Cd – 01). E que, majoritariamente, está sendo retido no sistema *wetland* por processos geoquímicos e biológicos (Cd – 02). Vale ressaltar que, durante os cinco meses do levantamento, somente em seis semanas, 27% dos pontos avaliados tiveram seus valores na saída da zona alagadiça com concentrações maiores que as estabelecidas pela Resolução CONAMA.

7.1.4.2 Chumbo

A Figura 7.10 apresenta levantamento semanal para os pontos Pb – 01 (entrada da zona alagadiça) e Pb – 02 (saída da zona alagadiça). Os pontos verdes representam o valor estabelecido pela Resolução CONAMA 01/86, Classe 2 (0,03 mg/L Pb). A Tabela 7.2 apresenta a percentagem dos pontos que ultrapassaram os limites de tolerância estabelecidos na resolução acima referidos.

Figura 7.10 – Concentrações de chumbo nas águas superficiais da zona alagadiça

Tabela 7.2 – Percentagem de amostra semanais de chumbo que ultrapassaram o limite CONAMA

	SIM	NÃO	TOTAL
Pb – 01	22 (100%)	0 (0%)	22 (100%)
Pb – 02	4 (18%)	18 (82%)	22 (100%)

A concentração de chumbo nas águas superficiais dos pontos 01 (Pb – 01) mostra uma grande lixiviação e/ou solubilização do metal na fonte de contaminação, enquanto o ponto 02 (Pb – 02) saída da *wetland* demonstra que chumbo esta sendo intensamente retido pela zona alagadiça. No ponto de saída da *wetland* somente em quatro (18%) das vinte e duas semanas suas concentrações ultrapassaram os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA.

7.1.4.3 Cobre

A Figura 7.11 apresenta levantamento semanal para os pontos Cu – 01 (entrada da zona alagadiça) e Cu – 02 (saída da zona alagadiça). Os pontos verdes representam os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA 01/86, Classe 2. (0,02 mg/L Cu), enquanto a Tabela 7.3 apresenta a percentagem dos pontos que ultrapassaram os limites de tolerância estabelecidos na resolução acima referidos.

A concentração de cobre nas águas superficiais dos pontos 01 (Cu – 01) mostra uma grande lixiviação e/ou solubilização da escória contaminada, enquanto o ponto 02 (Cu – 02) na saída da *wetland* demonstra que cobre está sendo totalmente removido pela zona alagadiça. No ponto de entrada 82% das amostras ultrapassaram o limite, enquanto no ponto de saída da *wetland* todas as vinte e duas semanas apresentaram concentrações abaixo dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA.

Figura 7.11 - Concentrações de cobre nas águas superficiais da zona alagadiça

Tabela 7.3 – Percentagem de amostras semanais de cobre que ultrapassaram o limite CONAMA

	SIM	NÃO	TOTAL
Cu – 01	18 (82%)	4 (18%)	22 (100%)
Cu – 02	0 (0%)	22 (100%)	22 (100%)

7.1.4.4 Zinco

A Figura 7.12 apresenta levantamento semanal para os pontos Zn – 01 (entrada da zona alagadiça) e Zn – 02 (saída da zona alagadiça). Os pontos verdes representam o valor estabelecido pela Resolução CONAMA 01/86, Classe 2. (0,18 mg/L Zn). A Tabela 7.4 apresenta a percentagem dos pontos que ultrapassaram os limites de tolerância estabelecidos na resolução acima referidos.

Figura 7.12 – Concentrações de zinco nas águas superficiais da zona alagadiça

Tabela 7.4 – Percentagem de amostras semanais de zinco que ultrapassaram o limite CONAMA

	SIM	NÃO	TOTAL
Zn – 01	20 (91%)	2 (9%)	22 (100%)
Zn – 02	0 (0%)	22 (100%)	22 (100%)

A concentração de zinco nas águas superficiais dos pontos 01 (Zn – 01) mostra uma elevada lixiviação e/ou solubilização, enquanto o ponto 02 (Zn – 02) na saída da *wetland* demonstra que o zinco, assim como o cobre, está sendo totalmente retido pela zona alagadiça. No ponto de entrada 91% das amostras ultrapassaram o limite, enquanto no ponto de saída da *wetland* todas as vinte e duas semanas apresentaram concentrações abaixo dos limites estabelecidos pela resolução CONAMA.

7.1.5 – Concentrações dos elementos de suporte nas águas superficiais

Os elementos de suporte tem sido de grande importância na compreensão dos processos de remoção e disponibilidade dos metais tóxicos no solo e águas. Os principais elementos pesquisados têm sido o alumínio, ferro e manganês, em função da sua ligação a argilominerais e aos óxidos de ferro e manganês. Além destes elementos também foram avaliados o cálcio e o magnésio devido a suas altas concentrações na fonte de contaminação e de fundamental importância na variação do pH.

7.1.5.1 - Alumínio

A Figura 7.13 apresenta levantamento semanal para os pontos Al – 01 (entrada da zona alagadiça) e Al – 02 (saída da zona alagadiça). Os pontos verdes representam o valor estabelecido pela Resolução CONAMA 01/86, Classe 2 (0,1 mg/L de Al).

Figura 7.13 – Concentrações de alumínio nas águas superficiais da zona alagadiça

A concentração de alumínio nas águas superficiais dos pontos 01 (Al – 01) mostra uma grande lixiviação e/ou solubilização da escória, com exceção das quatro primeiras semanas onde predominou a disponibilidade do alumínio na zona alagadiça. Enquanto o ponto 02 (Al – 02) na saída da *wetland* demonstra que alumínio esta sendo em parte removido pela zona alagadiça, principalmente, a partir da quinta semana.

7.1.5.2 - Cálcio

A Figura 7.14 apresenta levantamento semanal para os pontos Ca – 01 (entrada da zona alagadiça) e Ca – 02 (saída da zona alagadiça). O cálcio não apresenta nenhuma restrição de uso para as águas superficiais segundo o CONAMA.

Figura 7.14 – Concentrações de cálcio nas águas superficiais da zona alagadiça

A concentração de cálcio nas águas superficiais dos pontos 01 (Ca – 01) mostra uma grande lixiviação e/ou solubilização da escória, porém com um grande aporte de cálcio na zona alagadiça. Pode-se observa maiores concentrações deste elemento no ponto 02 (Ca – 02) durante as vinte e duas semanas, com exceção da primeira, sétima,

décima oitava, vigésima e vigésima-primeira, quando os valores de entrada na zona alagadiça foram maiores que os de saída.

7.1.5.3 - Ferro

A Figura 7.15 apresenta levantamento semanal para os pontos Fe – 01 (entrada da zona alagadiça) e Fe – 02 (saída da zona alagadiça). Os pontos verdes representam o valor estabelecido pela Resolução CONAMA 01/86, Classe 2 (0,3 mg/L de Fe).

A concentração de ferro nas águas superficiais mostra um pequeno predomínio à saída deste elemento, ponto 02 (Fe – 02), onde até a décima quinta semana os valores disponibilizados foram majoritariamente inferiores a 2 mg/L. Enquanto as maiores concentrações do ponto 01 (Fe – 01) encontra-se a partir da nona semana com valores de até 15 mg/L.

Figura 7.15 - Concentrações de ferro nas águas superficiais da zona alagadiça

7.1.5.4 - Manganês

A Figura 7.16 apresenta levantamento mensal para os pontos Mn – 01 (entrada da zona alagadiça) e Mn – 02 (saída da zona alagadiça). Os pontos verdes representam o valor estabelecido pela Resolução CONAMA 01/86, Classe 2 de (0,1 mg/L Mn).

Figura 7.16 – Concentrações de manganês nas águas superficiais da zona alagadiça

Os valores de manganês lixiviados e/ou solubilizados da escória, ponto 01 (Mn – 01), foram predominantemente abaixo dos limites estabelecidos pelo CONAMA, enquanto o ponto 02 (Mn – 02) que ocorre na saída da zona alagadiça demonstra uma elevada disponibilidade de manganês.

7.1.5.5 - Magnésio

A Figura 7.17 apresenta levantamento mensal para os pontos Mg – 01 (entrada da zona alagadiça) e Mg – 02 (saída da zona alagadiça). O magnésio não apresenta nenhuma restrição de uso para as águas superficiais, segundo o CONAMA.

Figura 7.17 – Concentrações de magnésio nas águas superficiais da zona alagadiça

As concentrações de magnésio encontradas na saída da zona alagadiças, ponto 02 (Mg – 02), são majoritariamente superiores aos valores lixiviados e/ou solubilizados da escória, demonstrando estar ocorrendo uma migração do magnésio para o sistema alagado.

7.1.6 – Concentrações de metais pesados no solo e sedimento

Para o desenvolvimento desta pesquisa, foram coletadas 5 amostras do sedimento da *wetland* da Plumbum e uma amostra do solo do seu entorno, além de uma amostra de sedimento de uma zona alagadiça coletada a 7 km da área da pesquisa.

Foram realizadas análises por extração seqüencial dos metais chumbo, cádmio, cobre e zinco. A escolha destes metais se deu em função das concentrações de Zn, Pb e Cu encontradas na composição da escória e Zn, Cd e Pb verificados em estudos anteriores para solo e água no sitio da Plumbum (ANJOS 1998).

O objetivo principal desta análise foi avaliar a quantidade de metais potencialmente disponíveis para o ambiente, além de verificar em que fase geoquímica estes metais encontram-se, preferencialmente, concentrados. Estas análises subsidiarão a elaboração do projeto de remediação para o sítio da Plumbum.

Os resultados obtidos nas fases trocável, carbonática, redutível, oxidável e residual do sedimento e solo foram os seguintes (ANEXO 4):

7.1.6.1. Fase Trocável

As amostras de sedimentos da zona alagadiça da Plumbum (AW1 a AW5) apresentam elevadas percentagens (Figura 7.18) e concentrações (Figura 7.19) para chumbo em todos os pontos levantados, seguido do zinco, enquanto o ponto AW1 próximo à surgência do lixiviado da escória apresenta as maiores concentrações para todos os metais analisados.

Figura 7.18 – Percentagens dos metais na fase trocável

Figura 7.19 – Concentrações dos metais na fase trocável

A amostra de solo (AW6) apresenta concentrações de chumbo e cádmio bem inferiores às amostras de sedimento. Enquanto no ponto de controle AW0 os metais Cd, Pb, Cu e Zn não foram detectados.

7.1.6.2. Fase Carbonática

As amostras de sedimentos e solo (AW1 a AW6) (Figura 7.20 e 21) apresentam elevadas concentrações e percentagem para chumbo e zinco e em menor proporção cádmio, enquanto o ponto AW1 próximo à surgência do lixiviado da escória continua apresentando as maiores concentrações para chumbo, zinco e cobre. O ponto AW0 apresenta somente concentração mensurável para zinco.

Figura 7.20 – Percentagens dos metais na fase carbonática

Figura 7.21 – Concentrações dos metais na fase carbonática

7.1.6.3. Fase Redutível

As amostras de sedimentos e solo (AW0 a AW6) (Figura 7.22 e 23) apresentam elevadas percentagens e concentrações para chumbo e em menor proporção zinco. Enquanto o ponto AW1 continua apresentando as maiores concentrações para chumbo, zinco e cobre, e o ponto AW3 apresentando as maiores concentrações para cádmio. Já no ponto AW0 foram detectadas baixas concentrações para chumbo e zinco.

Figura 7. 22 – Percentagens dos metais na fase redutível

Figura 7.23 – Concentrações dos metais na fase redutível

7.1.6.4. Fase oxidável

As concentrações de chumbo, cobre e zinco apresentam valores muito próximos no ponto AW1, enquanto em todos os outros pontos do sedimento (AW2 a AW5) as concentrações seguem a ordem $Pb > Zn > Cu > Cd$. O cobre ocorre pela primeira vez em concentrações altas, principalmente no ponto AW1 demonstrando ter uma grande afinidade com a fase da matéria orgânica (Figura 7.24 e 25).

Assim como na fase redutível, o chumbo e o cádmio apresentam baixas concentrações no ponto AW0. Enquanto na amostra do solo (AW6) apresenta concentrações dos quatros metais sempre inferior às dos sedimentos.

Figura 7.24 – Percentagens dos metais na fase oxidável

Figura 7.25 – Concentrações dos metais na fase oxidável

7.1.6.5. Fase residual

As percentagens de chumbo nas amostras de sedimento da fase residual também ocorrem em maiores concentrações. Mais uma vez, o ponto AW1 apresenta as maiores concentrações para os metais chumbo, zinco e cobre. As concentrações de cobre em todas as amostras demonstram sua afinidade com esta fase (Figura 7.26 e 27).

O chumbo continua sendo o principal metal a concentrar-se nos sedimentos, com valores superiores à fase oxidada, enquanto o cádmio apresenta as menores concentrações que as fases tocáveis, carbonática, redutível e oxidável.

Figura 7.26 – Percentagem dos metais na fase residual

Figura 7.27 – Concentrações dos metais na fase residual

7.2. – Segunda Etapa – Durante o recobrimento da escória

Durante o período de junho a julho de 2001 foi realizado levantamento na zona alagadiça da Plumbum, depois que o recobrimento da escória aterrou o ponto fixo P1 de amostragem das águas de surgência da escória (Figura 7.28). A principal finalidade do projeto desenvolvido pela MORSA não foi cumprida, a de confinar os resíduos para não serem lixiviados e/ou solubilizados pelas águas pluviais, isto devido às águas continuarem a migrar pelo interior barramento da escória. Desta forma, foi possível continuar medindo as águas superficiais no ponto de saída da zona alagadiça (P – 02).

Figura 7.28 – Corte esquemático com o recobrimento do barramento da escória e o aterro do ponto 01

7.2.1 – Concentrações das águas pluviais

O levantamento semanal do volume de chuva e pH realizado nas proximidades da zona alagadiça da Plumbum durante os 2 meses de recobrimento da escória (Junho e julho), quantificou a precipitação e os valores de pH semanal na área (ANEXO 1) (Figura 7.29). Durante este período (8 semanas) predominaram médias precipitações semanais, superior a 50 mm; porém estes valores chegaram até 90mm na vigésima-sétima semana, enquanto na vigésima-oitava e trigésima semanas ocorreram precipitações abaixo de 15 mm. Quanto ao pH verifica-se uma tendência crescente e uma leve variação de 6,9 a 7,4.

No período de recobrimento do barramento da escória o volume total de precipitação foi da ordem de 430mm, muito superior aos 5 meses iniciais quando foram medidos somente 318mm de água da chuva.

Figura 7.29 – Valores semanais de pH e da precipitação durante o recobrimento

7.2.2 – Concentrações dos parâmetros físico-químicos das águas superficiais

Nesta segunda etapa da pesquisa, as águas superficiais foram avaliadas durante 8 semanas, quando os seguintes parâmetros “in situ” foram medidos: pH, Potencial de oxi-redução, e Temperatura da água (Figura 7.30) (ANEXO 2).

Os valores de pH variaram de 6,7 a 7,6 demonstrando um crescimento da alcalinidade das águas superficiais. O potencial de oxi-redução apresenta valores variando de 88 a 344 mV e também uma tendência crescente a oxidação do sistema, enquanto a temperatura das águas superficiais varia de 23,4 a 26°C. Os três parâmetros avaliados apresentaram uma variação crescente durante este período de recobrimento do barramento da escória.

Figura 7.30 – Valores do pH, Eh e Temperatura durante o recobrimento

7.2.3 – Concentrações dos metais pesados e de suporte nas águas superficiais

Os metais pesados e de suporte avaliados (ANEXO 3) continuaram sendo os mesmos da primeira etapa, ou seja, cádmio, chumbo, cobre e zinco e os resultados demonstraram que o Cu e o Zn se encontram abaixo dos limites de detecção, enquanto o cádmio e chumbo apresentam pequenos valores acima da Resolução CONAMA, respectivamente nas semanas 27 e 29 e na semana 30 (Figura 7.31).

Os metais de suporte Al, Ca, Fe, Mg, e Mn continuaram sendo detectados enquanto os metais pesados Cobalto, Níquel, Prata e Vanádio não alcançaram os limites de detecção (Figura 7.32). Os valores do alumínio variaram de <0,1 a 0,22 mg/L durante esta fase, enquanto o cálcio continuou obtendo altos valores de 208 a 353 mg/L. Já o ferro, o magnésio e o manganês apresentaram valores,

respectivamente, de 0,24 a 3,28 mg/L de ferro, de 9,19 a 32,5mg/L de magnésio e 0,19 a 2,82mg/L de manganês.

Figura 7.31 – Metais pesados no ponto de saída da zona alagadiça.

CONAMA 01/86, Classe 2: Cd = 0,001; Pb = 0,03; Cu = 0,02; e Zn = 0,18

Figura 7.32 – Metais de suporte encontrados nas águas superficiais durante o recobrimento da escória.

7.3 Terceira Etapa – Depois do recobrimento da escória

Após o recobrimento superficial da escória buscou-se avaliar o projeto implantado e suas consequências na zona alagadiça. Como o projeto da Plumbum não contemplava um cronograma de atividades, pressupõe-se o final das atividades quando do término da mobilização de tratores e solo, ou seja, após o recobrimento total da escória efetuado pela empresa Morsa.

Durante esta fase foi notado o efeito da chuva no recobrimento superficial, por meio do desenvolvimento de processo erosivo (Figura 7.33). Isto levou a empresa a refazer algumas áreas que sofreram intensamente este processo.

Foi realizado o levantamento dos metais e parâmetros de suporte nas águas superficiais no ponto P - 02 na saída da zona alagadiça e um novo ponto P – 03 na confluência da drenagem com o rio Subaé, que continuavam migrando, agora do barramento recoberto com o solo.

Figura 7.33 – Corte esquemático apresentando a área do recobrimento superficial do barramento da escória e os pontos de amostragem 02 e 03.

Em função da inexistência de um plano de monitoramento¹ no projeto executado pela Plumbum, estabelecemos um levantamento de parâmetros, até o final do ano de 2001, com o intuito de avaliar o comportamento dos metais após o recobrimento superficial, compreendendo medições dos metais no ponto de saída da zona alagadiça e, mais um novo ponto, imediatamente nas proximidades do rio Subaé.

7.3.1 – Monitoramento dos parâmetros de suporte e metais pesados.

Foram levantados o pH e o volume da água da chuva (Figura 7.34) (ANEXO 01) e os metais chumbo, cádmio, cobre e zinco (ANEXO 3).

Figura 7.34 – Volume e pH da precipitação

¹ O termo monitoramento ambiental segundo LEAL FILHO (1994), significa um conjunto de normas e procedimentos utilizados sistematicamente para o controle do impacto gerado por atividades humanas. Todavia, os ingleses estabelecem diferenças básicas entre dois tipos de monitoramento ambiental, o termo monitoramento esta associado a medida ao longo do tempo (pré-operacional, no momento e pós-operacional), enquanto o termo “Survey” sem tradução no Brasil, estaria associado a medidas de natureza imediata de seus objetivos. Entretanto, neste trabalho vamos seguir o termo monitoramento de acordo com o Manual de áreas Contaminadas, que estabelece o seguinte, o termo monitoramento significa a “medida continua ou periódica da qualidade ou características de um meio” (CETESB 1999).

Os valores de pH para esta fase variaram de 7 até 8,9, o seja as águas se tornaram mais alcalinas, enquanto o volume da chuva foi de zero (43^a, 45^a, 51^a e 52^a semanas) a 142mm na 42^a semana. Porém, somente nos meses de agosto, setembro e outubro ocorreu um total de 590mm de precipitação dos 673mm registrados nesta etapa.

Cádmio

Os valores do cádmio no ponto Cd-2 (na saída da zona alagadiça), apresenta a partir da 36^a, até 47^a semana valores sempre acima do estabelecido pela resolução Conama, enquanto o ponto Cd-3, próximo ao rio Subaé, apresenta valores acima da resolução Conama, somente na 33^a e 41^a semanas (Figura 7-35).

Chumbo

Os valores do chumbo no ponto Pb-2 na saída da zona alagadiça, excedem os valores da resolução Conama nas 40^a, 46^a e 52^a semanas enquanto o ponto Pb-3 somente na 33^a semana (Figura 7-36).

Cobre

Os valores do cobre no ponto Cu-2 na saída da zona alagadiça, excede o valores da resolução Conama na 46^a semana, enquanto o ponto Cu-3 não apresenta migração de chumbo nas águas superficiais. (Figura 7-37).

Zinco

Os valores do zinco no ponto Zn-2 na saída da zona alagadiça e Zn-3 próximo ao rio Subaé não apresentaram concentrações que excederam o valor da resolução Conama. (Figura 7-38).

Figura 7.35 – Concentrações de cádmio na saída da *wetland* (Cd-2) e próximo ao rio Subaé (Cd-3).

Figura 7.36 – Concentrações de chumbo na saída da *wetland* (Pb-2) e próximo ao rio Subaé (Pb-3).

Figura 7.37 – Concentrações de cobre na saída da *wetland* (Cu-2) e próximo ao rio Subaé (Cu-3).

Figura 7.38 – Concentrações de zinco na saída da *Wetland* (Zn-2) e próximo ao rio Subaé (Zn-3).

CAPÍTULO 8: ANÁLISES E DISCUSSÃO

8.1 - Primeira etapa – Antes do recobrimento da escória

8.1.1 – As águas pluviais e sua interferência na lixiviação e/ou solubilização da escória.

O pH da água da chuva medido nas 22 semanas antes do recobrimento da escória (Figura 7.3), predominantemente alcalino, caracteriza este parâmetro como principal mecanismo de controle natural de lixiviação e/ou solubilização da escória contaminada (SOLOMONS 1995, KABATA-PENDIAS 1995 e BORBA *et al.* 1996). Esta condição de alcalinidade do sistema lixivia de forma branda os metais Pb, Cd, Cu, Zn, Al, Mn e Fe e solubiliza o Ca e o Mg carreando-os para a zona alagadiça.

Comparando os valores mensais coletados no ano de 2001 pelo pluviômetro da Plumbum (Figura 8.1) com a média pluviométrica medida durante o período de 1913-1985 na estação meteorológica operada pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), localizado no Município de São Francisco do Conde, próximo a Santo Amaro, podemos observar que os valores coletados nos cinco primeiros meses e os cinco meses seguintes do ano em Santo Amaro foram, respectivamente, inferiores e superiores à média da região (BAHIA 1996).

O volume pluviométrico para os primeiros cinco meses da primeira etapa corresponde a 318 mm medidos na Plumbum em Santo Amaro e comparado com os 894 mm médios da estação de São Francisco do Conde, demonstra que ocorreu um ano atípico de precipitação pluviométrica. Estes dados são referendados pela grande estiagem que se abateu no Brasil no ano de 2001, provocando o maior programa de controle de energia causado diretamente pelos baixíssimos níveis de água dos reservatórios brasileiros.

O volume de precipitação semanal apresenta valores destacados acima de 50 mm na nona e décima oitava semanas (Figura 8.1), o que poderia contribuir para um processo de maior lixiviação e/ou solubilização da escória. Porém, para os parâmetros de suporte

das águas superficiais somente o OD (Figura 7.7) apresenta maior valor na nona semana, justificado pelo maior volume de água no sistema, o mesmo não acontecendo na décima oitava semana quando o OD é extremamente baixo.

Fonte: Modificado de BAHIA (1996)

Figura 8.1 – Valores pluviométricos mensais medidos na Plumbum no ano de 2001 e valores médios mensais para a região próxima a Santo Amaro.

Verificando os valores de pH da água da chuva na primeira e décima primeira semanas (Figura 7.3), quando foram medidos concentrações inferiores a seis, e portanto, induzindo tendência a uma maior remoção dos metais contidos na escória pode-se avaliar que esta correlação direta não é observada na primeira semana. Porém na décima primeira semana as concentrações dos metais Cd, Pb, Cu e Zn (Figuras 7.9; 7.10; 7.11 e 7.12) no ponto de surgência da escória estão entre as três maiores concentrações do período.

Quanto aos elementos de suporte Al, Ca, Fe, Mn e Mg (Figuras 7.13; 7.14; 7.15; 7.16 e 7.17), foi observado que na primeira semana não apresentam nenhuma correlação entre o pH baixo e a maior concentração desses elementos na surgência do barramento da escória, enquanto que para a décima primeira semana, somente o alumínio apresenta concentrações significativas. Já o Ca e o Mg apresentaram elevadas concentrações na

entrada das águas superficiais, em função das suas altas percentagens na escória e por ser muito lixiviado e/ou solubilizado mesmo em ambiente neutro a alcalino.

Os quatro metais tóxicos e os metais de suporte avaliados na entrada da zona alagadiça apresentam concentrações baixas na nona e décima oitava semanas, demonstrando a inexistência de correlação direta entre elevados volumes da precipitação (Figura 7.2) e os metais lixiviados da escória.

Os valores médios da composição química da escória (Quadro 7.1) determinados por Fluorescência de Raio-X foram avaliados com a análise apresentada pelo CRA (1992) e OLIVEIRA (1977) (Quadro 8.1):

Quadro 8.1 – COMPOSIÇÃO DA ESCÓRIA DA PLUMBUM

COMPOSIÇÃO	OLIVEIRA (1977)	CRA (1992)	ANJOS (2003)
SiO₂	20 a 25%	20 a 25%	21,5 a 25,5%
FeO	28 a 35%	28 a 35%	23,3 a 26,6%
CaO.	15 a 20%	15 a 20%	20,4 a 23,2%
Pb	1 a 3%	1 a 3%	(PbO) 3,25 a 5,35%
Zn	8 a 17%	8 a 12%	(ZnO) 11,3 a 15,3%
S	1 a 3%	1 a 3%	(SO ₃) 1,7 a 3,72%
Cd		25 g/t	Não foi detectado
Cu			(CuO) 0,08 – 0,61%

Todavia, os pareceres do CRA (1992) e OLIVEIRA (1977) não apresentam referência quanto ao método analítico aplicado para determinação da composição da escória. Daí, não ser possível comparar estes dados em função dos diferentes resultados, possivelmente, estarem correlacionados a diferentes métodos analíticos (Microscópio Eletrônico de Varreduras; Fluorescência de Raio – X, Forno de Grafite; Plasma Ótico e Absorção Atômica por Chama).

A partir dos dados do volume e pH da precipitação foi realizado um levantamento estatístico utilizando os *Boxplots* (TOLOI *et al.* 2002) com objetivo de observar possíveis pontos discrepantes no conjunto de dados. A Figura 8.2 mostra que o volume da precipitação não apresentou valores discrepantes nas 22 semanas da primeira etapa, ficando os pontos discrepantes para valores ocorridos nos meses de julho, setembro e outubro do mesmo ano, enquanto na Figura 8.3 verifica-se um valor discrepante muito baixo para o pH da precipitação na primeira semana de janeiro.

Utilizando o gráfico de séries suavizadas¹, verifica-se que o ano de 2001 foi atípico em relação ao volume de precipitação, pois, à média da região (Figura 8.1) no período chuvoso vai do mês de abril a julho, enquanto pelo gráfico de suavização vê-se claramente que o período chuvoso vai de junho a outubro (Figura 8.4). Já o gráfico de suavização do pH da precipitação demonstra que a água da chuva está passando de levemente acida a alcalina (Figura 8.5).

Todavia, já que não se tem nas proximidades da cidade de Santo Amaro emissão de particulados atmosféricos que interfiram no pH da água da chuva, pode-se mensurar que este fato pode estar relacionado à direção dos ventos (leste-oeste) e às emissões da Refinaria Landolfo Alves e da Siderúrgica do Brasil, localizadas a norte da Baía de Todos os Santos e que no verão devido à pequena condensação de nuvens, pode concentrar principalmente o enxofre interferindo no pH das águas pluviais da região.

¹ A suavização é obtida tirando-se a média aritmética de cada quatro observações consecutivas e, seu objetivo é verificar uma tendência na série, através da diminuição da variabilidade dos dados (TOLOI *et al.* 2002).

Figura 8.2. - *BoxPlot* do volume da precipitação

Figura 8.3. - *BoxPlot* do pH da precipitação

Figura 8.4. - Volume da precipitação

Figura 8.5. - pH da precipitação

8.1.2 – Comportamento dos metais nas águas superficiais na entra e saída da zona alagadiça

As águas superficiais no sítio da Plumbum se comportam como o principal vetor de transporte dos metais. O entendimento da forma como os metais estão sendo lixiviados e/ou solubilizados da escória para a zona alagada determina os principais mecanismos e condições para a remoção e potencial disponibilidade dos elementos pesquisados.

A medida das concentrações dos metais e de parâmetros de suporte na entrada e saída da zona alagada permite avaliar a eficiência deste sistema úmido como ambiente propício à remoção dos metais e à possível interferência dos parâmetros de suporte na precipitação e/ou solubilização dos metais.

As concentrações dos metais Cd, Pb, Cu e Zn representadas nas Figuras 7.9; 7.10; 7.11 e 7.12 apresentam sempre níveis destes elementos mais elevados na entrada da zona alagadiça do que na saída. Neste caso é possível observar (Figura 8.6) que existe uma forte correlação entre as concentrações de chumbo, cobre e zinco e, em menor proporção o cádmio. Este fato pode ser decorrente da alta solubilidade que o cádmio apresenta quando se encontra em águas com pH entre 6 e 9 (SMITH *et al.* 1995), como no caso da *wetland* da Plumbum (Figura 7.4), enquanto para o Pb, Cu e o Zn, o pH encontrado na entrada da zona alagadiça favorece a precipitação destes metais.

Quanto aos metais pesados no ponto de saída da zona alagadiça suas concentrações estão fortemente correlacionadas com aos processos biogeoquímicos que ocorrem nas águas superficiais e sedimentos tais como: precipitação, sorção, complexação e oxi-redução (BOURG e LOCH 1995).

Quanto às concentrações dos elementos de suporte Al, Ca, Fe, Mn e Mg (Figuras 7.13; 7.14; 7.15; 7.16 e 7.17) na entrada da zona alagadiça o alumínio, o ferro e o manganês apresentam correlações entre si e com os metais tóxicos (Figura 8.7), enquanto o cálcio e o magnésio não apresentam correlação com os outros metais, porem mantêm correlação entre eles.

Figura 8.6 – Correlação das concentrações dos metais na entrada da zona alagadiça

Figura 8.7 – Correlação entre os elementos de suporte na entrada da zona alagadiça

Todavia, pesquisas demonstram que alguns metais apresentam especificidades tais que a maior solubilização do alumínio estar condicionada a pH a partir de 7 (KADLEK e KNIGHT, 1996). Observando o pH encontrados na entrada da zona alagadiça nota-se inicialmente uma predomínio do pH superiores a 7 até a 6ª semana, a partir deste ponto o pH tende a valores igual ou inferior a 7 (Figura 7.4). Já as concentrações de alumínio verificadas no ponto de entrada da zona alagadiça tendem, inicialmente, a valores baixos, aumentando de concentração com a diminuição do pH na entrada da zona alagadiça (Figura 7.13). Portanto, como o alumínio, o ferro, o manganês, o chumbo, o cádmio, o zinco e o cobre apresentam alta correlação entre si, e possível que o pH seja o principal mecanismo de controle dos processos de remoção desses metais na escória.

O ferro nas zonas alagadiças pode ser encontrado no estado oxidado como Fe^{+2} ou reduzido como Fe^{+3} . No ponto de entrada da zona alagadiça o Eh varia de 150 a 350 mV (Figura 7.5) e, o pH predominante de 7 a 8 (Figura 7.5). De acordo com o diagrama de estabilização do ferro e do manganês (Figura 8.8) (SENGUPTA 1993), os pontos levantados estariam concentrados na zona de precipitação do Fe^{+3} .

Além do pH e Eh, outro parâmetro de suporte de importância na mobilidade dos metais na zona alagadiça da Plumbum foi a condutividade da água. A elevada condutividade pode estar fortemente relacionada às altas concentrações de cálcio e magnésio. Embora concentrações destes parâmetros na saída da zona alagadiça sejam maiores que na entrada isto deve ser compreendido como função da competição com o ferro e o manganês no sedimento hidromórfico, provocando deslocamento do cálcio e do magnésio para a solução.

Quanto à temperatura da água (Figura 7.8), foi observado que seus valores na entrada são sempre maiores que na saída. Este fato é decorrente das condições de maior temperatura que as águas adquirem ao migrarem pelo barramento da escória que tem cor escura e absorve mais energia solar, já quando sujeitas as condições de sombreamento produzido pela vegetação da zona alagadiça apresentam temperaturas menores.

- a seletividade dos metais na saída da zona alagadiça é: Cu e Zn > Pb > Cd. Esta seletividade está de acordo com SOUZA *et al.* (2000), que estabelece que o Cu e o Zn tem maior facilidade de formar compostos de baixa solubilidade, como hidróxidos, carbonatos e sulfetos, explicando, em parte, a diminuição na concentração desses elementos nas águas superficiais; e
- o cádmio foi o menos seletivo dos metais pesados (27%). Este fato vem a comprovar que o Cd é o mais solúvel dos metais pesquisados; e
- as concentrações de chumbo ainda estiveram acima do padrão da Resolução Conama em 18% das amostras.

Uma avaliação estatística dos metais Pb, Cu, Zn e Cd nos pontos de entrada e saída da zona alagadiça por meio de *Boxplots* demonstrou que: o cádmio (Figura 8.9) e o cobre (Figura 8.11) não apresentam nenhum ponto discrepante em relação aos demais, tanto no ponto 01 quando no 02. Na Figura 8.10 observa-se que, para chumbo no ponto 01 houve uma concentração bem acima das demais, que corresponde à observação da 16ª semana, enquanto no ponto 02, apareceram três valores discrepantes. Para o zinco (Figura 8.12), no ponto 01 também há um valor alto em relação aos demais, correspondente à última semana de maio e, no ponto 02, todas as concentrações foram muito baixas, ou seja o chumbo e o zinco apresentam valores discrepantes muito maiores que os valores médios encontrados.

Figura 8.9. - *BoxPlot* da concentração de cádmio

Figura 8.10. - BoxPlot da concentração de chumbo

Figura 8.11. - BoxPlot da concentração de cobre

Figura 8.12. - BoxPlot da concentração de zinco

Os gráficos da série suavizada foram realizados para os metais cádmio (Figura 8.13 e 8.14) e chumbo (Figuras 8.15 e 8.16) para os pontos de entrada e saída da zona alagadiça, enquanto para os metais cobre e zinco (Figuras 8.17 e 8.18) foram realizados gráficos somente para o ponto de entrada, em função de todos os valores encontrados na saída da zona alagadiça estarem abaixo dos limites estabelecidos pelo CONAMA e também abaixo do limite de detecção da análise química.

Figuras 8.13 e 8.14 - respectivamente cádmio nos pontos 01 e 02

Figuras 8.15 e 8.16 - respectivamente chumbo nos pontos 01 e 02

Figuras 8.17 e 8.18 - respectivamente cobre no ponto 01 e zinco no ponto 01

Os gráficos dos pontos 01 de cádmio, chumbo cobre e zinco apresentam uma tendência de aumentos destes elementos, mais especificamente entre a oitava e décima nona semanas, enquanto os pontos de saída para o cádmio e o chumbo apresentam uma tendência de diminuição destes metais com o decorrer do tempo.

Este fato pode estar relacionado ao aumento do volume de água precipitada, o que proporciona o aumento da lixiviação e solubilização dos metais, culminando com o aumento do oxigênio dissolvido nas águas superficiais e propiciando, juntamente com o pH alcalino a precipitação e remoção dos metais no sistema alagado.

Para verificar a existência de uma correlação entre as concentrações dos metais nos pontos 01 e 02 e o volume e pH da precipitação foram realizadas duas análises estatísticas. A primeira denominada Matriz de correlações de *Pearson* (Tabela 8.1) que teve como objetivo verificar se existe relação linear entre: Volume da precipitação e seu pH; pH da precipitação e concentração dos metais no ponto 01; volume da precipitação e concentração dos metais no ponto 01; e concentração dos metais nos pontos 01 e 02. São salientados em negrito os coeficientes de correlação acima de 0,5.

Tabela 8.1 – Matriz de correlações de *Pearson*

Variáveis	Cd1	Cd2	Pb1	Pb2	Cu1	Cu2	Zn1	Zn2	Volume
Cd2	-0,272								
Pb1	0,730	-0,032							
Pb2	-0,158	0,630	0,000						
Cu1	0,703	-0,081	0,853	-0,038					
Cu2	0,320	-0,476	0,087	-0,172	0,167				
Zn1	0,574	-0,147	0,693	-0,103	0,624	0,210			
Zn2	-0,084	0,084	0,024	-0,614	-0,020	-0,563	-0,106		
Volume	0,137	0,013	0,077	-0,126	-0,002	0,077	0,172	0,048	
pH	0,330	-0,453	-0,010	-0,201	-0,056	0,091	0,090	-0,303	0,039

Pode-se verificar que não existe correlação estatisticamente válida entre o volume da precipitação e seu pH, entre o pH da precipitação e as concentrações nos

pontos 01 e 02 e, entre o volume da precipitação e a concentração dos metais nos pontos 01 e 02. Porém, para as concentrações dos metais nos pontos 01 e 02 pode-se verificar que o zinco no ponto 01 apresentou correlação positiva para todos os outros metais pesados ($Pb1 > Cu1 > Cd1$), assim como o $Cu1/Pb1$ e o $Pb1/Cd1$ apresentam respectivamente, as maiores correlações positivas entre os metais, ou seja, é possível que os processos de lixiviação e/ou solubilização que ocorrem no barramento da escória e que carreiam os metais para o ponto de surgência, estejam ocorrendo, simultaneamente, sem muitas alterações físico-químicas significantes.

Já para os pontos de saída da zona alagadiça existe somente uma boa correlação positiva entre o $Pb2$ e o $Cd2$ e uma correlação negativa alta entre o $Zn2$ com o $Pb2$ e o $Cu2$.

A segunda análise estatística entre os metais foi realizada para verificar a relação linear entre as concentrações dos metais nos pontos 01 e 02 e, entre o volume e o pH da precipitação, utilizando a análise de casualidade² (CUNHA 1997). Para avaliar a causalidade entre os parâmetros pesquisados foi utilizado o modelo de casualidade em séries temporais de CUNHA (*op. cit.*),

A análise de casualidade é realizada, inicialmente, determinando se alguma das séries apresentam alguma correlação significativa entre as funções de autocorrelação e autocorrelação parcial; em seguida, é feito o ajuste de modelos de séries temporais utilizando o modelo auto-regressivo de médias móveis (BOX *et al.* 1994); e finalizando com a determinação da correlação cruzada.

As funções de autocorrelação e autocorrelação parcial para volume e pH da precipitação ($n=22$ e 52 semanas) e concentração de metais nos pontos 01 e 02 ($n=22$ semanas) (ANEXO 05), demonstra que existe uma autocorrelação (Figura 8.19) e autocorrelação parcial para o volume de precipitação, quando $n=52$ semanas, no “lag” 4.

² Segundo TOLOI *et al.* (2002), o conceito de casualidade consiste em: sendo X_t e Y_t duas séries temporais, diz-se que X_t causa Y_t se o presente Y_t pode ser mais bem previsto usando-se valores passados de X_t , do que não utilizando esta informação, ou seja, a correlação entre duas variáveis não implica que haja relações de causa e efeito entre elas, porque pode haver associação dessas duas variáveis com uma terceira variável.

Esta auto correlação significa que existe uma correlação entre o volume de chuva de uma semana e o que choveu há quatro semanas atrás.

Figura 8.19 – Autocorrelação entre volume da precipitação para $n = 52$ semanas

Para $n = 22$ semanas não foi possível identificar uma autocorrelação e autocorrelação parcial para o volume da precipitação.

Figura 8.20 – Autocorrelação entre o pH da precipitação para $n=52$ semanas

Quanto ao pH da precipitação para $n=52$ semanas, a autocorrelação (Figura 8.19) e a autocorrelação parcial pôde identificar uma autocorrelação significativa no “lag” 1 e “lag” 3.

Estes resultados indicam a existência de uma autocorrelação e autocorrelação parcial entre o pH da precipitação de uma semana e o pH da semana anterior, e com o pH de três semanas atrás. Não houve autocorrelação para o pH da precipitação quando $n=22$ semanas.

As funções de autocorrelação e autocorrelação parcial também foram realizadas para os metais pesados para $n=22$ semanas e apresentaram valores significativos para o Cd no ponto 01 (Figura 8.21 e 8.22) e Cu no ponto 02 (Figura 8.23 e 8.24) no “lag” 1.

Figura 8. 21 - Autocorrelação de Cd no ponto 01

Figura 8.22– Autocorrelação parcial do Cd no ponto 01

Figura 8.23 – Autocorrelação de Cu no ponto 02

Figura 8.24 – Autocorrelação parcial do Cu no ponto 02

As funções de autocorrelação e autocorrelação parcial para o cádmio no ponto 01 e o cobre no ponto 02, que apresentaram valores significativos no “lag” 1, indicam que a concentração de cada um desses metais, observada em uma semana, está correlacionada com a concentração na semana anterior. Para chumbo e zinco nos pontos 01 e 02,

cádmio no ponto 02 e cobre no ponto 01 não foi observado nenhuma autocorrelação significativa.

A segunda etapa da análise de causalidade é feita por meio do ajuste dos modelos e das funções de autocorrelações e autocorrelação parcial significante. O resultado do ajuste obtido por meio de modelagem demonstra que as autocorrelações significantes foram excluídas, o que significa que os modelos estão bem ajustados (TOLOI *et al.* 2002).

A terceira etapa da análise de causalidade é obtida após o ajuste do modelo e o cálculo das correlações cruzadas de interesse da pesquisa. As conclusões são:

- correlação cruzada entre o volume da precipitação e cada um dos metais no ponto de entrada da zona alagadiça, para verificar se a concentração do metal no ponto 01 depende do volume da precipitação. As figuras 8.25, 8.26 e 8.27 denotam que a concentração dos metais no ponto 01 não possuem relação linear com o volume da precipitação, pois nenhuma causalidade foi detectada;
- correlação cruzada entre o pH da precipitação e cada um dos metais no ponto de entrada da zona alagadiça, para verificar se a concentração do metal no ponto 01 depende do pH da precipitação. Analisando as Figuras 8.25, 8.26 e 8.27 verifica-se que há causalidade entre o pH da precipitação e os metais cádmio, chumbo e cobre no ponto 01, por meio de uma correlação no “lag”1, o que indica que a concentração desses metais no “lag”1 é influenciada linearmente pelo pH da precipitação da semana anterior, ou quanto maior o valor do pH da água da chuva, maior a concentração destes três metais o que esta em contradição com o esperado, pois a solubilidade destes metais é maior em pH ácido. As concentrações de zinco não apresentaram dependência linear com pH da precipitação.
- correlação cruzada entre mesmo tipo de metal no ponto 01 e 02, nota-se que nenhuma causalidade foi detectada, portanto a concentração de um metal no ponto 01 não possui dependência linear, positiva ou negativa com a concentração no ponto 02, e

- correlação cruzada entre volume e pH da precipitação (22 e 52 semanas), para verificar se o pH da precipitação depende do volume da precipitação. As correlações obtidas demonstram não existir correlação linear entre o volume e o pH da precipitação.

Figura 8.25 - Correlação Cruzada entre pH da Precipitação e concentração de Cádmio (mg/L) no Ponto 1

Figura 8.26 - Correlação Cruzada entre pH da Precipitação e concentração de Chumbo (mg/L) no Ponto 1

Figura 8.27 - Correlação Cruzada entre pH da Precipitação e concentração de Cobre (mg/L) no Ponto 1

8.1.3 – Avaliação da remoção e potencial disponibilidade dos metais no solo e sedimento da zona alagadiça

Os metais lixiviados e/ou solubilizados da escória contaminada são carreados para a zona alagadiça e, em função do pH alcalino e Eh oxidante das águas superficiais da zona alagadiça da Plumbum são oxidados e precipitados sob o sedimento hidromórfico.

Este processo ocorre com as reações de oxidação, predominantemente ocorrendo a oxidação do Fe^{2+} e Mn^{2+} , que, segundo SCHACHELFORD (2000), são responsáveis pela precipitação de alguns metais pesados tais como o Pb, Cd, Cu e Zn, ou a solubilização de outras espécies como o Urânio (U), Molibdênio (Mo), Selênio (Se) e Arsênio (As).

A estimativa da percentagem de metais Potencialmente Disponíveis (PD) para o meio ambiente tornou-se ferramenta essencial para o planejamento da recuperação dos sítios contaminados. A depender da toxicidade dos metais e suas vias de contaminação do sítio em estudo, o desenvolvimento do projeto terá que observar o comportamento dos metais envolvidos e seu potencial de risco a saúde pública e bens a proteger.

Os metais PD são a somatória das fases trocável, carbonática, redutível e oxidável, enquanto a fase Residual (R) é considerada como a fase não disponível. Na Plumbum foi caracterizado o potencial de disponibilidade dos metais Cd, Pb, Cu e Zn.

O cádmio, pelo seu alto poder de solubilidade, representa o metal com maior percentagem de disponibilidade entre os quatro metais avaliados (Figura 8.28), de 95 a 97%, variando nos sedimentos da zona alagadiça (AW1 a AW5) e solo (AW6) com concentrações de 20 a 177 $\mu\text{g/g}$ (Figura 8.29). Estas concentrações estão muito superiores aos valores orientativos da CETESB (2001) para solo, que apresenta como valor de intervenção para cádmio no solo de áreas industriais 40 mg/kg ($\text{mg/kg} = \mu\text{g/g}$).

Figura 8.28 – Cádmio potencialmente disponível

Figura 8.29 – Concentração de cádmio Potencialmente Disponível

O potencial de disponibilidade para o chumbo é extremamente alto, embora menor que o cádmio (Figura 8.30). Inicialmente em função das concentrações

encontradas nos sedimentos e solo, com valores variando de 1.709 a 11.084 $\mu\text{g/g}$ de chumbo (Figura 8.31), e por representar em quase todas as amostras percentagens acima de 85% de potencial de disponibilidade.

Figura 8.30 – Chumbo potencialmente disponível

Figura 8.31 – Concentração de chumbo potencialmente disponível

O valor de referência para solos contaminados com chumbo é de 15 mg/kg, enquanto os valores orientativos para intervenção nas áreas agrícolas, residenciais e industriais são, respectivamente 200, 350 e 1200 mg/kg. Ou seja, os valores encontrados no sítio da Plumbum têm concentrações 10 vezes maiores que a exigida para remediação. O potencial de disponibilidade do chumbo varia de 85 a 92%, e depois do cádmio e o metal que apresenta o maior percentual de disponibilidade.

O cobre apresenta níveis de potencial disponibilidade variando de 70 a 30% nas amostras de sedimento (Figura 8.32), sendo que as maiores concentrações estão na amostra AW1, que apresenta valor superior ao estabelecido pela CETESB (2001) para intervenção na indústria (700 mg/kg), enquanto no sedimento foi encontrado potencialmente disponível 742 µg/g (Figura 8.33).

Figura 8.32 – Cobre potencialmente disponível

O cobre apresenta nos pontos de amostragem AW2, AW4 e AW6 concentrações do metal residual maior que os valores potencialmente disponíveis, ou seja, a maior parte do metal não está sendo disponibilizado para a cadeia alimentar.

Figura 8.33 – Concentração de cobre potencialmente disponível

O zinco apresenta variação de 95 a 70% de potencial de disponibilidade nas amostras de sedimento, enquanto o solo apresenta valor um acima de 40% (Figura 8.34).

Figura 8.34 – Zinco potencialmente disponível

Os valores de sedimento variam de 840 a 8.995 $\mu\text{g/g}$, enquanto o valor de referência para a área industrial, segunda CETEB (2001) é de 1.500 mg/kg (Figura 8.35). Tanto nos pontos amostrados do sedimento AW1 e solo AW6 os valores PD são menores que as concentrações para a fase residual.

Figura 8.35 – Concentração do zinco potencialmente disponível

8.2 - Segunda etapa – Durante o recobrimento da escória

8.2.1 – Análise e discussão sobre o recobrimento da escória

O projeto de recobrimento da escória apresentado pela Plumbum foi desenvolvido e executado pela MORSA ENGENHARIA Ltda. Este projeto não atendeu ao Parecer Técnico nº 55/95 – SFA/CRA, a Ação Civil Pública nº 302/97 e ao Laudo pericial, que estabelecem a implantação do “encapsulamento superficial do vale de escória ou encapsulamento hidráulico” como técnica de remediação para a área.

O projeto elaborado e executado pela MORSA apresenta as seguintes incorreções:

1) com relação ao Projeto Técnico, a Plumbum deveria apresentar projeto conforme procedimentos estabelecidos pelas normas NBRs – 1183 Armazenamento de resíduos perigosos (atual NBR 12235) e 1264 Armazenamento de resíduos não inertes. A NBR 12235, de abril de 1992, é de conhecimento público, anterior ao próprio Parecer Técnico do CRA.

Com a caracterização da escória como resíduo perigoso (SANTOS 1995 e ANJOS e SÁNCHEZ 1997), a norma a ser aplicada na área é a NBR 12235/92.

A NBR 12235/92 – Armazenamento de resíduos sólidos perigosos tem como objetivo fixar as condições exigíveis para o armazenamento de resíduos sólidos de forma a proteger a saúde pública e o meio ambiente. A aplicação da norma é indicada para resíduos Classe I – Perigosos.

O armazenamento de resíduos, especificado na NBR 12235/92, deve ser realizado como contenção temporária de resíduos, em área autorizada pelo órgão ambiental, à espera de reciclagem, recuperação, tratamento ou disposição final adequada, desde que atenda às condições básicas de segurança.

Nesta norma é estabelecido que para acondicionamento de resíduo perigoso, como é o caso da escória, deve ser realizado em armazenamento a granel “em construções devidamente impermeabilizadas”. Ainda de acordo com a norma, “é aceitável o armazenamento em montes sobre o solo, em grandes quantidades, desde que devidamente autorizado pelo órgão ambiental”.

Esta premissa está facultada no parecer técnico do CRA, que determina como pré-requisitos mínimos para armazenamento da escória o “controle da poluição do solo e das águas, tais como: prever sistema de impermeabilização da base do local de armazenamento e prever sistema de retenção de sólidos”.

Segundo a NBR 12235/92, o armazenamento de resíduos a granel dever ter um sistema de contenção e/ou impermeabilização projetado, construído e instalado de forma a prevenir qualquer migração de componentes dos resíduos para a atmosfera, para o solo sub-superficial adjacente ou para águas superficiais e subterrâneas durante a operação no local e no período de fechamento.

Como documentação complementar na aplicação da NBR 12235/92 no sítio da Plumbum é necessário consultar as normas NBR 10004 – Resíduos sólidos – Classificação e NBR 10157 – Aterros de resíduos perigosos – Critérios para projetos, construções e operação – Procedimentos.

2) a Plumbum atendeu de forma parcial a determinação do CRA de coletar toda a escória dispersa no terreno da metalurgia e dispor no vale, onde já existia grande quantidade da escória (Fotos 8.1);

3) o projeto da Plumbum não qualificou nem quantificou o solo contaminado, principalmente, aquele que se encontrava imediatamente abaixo da escória e que fora removido, misturado e colocado como camada de 30 cm (Foto 8.2) e que posteriormente, devido ao processo de erosão, redescobriria a escória (Foto 8.3). O solo contaminado deve ser tratado como resíduo, por isto existem dezenas de tecnologias de remediação, para contenção, controle ou lavagem do solo, além dos valores orientadores para intervenção estabelecidos pela CETESB (2000);

Foto 8.1 – Escória depositada no entorno da Plumbum e que deveria ter sido removida

Foto 8.2 – Apresenta solo contaminado (feição avermelhada com resíduo da escória) e **Foto 8.3** (abaixo) apresentando processo erosivo redescobrimdo a escória no barramento.

- 4) foi construído um dique em torno dos vales com a finalidade de impedir o carreamento da escória para fora das dependências da Plumbum. Esta proposição é tecnicamente infundada para a área, em virtude do fluxo das águas superficiais do vale estarem direcionadas em uma tubulação que passa abaixo do dique construído (Foto 8.4).
- 5) o projeto não contemplou toda a escória que se encontra depositada em frente ao dique construído, deixando a escória localizada entre a ferrovia e a estrada e nas bordas do rio Subaé;
- 6) a empresa não teceu comentários sobre as águas subterrâneas, nem apresentou projeto de monitoramento para a área, tampouco instalou sinalização de segurança e de identificação dos resíduos ali armazenados.

Foto 8.4 - Surgência das águas provenientes da tubulação (noroeste da foto) que passa abaixo da ferrovia e são oriundas da pluviometria e águas acumuladas a montante do barramento da escória.

8.2.2 – Análise dos metais e parâmetros de suporte

O pH e a precipitação medidos na segunda etapa da pesquisa, comparados com o pH e a precipitação medidas na primeira etapa mostraram um aumento expressivo do volume de chuva semanal, provocando a lixiviação do solo superficial e sua erosão, enquanto o pH se manteve na faixa de alcalino.

Quanto aos metais avaliados na saída da zona alagadiça podemos constatar que o cádmio (Figura 8.37) apresenta suas maiores concentrações no mês de julho. Correlacionando estes dados com os valores da precipitação semanal na segunda etapa (Figura 8.36) é possível que a disponibilidade do cádmio do sistema *wetland* esteja relacionada ao elevado volume de chuva verificado nesta fase, em função do solo se encontrar removido e facilmente erodido e carregado para a zona alagadiça.

Figura 8.36 – pH e precipitação pluviométrica na primeira e segunda etapas

Quanto às concentrações de chumbo, no ponto 02 da segunda etapa, pode-se avaliar que ele (Figura 8.38) continua apresentando concentrações abaixo do limite de detecção analítico na saída da zona alagadiça, e mesmo com um grande volume de chuva verificado nesta etapa o sistema alagadiço manteve a remoção total do chumbo,

cobre e zinco. Esta condição coloca a zona alagadiça com excelente retentora destes metais, mesmo com volumes elevados de precipitação.

Figura 8.37 – Concentrações do cádmio na primeira e segunda fase

Figura 8.38 – Concentrações de chumbo no ponto 02 da segunda etapa

8.3 – Terceira etapa – Após o recobrimento

8.3.1 – Processo erosivo e migração dos metais após o recobrimento superficial

O processo erosivo se instalou desde o início desta etapa, principalmente, em função dos altos índices pluviométricos ocorridos nos meses de junho a outubro (Figura 8.39) e do solo se encontrar removido e descompactado.

Figura 8.39 – Pluviometria média mensal para o ano de 2001

Finalizado o processo de recobrimento superficial, se verificou que as águas continuavam migrando para a zona alagadiça, este fato é decorrente de dois fatores: que embora a escória tenha sido recoberta, não houve confinamento nem encapsulamento; e o segundo é que após a conclusão dos trabalhos continuaram as altas precipitações, lixiviando os sedimentos superficiais e infiltrando no barramento de escória agora recoberto.

As chuvas provocaram a erosão em toda a área recoberta com o solo descompactado, este processo se acentuou, em função dos vertissolos serem solos “problemáticos” (TINER 1999) e necessitarem de condições especiais para serem compactados, principalmente, com a declividade acentuada encontrada nas áreas de vale.

O processo da erosão superficial foi também acelerado, em função do projeto de recobrimento superficial não ter estabelecido procedimentos técnicos para revegetação adequada do solo, como “por exemplo”, a falta da camada orgânica superficial para desenvolvimento das espécies plantadas.

Todavia, o maior problema geotécnico ocorrido na área foi o rompimento do talude do morro da zona alagadiça que faz divisor de águas com o vale da bacia de rejeito. Este rompimento ocupa uma grande extensão longitudinal da encosta e expôs a escória removida para as partes baixas do talude (Fotos 8.5 e 8.6). Antes do rompimento, o morro era recoberto por uma pequena camada de escória. Os processos erosivos - colapso de talude e ravinas - colaboraram com a lixiviação e migração dos metais do solo e escória contaminados para a zona alagadiça.

Esta etapa foi caracterizada pela elevada disponibilidade do cádmio (Figura 8.40) na saída da zona alagadiça (Cd-2 3a etapa) depois do recobrimento superficial. Esta migração de metais foi devido à exposição do solo contaminado que se encontrava estratigraficamente abaixo da escória ou na superfície do terreno da indústria, e que foi remobilizado no processo de recobrimento da escória. Todo este processo de migração dos metais foi condicionado aos altos índices pluviométricos, carreando o cádmio para a zona alagadiça, solubilizado e disponibilizado da zona alagadiça da Plumbum.

Quanto ao chumbo (Figura 8.41) somente nas primeiras semanas ocorrem pequenas concentrações na saída da zona alagadiça, enquanto após o recobrimento, mesmo com o grande carreamento de particulados para a zona alagadiça, predominantemente não ocorreu a migração do chumbo do sistema dentro do sistema alagado. Quanto ao cobre e o zinco não ocorrem concentrações acima dos valores estabelecidos pela resolução Conama, nos pontos de saída da zona alagadiça.

Porém, do ponto 02 na saída da zona alagadiça, até ponto 03 do sistema de drenagem, após a tubulação, todos os metais disponibilizados da zona alagadiça foram

retidos, demonstrando que continuam os processos biogeoquímicos de remoção dos metais na drenagem que deságua no rio Subaé.

Fotos 8.5 e 8.6 – O rompimento do talude nas proximidades da zona alagadiça alcançou grande área e (em detalhe) expôs a escória que deveria encontrar recoberta pelo solo.

Figura 8.40 – Concentrações de Cd-2 na primeira, segunda e terceira etapas.

Figura 8.41 – Concentrações de Pb-2 na primeira, segunda e terceira etapas

CAPITULO 9: PROPOSIÇÕES PARA REMEDIAÇÃO

A estratégia para a recuperação da área afetada pela Plumbum deve alcançar toda a área contaminada em ações que contemplem intervenções imediatas, a médio e em longo prazo. O planejamento e ações sequenciadas para recuperação do sítio deverão contemplar medidas de intervenção desde as instalações industriais da Plumbum, até a área contaminada da Baía de Todos os Santos (BTS) (Figura 9.1).

Fonte: TAVARES (1996)

Figura 9.1 – Alcance da contaminação de chumbo na BTS, indicado pelas barras de concentração de chumbo nos sedimentos da baía.

Como estratégia inicial de ação foi avaliada a extensão da contaminação por meio da análise de todos os dados disponíveis sobre a área. Nesta averiguação foram delimitadas três áreas distintas para intervenção: a primeira representada pela metalurgia

e seu entorno imediato; a segunda compreendendo as áreas de aterros de escória (sub-base de calcamento das ruas de Santo Amaro e aterros em vias públicas na zona urbana e rural do município) e; a terceira reunindo o rio Subaé, seu estuário e a Baía de Todos os Santos.

Todavia, a implementação de medidas de remediação para o sítio da Plumbum depende do grau de recuperação que se deseja alcançar na área, o que está relacionado com seu uso futuro. Esta condição está subordinada a valores de intervenção do solo estabelecido pela CETESB (2001), e ao aporte de recursos a ser disponibilizados para o Plano de Recuperação Ambiental, que envolve diretamente os custos para implementação das tecnologias de controle e, principalmente, a remediação do solo.

De acordo com estas premissas foram levantadas as principais etapas a serem desenvolvidas para formulação do Plano de Recuperação Ambiental no sítio da Plumbum, que são as seguintes:

1. Delimitação das áreas de abrangência da contaminação: foram delimitadas as seguintes áreas (Figura 9.2):

- a área de influência direta e fonte principal de contaminação é delimitada pelas instalações da Plumbum e seu entorno imediato (ANJOS 1998);
- a área de influência indireta, compreendendo as fontes secundárias de contaminação situadas na zona urbana da cidade, que ocorreram por meio da deposição inadequada, em forma de aterros, da escória, em ruas sem calcamento e disposição de escória nas sub-base de estradas calçadas ou asfaltadas, além dos contaminantes carreados para os sedimentos do rio Subaé (ANJOS 1998 e COSTA 2001), e
- a área de influência aqui denominada regional é composta pelo entorno da cidade de Santo Amaro, o estuário do rio Subaé e a baía de Todos os Santos (TAVARES 1990 e 1996) e SANTOS (2002).

Figura 9.2 – Áreas propostas para recuperação ambiental

2. **Delimitação da área emergencial de intervenção:** por se tratar da principal fonte de contaminação, a área industrial da Plumbum e seu entorno deverão sofrer intervenções, em curto prazo, por meio de um Plano de Recuperação Ambiental para o sítio industrial;
3. **Avaliação da fonte de contaminação do solo e das águas subterrâneas na área industrial:** desenvolvido por ANJOS (1998) e COSTA (2001), que teve como objetivo determinar a extensão e o grau de comprometimento da fonte de contaminação, do solo superficial e sub-superficial e das águas subterrâneas;
4. **Avaliação da contaminação do ambiente aquático na área industrial:** pesquisado por ANJOS (1998), tem como objetivo avaliar as águas superficiais, os sedimentos para determinar a extensão e o grau de comprometimento decorrente do aporte de poluentes para o ambiente aquático;
5. **Avaliação de risco ambiental:** não foi realizado nas pesquisas desenvolvidas por TAVAVES (1990 e 1996), ANJOS (1998), COSTA (2001) e SANTOS

(2002) que estabelecerem o grau de contaminação do meio físico e da população do entorno da metalurgia e do estuário do Subaé, assim como os mariscos e as leguminosas consumidas pela população. É oportuno frisar que a Plumbum foi escolhida pela Fundação Nacional de Saúde (FUNASA) como um das seis áreas modelo no Brasil para desenvolvimento da avaliação de risco a saúde conforme a metodologia da *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR); e

6. Plano de Recuperação da Área Degradada (PRAD): proposições apresentadas nesta pesquisa, a seguir.

As etapas de 1 a 5 foram desenvolvidas em estudos anteriores nesta tese.

9.1 – Premissas para o PRAD do sítio da Plumbum

As primeiras propostas efetivas para recuperação do sítio da Plumbum foram realizadas pelo Plano Diretor de Desenvolvimento Urbano para a cidade de Santo Amaro da Purificação (BAHIA 1999). Neste trabalho foi realizada medida de concentração de chumbo em solo de várias ruas e do sedimento do rio Subaé, e propostas medidas de intervenção imediatas. Todavia, o projeto desenvolvido não foi acatado pela Câmara de Vereadores do Município de Santo Amaro indeferindo a proposta para recuperação ambiental.

A área definida para o PRAD compreende as instalações da Plumbum e seu entorno imediato. Algumas ações para recuperação da área foram implementadas pela Plumbum e seu arrendatário, a empresa Guardanapos Boka Loka. Resumidamente, doando da escória pela Boka Loka para sub-base da rodovia que liga a rua Ruy Barbosa à fábrica Bacraft aumentou a área de influência da contaminação, além de iniciar de forma aleatória o recobrimento da escória com o solo contaminado procedente das obras nas ruas de Santo Amaro pelo projeto Baía Azul.

As ações para recuperação ambiental desenvolvidas pela Plumbum já foram discutidas no Capítulo 8. Estas intervenções foram realizadas descumprindo os procedimentos técnicos especificados pelas Normas ABNT pertinentes, contribuindo para o aumento do “*background*” dos contaminantes na área e o seu carreamento para as drenagens que convergem para o rio Subaé.

As proposições para o PRAD na área industrial da Plumbum contemplam as seguintes atividades:

- Definição da estratégia de recuperação;
- Proposição para remoção e destinação dos resíduos;
- Proposição para controle das rotas de contaminação;
- Proposição para os processos de dinâmica superficial;
- Proposição para recuperação e ocupação das edificações, e
- Plano de Monitoramento Ambiental.

9.1.1 – Estratégia para recuperação da área

A estratégia para definição do Plano de Recuperação proposta para a área pautou-se nos seguintes critérios:

- a definição da área de influência direta compreendida pelas instalações da Plumbum e seu entorno imediato;
- a determinação da escória e resíduos finos encontrados nas instalações industriais como principais fontes ativas de contaminação do solo e águas superficiais;
- a avaliação do risco à saúde humana se constitui no principal parâmetro para a decisão para a remediação da área;
- a constatação que esta rota de contaminação proveniente do barramento da escória, atualmente, não apresenta risco de contaminação à saúde humana, pois os metais ficam retidos nos sedimentos da zona alagadiça dentro das instalações da Plumbum e por não ser constatada pluma de contaminação que esteja contaminando poços, cacimbas e o rio Subaé;
- a estratégia para recuperação da área passa pelo real conhecimento dos metais tóxicos contidos na fonte de contaminação e dos processos de remoção e disponibilização que ocorrem na superfície do solo e sedimentos;
- as rotas do arsênio, bismuto e mercúrio introduzidos no processo de sinter-redução para produção das ligas de chumbo devem ser avaliadas para constatação do seu risco de contaminação a saúde humana;

- a escória encontrada nas dependências da Plumbum não representam risco imediato a saúde, em função do seu lixiviado e/ou solubilizado com os metais ficarem retidos nas zonas alagadas existentes na drenagem que percola até o rio Subaé;
- o solo contaminado, depois de revolvido e misturado à escória, representa a principal via de contaminação;
- propor alternativas tecnologicamente eficientes e economicamente viáveis para o controle da migração dos metais pesados para o rio Subaé e seu estuário;
- o projeto de recuperação ambiental deverá ser financiado, elaborado e executado pelas empresas detentoras do passivo ambiental, a Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda, assim como foi realizados para os PRADs das minas e metalurgia existente nos estados do Paraná e São Paulo e que encontram-se em fase de análises pelos respectivos estados;
- reduzir o risco de exposição humana e dos recursos naturais aos poluentes e tornar os níveis de contaminação superficial compatíveis com os valores de referencia (CETESB 2001) para uso futuro;
- aplicar o Plano de Recuperação para Áreas Degradadas de acordo com as novas condições impostas pelo projeto de recobrimento da escória desenvolvido pela Plumbum, e
- aplicar tecnologias de remediação eficientes na remoção e economicamente viável para a limpeza da escória e solo contaminado.

De acordo com estas premissas, a área industrial da Plumbum e seu entorno foi sub-dividida em quatro compartimentos para melhor entendimento das proposições aqui apresentada (Figura 9.3): o primeiro que contempla toda a edificação do empreendimento que ocorrem fora dos dois vales (Área I); o segundo compreende o vale-01 que representa, respectivamente, a área onde se encontram os antigos fornos de redução, lavadores úmidos, exaustores de gases; tanques de decantação, painéis da refinaria e a bacia de rejeito (Área II); o terceiro compartimento compreende o vale-02

onde se localiza o barramento de escória recoberto e a zona alagadiça (Área III); e o quarto compartimento compreendendo a área entre a via férrea e o rio Subaé (Área IV).

Dentre as ações imediatas estabelecidas para a área com objetivo de controlar o contato direto com a fonte de contaminação, compreende não utilizar a escória para aterros e sub-base de ruas e estradas, além de cercar toda a área para acesso de animais e da população (SANTOS 1995 e ANJOS 1998). Estes procedimentos foram implementados quando do cumprimento da ação Civil Pública 302/97.

9.2 – Proposta desenvolvida pelo Projeto Purifica

Como medida para remoção e destinação dos resíduos do sítio da Plumbum MACHADO (2001) apresentou alternativa de contenção passiva denominada encapsulamento. Este projeto teve o objetivo de orientar o Poder Judiciário na execução do recobrimento da escória. Este projeto para confinamento da escória consta de cinco etapas que permitiriam a contenção dos metais pesados lixiviados da escória e que se encontram dentro das edificações da Plumbum, assim descritos (Figura 9.4):

Primeira etapa – Isolamento da área – Se caracteriza pela construção de cerca em todo domínio da Plumbum e que tem como objetivo impedir o acesso de pessoas e animais na área contaminada.

Segunda etapa – Deslocamento e aterramento da escória – Esta fase corresponde ao serviço de terraplanagem para deslocamento da escória que se encontra no entorno da fábrica e disposição da mesma no vale onde grande quantidade de escória já se encontra em forma de um barramento. A execução desta etapa tem como objetivo dispor os 57.160 m³ de escória de forma adequada até a cota 115 e um deslocamento até 53m em direção a zona alagadiça estudada.

CONVENÇÕES TOPOGRÁFICAS					
curvas de nível Curva 5m Curva 1m	Ponto de amostragem P-06	Escória superficial	Barramento de escória	Lago	Palmeiras
Área alagada	Canaleta de drenagem	Muro de contenção	Talude topo base	Área de detalhe	Áreas edificadas
Drenagens secundárias	Rio Subaé	Piezômetro	Ferrovia	Rodovia	Cotas altimétricas

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPTO. DE ENGENHARIA DE MINAS E DE PETRÓLEO

TESE DE DOUTORAMENTO: Avaliação da eficiência de uma zona alagadiza (wetland) no controle da poluição por metais pesados: caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação – BA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Luis Enrique Sánchez
Execução: Pós-graduando José Angelo Sebastião Araújo dos Anjos

MAPA TOPOGRÁFICO DA ÁREA DE ESTUDO
ANTERIOR AO ATERRAMENTO DA ESCÓRIA

Fábrica da Plumbum

Santo Amaro da Purificação – BA

ESCALA	SERVIÇO	RESPONSÁVEL	DATA	IDENTIFICAÇÃO DO MAPA
1: 3.000	TOPOGRAFIA	Proj. Purifica	Abr/2000	Figura 4.1
	DESENHO	Marcelo Filipov	Dez/2002	

Terceira etapa – Sistema de impermeabilização – Esta etapa tem como objetivo a execução do sistema de impermeabilização do topo e laterais do barramento da escória, com o intuito de evitar a lixiviação da escória. O sistema de impermeabilização do topo do barramento é composto por camadas superpostas de solo vegetal, material drenante e uma barreira hidráulica composta por argila compactada (espessura mínima de 0,6, grau de compactação superior a 95%, teor de umidade dentro da faixa de $\pm 2\%$ e permeabilidade inferior a 10^{-7} cm/s) intercalada por uma geomembrana de polietileno com espessura de 1mm. Complementando o sistema foi prevista a impermeabilização do fundo da lagoa com camadas de argila compactada de 0,3m e uma geomembrana de 1mm de espessura e uma alvenaria de pedra com fundação situada a 2m de profundidade da superfície e topo na cota 108.

Fonte: MACHADO (2001)

Figura 9.4 – Esquema do sistema de impermeabilização

Quarta etapa – Sistema de drenagem – Nesta etapa foram dimensionados os elementos de drenagem superficial composto por canaletas e bermas com o objetivo de interceptar e desviar o escoamento das águas pluviais para fora da área do barramento e evitar o aparecimento de erosão, além de sugerir uma galeria para a remoção e condução das águas acumuladas a montante do barramento da escória.

Quinta etapa – Sistema de contenção – Se refere à construção de um muro de gravidade com cerca de 4m de altura total, incluindo a altura da base (2m), que tem como objetivo evitar a percolação da água da lagoa.

As vantagens e desvantagens deste sistema de encapsulamento para o sitio da Plumbum são resumidos no Quadro 9.1.

Quadro 9.1 – VANTAGENS E DESVANTAGENS DO ENCAPSULAMENTO DA ESCÓRIA.

VANTAGENS	<ul style="list-style-type: none">• Evita a lixiviação e/ou solubilização dos metais da escória• Diminui o impacto visual da área• Controla a erosão quando bem executado
DESVANTAGENS	<ul style="list-style-type: none">• O projeto só contempla a escória como fonte de contaminação• Elevado custo para implantação• Projetos de reutilização da escória teria como custo adicional a desmobilização do encapsulamento• Não apresenta programa de monitoramento e manutenção• Destrói a zona alagadiça existente o que certamente proporcionar a disponibilidade e o carreamento das elevadas concentrações dos metais retidos neste sistema• Aumenta o risco de contaminação a saúde• Não propõe alternativa para remediação do solo contaminado

9.3 - Proposições para o PRAD da área industrial e seu entorno imediato

A partir das estratégias propostas para a área industrial da Plumbum foram desenvolvidas proposições para a recuperação ambiental da área. As alternativas

propostas para o PRAD tiveram como foco principal a avaliação do risco à saúde como principal tomada de decisão para proposição da remediação do sitio. Dentro deste contexto são propostos procedimentos para remoção e destino final dos resíduos contaminados (escória e solo), controle das rotas de migração dos contaminantes, reutilização das instalações da Plumbum e seu entorno imediato e plano de monitoramento, por meio das seguintes ações:

- 1) Estabilizar o solo contaminado por meio de revegetação e contenção dos taludes;
- 2) Delimitar todas as áreas onde foi depositada escória em forma de aterro e remover todo o solo contaminado existente, transportando-a para as instalações da Plumbum;
- 3) Recuperar as edificações existentes e reutilizá-las como empreendimento industrial. Avaliar as concentrações dos metais nas paredes das edificações e definir o seu uso como empreendimento industrial. Esta alternativa tem como objetivo recuperar empregos para a região e devido aos níveis de referencia serem mais fáceis de serem atingido (CETESB 2001);
- 4) Avaliar a real contaminação do vale-01, local onde se encontram antigos fornos, exaustores e a refinaria do chumbo, incluindo solo e paredes das edificações, além da escória misturada com o solo contaminado e atualmente recoberta;
- 5) Como medida de controle para as águas superficiais propõe-se a instalação de uma nova zona alagadiça na antiga bacia de rejeito, a ser construída com o solo do talude lateral e revegetada com a *Typha sp* encontrada no vale-02. Outra alternativa seria a remoção para o vale-02 de todo o solo contaminado e misturado com a escória, além dos escombros das edificações eventualmente demolidas;
- 6) Transformar o vale-02 em outra área de aterro industrial controlado, local para recebimento da escória e solo contaminado das ruas e aterros existentes na região de Santo Amaro e da própria área industrial da Plumbum. A sugestão para transformar o vale-02 em aterro industrial controlado decorre do eficiente sistema de controle dos metais pesados exercida pela zona alagadiça existente (Figura 9.3);

- 7) Este vale funcionará como uma combinação de técnicas de contenção (por meio de disposição controlada da escória e do solo contaminado) e controle por meio de *wetland* para remoção dos metais que migram do solo e resíduo tóxico (Figuras 9.5 e 9.6);
- 8) Nestes vale deverão instalados poços para monitoramento das águas subterrâneas e as duas *wetlands* construídas deverão ser monitorados, analisando vazão de entrada e saída de cada célula, metais nas águas de entrada e saída do sistema, pH da água da chuva e pluviometria.
- 9) Na área entre a ferrovia e o rio Subaé deverão ser avaliados os vegetais e frutas produzidas na pequena roça instalada na frente da fábrica. A cerca viva utilizada pelo proprietário poderá ser aplicada pela Plumbum como alternativa para diminuir o impacto visual; e
- 10) Toda escória pura ou misturada com o solo deve ser disposta no vale-02.

As vantagens e desvantagens para o desenvolvimento do sistema misto de disposição e controle com *wetland* na vale-02 do sitio da Plumbum são resumidos na Quadro 9.2.

Quadro 9.2. – VANTAGENS E DESVANTAGENS PARA DISPOSIÇÃO CONTROLADA E UTILIZAÇÃO DE ZONA ALAGADIÇA.

VANTAGENS	<ul style="list-style-type: none"> • O projeto contempla o controle dos lixiviados da escória e do solo contaminado • Caso a escória possa ser reutilizada estará em um único local e disposição fáceis de serem removidos • O projeto apresenta programa de monitoramento das águas superficiais e subterrâneas adequado • O projeto contempla toda escória e solo contaminado dispostos nas ruas e aterros que venha a ser descoberto na região • Os custos efetivos para sua adequação são baixos
DESVANTAGENS	<ul style="list-style-type: none"> • Não evita a lixiviação/solubilização da escória e do solo contaminado • Não controla a erosão do solo contaminado

Figura 9.5 – Wetland construída na zona de aterro do vale 2

A escolha da zona de aterro para localização da zona alagadiça construída se deu em função dos seguintes aspectos: proximidade da atual zona alagadiça; pela constituição do mesmo tipo de solo com alta capacidade de atenuação física (condutividade hidráulica do solo igual a 10^{-9} cm/s) (MACHADO, 2001) e atenuação química dada pela alta capacidade de troca catiônica da montmorilonita e matéria orgânica; por ser um terreno plano e de fácil adaptação às obras da *wetland*; e por estar dentro das instalações e controle da Plumbum.

Figura 9.6 – Detalhe das células da *wetland* proposta

As pesquisas com *wetlands* construídas para controle de metais pesados são incipientes e ainda não estabeleceram critérios para padronização de células. Diante deste fato, o projeto atual para a nova zona alagadiça da Plumbum tem como base as propriedades geoquímicas levantadas nesta pesquisa.

A escolha de seis células alternadas proporcionará uma um maior tempo de residência das águas superficiais no sistema alagado em relação à *wetland* atual e desta forma aumentará a capacidade de remoção dos metais. As células terão o mesmo gradiente hidráulico da tubulação existente nesta área e que, atualmente, controla as águas superficiais oriundas da atual zona alagadiça.

CAPITULO 10 – CONCLUSÕES

A zona alagadiça da Plumbum, provavelmente, não existia anteriormente à instalação da planta industrial. Surgiu devido a obras de engenharia na área e sem a intenção de se transformar em um sistema de controle da poluição, daí não se tratar de uma zona alagadiça natural, nem tão pouco construída ou adaptada. Esta conclusão fundamenta-se nas seguintes constatações:

- a) a topografia da área é representada por uma elevação onde foi edificada grande parte das instalações da Plumbum e por dois pequenos vales paralelos, com drenagem intermitente, perpendiculares ao rio Subaé;
- b) antes da instalação da metalúrgica já existia uma estrada de rodagem margeando o rio Subaé e, entre as edificações da Plumbum e esta estrada, foi construída uma via férrea para o transporte do minério de chumbo lavrado em Boquira;
- c) no primeiro vale foram instaladas edificações tais como os fornos, exaustores, tanques e o refino do chumbo, além de uma bacia de decantação. Nesta área também foi depositada a grande maioria da escória em forma de pequenas pilhas até 1993, quando o empreendimento foi abandonado;
- d) no segundo vale foi construído um pequeno aterro, com tubulação submersa, para escoamento das águas provenientes da precipitação pluviométrica no vale, tendo como objetivo o direcionamento das águas que passariam por tubulações debaixo das vias férrea e rodoviária, posteriormente desaguando no rio Subaé;
- e) no ano de 1995, a pedido do CRA, a escória, que se encontrava espalhada por todas as dependências da Plumbum, foi depositada em grande parte, sem nenhum procedimento normalizado, no segundo vale, nas proximidades da zona de aterro onde já se encontrava escória em quantidade significativa, sob a forma de um barramento. A intenção do órgão ambiental foi dispor a escória em um único local, tendo em vista o grande impacto visual proporcionado pelas pilhas de escória;
- f) entre o barramento de escória e a zona de aterro se instalou uma zona alagadiça, topograficamente mais baixa que a zona de aterro, agora alimentada não só pelas águas pluviais que incidem diretamente em todo o vale, mas, também, pelas águas pluviais que

se acumulam a montante do barramento, e migram lentamente, alimentando a zona alagadiça com o resíduo lixiviado e/ou solubilizado da escória contaminada, e

g) nesta zona alagadiça se acumulou um sedimento hidromórfico, rico em argila montmorilonítica, proveniente do vertissolo, e em matéria orgânica, originária da decomposição da vegetação macrófita adaptada à área. Este sistema alagado apresenta fluxo superficial e proporciona o desenvolvimento de processos físico-químicos e biológicos que vêm ocasionando a remoção dos elementos químicos introduzidos no sistema.

O entendimento da evolução do sistema alagadiço, aliado a levantamentos realizados por ANJOS (1998), indicou esta zona alagada como uma barreira biogeoquímica e física natural no controle da contaminação das águas superficiais e subterrâneas. Porém, a elucidação de algumas questões é necessária para a avaliação da zona alagadiça como sistema efetivo de controle da poluição. Isto balizou o desenvolvimento desta pesquisa.

As principais questões levantadas foram: qual a relação entre a água da chuva e a lixiviação e/ou solubilização do resíduo tóxico em direção ao rio Subaé? Quais parâmetros físico-químicos podem influenciar a remoção e disponibilidade dos contaminantes? Qual a atual capacidade de remoção dos metais pelo sistema alagado?

Diante destas questões, se desenvolveu uma estratégia para avaliar o comportamento de parâmetros físico-químicos e suas interações e interferências com a migração e retenção dos metais nas águas superficiais e no sedimento hidromórfico.

Uma adaptação da estratégia de pesquisa foi necessária, em função da implementação de certas medidas, por determinação judicial. Diante da nova estratégia para a pesquisa da área, as principais conclusões obtidas durante as três etapas do levantamento foram as seguintes.

Para os dados avaliados antes do recobrimento da escória podemos concluir que:

- 1) não existe correlação entre o volume da água da chuva e as concentrações dos metais medidos semanalmente na zona alagadiça da Plumbum, porém, mesmo em pH neutro a alcalino ocorrem os processos de lixiviação e/ou solubilização dos metais contidos no barramento da escória;

- 2) os metais pesados cádmio, chumbo, cobre e zinco estão sendo retidos pela zona alagadiça e este sistema foi eficiente em 100% na remoção para cobre e zinco, 82% para o chumbo e 73% para o cádmio;
- 3) a menor remoção do cádmio deve-se à sua alta solubilidade, porém as cargas que estão sendo liberadas pelo sistema alagado, com concentração máxima de 0,003 mg/L Cd, são pequenas em relação aos valores máximos estabelecidos pelo Conama para Classe 2 (0,001 mg/L Cd);
- 4) a retenção do chumbo apresentou 82% de eficiência, porém este valor torna-se extremamente relevante se considerarmos o pequeno tamanho da zona alagadiça e as elevadas concentrações dos metais contidos na escória e, principalmente, retidos no sedimento hidromórfico da zona alagadiça;
- 5) as condições de pH neutro a alcalino e do Eh predominantemente oxidante favorecem a precipitação e remoção dos metais nos sedimentos superficiais da zona alagadiça, comportando-se realmente como parâmetros controladores dos processos de remoção dos metais;
- 6) as concentrações dos metais durante o levantamento demonstraram uma forte correlação entre os metais chumbo, cobre e zinco e, a baixa correlação para o cádmio, que deve esta correlacionada à sua alta solubilidade;
- 7) os metais de suporte estão sendo de grande importância nos processos que envolvem a remoção dos metais pesados, em especial a capacidade de troca catiônica com a montmorilonita, retendo os metais pesados e liberando o alumínio;
- 8) o pH da água da chuva apresentou valores levemente ácidos no mês de janeiro, este fato é preocupante, tendo em vista que a acidez do pH proporcionará a solubilização dos metais e facilitará sua entrada na cadeia alimentar;
- 9) os gráficos *BoxPlot* mostraram claramente as diferentes concentrações dos metais pesados na entrada e saída da zona alagadiça, além dos pontos discrepantes acontecerem para o chumbo no ponto 02 e para o zinco no ponto 01;

- 10) os gráficos de suavização para os metais pesados mostraram tendências nem sempre muito claras, especialmente, quando realizadas nos pontos de saída da zona alagadiça;
- 11) a matriz de correlação de *Pearson* demonstrou claramente a correlação entre as concentrações do zinco com o chumbo e o cobre, e em menores proporções com o cádmio no ponto de entrada da zona alagadiça;
- 12) a análise de casualidade para séries temporais demonstrou que a análise para 22 amostras semanais não é possível obter resultados significativos, e para 52 semanas, poucos foram os resultados que apresentaram correlação, e quando apresentaram não sendo possível estabelecer uma relação de causa e efeito entre os parâmetros analisados;
- 13) as análises químicas para metais pesados no solo e em sedimentos demonstraram que os sedimentos hidromórficos estão retendo concentrações muito elevadas principalmente do chumbo, cádmio e zinco;
- 14) as análises por extração seqüencial no solo e sedimentos demonstraram que o chumbo, o cádmio e o zinco estão fortemente ligados em todas as fases, especialmente, nas fases trocável, carbonática e redutora, enquanto o cobre está ligado às fases oxidável e residual;
- 15) os ácidos utilizados na extração seqüencial demonstraram que todos os metais podem ser removidos do solo e sedimento contaminado, e podem servir de exemplos na proposição de técnicas de limpeza do solo;
- 16) o sedimento do ponto de entrada da zona alagadiça apresenta as maiores concentrações para os metais chumbo, zinco e cobre, enquanto o cádmio apresenta elevadas concentrações no ponto localizado no meio da zona alagadiça, e
- 17) o cádmio é o metal pesado que apresenta maior potencial de disponibilidade, seguido do chumbo, zinco e cobre.

A segunda etapa do levantamento, realizada durante o recobrimento do barramento da escória, apresentou as seguintes conclusões:

- 1) a empresa MORSA não efetuou o encapsulamento da escória previsto no parecer do CRA e da Ação Civil Publica, além de não recolher a escória disposta no entorno da Plumbum;
- 2) o parecer dos peritos contratados pelo Poder Judiciário de Santo Amaro da Purificação apresenta incorreções e desconhecimento dos procedimentos e análises dos parâmetros relacionados ao meio físico, especialmente água superficial e solo;
- 3) o procedimento de recobrimento não observou que o solo contaminado também é considerado como um resíduo perigoso e, portanto, não poderia ser descompactado e disposto sobre a escória;
- 4) o projeto de recobrimento não apresentou proposta para monitoramento da área, imprescindível para avaliar os efeitos produzidos pelo projeto de recuperação da área;
- 5) o projeto de recobrimento da área aterrou o ponto da entrada da zona alagadiça, interrompendo um processo de avaliação da eficiência deste sistema como medida de controle das águas lixiviadas e/ou solubilizadas da escória, este procedimento modificou radicalmente o processo de avaliação da área deixando de ser realizada um levantamento anual que serviria como parâmetros de “*background*” para entendimento da migração dos metais durante todo o ano e, para proposições de novas avaliações e monitoramento, e
- 6) as análises realizadas no ponto de saída da zona alagadiça demonstraram que só ocorreu pequena disponibilidade do cádmio nesta fase, enquanto os outros metais pesados ficaram retidos nos sedimentos da zona alagadiça.

A terceira e última etapa do levantamento foi realizada após o recobrimento da escória e apresentou as seguintes conclusões:

- 1) os altos índices pluviométricos registrados nesta etapa foram responsáveis pela lixiviação dos metais retidos no solo e sedimento contaminado que se encontram dispostos inadequadamente sobre a escória;

- 2) o recobrimento realizado fora dos procedimentos preconizados pela normas técnicas da ABNT provocou intenso processo erosivo na área e o rompimento do talude, ocasionando o aparecimento e erosão da escória;
- 3) o processo de recobrimento superficial efetuado pela Plumbum, sem um recobrimento vegetal adequado, acelerou a desagregação das partículas do solo e o transporte pelo escoamento superficial, provocando erosão laminar em superfície, rastejos provenientes da ruptura entre o solo superficial e a escória depositada em sub-superfície, além de escorregamento de solo disposto no talude do barramento da escória;
- 4) este recobrimento provocou a disponibilidade do cádmio na zona alagadiça por mais de dez semanas, demonstrando o potencial de risco a saúde quando da intervenção em área contaminada sem conhecimento específico;
- 5) para controle dos processos erosivos faz-se necessário um projeto que contemple o desvio das águas superficiais por drenagens pluviais, a regularização e proteção dos taludes e uma maior revegetação do solo exposto por espécies adaptadas à área;
- 6) o cádmio disponibilizado da zona alagadiça foi retido pelos sedimentos da drenagem que deságua no rio Subaé, demonstrando uma elevada eficiência dos processos que estão dando suporte ao sistema água superficial e sedimento;
- 7) a espessura da camada de sedimento hidromórfico, acima de 30cm, e a compacta vegetação da espécie *Typha* sp., são indicadores que a zona alagadiça da Plumbum é um sistema de fluxo superficial que se encontra em um estágio maduro na evolução das *wetlands*;
- 8) é possível que o processo erosivo esteja provocando a rápida sedimentação da pequena *wetland* da Plumbum e modificando sua dinâmica e equilíbrio existente entre os parâmetros de suporte das águas superficiais e os processos de remoção e disponibilidade dos metais. Daí, como medida de controle a disponibilidade dos metais que não ficam retidos na zona alagadiça da Plumbum é recomendada a instalação de uma zona alagadiça construída, como medida efetiva de controle dos metais que migram para o rio Subaé;

- 9) a contaminação existente atualmente nos sedimentos finos do rio Subaé, seu estuário e a Baía de Todos os Santos foram provenientes, principalmente, dos efluentes lançados diretamente no rio Subaé antes do abandono da metalúrgica;
- 10) de acordo com os dados levantados, a escória depositada dentro das instalações da metalúrgica não apresenta risco à saúde, este fato é devido ao pequeno “input” de contaminantes para o rio Subaé, como foi demonstrando no levantamento semanal, quando não foram registradas grandes saídas de metais da zona alagadiça, com exceção do cádmio durante e após o recobrimento da escória;
- 11) é necessário um grande sistema de monitoramento para todo o sítio da Plumbum, dentre eles deve-se instalar uma base pluviométrica para medida do volume da chuva e parâmetros de suporte, enquanto para as águas superficiais deverá ser dada continuidade ao levantamento realizado nesta pesquisa para a zona alagadiça da Plumbum;
- 12) para as duas *wetlands* propostas, uma em cada vale, deverá ser realizado monitoramento dos metais (chumbo, cádmio, zinco, cobre, arsênio e bismuto) e principais parâmetros de suporte (pH e Eh);
- 13) para as águas subterrâneas deverá ser realizado monitoramento para metais pesados utilizando os poços instalados pelo Projeto Purifica. O levantamento deverá ser semestral com o intuito de verificar indícios dos elementos traços nas águas subterrâneas, e
- 14) é sugerida a instalação de uma aterro industrial controlado no vale-01, para recebimento de todo o solo contaminado e escória existente no município de Santo Amaro da Purificação.

Os resultados contidos nesta pesquisa demonstraram que as zonas alagadiças comportam-se como barreiras geoquímicas, físicas e biológicas no controle da contaminação existente na área.

Este levantamento desenvolvido durante o ano de 2001, embora com todas as modificações realizadas, representou a primeira grande avaliação para as águas superficiais, principal rota de contaminação proveniente da escória depositada nas instalações da Plumbum. Estes resultados contribuirão efetivamente para o

desenvolvimento das proposições e estratégias para a recuperação ambiental de todo o sítio contaminado da Plumbum.

As modificações provocadas pelo recobrimento da escória mostraram que o solo contaminado representa o principal risco à saúde, em função do fácil transporte provocado pela águas pluviais, merecendo este fato bastante atenção, em função da grande quantidade de aterros realizados em ruas sem calçamento das zonas urbanas e rurais de Santo Amaro da Purificação e seus distritos.

A escória depositada nessas ruas, após alguns anos, contamina o solo, e pode estar mantendo os altos níveis de metais no ambiente e em receptores humanos, principalmente, em crianças que brincam nessas áreas e mantêm contato direto com o solo.

O procedimento de recobrimento da escória dificultará a remoção tanto do solo contaminado ou misturado com a escória, como também da própria escória para futuro tratamento. Isto em função da escória no vale-01 já se encontrar misturada ao solo e receber para o seu recobrimento o solo contaminado da encosta e, no vale-02 a escória ter sido lançada dentro da zona alagadiça, misturada e recoberta com o próprio solo contaminado.

Antes do recobrimento seria possível retirar a escória depositada sobre o solo e posteriormente o próprio solo contaminado para tratamento separado. Agora se trata de uma mistura de solo contaminado com a escória, o que dificultará e encarecerá a aplicação de técnicas de descontaminação. Qualquer projeto que for desenvolvido para diminuição da toxidez da escória não pode estar dissociado da limpeza do solo.

E importante frisar que nenhuma avaliação sobre a contaminação por arsênio, antimônio, bismuto e mercúrio (metais introduzidos quando da produção das ligas metálicas de chumbo) ainda não foram desenvolvidas por nenhuma das universidades que realiza pesquisa na área. Estas pesquisas são altamente onerosas e dificultada devido à amostragem ser extremamente seletiva, e dos métodos analíticos nem sempre permitirem níveis de detecção que possam avaliar as concentrações existentes nas amostras de água e solo.

Conclui-se que a *wetland* da Plumbum se constituiu, mesmo involuntariamente, em uma barreira de controle dos contaminantes provenientes da escória. Esta técnica deve ser monitorada para um maior conhecimento da sua eficiência e servir de modelo para controle imediato de grandes áreas contaminadas, a exemplo das áreas degradadas pela mineração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLAN, R. J. Impact of Mining Activities on the Terrestrial and Aquatic Environment with Emphasis on Mitigation and Remedial Measures. In: SOLOMONS, W.; FORSTNER, U. **Heavy Metals: Problems and Solutions**. Berlin, Springer, 1995. p. 119 - 140.
- ANDERSON, W. C. **Innovative Site Remediation Technology**: Chemical treatment. Washington, USEPA, Springer, 1994a. v. 2, p. 1.1 – 1.7.
- _____. **Innovative Site Remediation Technology**: Soil washing/soil flushing, Washington, USEPA, Springer, 1994b. v. 3, p. 1.1 – 1.6.
- _____. **Innovative Site Remediation Technology**: Stabilization/solidification, Washington, USEPA, Springer, 1994c. v. 4, p. 1.1 – 1.5.
- _____. **Innovative Site Remediation Technology**: Thermal desorption, Washington, USEPA, Springer, 1994d. v. 6, p. 1.1 – 1.6.
- _____. **Innovative Site Remediation Technology**: Thermal destruction, Washington, USEPA, Springer, 1994e. v. 7, p. 1.1 – 1.8.
- _____. **Innovative Site Remediation Technology**: Vacuum vapor extraction, Washington, USEPA, Springer, 1994f. v. 8, p. 1.1 – 1.6.
- AMARAL SOBRINHO, N. M.; VELLOSO, A. C. X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. In: **Revista Brasileira de Ciências do Solo**. Campinas, 1997. v. 21, p. 9 – 16.
- AMARANTE, A. **Comportamento geoquímico de metais pesados em sedimentos argilosos da Bacia de São Paulo, Suzano-SP**. São Paulo, 1997. 98p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- ANJOS, J. A. S. A. **Estratégias para remediação de um sítio contaminado por metais pesados - estudo de caso**. São Paulo, 1998. 157p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- ANJOS, J. A. S. A.; SÁNCHEZ, L. E. Caracterização da Escória como Fonte Poluidora – Estudo de Caso da Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda., Santo Amaro da Purificação, BA. In: I WORKSHOP SOBRE ÁREAS CONTAMINADAS. São Paulo, 1997. **Resumos Expandidos**, Cetesb/GTZ/USP, p. 39 – 42.
- _____. Remediation of a lead and cadmium contaminated site through a wetland. In: SEVENTH INTERNATIONAL FZK/TNO CONFERENCE. Leipzig, Thomas Telford, v. 1, p. 658 - 661, 2000.

- ANJOS, J. A. S. A.; RIBEIRO, L. P. Contaminação de solos por chumbo e cádmio: Estudos do caso da Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda – Santo Amaro da Purificação/Ba. In: V Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa & VII Congresso Brasileiro de Geoquímica. Porto Seguro, 1999. **Anais**. p. 14 – 16.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos - classificação- NBR 10.004**. Rio de Janeiro, 1987a.
- _____. **Lixiviação de resíduos - NBR 10.005**. Rio de Janeiro, 1987b.
- _____. **Solubilização de resíduos - NBR 10.006**. Rio de Janeiro, 1987c.
- _____. **Amostragem de resíduos - procedimentos- NBR 10.007**. Rio de Janeiro, 1987d.
- _____. **Armazenamento de resíduos sólidos perigosos - NBR 12235**. Rio de Janeiro, 1992.
- BANDEIRA, M. **Aplicação de planejamento multivariado na otimização de fatores para determinação de metais por ICP-OES utilizando o ítrio como padrão**. Salvador, 2002. 128p, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.
- BAHIA. **Proposta de enquadramento da Bacia Hidrográfica do rio Subaé**. Salvador, Secretaria do Planejamento Ciências e Tecnologia/Centro de Recursos Ambientais, 1995. 29p.
- _____. **Plano diretor de recursos hídricos** : Bacias do Recôncavo Norte e Inhambupe. Salvador, Secretaria de Recursos Hídricos Saneamento e Habitação/Superintendência de Recursos Hídricos, 1996. Tomo I, v. 1.
- _____. **Plano diretor de desenvolvimento urbano de Santo Amaro da Purificação**. Santo Amaro da Purificação. TEUBA Arquitetura e Urbanismo Ltda. 1999. CD-ROM, (Relatório Final).
- BARTENFELDER, D. Stabilization: a strategy for RCRA corrective action. In: RCRA CORRECTIVE ACTION STABILIZATION TECHNOLOGIES. **Proceedings**. Washington: USEPA, 1992. p. 1 - 9.
- BERTO, R. M. V. S.; NOKANO, D. N. Métodos de pesquisa na Engenharia de Produção. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. **Anais**. Niterói: UFF/ABEPRO, 1998. (CD-ROM)

- BERNARDES JUNIOR, C. **Avaliação de risco de longo prazo, em casos de contaminação de águas subterrâneas como instrumento de gerenciamento de remediação.** São Paulo, 1995. 192p, Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- BAVOR, H. J.; SCHULZ, T. J. Sustainable Suspended Solids and Nutrient Removal in Large-Scale, Solid Matrix, Construted Wetland Systems: In: MOSHIRI, G.A. **Constructed Wetlands for Water Quality Improvement.** Pensacola, Lewis Publishers, 1993. p. 219 - 226.
- BITAR, O. Y. **Avaliação da recuperação de áreas degradadas por mineração na Região Metropolitana de São Paulo.** São Paulo, 1997. 185p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- BOHNEN, H; MEURER, E. J; BISSANI, C. A. Solos ácidos e solos afetados por sais. In: In: MEURER, E. J. **Fundamentos de Química do Solo.** Porto Alegre, Genesis, 2000. p. 109 – 122.
- BORBA, R. P. **Arsênio em ambiente superficial: Processos geoquímicos naturais e antropogênicos em uma área de mineração aurífera.** Campinas, 2002. 115p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de Campinas.
- BORMA, L. S.; EHRLÍCH, M.; BARBOSA, M. C.; COSTA, F. J.C. Estudo sobre a mobilidade de metais pesados em solos argilosos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA DE ENGENHARIA, 8., Rio de Janeiro, 1996. **Anais.** SBG, v. 1, p. 611 - 22.
- BOULDING, J. R. **Practical handbook of soil, vadose zone, and ground-water contamination:** assessment, prevention and remediation. New York, CRC Press, 1995. Cap. 3. p. 118 - 156.
- BOURG, A. C. M. Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility: In: SOLOMONS, W. at al. **Heavy metals: problems and solutions.** Berlin, Springer, 1995. p. 19 - 31.
- BOURG, A .C .M.; LOCH, J .P .G. Mobilization of Heavy Metals as affected by pH and Redox conditions. In: SOLOMONS, W; STIGLIANI, W. M. **Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments** – Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses. Berlin, Springer, 1995. p. 87 – 100.
- BOX, G. E. P.; JENKINS, G. M.; REINSEL, G. C. **Tim Series Analysis:** forecasting and control. Englewood, Prentice Hall, 1994. 598p.
- BOYER, J. **Propriedades dos solos e fertilizantes.** Salvador, Universidade Federal da Bahia, 1971. 196p.

- BRANCO, S. M. A água e o Homem. In: PORTO, R.L., org. **Hidrologia ambiental**. São Paulo. EPUSP/ABRH, 1991. p. 3 - 25.
- BRIX, H. Wastewater treatment in constructed wetlands: sistem desing, removal processes, and treatment performance. In: PENSACOLA CONFERENCE ON CONSTRUCTED WETLANDS FOR WATER QUALITY IMPROVEMENT, Pensacola, 1993. **Constructed wetlands for water quality improvement**. Proceedings, Boca Raton, Lewis, 1993. part 1, p. 9-22.
- . How “Green” are Constructed Wetland Treatment Systems? In: 6th INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL. Águas de São Pedro, 1998. **Proceedings**. IAWQ, p 1 – 10.
- CARVALHO, F. M.; SIVANY-NETO, A. M.; TAVARES, T. M.; COSTA, A. C. A. CHAVES, C. D.; NASCIMENTO, L. D.; REIS, M. A. A persistência de níveis elevados de chumbo no sangue de crianças de Santo Amaro da Purificação. In: SEMINÁRIO CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS EM SANTO AMARO DA PURIFICAÇÃO. **Trabalhos apresentados**. Editora da UFBA, Santo Amaro, 2001. p. 37 – 51.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEMANTO AMBIENTAL. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo; 1988.
- . **Gerenciamento da Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas**. São Paulo, 1996. (Relatório Parcial)
- . **Estabelecimento de padrões de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo; 1997. (Relatório Parcial)
- . **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. São Paulo, 1999.
- . **Estabelecimento de valores de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrânea no estado de São Paulo**. São Paulo, 92p. 2001. (Relatório Final. Série Documentos Ambientais)
- CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R.; LLICHTING, J. Qualidade de medições em química analítica, estudo de caso: determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, v 24, n 3, p. 374 – 380, 2001.
- CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução do CONAMA: 1984/91**. 4.ed. Brasília, IBAMA, 1992. p. 78 - 95.
- COOPER, P.; GRIFFIN, P.; HUMPHRIES, S.; POUND, A. Design of a Hybrid Reed Bed System to Achieve Complete Nitrification and Denitrification of Domestic Sewage. In: 6TH INTRNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER

- POLLUTION CONTROL, Águas de São Pedro, 1998. **Proceedings**. IAWQ, p. 243 - 252.
- COSTA, A. C. A. **Avaliação de alguns aspectos do passivo ambiental de uma metalurgia de chumbo em Santo Amaro, Bahia**. Salvador, 2001. 123p, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química – Universidade Federal da Bahia.
- CENTRO DE RECURSOS AMBIENTAIS (Ba). **Respostas aos quesitos do Ministério Público**. Salvador. 1992. 7p.
- CROZERA, E. H. **Identificação das áreas contaminadas no município de Ribeirão Pires – São Paulo**. São Paulo, 2002. 189p, Tese (Doutorado) – Instituto de Geociência – Universidade de São Paulo.
- CRUMPTON, W. G.; ISENHART, T. M.; FISHER, S. W. Fate of Non-point Source Nitrate Loads in Freshwater Wetlands: In: MOSHIRI, G.A. **Constructed Wetlands for Water Quality Improvement**. Pensacola, Lewis Publishers, 1993. p. 283 - 292.
- CUNHA, R. C. A. **Avaliação de risco em áreas contaminadas por fontes industriais desativadas - estudo de caso**. São Paulo, 1997. 152p, Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- CUNHA, P. S. P.; ARAÚJO, P. S. P. **Laudo pericial de avaliação e quantificação da contaminação ambiental e populacional por chumbo e cádmio no município de Santo Amaro da Purificação – Estado da Bahia**. 2001. 94p + Anexo, Gráfico e Tabelas.
- DAVIES, T. H.; COTTINGHAM, P. D. Phosphorus Removal from Wastewater in a Constructed Wetland: In: MOSHIRI, G.A. **Constructed Wetlands for Water Quality Improvement**. Pensacola, Lewis Publishers, 1993. p. 315 - 320.
- DELGADO, C. W. W. Mecanismos de transporte de metais pesados. In: SEMINÁRIO CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS EM SANTO AMARO DA PURIFICAÇÃO. **Trabalhos apresentados**, Editora da UFBA, Santo Amaro. 2001. p. 109 – 139.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Perfil analítico do chumbo**. Rio de Janeiro, 1973. Boletim n 8, p. 29.
- ELEUTÉRIO, L. **Diagnóstico da situação ambiental da cabeceira da Bacia do rio Doce, MG, no âmbito das contaminações por metais pesados em sedimentos de fundo**. Ouro Preto, 1977. 137p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto.
- EGER, P.; MELCHERT, D.; ANTONSON, D.; WAGNER, J. The use of wetland treatment to remove trace metals from mine drainage. In: MOSHIRI, G. A.

- Constructed Wetlands for Water Quality Improvement.** Pensacola Lewis Publishers. 1993. p. 171 – 198.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo.** Rio de Janeiro, 2^a ed. 1997. 221p.
- ESPOURTEILLE. F.; FLEISCHER. B. A Mina de Boquirá. In: INDA. H. A. V.; DUARTE. F. B. **Geologia e recursos minerais do estado da Bahia:** textos básicos. Salvador. 1980. v. 3, p. 104 – 124.
- ESTEVES, F. A.; PETRUCIO, M. M. The Influence of Salinity on the Uptake of Nitrogen and Phosphorus in the Water by *Eichhornia crassipes* and *Salvinia auriculata*. In: 6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL, Águas de São Pedro, 1998. **Proceedings.** IAWQ, p. 524 - 534.
- FORSTNER, U. Contaminated Aquatic Sediments and Waste Sites: Geochemical Engineering Solutions. In: SOLOMONS, W.; FORSTNER, U. **Heavy Metals: Problems and Solutions.** Berlin. Springer, 1995. p. 237 – 256.
- FIGUEIREDO, B. R. **Minerais e ambiente.** Campinas, ABDR, 2000. p. 117 - 125
- FUGITA, M.; MORI, K.; KODERA, T. Nutrient Removal and Starch Production by Aquatic Plant *Wolffia arrhiza* In: 6TH INTERNACIONAL CONFERENCE ON WATER POLLUTION CONTROL, Águas de São Pedro, 1998. **Proceedings.** IAWQ, p 269 - 276.
- FURTADO, M. R. Controle ambiental chega ao subsolo. **Química e Derivados.** 1997. p. 8-22.
- GATTI, L. V. **Distribuição de metais em testemunhos de sedimentos de duas lagoas marginais do rio Moji-Guaçu - SP.** São Carlos. 1997. 146p. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.
- GARDOLINSK, P. C. F. C. **Extração seqüencial de metais em sedimentos e determinação por espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS), utilizando o método da diluição isotópica.** Piracicaba. 1998. 74p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.
- GEARY, P. M.; MOORE, J. A. Sustainability of a Treatment Wetland Receiving High. In: 6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL, Águas de São Pedro, 1998. **Proceedings.** IAWQ, p. 737 - 747.
- GEIGER, S.; LUZIER, J.; JACKSON, J. Nitrogen and Phosphorus Reduction in Secondary Effluent Using a 15/Acre, Multiple-Celled Reed *Canarygrass* Wetlands: In:

- MOSHIRI, G.A. **Constructed Wetlands for Water Quality Improvement**. Pensacola, Lewis Publishers, 1993. p. 321 - 330.
- GLOEDEN, E.; GUTIERREZ, A.; CUNHA, R. C.; AQUINO, W.; AQUINO NETO, V.; ALMEIDA, N. A.; FRACAROLLI, M. J.; GUNTHER, M. A.; MARKER, A. Gerenciamento de áreas contaminadas. In: **WORKSHOP SOBRE ÁREAS CONTAMINADAS**, São Paulo, 1997. **Resumos Expandidos**. Cetesb/GTZ/USP p. 7 - 9.
- **Gerenciamento de Áreas Contaminadas na Bacia Hidrográfica do Reservatório Guarapiranga**. São Paulo, 1999. 225p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- GOMES, P .C.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MENDONÇA, E. S. Extração fracionada de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira da Ciências do Solo**. Viçosa, 1997. v. 21, p. 543 – 551.
- GRIFFIN Jr. D. M.; BHATTARAI, R. R.; XIANG, H. The effect of temperature on biochemical oxygen demand removal in a subsurface flow wetland. *Water Environment Research*. **Water Environmental Research**, London, v. 71, n. 4, p. 475 – 482, 1999.
- GONCALVES, O. **Depósito de Escória**. Salvador, 2001. 9p.
- HASSUDA, S. **Critérios para a gestão de áreas suspeitas ou contaminadas por resíduos sólidos – estudos de caso na região metropolitana de São Paulo**. São Paulo, 1997. 142p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- HILLERT, M. What is a metal and what is a heavy metal?. (Disponível <http://www.ICME.com>) **International Council on Metals and the Enviromment**. Newsletter, v. 5, n. 4, p. 7, 1997.
- HUNT, P. G.; POACH, M. E. State of the art for animal wastewater treatment in constructed wetlands. **Water Science & Technology**, London. v. 44, n 11/12, p. 19 – 26. 2001.
- JAAGUMAGI, R. Canadian Sediment Quality Guidelines and their Application to Sediment Remediation. In: **SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DO SEDIMENTO NA BAIXADA SANTISTA**. São Paulo, 2002. 9p.
- JARDIM, W. F. **Novas tendências analíticas na avaliação ambiental de metais em sedimentos**. In: VII Congresso Brasileiro de Geoquímica e V Congresso de Geoquímica dos Países da Língua Portuguesa. Porto Seguro, 1999. p 29 - 30.

- JORDÃO, C. P.; PEREIRA, J. L.; GOUVEIA, L. C.; PEREIRA, J. C.; BRUNE, W. Contaminação de sedimentos fluviais por metais pesados nas proximidades de uma indústria metalúrgica em Minas Gerais. **Química Brasil**. 1990. v 4, p. 9 – 15.
- LACERDA, L. D. **Biogeoquímica de Metais Pesados em ecossistemas de manguezal**. Niterói, 1994, 68p. Tese (Concurso para Professor Titular) – Departamento de Química, Universidade Federal Fluminense.
- LACERDA, L. D.; HUERTAS, R.; MORESCO, H. F.; CARRASCO, G.; VIANA, F.; LUCAS, R.; PESSI, M. Trace metal concentrations and geochemical partitioning in Arroyo Carrasco wetlands, Montevideo, Uruguay. **Geochemica Brasiliensis**. v 12, p. 63 – 74, 1998.
- LAUTENSCHLAGER, S. R. **Modelagem do desempenho de wetlands construídas**. 2001. 90p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- LAYBAUER, L. **Análise das transferências de metais pesados em águas e sedimentos fluviais na região das minas do Camaquã, RS**. Porto Alegre, 1995. 163p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- LEITE, C. B. B.; GOUVEIA, S. A.; CONSONI, A. J.; GIMENEZ FILHO, A.; NAKANDAKARA, K. C.; ALBUQUERQUE FILHO, J. L.; VASCONCELOS, M. M. T.; RONDINELI, D.; TOLEDO, L. A. A. Aspectos metodológicos no estudo e caracterização de contaminação de solo e água. In: WORKSHOP SOBRE ÁREAS CONTAMINADAS., São Paulo, 1997. **Resumos Expandidos**. CETESB/GTZ/USP, p. 35 – 6.
- LEAL FILHO, L.S. **Pesquisa de metodologias de monitoramento de efluentes de usinas de tratamento de minérios**. São Paulo, 1994. 170p. Relatório Final de Projeto de Pesquisa (Pós-Doutoramento) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- LEWIS, M. A.; MAYER, F. L.; POWELL, R. L.; NESON, M. K.; KLAINE, S. J.; HENRY, M. G.; DICKSON, G. W. Ecological functions of wetlands in the landscape. In: **Ecotoxicology and Risk Assessment for Wetland**. Pensacola, SETAC, 1999. p. 1 – 19.
- LIMPITLAW, D. Sediments as indicators of wetland efficacy in ameliorating acid mine drainage. **The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy**. Bmore, 1996. Dezembro, p. 309 – 316.
- LINHARES, P. S. **Poluição dos recursos hídricos**. Salvador, SBG/UFBa, 1997. 53p.
- LINHARES, P. S.; MESTRINHO, S. S. P.; LUIS, J. A. G. Chemical speciation of heavy metals in bottom sediments from Jacuipe river – Bahia, Brasil. In: INTERNATIONAL

- SIMPOSIUM GEOCHEMISTRY IN TROPICAL COUNTRIES. Cartagena, 1996. **Anais**, (In CD ROM).
- LUCA, S. J. Alternativas de controle de poluição. In: PORTO, R.L., org. **Hidrologia ambiental**. São Paulo, EPUSP/ABRH, 1991. p. 299 - 347.
- KABATA-PENDIAS, A. Agricultural problems related to excessive trace metal contents of soils. In: SOLOMONS, W. at al. **Heavy metals**: problems and solutions. Berlim, Springer, 1995. p. 3 - 18.
- KADLEC, R. H. Chemical, Physical and Biological Cycles in Treatment Wetlands. In: 6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL. Águas de São Pedro, 1998. **Proceedings**. IAWQ, p. 42 - 53.
- KADLEC, R. H.; KNIGHT, R. L. **Treatment Wetlands**. Boca Raton, Lewis Publishers, 1996. 893p.
- KANTAWANICHKUL, S.; ANH, L. T. V. Ni and Cr Removal by Aquatic Plants. In: 6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL. Águas de São Pedro, 1998. **Proceedings**. IAWQ, p. 504 - 511.
- KARPISCAK, M. M.; SANCHEZ, L. R.; FREITAS, R. J.; GERBA, C. P. Removal of bacterial indicators and pathogens from dairy wastewater by a multi-component treatment system. **Water Science & Technology**, London. v. 44, n. 11/12, p. 183 – 190, 2001.
- KLAMT, E.; MEURER, E. J. Composição da fase sólida mineral do solo. In: MEURER, E. J. **Fundamentos de Química do Solo**. Porto Alegre, Genesis, 2000. p. 23 – 42.
- KNIGHT, R. L ; KADLEC, R. H. **Constructed treatment wetlands** – a global tecnology. In: Water 21 – Magazine of International Water Association. London, IWA p. 57 – 58, 2000.
- KOLESNILOVES, C. **Custos para recuperação de aquíferos freáticos**. Meio Ambiente Industrial. São Paulo, Editora Tocalino, 2000. n. 26, Setembro/Outubro, p. 112 – 118.
- KONTOPOULOS, A; THEODORATOS. P. **Stabilization of highly polluted soils**. In: SIXTH INTERNATIONAL FZK/TNO CONFERENCE. Edinburgh, Thomas Telford, v. 2. p. 1115 – 1116, 1998.
- MACHADO, S. L. **Projeto preliminar de atividade de confinamento da escória no entorno da área da antiga fábrica da Plumbum**. Salvador, Universidade Federal da Bahia, 2001. 10p.

- MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental** : micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos. São Paulo, Produquímica, 1994. 153p.
- MARKER, A.; CUNHA, R. C. A.; GUNTHER, M. A. Avaliação das águas contaminadas na RMSP. **Saneamento Ambiental**, São Paulo, n. 25, p. 36 - 9, 1994.
- MANFRINATO, E. S.; SALATI FILHO, E.; SALATI, E. Water Supply System Utilizing the *Edaphic-Phytodepuration* Technique: In: MOSHIRI, G.A. **Constructed Wetlands for Water Quality Improvement**. Pensacola, Lewis Publishers, 1993. p. 331 - 342.
- MARSEILLE, F.; TIFFREAU, C.; LABOUDIGUE, A.; PECOMTE, P. **Impact of vegetation on the mobility and bioavailability of trace elements in a dredged sediment deposit: two scales of investigation, the pilot deposit and the greenhouse**. In: SEVENTH INTERNATIONAL FZK/TNO CONFERENCE ON CONTAMINATED SOIL. Leipzig, Thomas Telford, 2000, v. 2, p. 697 – 704.
- MEANS, J. L.; e HINCHEE, R. E. **Wetlands & Remediation**. In: International Conference. Salt Lake City, Hardcover, 143p, 1999.
- MELO FILHO, A. C.; BEHRENS, A. C.; CARDOSO, C. R.; SANTOS, D. A. R. ; SILVA, E. R.; LEAL, V. R. **Análise do sistema wetland**. Salvador, 2002. 14p. Monografia (Disciplina Poluição-Gestão e Controle) – Universidade Contemporânea, Salvador.
- MEURER, E. J.; BASSANI, C. A.; SELBACH, P. A. Poluentes do Solo e do Ambiente. In: MEURER, E. J. **Fundamentos de Química do Solo**. Porto Alegre, Genesis, 2000. p. 151 - 174.
- MESTRINHO, S. S. P. **Contaminação das águas subterrâneas**. Salvador, SBG/UFBa, 1997. 63p.
- MESTRINHO, S. S. P. **Estudo do comportamento geoquímico dos metais pesados nos sedimentos da região estuarina do rio Paraguaçu – BA**. São Paulo, 1988, 158p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- MITSCH, W. J.; GOSSELINK, J. G. **Wetlands**. New York, Van Nostrand Reinhold, 1993. 2a Edição. 772p.
- MOZETO, A. A. **Caracterização do estoque de metais pesados, compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis e nutrientes do sedimentos e do particulado das Represas de Guarapiranga e Billings, RMSP**. São Carlos, 1997. 30p (Relatório Final).
- NASCIMENTO, J. G. C. **Plano de recuperação de áreas degradadas: Mineração Boquira S.A.** Salvador, ECOPLAM, 1989. v. 1, 46p.

- NASCIMENTO, F.; FENZL, N. Geoquímica de metais pesados em sedimentos do rio Guamá e dos principais canais de drenagem de Belém, Para, Brasil. In: **Acta Amazonica**, 1997. v. 27, p. 257 – 268.
- NETO, A. F. V. B. **Petição de esclarecimentos**. Santo Amaro, 2001. 5p.
- NOGUEIRA, V. P. Q. Qualidade da água em lagos e reservatórios. In: PORTO, R.L., org. **Hidrologia ambiental**. São Paulo, EPUSP/ABRH, 1991. p. 165 - 208.
- NEDER, L.T.C. **Tratamento de resíduos industriais perigosos: tecnologia de encapsulamento por complexo argilominerais – CAMS**. São Paulo, 1998, 101 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Saúde Publica, Universidade de São Paulo.
- NEMCOVA, M.; CADELLI, D.; RADOUX, M. Role of Terrestrial Ecosystems Planted with Ligneous Species in M.H.E.A. System Receiving Urban Wastewater. In: 6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL. Águas de São Pedro, 1998. **Proceedings**. IAWQ, p. 577 - 587.
- NOVOTNH, V. Diffuse Sources of Pollution by Toxic Metals and Impact on Receiving Water. In: SOLOMONS, W.; FORSTNER, U. **Heavy Metals: Problems and Solutions**. Berlin. Springer, 1995, 33 - 53.
- OBARSKA-PEMPKOWIAK, H. Retention of selected heavy metals: Cd, Cu, Pb in a hybrid wetland systems. In: **Water Science & Technology**, London. v. 44, n. 11/12, p. 463 – 467, 2001.
- OLIVEIRA, E. R. **Parecer técnico sobre a ampliação da Companhia Brasileira de Chumbo, em Santo Amaro - BA**. Salvador, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento/Secretaria do Planejamento, Ciências e Tecnologia, 1977. 88p.
- OLIVEIRA, O. M. C. **Diagnóstico geoambiental em zonas de manguezal da baía de Camamu – Ba**. Niterói, 2000. 249p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense.
- OLIVEIRA, E. Monitorando a atenuação natural monitorada. **Revista Meio Ambiental Industrial**. São Paulo, 2000. n. 27, Setembro/Outubro, p. 98 – 99.
- PAN AMERICAN CENTER FOR HUMAN ECOLOGY AND HEALTH. **Environmental Epidemiology: a project for Latin America and the Caribbean**. Washington, 1993. p. 118- 119.
- PAPASSIOPI, N; TAMBOURIS, C; SKOUFADIS, C e KONTOPOULOS, A. **Integrated leaching processes for the removal of heavy metals from heavily contaminates soils**. In: SIXTH INTERNATIONAL FZK/TNO CONFERENCE. Edinburgh, Thomas Telford, 1998. v. 1. p. 461 – 470.

- PEDRALLI, G. **Macrófitas Aquáticas: Técnicas e Métodos de Estudo**. Curitiba, 1990. EDUCA, p. 5 – 24. (Estudos de Biologia)
- PETRONI, S.L.G. **Estudos de adsorção de zinco e cádmio em turfa**. Potencialidade de utilização de um bioadsorvedor natural em sistemas de tratamento de efluentes. São Paulo, 1999. 99p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo.
- PIVELI, R. P. **Qualidade das águas**. São Paulo, Escola Politécnica/EPUSP, Universidade de São Paulo, 1998. 217p (Notas de aula, PHD 5010-2/2 – Caracterização da Qualidade da Água).
- PLATZER, C. Design Recommendations for Subsurface Flow Constructed Wetlands for Nitrification and Denitrification. In: 6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL. Águas de São Pedro, 1998. **Proceedings**. IAWQ, p. 253 - 263.
- POMPÉIA, S. L. Procedimentos técnicos para recuperação de áreas degradadas por poluição. In: SIMPÓSIO SUL AMERICANO, SIMPÓSIO DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS, Foz do Iguaçu, 1994. **Anais**. Curitiba, FUPEP, 1994. v. 1, p. 63 - 74.
- POMPEIA, S. L. **Recuperação ambiental de área degradada por mineração de chumbo à margem do ribeirão Furnas Iporanga – SP**. Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda/Consultoria Paulistas de Estudos Ambientais. São Paulo, v. 2, p. 1 – 30, 2002.
- QUINÁGLIA, G. A. **Estabelecimento de um protocolo analítico de preparação de amostras de solo para determinação de metais e sua aplicação em um estudo de caso**. São Paulo, 2001. 164p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo.
- RIBEIRO, L. P. **Caracterização pedobiogeoquímica de vertissolos ácidos do Recôncavo Baiano**. Salvador, 1985. 118p. Tese (Professor Titular) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia.
- REBOUÇAS, A. C. Água Doce no Mundo e no Brasil: In: REBOUÇAS, A.C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J.G. **Água doces no Brasil: Capital Ecológico, Uso e Conservação**. São Paulo, Escrituras, 1999. p. 01 - 37.
- REDDY, K. R.; KADLEC, R.H. Wetland Systems for Water Pollution Control 2000. **Water Science & Technology**, London. v. 44, n. 11/12, 427p, 2001.
- RICHARDSON, C. J. Wetlands. In: **WATER Resources Handbook**. McGraw-Hill, 1996. p. 13.1 – 13.39.

- RICHARDSON, C. J.; CRAFT, C. B. Efficient Phosphorus Retention in Wetlands: Fact or Fiction?: In: MOSHIRI, G.A. **Constructed Wetlands for Water Quality Improvement**. Pensacola, Lewis Publishers, 1993. p. 271 - 292.
- ROEHRIG, J; SINGER, E. M. Técnicas de remediação de sítios contaminados. **Revista Saneamento Ambiental**, São Paulo, 1996. v. 7, n. 37, p. 19 27.
- RODGERS Jr., J. H.; DICKSON, G. W.; DILLON, T.; DORN, P. B.; FARMER, J. E.; GEARHEART, R. A.; HALL, J. F.;McFARLAND, B.; NESLON, M. K.; NIX, P.; RICHARDSON, C. J; TIERNEY, D. P. Workgroup V Synopsis: Constructed Wetlands as a Risk Mitigation Alternative. In: ECOTOXICOLOGY AND RISK ASSESSMENT FOR WETLAND. Anaconda, 1999. **Proceedings**. p. 315 – 342.
- RONDÓ, P.H.C. **O impacto da suplementação com ferro e vitamina C nos níveis sanguíneos de chumbo, em crianças expostas a diferentes níveis de chumbo em Santo Amaro da Purificação, Ba.** São Paulo, 2000. 21p (Projeto de Pesquisa).
- ROQUETE PINTO, C. L.; PALADINO, L.T.; TEOBALDO, J.M. Utilization of Water Hyacinth for zinc Removal and Environmental Monitoring of Natural Waters. In: 6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL, Águas de São Pedro, 1998. **Proceedings**. IAWQ, p. 206 - 210.
- SALATI, E.; SALATI, E.; SALATI FILHO, E. Project of wetlands developed in Brasil. In: 6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL. Águas de São Pedro, 1998. **Proceedings**. IAWQ, p. 39 – 74.
- SALATI. E.; LEMOS. H. M.; SALATI. E. Água e o Desenvolvimento Sustentável: In: REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Águas Doces no Brasil: Capital Ecológica, Uso e Conservação**. São Paulo, Escrituras, 1999. p 01 - 37.
- SÁNCHEZ, L.E. Gerenciamento ambiental e a indústria de mineração. **Revista de Administração**, São Paulo, 1994. v. 29, n. 1, Jan/mar, p. 67-75.
- _____. **Recuperação de áreas degradadas**. São Paulo, Escola Politécnica/Epusp, Universidade de São Paulo, 1995. (Notas de aulas, PMI - 504: Recuperação de áreas degradadas).
- _____. **Desengenharia: o passivo ambiental na desativação de empreendimentos industriais**, São Paulo, EDUSP, 2001. p. 116 – 121.
- SANTOS, J.F. **Parecer técnico sobre análise da situação do enquadramento da escória e forma de disposição final**. Salvador, Centro de Recursos Ambientais/Secretaria do Planejamento, Ciências e Tecnologia, 1995. (Parecer Técnico nº 055/95 - SFA).

- SANTOS, J. B. **Estudos geoquímicos em substrato lamoso de zonas de manguezal da região de São Francisco do Conde** – Recôncavo Baiano: subsidio a um programa de diagnóstico e monitoramento ambiental para regiões de manguezal influenciadas por atividade petrolíferas. Salvador, 2002. 152p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia.
- SCHIANETZ, B. **Passivos ambientais: levantamento histórico: avaliação da periculosidade: ações de recuperação**. Curitiba, Editora Santa Mônica, 1999. 205p.
- SCHULIN, G.; GEIGER, G; FURRER, G. Heavy metal retention by soil organic matter under changing environmental conditions. In: SOLOMONS, W.; STIGLIANI, W. M. **Biogedynamics of pollutants in soils and sediments: risk assessment of delayed and nonlinear responses**. Berlim, Springer, 1995. p. 53-85.
- SENGUPTA, M. Wetlands. In: **Environmental Impactos of Mining** – Moritoring, Restoration, and Control. Boca Raton, Lewis, 1993. Cap. 8, p. 325 – 423.
- SHUTES, R. B.; ELLIS, J.B.; REVITT, D. M.; ZHANG, T. T. The Use of *Typha latifolia* for Heavy Metal Pollution Control in Urban Wetlands: In: MOSHIRI, G.A. **Constructed Wetlands for Water Quality Improvement**. Pensacola, Lewis Publishers, 1993. p. 407 - 414.
- SIGG, L. Redox Potencial Measurements in Natural Waters: Significance, Concepts and Problems. In: SCHURING, J. et al., **Redox: Fundamentals, Processes and Applications**. Berlim, Springer, 2000. p. 01 - 11.
- SÍGOLO, J. B. Resíduos de origem industrial, os metais pesados e o solo: estudo de casos. In: WORKSHOP SOBRE ÁREAS CONTAMINADAS, São Paulo, 1997. **Resumos Expandidos**. Cetesb/GTZ/USP, p.25-8.
- SILVA, C. O. F.; SANTOS, R. F. Landscape Scales, Water Sustainability and Wetlands in the São Paulo Metropolitan Region. In: 5TH International Symposium on Environmental Geotechnology and Global Sustainable Development. Minas Gerais, 2000. **Proceedings**. p. 162
- SILVA, A. L. B. **Caracterização ambiental e estudo do comportamento do chumbo, zinco e boro em áreas degradadas por indústrias cerâmicas região dos lagos de Santa Gertrudes, SP**. São Paulo, 2001. 157p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- SILVA, F A.N. **Avaliação ambiental preliminar de antigas áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos do município de São Paulo**. São Paulo, 2001. 104p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- SINGH, B.R. **Soil Pollution and Contamination**. In: METHODS for assessment of soil degradation. Boca Raton, CRC, 1997. p. 297 – 299.

- SMITH, L. A.; MEANS, J. L.; CHEN, A.; ALLEMAN, B.; CHAPMAN, C. C.; TIXIER, Jr, J. S.; BRAUNING, S. E.; GAVASKAR, A. R.; ROYER, M. D. **Remedial options for metals-contaminated sites**. New York, CRC Press, 1995. p. 17-33.
- SALOMONS, W. Long-term strategies for handling contaminated sites and large-scale areas. In: SALOMONS, W. et al. **Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments**: risk assesmente of delayed and non-linear responses. Berlim, Springer, 1995. p. 1 - 52.
- SOUZA, V. P. **Formação de barreira geoquímica para abatimento de drenagem ácida de pilhas de estéril piritoso**. São Paulo, 2001. 143p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- SOUZA, R. O.; CAMARGO, F. A. O.; VAHL, L. C. Solos Alagados. In: MEURER, E. J. **Fundamentos de Química do Solo**. Porto Alegre, Genesis, 2000, p. 127 - 149.
- TAVARES, T. M. **Avaliação de efeitos das emissões de Cádmio e Chumbo em Santo Amaro da Purificação - BA**. São Paulo, 1990. 271p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- _____. **Distribuição espacial de metais pesados e hidrocarbonetos, em programa de monitoramento dos ecossistemas ao norte da baía de Todos os Santos**. Salvador, UFBA, 1996. 85p. (Relatório final).
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. In: **Analytical Chemistry**. 1979. v 51, n 7, June. p. 844 – 851.
- TERRA, P.; LADISLAU, W. Césio 137. In: **Ecologia e desenvolvimento**. Rio de Janeiro, 1991. Ano 1, n. 9, Novembro, p. 36 – 41.
- TINER, R. W. **Wetland Indicators: A Guide to Wetland Identification, Delineation, Classification, and Mapping**. Boca Raton, Lewis Publishers, 1999. 392p.
- TOLOI, C. M. C.; MAGALHÃES, M.; PETRI, C.; AGUEMI, R. **Relatório de análise estatística sobre o projeto**: Avaliação da eficiência de um “*wetland*” no controle da poluição dos solos e das águas por metais pesados – O caso da Plumbum no Estado da Bahia. São Paulo, IME-USP, 2002. 52p.
- TON, S.; DELFINO, J. J. Methods Used for Chemical Analysis of Waters and Sediments. IN: ODUM, H.T. **Heavy Metals in the Environment** – Using Wetlands for their Removal. Boca Raton, Lewis, 2000. p 187 – 192.
- TOREM, M. L.; CUNHA, F. O.; CASQUEIRA, R. G. **Remoção de metais tóxicos e pesados por eletroflotação**. Saneamento ambiental, São Paulo, 2002. n. 85, Mar/abr, p. 46 – 61.

- TOSO JUNIOR, E. **Avaliação da contaminação e do risco associado em áreas de indústria e duas adjacências, em Cotia-SP**. São Paulo, 2001. 130p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M.; ROCHA, O. Liminologia de Águas Interiores. Impactos, Conservação e Recuperação de Ecossistemas Aquáticos: In: REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Águas Doces no Brasil: Capital Ecológica, Uso e Conservação**. São Paulo, Escrituras, 1999. p 195 - 125.
- URE, A. M.; QUEVAUVILLER, P; MUNTAU, H; GRIEPINK, B. **Improvements in the determination of extractable contents of trace metals in soil and sediment prior to certification**. 1993. 78p. (BCR information).
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Constructed wetlands treatment of municipal wastewater**. Washington, EPA-625/R-99/010, 1990.
- _____. **Behavior of metals in soil**. Oklahoma, 1992.
- _____. **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils – method 3051 – SW-846 – On Line; 1994 – Disponível em: <URL <http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/3051.pdf>**.
- _____. **Acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils – Method 3050A – SW-846 – On Line; 1994a. – Disponível em: <URL <http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/3050a.pdf>**.
- VALENTIM, M. A. A.; ROSTON, D. M. Project of constructed wetland for treating septic tank effluent. In: 6th INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL, Águas de São Pedro, 1998. **Proceedings**. IAWQ, p. 126 – 129.
- VARGAS, M. **Intrdução à mecânica dos solos**. São Paulo, Mcgraw-Hill do Brasil, 1977. p. 26-7.
- VYMAZAL, J. Types of constructes wetlands for wastewater treatment. In: 6th INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL. Águas de São Pedro, 1998. **Proceedings**. IAWQ, p 150 - 166.
- ZEMAN, A.; PATTERSON, T. Remediation of Contaminated Sediments in Nearshore Zones of the Great Lakes. In: 5th INTERNATIONAL SYMPOSIUM AND EXHIBITION ON ENVIRONMENTAL CONTAMINATION IN CENTRAL AND EASTERN EUROPE. Praga, 2000. **Proceedings**. IAWQ, p. 182 - 184

- WARD PRYSTAY, K.V.L. Assessment of Constructed Wetlands for the Reduction of Nitrogen and Phosphorus from Greenhouse Wastewaters. In: 6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL. Águas de São Pedro, 1998. **Proceedings**. IAWQ, p 101 - 114.
- WATSON, J. T.; DANZING, A. J. Pilot-Scale Nitrification Studies Using Vertical Flow and Shallow Horizontal Flow Constructed Cells: In: MOSHIRI, G.A. **Constructed Wetlands for Water Quality Improvement**. Pensacola, Lewis Publishers, 1993. p. 293 - 300.
- WEBSTER, N. **Webster's new world college dictionary**. 3a ed, 1995.
- WETZEL, R. G. Fundamental processes within natural and constructed wetland ecosystems: short-term versus long-term objectives. In: **Water Science & Technology**, London. v. 44, n. 11/12, p. 1 – 8, 2001.
- WILD, A. **Soils and the environment: an introduction**. New York, Cambridge University, 1993. p 189-210.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental health criteria 165 - Inorganic Lead**. Geneva, 1995. p.25 - 35.
- _____. **Environmental Health Criteria 134 - Cadmium**. Geneva, 1992. p 17 - 23.
- WOOD, T. S; SHELLY, M. L. A dynamic model of bioavailability of metals in constructed wetland sediments. In: **Ecological Engineering**. Washington, Elsevier Science, 1999. p. 231 – 252.
- YARON, B.; CALVET, R.; PROST, R. **Soil pollution: processes and dynamics**. Berlim, Springer, 1996. p. 57 - 78.
- YONG, R. N.; PHADUNGCHWIT, Y. pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils. **Canadian Geotechnical Journal**. Ottawa, 1993. v. 30, p. 821-833.

Anexo 1 – Medidas do pH e precipitação das águas pluviais

	PH	Precipitação (mm)
JANEIRO		
AMOST. SEMANAL		
PLUV – AW-01	5,2	08
PLUV – AW-02	5,9	15
PLUV – AW-03	7,9	19
PLUV – AW-04	6,9	10
PLUV – AW-05	6,3	02
FEVEREIRO		
AMOST. SEMANAL		
PLUV – AW-06	7,9	09
PLUV – AW-07	N/M	0
PLUV – AW-08	7,1	08
PLUV – AW-09	8,3	51
MARÇO		
AMOST. SEMANAL		
PLUV – AW-10	N/M	0
PLUV – AW-11	5,4	22
PLUV – AW-12	7,3	06
PLUV – AW-13	N/M	0
ABRIL		
AMOST. SEMANAL		
PLUV – AW-14	7,3	15
PLUV – AW-15	7,6	6,5
PLUV – AW-16	8,1	17,5
PLUV – AW-17	7,4	21
MAIO		
AMOST. SEMANAL		
PLUV – AW-18	6,3	55
PLUV – AW-19	7,6	4,5
PLUV – AW-20	7,3	18
PLUV – AW-21	7,3	27
PLUV – AW-22	7,5	3,5
JUNHO		
AMOST. SEMANAL		
PLUV – AW-23	7	64
PLUV – AW-24	6,9	67
PLUV – AW-25	7,2	58
PLUV – AW-26	7,3	46

	pH	Precipitação (mm)
JULHO		
AMOST. SEMANAL		
PLUV – AW-27	7,3	95
PLUV – AW-28	7,5	13
PLUV – AW-29	7,2	82
PLUV – AW-30	7,4	05
AGOSTO		
AMOST. SEMANAL		
PLUV – AW-31	8,5	16
PLUV – AW-32	8,0	29
PLUV – AW-33	7,7	22
PLUV – AW-34	8,2	85
PLUV – AW-35	8,1	13
SETEMBRO		
AMOST. SEMANAL		
PLUV – AW-36	8,4	55
PLUV – AW-37	8,4	03
PLUV – AW-38	7,4	131
PLUV – AW-39	7,1	05
OUTUBRO		
AMOST. SEMANAL		
PLUV – AW-40	7,0	10
PLUV – AW-41	8,1	50
PLUV – AW-42	8,1	142
PLUV – AW-43	N/M	00
PLUV – AW-44	8,6	29
NOVEMBRO		
AMOST. SEMANAL		
PLUV – AW-45	N/M	00
PLUV – AW-46	8,9	15
PLUV – AW-47	8,4	04
PLUV – AW-48	7,5	09
DEZEMBRO		
AMOST. SEMANAL		
PLUV – AW-49	7,5	50
PLUV – AW-50	8,6	05
PLUV – AW-51	N/M	00
PLUV – AW-52	N/M	00

N/M (Não Medido)

Anexo 2 – Parâmetros de qualidade das águas da *wetland* antes do recobrimento da escória realizada pela Plumbum

Parâmetros medidos

		pH	Eh	Cond.	O D	T
JANEIRO						
AMOST. SEMANAL			MV	µS/cm	mg/L	°C
AW-01		8,5	189	683	0,4	27,8
AW-01.1		6,9	54	745	0,4	26,9
AW-02		8,2	160	720	2,2	29,3
AW-02.1		6,6	140	784	1,2	27,1
AW-03		7,6	177	833	1,0	27,8
AW-03.1		6,6	110	931	1,4	26,2
AW-04		7,6	133	972	0,2	29,2
AW-04.1		6,5	110	1068	0,1	28,7
AW-05		7,2	167	755	0,1	29,9
AW-05.1		6,2	81	927	0,1	29,1

		pH	Eh	Cond.	O D	Temp ° C
FEVEREIRO						
AMOST. SEMANAL			MV	µS/cm	mg/L	°C
AW-06		7,5	175	788	0,5	29,0
AW-06.1		6,3	130	962	0,5	28,8
AW-07		7,1	N/M	817	0,6	28,7
AW-07.1		6,2	N/M	1093	0,4	27,7
AW-08		7,1	N/M	714	0,2	27,7
AW-08.1		6,6	N/M	571	0,2	26,3
AW-09		7,1	248	851	2,3	29,0
AW-09.1		6,3	160	940	1,9	28,1

		pH	Eh	Cond.	O D	Temp ° C
MARÇO						
AMOST. SEMANAL			MV	µS/cm	mg/L	°C
AW-10		6,8	193	923	0,4	28,3
AW-10.1		6,3	144	1050	0,4	28,2
AW-11		6,6	165	913	0,8	28,7
AW-11.1		5,8	110	1034	0,1	27,6
AW-12		7,1	240	841	0,1	29,4
AW-12.1		6,3	119	987	0,1	27,7
AW-13		7,1	289	808	0,1	28,6
AW-13.1		6,3	165	1088	0,1	27,7

		pH	Eh	Cond.	O D	Temp ° C
ABRIL						
AMOST. SEMANAL			MV	µS/cm	mg/L	°C
AW-14		7,1	305	734	0,2	28,0
AW-14.1		6,4	271	1030	0,3	26,9
AW-15		6,8	330	785	0,1	27,3
AW-15.1		6,3	125	1033	0,2	25
AW-16		7,1	346	800	0,3	28
AW-16.1		6,4	56	945	0,3	26,5
AW-17		6,8	322	803	0,1	27,6
AW-17.1		6,5	71	971	0,2	26

		pH	Eh	Cond.	O D	Temp ° C
MAIO						
AMOST. SEMANAL			MV	µS/cm	mg/L	°C
AW-18		7,1	206	736	0,1	27,6
AW-18.1		6,6	54	739	0,1	27
AW-19		6,9	346	798	0,7	27,3
AW-19.1		6,6	48	951	0,8	26,5
AW-20		6,9	331	805	0,3	28,2
AW-20.1		6,7	40	942	0,8	26,5
AW-21		6,9	278	770	0,3	27,5
AW-21.1		6,7	-25	850	0,1	24,6
AW-22		6,5	245	1121	0,8	27,5
AW-22.1		6,5	-4	1273	0,1	25,4

Anexo 2 – Parâmetros de qualidade de água da *wetland* após o recobrimento da escória

		pH	Eh	Temperatura.
AGOSTO				
AMOST. SEMANAL			MV	°C
AW-31.1		7,8	238	26,3
Aw-31.2		8,1	257	26
AW-32.1		7,9	180	24,6
AW-32.2		8,2	229	24,4
AW-33.1		7,9	182	24,7
AW-33.2		8,4	218,5	24,4
AW-34.1		7,6	245,5	27
AW-34.2		8,1	258	26,1
AW-35.1		8,1	171	25,6
AW-36.2		8,7	153	25,3

		pH	Eh	Temperatura
SETEMBRO				
AMOST. SEMANAL			MV	°C
AW-36.1		7,9	218,7	25,6
AW-36.2		8,4	216,3	25,1
AW-37.1		7,8	204	26,7
AW-37.2		8,6	298,5	26,2
AW-38.1		8,1	228,3	25,1
AW-38.2		8,2	270	24,4
AW-39.1		8,2	221,5	27,2
AW-39.2		8,7	257	26,6

		pH	Eh	Temperatura
OUTUBRO				
AMOST. SEMANAL			MV	°C
AW-40.1		7,8	213,7	26
AW-40.2		8,6	247,2	26,2
AW-41.1		8,2	158,6	24,2
AW-41.2		8,7	223,3	24,6
AW-42.1		8,1	192,6	27
AW-42.2		8,6	275,1	27
AW-43.1		8,1	174,5	27
AW-43.2		8,9	200,6	27
AW-44.1		7,8	243,2	27,9
AW-44.2		8,8	254,4	27,3

NOVEMBRO		pH	Eh	Temperatura
AMOST. SEMANAL			MV	°C
AW-45.1		7,8	215,6	26,1
AW-45.2		8,8	282,9	26,3
AW-46.1		8,1	225,6	26,1
AW-46.2		8,9	283,4	26
AW-47.1		7,9	190,4	26,3
AW-47.2		8,8	283,4	26,5
AW-48.1		8,3	315,3	27
AW-48.2		7,9	374,3	27,4

DEZEMBRO		ph	Eh	Temperatura
AMOST. SEMANAL			MV	°C
AW-49.1		7,9	454,1	28
AW-49.2		N/M	N/M	N/M
AW-50.1		8,3	373,1	28,1
AW-50.2		N/M	N/M	N/M
AW-51.1		7,7	125,5	27,3
AW-51.2		N/M	N/M	N/M
AW-52.1		7,8	258,9	27,1
AW-52.2		N/M	N/M	N/M

N/M (Não Medido)

ANEXO 3 – Análises de metais em águas superficiais mês de janeiro

Análises químicas

		Al	Ca	Cd	Pb	Cu	Fe
JANEIRO							
AMOST. SEMANAL		Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l
AW-01		0,52	136	0,0027	0,73	0,14	1,02
AW-01.1		1,36	126	0,0021	0,18	<0,02	1,77
AW-02		<0,1	131	0,0016	0,14	<0,02	<0,1
AW-02.1		0,16	156	0,0011	<0,02	<0,02	0,29
AW-03		<0,1	126	0,0019	0,14	<0,02	<0,1
AW-03.1		0,11	146	<0,001	<0,02	<0,02	0,34
AW-04		<0,1	186	0,0030	0,16	<0,02	0,15
AW-04.1		1,21	211	0,0026	0,16	<0,02	3,32
AW-05		0,72	236	0,0049	0,84	0,18	1,41
AW-05.1		0,11	243	<0,001	<0,02	<0,02	1,38

		Mg	Zn	Mn	Co	Cr	Ni
JANEIRO							
AMOST. SEMANAL		Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l
AW-01		4,11	0,99	0,052	<0,05	<0,02	<0,02
AW-01.1		6,36	0,096	0,97	<0,05	<0,02	<0,02
AW-02		4,46	0,13	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-02.1		6,31	0,066	1,14	<0,05	<0,02	<0,02
AW-03		5,33	0,14	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-03.1		6,38	0,056	0,72	<0,05	<0,02	<0,02
AW-04		6,35	0,28	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-04.1		7,63	0,10	3,26	<0,05	<0,02	<0,02
AW-05		7,57	1,45	0,061	<0,05	<0,02	<0,02
AW-05.1		9,19	0,054	1,18	<0,05	<0,02	<0,02

ANEXO 3 – Análises de metais em águas superficiais mês de fevereiro

Análises químicas

	Al	Ca	Cd	Pb	Cu	Fe
FEVEREIRO						
AMOST. SEMANAL	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l
AW-06	<0,1	253	0,0039	0,16	<0,02	<0,1
AW-06.1	0,14	283	<0,001	<0,02	<0,02	0,52
AW-07	0,16	216	0,0047	0,34	0,042	0,27
AW-07.1	<0,1	382	0,0010	<0,02	<0,02	0,37
AW-08	0,24	216	0,0059	0,53	0,13	0,59
AW-08.1	0,16	134	0,0024	0,49	<0,02	0,26
AW-09	0,13	191	0,0071	0,31	0,045	0,20
AW-09.1	0,11	266	0,0011	<0,02	<0,02	0,35

	Mg	Zn	Mn	Co	Cr	Ni
FEVEREIRO						
AMOST. SEMANAL	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l
AW-06	7,62	0,42	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-06.1	9,28	0,056	0,66	<0,05	<0,02	<0,02
AW-07	8,50	0,77	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-07.1	10,1	0,071	1,04	<0,05	<0,02	<0,02
AW-08	6,77	1,3	0,066	<0,05	<0,02	<0,02
AW-08.1	4,37	0,14	0,23	<0,05	<0,02	<0,02
AW-09	8,03	1,18	0,052	<0,05	<0,02	<0,02
AW-09.1	12,1	0,092	3,09	<0,05	<0,02	<0,02

ANEXO 3 – Análises de metais em águas superficiais mês de março

Análises químicas

	Al	Ca	Cd	Pb	Cu	Fe
MARÇO						
AMOST. SEMANAL	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l
AW-10	1,64	248	0,0099	1,80	0,44	4,85
AW-10.1	0,14	286	<0,001	0,021	<0,02	0,64
AW-11	2,04	209	0,013	1,96	0,51	4,18
AW-11.1	<0,1	232	0,0023	<0,02	<0,02	0,41
AW-12	0,12	215	0,0078	0,26	0,033	0,20
AW-12.1	0,13	228	0,0010	<0,02	<0,02	1,22
AW-13	0,56	204	0,0082	0,61	0,13	1,07
AW-13.1	<0,1	255	<0,001	<0,02	<0,02	0,37

	Mg	Zn	Mn	Co	Cr	Ni
MARÇO						
AMOST. SEMANAL	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l
AW-10	8,92	4,81	0,19	<0,05	<0,02	<0,02
AW-10.1	8,38	0,050	5,37	<0,05	<0,02	<0,02
AW-11	9,25	5,17	0,20	<0,05	<0,02	<0,02
AW-11.1	9,65	0,14	1,80	<0,05	<0,02	<0,02
AW-12	9,57	0,85	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-12.1	9,29	0,090	2,90	<0,05	<0,02	<0,02
AW-13	8,45	1,48	0,068	<0,05	<0,02	<0,02
AW-13.1	10,9	0,050	3,63	<0,05	<0,02	<0,02

ANEXO 3 – Análises de metais em águas superficiais mês de Abril

Análises químicas

	Al	Ca	Cd	Pb	Cu	Fe
ABRIL						
AMOST. SEMANAL	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l
AW-14	1,59	185	0,0096	1,57	0,36	3,86
AW-14.1	0,12	240	<0.001	<0,02	<0,02	0,55
AW-15	0,19	185	0.0076	0,30	0,54	0,34
AW-15.1	<0,1	240	<0.001	<0,02	<0,02	1,10
AW-16	2,40	200	0,015	2,67	0,62	5,78
AW-16.1	0,45	216	<0.001	0,091	<0,02	6,44
AW-17	<0,1	207	0,0092	0,21	0,027	<0,1
AW-17.1	<0,1	222	<0.001	<0,02	<0,02	3,10

	Mg	Zn	Mn	Co	Cr	Ni
ABRIL						
AMOST. SEMANAL	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l
AW-14	8,01	3,97	0,17	<0,05	<0,02	<0,02
AW-14.1	10,2	<0,05	4,90	<0,05	<0,02	<0,02
AW-15	7,45	1,22	0,051	<0,05	<0,02	<0,02
AW-15.1	9,84	<0,05	5,04	<0,05	<0,02	<0,02
AW-16	8,81	5,95	0,24	<0,05	<0,02	<0,02
AW-16.1	9,49	<0,05	6,97	<0,05	<0,02	<0,02
AW-17	8,14	1,47	0,072	<0,05	<0,02	<0,02
AW-17.1	8,96	<0,05	4,41	<0,05	<0,02	<0,02

ANEXO 3 – Análises de metais em águas superficiais mês de Maio

Análises químicas

	Al	Ca	Cd	Pb	Cu	Fe
MAIO						
AMOST. SEMANAL	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l
AW-18	0,66	215	0,0070	0,73	0,13	1,23
AW-18.1	0,17	178	<0,001	0,030	<0,02	3,13
AW-19	0,26	185	0,0069	0,31	0,054	0,41
AW-19.1	0,18	226	<0,001	0,027	<0,02	5,44
AW-20	<0,1	230	0.0085	0,19	0,024	<0,1
AW-20.1	<0,1	204	<0,001	<0,02	<0,02	5,10
AW-21	2,02	189	0,010	1,58	0,40	15,4
AW-21.1	0,16	185	<0,001	<0,02	<0,02	5,31
AW-22	<0,1	177	0,0090	0,20	0,027	<0,1
AW-22.1	0,18	213	<0,001	0,026	<0,02	4,62
MAIO	Mg	Zn	Mn	Co	Cr	Ni
AMOST. SEMANAL	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l
AW-18	10,1	1,24	0,071	<0,05	<0,02	<0,02
AW-18.1	7,41	<0,05	2,41	<0,05	<0,02	<0,02
AW-19	8,47	1,25	0,068	<0,05	<0,02	<0,02
AW-19.1	8,97	<0,05	4,35	<0,05	<0,02	<0,02
AW-20	9,79	1,16	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-20.1	9,04	<0,05	6,23	<0,05	<0,02	<0,02
AW-21	10,6	15,2	0,38	<0,05	<0,02	<0,02
AW-21.1	8,97	<0,05	5,70	<0,05	<0,02	<0,02
AW-22	8,65	1,28	0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-22.1	9,11	<0,05	4,70	<0,05	<0,02	<0,02

ANEXO 3 – Análise de metais em águas superficiais referente ao mês de Junho

Análises químicas

	Al	Ca	Cd	Pb	Cu	Fe
JUNHO						
AMOST. SEMANAL	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l
AW-23.1	0,16	208	<0,001	<0,02	<0,02	3,28
AW-24.1	<0,1	256	<0,001	<0,02	<0,02	1,23
AW-25.1	<0,1	303	<0,001	<0,02	<0,02	0,82
AW-26.1	0,22	296	<0,001	<0,02	<0,02	0,97

	Mg	Zn	Mn	Co	Cr	Ni
JUNHO						
AMOST. SEMANAL	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l
AW-23.1	9,16	<0,05	2,82	<0,05	<0,02	<0,02
AW-24.1	15,4	<0,05	1,45	<0,05	<0,02	<0,02
AW-25.1	16,7	<0,05	0,40	<0,05	<0,02	<0,02
AW-26.1	23,1	<0,05	0,57	<0,05	<0,02	<0,02

ANEXO 3 – Análise de metais em águas superficiais referente ao mês de Julho

	Al	Ca	Cd	Pb	Cu	Fe
JULHO						
AMOST. SEMANAL	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l
AW-27.1	<0,1	353	0,0032	<0,02	<0,02	0,55
AW-28.1	<0,1	276	<0,001	<0,02	<0,02	0,25
AW-29.1	<0,1	225	0,0058	<0,02	<0,02	0,24
AW-30.1	0,14	219	0,0010	<0,024	<0,02	0,69

JULHO		Mg	Zn	Mn	Co	Cr	Ni
AMOST. SEMANAL		Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l
AW-27.1		26,5	<0,05	0,32	<0,05	<0,02	<0,02
AW-28.1		29	<0,05	0,19	<0,05	<0,02	<0,02
AW-29.1		32,5	<0,05	0,19	<0,05	<0,02	<0,02
AW-30.1		26,6	<0,05	0,22	<0,05	<0,02	<0,02

ANEXO 3 –Análise de metais em águas superficiais referente ao mês de Agosto

AGOSTO		Al	Ca	Cd	Pb	Cu	Fe
AMOST. SEMANAL		Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l
AW-31.1		<0,1	310	<0,001	<0,02	<0,02	0,16
AW-31.2		1,22	13,3	<0,001	<0,02	<0,02	2,38
AW-32.1		<0,1	343	<0,001	<0,02	<0,02	0,12
AW-32.2		1,58	10,2	<0,001	<0,02	<0,02	3,04
AW-33.1		<0,1	297	<0,001	<0,02	<0,02	0,10
AW-33.2		0,42	310	0,0020	<0,072	<0,02	3,08
AW-34.1		<0,1	347	<0,001	<0,02	<0,02	0,16
AW-34.2		0,11	118	<0,001	<0,02	<0,02	0,40
AW-35.1		<0,1	357	<0,001	<0,02	<0,02	0,13
AW-35.2		0,15	131	<0,001	<0,02	<0,02	0,15

AGOSTO						
	Mg	Zn	Mn	Co	Cr	Ni
AW-31.1	23,9	<0,05	0,14	<0,05	<0,02	<0,02
AW-31.2	7,16	<0,05	0,091	<0,05	<0,02	<0,02
AW-32.1	22,6	<0,05	0,13	<0,05	<0,02	<0,02
AW-32.2	7,92	<0,05	0,097	<0,05	<0,02	<0,02
AW-33.1	22,5	<0,05	0,075	<0,05	<0,02	<0,02
AW-33.2	27	<0,05	0,78	<0,05	<0,02	<0,02
AW-34.1	21,1	<0,05	0,10	<0,05	<0,02	<0,02
AW-34.2	30	<0,05	0,12	<0,05	<0,02	<0,02
AW-35.1	20,3	<0,05	0,060	<0,05	<0,02	<0,02
AW-35.2	31,8	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02

ANEXO 3 –Análise de metais em águas superficiais referente ao mês de Setembro

SETEMBRO		Al	Ca	Cd	Pb	Cu	Fe
AMOST. SEMANAL	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l
AW-36.1	0,12	384	<0,001	<0,02	<0,02	<0,02	0,13
AW-36.2	0,12	145	<0,001	<0,02	<0,02	<0,02	<0,1
AW-37.1	0,18	214	0,0022	<0,02	<0,02	<0,02	0,24
AW-37.2	2,66	57,4	0,0015	<0,02	<0,02	<0,02	2,38
AW-38.1	0,14	270	0,0084	<0,02	<0,02	<0,02	0,24
AW-38.2	0,14	151	0,0010	<0,02	<0,02	<0,02	0,17
AW-39.1	0,14	306	0,003	<0,02	<0,02	<0,02	0,15
AW-39.2	0,15	125	<0,001	<0,02	<0,02	<0,02	0,12

	Mg	Zn	Mn	Co	Cr	Ni
SETEMBRO						
AMOST. SEMANAL	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l
AW-36.1	18	<0,05	0,077	<0,05	<0,02	<0,02
AW-36.2	36,8	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-37.1	22,5	0,11	0,071	<0,05	<0,02	<0,02
AW-37.2	13,3	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-38.1	22,8	0,088	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-38.2	33,9	0,088	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-39.1	14,6	0,061	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-39.2	36,3	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02

ANEXO 3–Análise de metais em águas superficiais referente ao mês de Outubro

	Al	Ca	Cd	Pb	Cu	Fe
OUTUBRO						
AMOST. SEMANAL	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l
AW-40.1	1,18	200	0,0037	0,032	<0,02	1,16
AW-40.2	0,55	109	<0,001	<0,02	<0,02	0,48
AW-41.1	0,55	214	0,0042	<0,02	<0,02	0,54
AW-41.2	0,16	99	0,0011	<0,02	<0,02	0,14
AW-42.1	0,32	296	0,0064	<0,02	<0,02	0,36
AW-42.2	0,14	131	<0,001	<0,02	<0,02	0,10
AW-43.1	0,13	163	0,004	<0,02	<0,02	0,33
AW-43.2	0,10	105	<0,001	<0,02	<0,02	<0,1
AW-44.1	0,16	173	0,0027	<0,02	<0,02	0,26
AW-44.2	0,14	123	<0,001	<0,02	<0,02	<0,1

OUTUBRO							
AMOST. SEMANAL		Mg	Zn	Mn	Co	Cr	Ni
AW-40.1		21,6	0,056	0,31	<0,05	<0,02	<0,02
AW-40.2		30,6	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-41.1		14,4	0,057	0,13	<0,05	<0,02	<0,02
AW-41.2		24,2	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-42.1		16,4	0,062	0,14	<0,05	<0,02	<0,02
AW-42.2		36	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-43.1		15,2	<0,05	0,14	<0,05	<0,02	<0,02
AW-43.1		37,4	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-44.1		13,6	<0,05	0,10)	<0,05	<0,02	<0,02
AW-44.2		37	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02

ANEXO 3 – Análise de metais em águas superficiais referente ao mês de Novembro

NOVEMBRO		Al	Ca	Cd	Pb	Cu	Fe
AMOST. SEMANAL		Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l
AW-45.1		0,12	200	<0,001	<0,02	<0,02	<0,1
AW-45.2		0,10	117	<0,001	<0,02	<0,02	0,11
AW-46.1		0,92	208	0,0024	0,11	<0,02	1,84
AW-46.2		0,14	103	<0,001	<0,02	<0,02	0,13
AW-47.1		0,35	176	0,0013	0,020	<0,02	0,58
AW-47.2		0,19	94,8	<0,001	<0,02	<0,02	0,15
AW-48.1		<0,1	200	0,0010	<0,02	<0,02	0,42
AW-48.2		0,11	98,4	<0,001	<0,02	<0,02	<0,1

NOVEMBRO						
AMOST. SEMANAL	Mg	Zn	Mn	Co	Cr	Ni
AW-45.1	39,2	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-45.2	37,4	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-46.1	16,5	<0,05	0,18	<0,05	<0,02	<0,02
AW-46.2	39,6	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-47.1	20,5	<0,05	0,32	<0,05	<0,02	<0,02
AW-47.2	37,4	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02
AW-48.1	17,1	<0,05	0,25	<0,05	<0,02	<0,02
AW-48.2	38,5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02

ANEXO 3–Análise de metais em águas superficiais referente ao mês de Dezembro

DEZEMBRO						
AMOST. SEMANAL	Al	Ca	Cd	Pb	Cu	Fe
	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l	Mg/l
AW-49.1	<0,1	208	<0,001	<0,02	<0,02	0,38
AW-49.2	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
AW-50.1	0,11	212	<0,001	<0,02	<0,02	0,35
AW-50.2	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
AW-51.1	0,27	230	<0,001	<0,02	<0,02	0,53
AW-51.2	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
AW-52.1	0,45	246	0,0012	<0,057	<0,02	2,09
AW-52.2	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M

DEZEMBRO							
AMOST. SEMANAL		Mg	Zn	Mn	Co	Cr	Ni
AW-49.1		18,3	<0,05	0,30	<0,05	<0,02	<0,02
AW-49.2		N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
AW-50.1		17,5	<0,05	0,30	<0,05	<0,02	<0,02
AW-50.2		N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
AW-51.1		19,4	<0,05	0,53	<0,05	<0,02	<0,02
AW-51.2		N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
AW-52.1		14,2	<0,05	0,52	<0,05	<0,02	<0,02
AW-52.2		N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M

Amostras de chumbo AW0 e AW1 (Sedimento)

AMOSTRA	AW0		AW1	
Fração Analisada	µg/g	%	µg/g	%
I – Trocável	0	0	4.368	35,33
II – Carbonatica	0	0	4.053	32,78
III – Redutível	8	100	1.649	13,34
IV – Oxidante	0	0	954	7,72
V – Residual	0	0	1.339	10,83
Σ (Fração I a V)	8	100	12.363	100,00

Amostras de chumbo AW2 e AW3 (Sedimento)

AMOSTRA	AW2		AW3	
Fração Analisada	µg/g	%	µg/g	%
I – Trocável	1.240	16,50	1.338	15,50
II – Carbonatica	3.209	42,71	3.818	44,24
III – Redutível	1.756	23,37	1.377	15,95
IV – Oxidante	807	10,74	953	11,04
V – Residual	502	6,68	1.145	13,27
Σ (Fração I a V)	7.514	100,00	8.631	100,00

Amostras de chumbo AW4 e AW5 (Sedimento)

AMOSTRA	AW4		AW5	
Fração Analisada	$\mu\text{g/g}$	%	$\mu\text{g/g}$	%
I – Trocável	518	12,77	3.481	40,32
II – Carbonática	1.514	37,32	2.969	33,54
III – Redutível	1.061	26,15	818	9,24
IV – Oxidante	655	16,15	824	9,31
V – Residual	309	7,62	761	8,59
Σ (Fração I a V)	4.057	100,00	8.853	100,00

Amostras de chumbo AW6 (Solo)

AMOSTRA	AW6	
Fração Analisada	$\mu\text{g/g}$	%
I – Trocável	21	1,15
II – Carbonática	620	33,84
III – Redutível	789	43,07
IV – Oxidante	279	15,23
V – Residual	123	6,71
Σ (Fração I a V)	1.832	100,00

Amostras de cádmio AW0 e AW1 (Sedimento)

AMOSTRA	AW0		AW1	
Fração Analisada	µg/g	%	µg/g	%
I – Trocável	0	0	142	64,84
II – Carbonática	0	0	54	24,66
III – Redutível	0	0	15	6,85
IV – Oxidante	0	0	7	3,20
V – Residual	0	0	1	0,46
Σ (Fração I a V)	0	0	219	100,00

Amostras de cádmio AW2 e AW3 (Sedimento)

AMOSTRA	AW2		AW3	
Fração Analisada	µg/g	%	µg/g	%
I – Trocável	41	49,40	23	12,78
II – Carbonática	30	36,14	96	53,33
III – Redutível	9	10,84	44	24,44
IV – Oxidante	2	2,41	14	7,78
V – Residual	1	1,20	3	1,67
Σ (Fração I a V)	83	99,99	180	100,00

Amostras de cádmio AW4 e AW5 (Sedimento)

AMOSTRA	AW4		AW5	
Fração Analisada	$\mu\text{g/g}$	%	$\mu\text{g/g}$	%
I – Trocável	25	26,88	28	65,12
II – Carbonática	42	45,16	10	23,26
III – Redutível	21	22,58	2	4,65
IV – Oxidante	4	4,30	2	4,65
V – Residual	1	1,08	1	2,33
Σ (Fração I a V)	93	100,00	43	100,00

Amostras de cádmio AW6 (Solo)

AMOSTRA	AW6	
Fração Analisada	$\mu\text{g/g}$	%
I – Trocável	4	19,05
II – Carbonática	9	42,86
III – Redutível	5	23,81
IV – Residual	2	9,52
V – Residual	1	4,76
Σ (Fração I a V)	21	100,00

Amostras de cobre AW0 e AW1 (Sedimento)

AMOSTRA	AW0		AW1	
Fração Analisada	µg/g	%	µg/g	%
I – Trocável	0	0	7	0,63
II – Carbonatica	0	0	58	5,25
III – Redutível	0	0	7	0,63
IV – Oxidante	0	0	670	60,63
V – Residual	31	100	363	32,85
Σ (Fração I a V)	31	100	1.105	99,99

Amostras de cobre AW2 e AW3 (Sedimento)

AMOSTRA	AW2		AW3	
Fração Analisada	µg/g	%	µg/g	%
I – Trocável	0	0	0	0
II – Carbonatica	0	0	0	0
III – Redutível	0	0	0	0
IV – Oxidante	47	35,61	121	55,25
V – Residual	85	64,39	98	44,75
Σ (Fração I a V)	132	100,00	219	100,00

Amostras de cobre AW4 e AW5 (Sedimento)

AMOSTRA	AW4		AW5	
Fração Analisada	µg/g	%	µg/g	%
I – Trocável	0	0	0	0
II – Carbonatica	0	0	5	2,72
III – Redutível	0	0	0	0
IV – Oxidante	0	0	83	45,11
V – Residual	68	100	96	52,17
Σ (Fração I a V)	68	100	184	100,00

Amostras de cobre AW6 (Solo)

AMOSTRA	AW6	
Fração Analisada	µg/g	%
I – Trocável	0	0
II – Carbonatica	0	0
III – Redutível	0	0
IV – Oxidante	2	3,13
V – Residual	62	96,87
Σ (Fração I a V)	64	100,00

Amostras de zinco AW0 e AW1 (Sedimento)

AMOSTRA	AW0		AW1	
Fração Analisada	$\mu\text{g/g}$	%	$\mu\text{g/g}$	%
I – Trocável	0	0	3.900	41,47
II – Carbonatica	6	7,32	2.454	26,09
III – Redutível	13	15,85	1.474	15,67
IV –Oxidante	4	4,88	1.167	12,41
V – Residual	59	71,95	410	4,36
Σ (Fração I a V)	82	100,00		100,00

Amostras de zinco AW2 e AW3 (Sedimento)

AMOSTRA	AW2		AW3	
Fração Analisada	$\mu\text{g/g}$	%	$\mu\text{g/g}$	%
I – Trocável	201	11,29	154	5,55
II – Carbonatica	450	25,28	941	33,89
III – Redutível	586	32,91	826	29,74
IV – Oxidante	213	11,97	614	22,11
V – Residual	330	18,64	242	8,71
Σ (Fração I a V)	1.780	99,99	2.777	100,00

Amostras de zinco AW4 e AW5 (Sedimento)

AMOSTRA	AW4		AW5	
Fração Analisada	$\mu\text{g/g}$	%	$\mu\text{g/g}$	%
I – Trocável	49	3,95	249	17,27
II – Carbonática	318	25,65	381	26,42
III – Redutível	318	25,65	234	16,23
IV – Oxidante	185	14,92	254	17,61
V – Residual	370	29,84	324	22,47
Σ (Fração I a V)	1.240	100,01	1.442	100,00

Amostras de zinco AW6 (Solo)

AMOSTRA	AW6	
Fração Analisada	$\mu\text{g/g}$	%
I – Trocável	0	0
II – Carbonática	12	5,08
III – Redutível	56	23,73
IV – Oxidante	25	10,59
V – Residual	143	60,59
Σ (Fração I a V)	236	99,99

Anexo 5 - Gráficos das Funções de Autocorrelação e Autocorrelação Parcial

Figura A5-1. Autocorrelação e autocorrelação parcial do Volume da Precipitação (mm), $n = 52$ semanas

Figura A5-2. Autocorrelação e autocorrelação parcial do pH da Precipitação, $n = 52$ semanas

Figura A5-3. Autocorrelação e autocorrelação parcial do Volume da Precipitação (mm), $n = 22$ semanas

Figura A5-4. Autocorrelação e autocorrelação parcial do pH da Precipitação, $n = 22$ semanas

Figura A5-5. Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Cádmio (mg/L) no Ponto 1

Figura A5-6. Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Cádmio (mg/L) no Ponto 2

Figura A5-7. Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Chumbo (mg/L) no Ponto 1

Figura A5-8. Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Chumbo (mg/L) no Ponto 2

Figura A5-9. Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Cobre (mg/L) no Ponto 1

Figura A5-10. Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Cobre (mg/L) no Ponto 2

Figura A5-11. Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Zinco (mg/L) no Ponto 1

Figura E1A5-12. Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Zinco (mg/L) no Ponto 2