UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO
COMPORTAMENTO DO CROMO NA ZONA NÃO
SATURADA E SATURADA

André Marcelino Rebouças

Orientadora: Profa. Dra. Mária Szikszay

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

	nome
Presidente:	<u>MÁRIA SZIKSZAY</u>
Examinadores:	<u>MARIA CRISTINA MOTTA DE TOLEDO</u>
	<u>DOROTHY CARMEM PINATTI CASARINI</u>

ass.
<u>[Signature]</u>
<u>[Signature]</u>
<u>[Signature]</u>

SÃO PAULO
1996

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005445

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO
COMPORTAMENTO DO CROMO NA ZONA NÃO
SATURADA E SATURADA**

André Marcelino Rebouças

Orientadora: Profa. Dra. Mária Szikszay

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

SÃO PAULO
1996

A MINHA FAMÍLIA E ANNE

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	VI
RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Área de Estudo	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Plano de Estudo	2
2. CARACTERÍSTICAS DA ÁREA DE ESTUDO	3
2.1 LOCALIZAÇÃO E ACESSOS	3
2.2 ASPECTOS FISIO -CLIMÁTICOS	5
2.2.1 Hidrografia	
2.2.2 Clima	
2.2.3 Solos	
2.3 CONTEXTO GEOLÓGICO	6
2.3.1 Sequência Litoestratigráfica	
2.3.2 Tectônica e Geologia Estrutural	
2.4 CONTEXTO HIDROGEOLÓGICO	10
3. ATIVIDADES E TÉCNICAS DE ESTUDO	11
3.1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	11
3.2 SONDAGEM A TRADO E POÇOS DE MONITORAMENTO	11
3.2.1 Localização	
3.2.2 Metodologia de Construção	
3.3 COLETA DE AMOSTRAS	15
3.3.1 Coleta de Amostras de Sedimento	
3.3.2 Coleta de Amostras de Água	
3.4 TESTES DE PERMEABILIDADE	18
3.5 ANÁLISES QUÍMICAS	19
3.6 TRATAMENTO DE DADOS	19
4. CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO POLUIDOR	21
5. ANÁLISE DA BIBLIOGRAFIA DISPONÍVEL	23

5.1 OCORRÊNCIA E COMPORTAMENTO AMBIENTAL	23
5.2 EFEITOS TÓXICOS	25
6. COMPORTAMENTO DOS METAIS NO SEDIMENTO DA ZONA NÃO SATURADA	28
6.1 pH	29
6.2 TROCA CATIÔNICA PELOS ARGILOMINERAIS	29
6.3 OXIRREDUÇÃO NOS SEDIMENTOS	30
6.4 CONDIÇÕES QUÍMICAS DE MOBILIDADE	33
6.4.1. Adsorção Específica	
6.4.2. Adsorção em superfícies Óxidas	
6.4.3. Adsorção em superfícies de complexação	
6.4.4. Precipitação	
6.4.5. Complexação Orgânica	
6.5. MECANISMO DE TRANSPORTE	37
7. ANÁLISE DOS DADOS OBTIDOS	39
7.1. PARÂMETROS FÍSICOS	39
7.1.1. Condutividade Hidráulica	
7.1.2. Análises Granulométricas	
7.1.3. Análises por difração de Raio X	
7.1.4. Superfície Potenciométrica e Direção de Fluxo	
7.2 RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS	48
7.2.1. Análises das Amostras de Sedimento	
7.2.2. Análise das amostras de Água	
7.3. REMEDIAÇÃO DA ZONA NÃO SATURADA	51
8. TRATAMENTO DOS RESULTADOS ANALÍTICOS E DISCUSSÃO	53
8.1 METAIS NOS SEDIMENTOS	53
8.2 MONITORAMENTO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	57
8.2.1 pH e Condutividade Elétrica	
8.2.2 Cromo (VI) e Cromo Total	
8.2.3 Mapas de Isoconcentração	
8.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
9 EVOLUÇÃO DOS PROCESSOS	66
9.1 PROCESSOS HIDROGEOLÓGICOS	66

9.2 PROCESSOS HIDROGEOQUÍMICOS	68
10. CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
11. CONCLUSÕES	74
12. REFERÊNCIAS	75
ANEXO I	80
MEMÓRIA DE CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE ESTABILIDADE	
ANEXO II	82
REGISTRO FOTOGRÁFICO	

RELAÇÃO DE FIGURAS

- Figura 1 - Localização da Área de Estudo - Escala 1:10.000.
- Figura 2 - Mapa Geológico Simplificado da Bacia de Taubaté (Vespucci - 1985)
- Figura 3 - Distribuição dos fácies sedimentares na Bacia de Taubaté (DAEE - 1977).
- Figura 4 - Esquema de localização das atividades de campo.
- Figura 5 - Perfil litológico e construtivo típico dos poços de monitoramento.
- Figura 6 - Secção Geológica Esquemática A - B.
- Figura 7 - Esquema de disposição dos tanques de decapagem.
- Figura 8 - Perfil hídrico da área de estudo.
- Figura 9 - Diagrama de pH e Eh para espécies de Cromo em água pura (Rai et al. 1987).
- Figura 10- Diagrama de pH e Eh para equilíbrio de hidróxido de Cromo amorfo com espécies em solução (Rai et al. 1987).
- Figura 11 - Valores de permeabilidade de diferentes tipos de sedimentos (Bowles & Walton 1988).
- Figura 12 - Superfície Potenciométrica em agosto de 1992
- Figura 13 - Superfície Potenciométrica em janeiro de 1993.
- Figura 14 - Superfície Potenciométrica em fevereiro de 1993.
- Figura 15 - Superfície Potenciométrica em maio de 1993.
- Figura 16 - Superfície Potenciométrica em julho de 1993
- Figura 17 - Superfície Potenciométrica em março de 1994
- Figura 18 - Superfície Potenciométrica em outubro de 1994
- Figura 19 - Superfície Potenciométrica em maio de 1995
- Figura 20 - Esquema do perfil litológico e construtivo característico de cada fossa de infiltração.
- Figura 21 - Variação do Cr total nos sedimentos com a profundidade no PM-01.
- Figura 22 - Variação do Cu nos sedimentos com a profundidade no PM-01.
- Figura 23 - Variação do Zn nos sedimentos com a profundidade no PM-01.
- Figura 24 - Concentração do Cr em relação a profundidade no PM-01.
- Figura 25 - Comportamento do pH nas águas subterrâneas durante o Monitoramento.
- Figura 26 - Comportamento da Condutividade Elétrica nas águas subterrâneas.
- Figura 27 - Comportamento do Cr nas águas subterrâneas do PM-01
- Figura 28 - Comportamento do Cr nas águas subterrâneas do PM-01.

Figura 29 - Comportamento do Cr nas águas subterrâneas do PM-03.

Figura 30 - Mapa de Isoconcentração do Cr total nas águas subterrâneas - Ago/92

Figura 31 - Mapa de Isoconcentração do Cr total nas águas subterrâneas - Out/94

Figura 32 - Mapa de Isococentração do Cr total nas águas subterrâneas - Mai/95

Figura 33 - Variação dos Níveis Potenciométricos.

Figura 34 - Campo de estabilidade do Cr nas águas subterrâneas segundo o Diagrama de pH e Eh para equilíbrio das fases solúveis do Cr (Rai et al. 1987).

Figura 35 - Projeto Conceitual do Sistema de Remediação do Aquífero.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Mária Szikszay, orientadora desta dissertação.

Ao Eng. José Eduardo P.F. Brandão pelo incentivo, apoio técnico e fornecimentos de dados fundamentais à esta dissertação.

À Profa. Dra. Maria Cristina Motta de Toledo pela orientação.

Ao Prof. Dr. Raphael Hipólito e toda a equipe do laboratório de Química Quantitativa do Departamento de Mineralogia e Petrografia do IGc - USP, pela orientação e análises químicas das amostras de sedimento. Especial agradecimentos a Química Sandra Andrade e a Técnica Maria Inês Lopes da Silva pela análise química das amostras de solo.

Aos Geólogos Sérgio Hiroshi Ogiwara, Mário de Brito Marcelino e Lídia Andrea Senf pelas sugestões e críticas construtivas. A geóloga Gabriela Fronsali pela coleta de dados e preparação das amostras de solo.

Ao Centro de Pesquisa de Águas Subterrâneas pela formação e apoio técnico.

Ao Departamento de Geologia Econômica e Hidrogeologia do IGc- USP pela formação e apoio técnico.

As técnicas Cleide Maria Francisco e Sueli dos Santos do Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geologia Geral do IGc-USP, pelas análises granulométricas.

A Equipe do Laboratório de Difração de Raio X do Departamento de Mineralogia e Petrografia (IGc - USP). Pelas análises de difração de raio X.

Ao Técnico de Perfuração Antônio Alves Silva, pelo auxílio nos trabalhos de campo. Aos ajudantes Severino Leonardo da Silva e Jean Carlos Marcelino pela construção dos poços de monitoramento.

A minha família e em especial meu pai pela formação e incentivo.

A Anne pela paciência e compreensão.

RESUMO

O presente estudo teve com objetivo avaliar os impactos causados na zona não saturada e água subterrânea freática pela infiltração de 3.212 L de efluentes industriais. Estes efluentes eram compostos por ácidos crômico e sulfúrico e foram infiltrados ao longo de 15 anos através de um sistema de fossas.

Geologicamente a área é formada por sedimentos argilo-arenosos da Formação Caçapava de idade Terciária pertencentes a Bacia Sedimentar de Taubaté. Estes sedimentos formam um sistema aquífero heterogêneo o qual na área de estudo é do tipo livre, com a profundidade do nível de água variando entre 6,5m e 10,0m.

Para caracterizar as contaminações da zona não saturada foram realizadas análises granulométricas, químicas e por difração de raio X de amostras de sedimento. Para identificar e delimitar a contaminação da água subterrânea freática foi implantada uma rede de 6 poços de monitoramento e realizadas 8 campanhas de coleta e análise química para Cr total e Cr VI.

Nas amostras de sedimento do PM - 01, construído junto as fossas de infiltração de efluentes, as mais altas concentrações de Cu, Cr e Zn: 169 mg/L de Cu, 489 mg/L de Cr e 75 mg/L de Zn, foram dezenas de vezes superiores às daquelas das amostras coletadas nos PM - 02, PM - 03 e PM - 04.

A remediação da zona não saturada no setor das antigas fossas de infiltração envolveu a retirada de todo o sedimento contaminado o qual foi encaminhado a um aterro de resíduos industriais. As cavas foram preenchidas com solo de origem controlada e a superfície foi recomposta.

As águas subterrâneas foram monitoradas durante 31 meses. Neste período apresentaram direção de fluxo de SE para NW e somente as amostras de água subterrânea do PM - 01 e do PM - 03 tiveram concentrações de Cr total e Cr VI acima dos limites de detecção, 0,005 mg/L para Cr VI e 0,05 mg/L para Cr total. No PM - 01, construído junto as fossas de infiltração, as concentrações de Cr total e Cr VI tiveram dois períodos marcantes de queda, a primeira ocorrendo logo após o fim do uso das fossas de infiltração quando as concentrações de Cr total passaram de 93,00 mg/L para 6,85 mg/L; e o segundo ocorrendo após a remediação da zona não saturada, quando as concentrações de Cr total na água coletada neste poço passaram a ser inferiores a 6,0 mg/L.

No PM - 03, situado a cerca de 40m a jusante das fossas, as concentrações de Cr total aumentaram gradativamente ao longo de todo o período de monitoramento, passando de 0,17 mg/L para 6,30 mg/L. Este comportamento evidencia o deslocamento de uma "pluma" de contaminação de Cr nas águas subterrâneas, originada nas fossas de infiltração e movimentando-se para NW com velocidade aparente de 4,84 cm/dia. Para remediar o aquífero freático foi projetado um sistema de "pump and treat", constituído por um poço de bombeamento próximo ao PM - 03. A água bombeada deverá ser tratada na estação de tratamento de efluentes da indústria.

ABSTRACT

The aim of the present study was to evaluate the impact caused on the unsaturated zone and in the phreatic aquifer by the infiltration of 3,212 L of industrial wastewater. The wastewater was composed by chromic and sulphuric acids and was infiltrated during 15 years to a cesspit system.

The area of study is constituted by clayey and sandy sediments of the Caçapava Formation of the Taubate Sedimentary Basin of Tertiary age. The water table of the heterogeneous free aquifer, formed by these sediments, is between 6.5 to 10.0 m depth.

The contamination of the unsaturated zone was characterised by grain size determinations, chemicals and X Ray analyses of the sediment samples. The groundwater contamination was identified and monitored by 8 campaigns for the realisation of Cr Total and Cr VI analyses in waters of the 6 monitoring wells installed in the study area.

The highest Cu, Cr and Zn concentrations: 169mg/L of Cu, 489 mg/L of Cr and 75 mg/L of Zn, from the PM - 01 sediment samples, installed close to the infiltration points, were ten times higher than the ones from others monitoring wells

In order to remedy of unsaturated zone infiltration area, the contaminated sediments were removed and sent to an industrial landfill. The holes were refilled with clean soil and the surface was recomposed.

The groundwater was monitored during 31 months. During this period the groundwater flow kept the SE to NW direction and only the analysed water samples from PM - 01 and PM - 03 had the concentration over to the detection limits: 0,005 mg/L to Cr VI and 0,05 mg/L to Cr Total. The concentration of Cr Total and Cr VI in the groundwater had two abrupt decreases: the first one after the infiltration points stopped and when the concentration of Cr total passed from 93.00 mg/L to 6.85 mg/L; and the second one when the unsaturated zone of the infiltration area was remedied thus decreasing the Cr total concentration to 6.00 mg/L.

In the PM - 03, installed 40m downstream from the infiltration points, the Cr total concentration increased from 0.17 mg/L to up of 6.30 mg/L, during all the monitoring period. This behaviour evidenced the presence of a Cr groundwater contamination derived from the infiltration points. This contamination plume moves with apparent velocity in the direction of NW with 4.84 cm/day. A pump and treat system was projected to enhance the aquifer remediation. This system includes a pumping well designed close to PM - 03, and the contaminated groundwater treated at the wastewater treatment plant of the industrial site.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos 100 anos a sociedade moderna viveu um grande período de desenvolvimento tecnológico. Após a II Guerra Mundial este ritmo de desenvolvimento foi acelerado com a explosão da sociedade industrial.

A industrialização crescente dos últimos 50 anos enfatizava a maior produção, enquanto que os efeitos ambientais destas atividades eram colocados em segundo plano, sobretudo os impactos diretos e indiretos no solo e águas subterrâneas. Desta forma, dentre as técnicas legais de disposição de efluentes, praticadas no passado, estava a infiltração através de fossas, sumidouros e poços abandonados.

A contaminação e/ou poluição do solo, subsolo, águas superficial e subterrânea ocorre devido a procedimentos impróprios de estocagem, disposição e processamento de materiais, efluentes e resíduos industriais, minerais e domésticos. Muitos destas práticas já foram corrigidas mas seus efeitos ambientais são e serão sentidos por várias décadas. A toxicidade de compostos inorgânicos, sobretudo metálicos, é definida como os efeitos agudos ou crônicos carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos - potenciais destes compostos nos organismos. A ação de toxicidade dos metais pesados no organismo ocorre pela substituição de elementos essenciais (Mg ou Ca) pelos metais dentro das biomoléculas (Rudd, 1987). Os efeitos tóxicos do Cr são causados predominantemente pelo Cr (VI), cuja exposição pode causar corrosões gastro-intestinais, necrose dos rins e processos carcinogênicos.

1.1. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está localizada no terreno de uma fábrica no município de São José dos Campos, as margens da Rodovia Presidente Dutra. Neste local existe um processo de galvanoplastia que gera efluentes contendo ácido crômico e ácido sulfúrico. Durante 15 anos os efluentes eram infiltrados no solo através de fossas. Dentro de um programa de modernização dos processos industriais, em 1992 estas fossas foram desativadas e substituídas por um sistema de neutralização em estação de tratamento.

A pesquisa realizada mostrou que esta antiga prática de infiltração de efluentes geraram um passivo ambiental constituído pela contaminação do perfil da zona não saturada na área das fossas e da água subterrânea.

1.2. OBJETIVOS

Os trabalhos realizados tiveram por objetivos:

- determinação do grau de poluição do subsolo e água subterrânea no local das fossas por Cromo;
- determinar a direção de fluxo das águas subterrâneas;
- monitoramento do comportamento físico e químico do Cr nas águas subterrâneas;
- avaliar a evolução da contaminação no subsolo e nas águas subterrâneas na área em apreço.

1.3. PLANO DE ESTUDO

Para alcançar os objetivos expostos foram desenvolvidas as atividades seguintes:

- Coleta de amostras de sedimento da zona não saturada nos locais das fossas;
- construção de uma rede de poços de monitoramento das águas subterrâneas;
- determinação dos parâmetros hidráulicos do subsolo e condições de fluxo das águas subterrâneas.
- análises físico químicas de amostras de sedimento e água subterrânea;

2. CARACTERÍSTICAS DA ÁREA DE ESTUDO

A indústria, onde encontra - se a área de estudo, está instalada no município de São José dos Campos a cerca de 20 anos. É constituída por 2 prédios principais, Fábrica I e Fábrica II e demais prédios de escritório, almoxarifado e prédio de produtos acabados (vinilgalpão).

2.1. LOCALIZAÇÃO E ACESSO

A área situa-se na região NE do Estado de São Paulo no município de São José dos Campos próximo ao distrito de Eugênio de Mello, entre as coordenadas UTM norte - sul 7.438.000 e 7.439.000 e coordenadas UTM leste - oeste 417.500 e 418.500. O principal acesso a área se faz pela Rodovia Presidente Dutra (BR - 116) na altura do Km 141 da pista sentido Rio de Janeiro - São Paulo (Figura 1).

Figura 1 - Localização da Área de Estudo - Escala 1: 10.000
 Fonte: Plano Cartográfico do Estado de São Paulo - 1978 - Folha Eugenio de Mello

2.2. ASPECTOS FISIO - CLIMÁTICOS

A área de estudo apresenta uma topografia de colinas suavemente onduladas. As altitudes variam entre 578 e 585 m conforme mostra a **Figura 1**.

2.2.1. Hidrografia

O sistema hidrográfico é representado por uma drenagem afluyente do Riacho Pararangaba o qual, por sua vez, é afluyente do Rio Paraíba do Sul, pela sua margem direita.

As águas pluviais do setor industrial, bem como os efluentes industriais diversos não poluídos são descarregados em um córrego, a jusante do viaduto da Rodovia Presidente Dutra.

2.2.2 Clima

O clima da região do Vale do Rio Paraíba é classificado como temperado brando, com inverno seco e verão quente com grande influência do relevo, clima tipo C.W.a segundo a classificação de Köppen.

A temperatura média anual situa-se entre 18 e 20 °C e a umidade média anual superior a 70%. A pluviosidade situa-se entre 1.200 e 1.600 mm/ano, com evaporação real de 750 mm/ano e Evaporação potencial média de 1.700 mm/ano (DAEE, 1977). O período mais chuvoso vai de outubro a março e o período seco de abril a setembro (DAEE, 1977).

2.2.3. Solos

Na Região do Vale do Paraíba predominam os solos originários da decomposição "in situ" da rocha. Os solos originários da decomposição de rochas cristalinas são predominantemente silto arenosos e semi permeáveis. Enquanto que os solos de decomposição das rochas sedimentares são formados por areias argilosas claras (DAEE 1977).

Na instalação da indústria, foi realizada uma terraplenagem que assentou uma camada de solo com cerca de 50 cm de espessura e com composição predominantemente orgânica.

2.3. CONTEXTO GEOLÓGICO

A área de estudo localiza-se no compartimento tectônico da Bacia Sedimentar de Taubaté, de idade Terciária onde está encaixado o Vale do Rio Paraíba do Sul, conforme mostra a **Figura 2**. Esta bacia é do tipo graben, o qual forma uma calha retilínea, orientada segundo NE e possui 15 a 20 km de largura e 150 km de comprimento. Este graben estende-se da cidade de Santa Isabel a São José do Barreiro. Os sedimentos depositados são constituídos por areias e argilas flúvio lacustres os quais formam o Grupo Taubaté de Idade Terciária. Aluviões e colúvios Quaternários ficam restritos as calhas dos rios.

2.3.1. Sequência Litoestratigráfica

Embasamento pré - Cambriano

O embasamento geológico de idade pré - Cambriana é formado por rochas metamórficas de alto grau dispostas em grandes blocos, os quais são separados por falhas transcorrentes originadas entre o pré - Cambriano superior e o Cambro - Ordoviciano. O Complexo Cristalino compreende as tres unidades principais a saber:

- **Complexo Paraíba do Sul** o qual é formado predominantemente por rochas gnaissicas, migmatíticas, granulitos, leptinitos, xistos feldspáticos, quartzitos, mármore, dolomitos, rochas calcossilicáticas, metadioritos, metabasitos, granodioritos (Cavalcante & Kaeper, 1974b, Cavalcante et al., 1979, Sadowski & Carneiro, 1974, in; IPT, 1981).

- **Grupos São Roque e Açungui** o qual são formados principalmente por xistos, quartzitos, metaconglomerados, metadioritos e cataclasitos (IPT 1981, DAEE 1977)

Sedimentos Terciários do Grupo Taubaté

Os depósitos que preenchem o graben de Taubaté compreendem um fácies lacustre e um fácies fluvial, conforme mostra a **Figura 3**.

- O Fácies lacustre constitui a **Formação Tremembé** (Almeida, 1952 in IPT, 1981). Esta formação basal de ambiente lacustre fortemente redutor (Hasui et al., 1978e, in IPT, 1981), é constituída por: folhelhos por vezes pirobetuminosos (Campos, 1952 in IPT, 1981) e argilitos geralmente acinzentados (Suguio, 1969; Hasui & Ponçano, 1978a; in IPT, 1981).

- O fácies fluvial predominante constitui a **Formação Caçapava**, a qual é constituída por sedimentos arenosos e siltsos, com intercalações pelíticas de cor cinza a vermelha e níveis arcoseanos (Suguio, 1969; Hasui & Ponçano, 1978a; in IPT, 1981).

O Grupo Taubaté foi definido por Mezzalana, 1961, 1962 (in IPT, 1981), compreendem estas duas formações.

Figura 2 - Mapa Geológico Simplificado da Bacia de Taubaté (Vespucci - 1985)

O quadro geológico da área de estudo é constituído por sedimentos fluviais da Formação Caçapava. O perfil geológico do poço tubular profundo, com profundidade de 162m, indica uma sequência alternada de camadas arenosas e argilo - siltosas com espessura que variam de 3 e 23m.

Sedimentos Quaternários

Os sedimentos aluvionares quaternários, formados por areias variadas e argilas, encontram-se depositados sobre os sedimentos terciários e rochas pré - Cambrianas, distribuídos em calhas fluviais, planícies de inundação e terraços dos rios, com espessuras de até uma dezena de metros (DAEE, 1977).

Os depósitos coluviais formam camadas superficiais com seixos de quartzo e quartzito nos morros e encostas e depósitos mais espessos, texturalmente heterogêneos, nas regiões de encosta e fundo de vales.

2.3.2 Tectônica e Geologia Estrutural

O embasamento cristalino da região em apreço foi afetado por várias fases de dobramento durante o pré - Cambriano, seguida de grandes falhamentos transcorrentes de orientação NE - SW, ativos até o Cambriano - Ordoviciano. Estes acidentess tectônicos foram responsáveis pela movimentação dos grandes blocos tectônicos que delimitaram o graben conforme mostra a **Figura 2**.

Entre o Jurássico e o Cretáceo, ocorreu a fase de reativação Waldeniana, caracterizada pelo falhamento normal dos blocos e reativação das antigas estruturas de transcorrência, originando assim o Graben do Paraíba.

Falhas transversais às de orientação NE subdividiram este graben em 6 sub bacias: Parateí, Jacareí, Eugênio de Mello, Tremembé, Lorena e Cruzeiro. Vale salientar que a área de estudo está localizada na sub bacia de Eugênio de Mello.

Esta sub-bacia é limitada ao sul pelo alto do Rio Putins e ao norte pelo alto de Caçapava, ambos constituídos por afloramentos de rochas pertencentes ao embasamento de idade Pré-cambriana. Segundo investigações do DAEE (1977), os sedimentos desta sub bacia tem uma espessura média de 250m com o topo do embasamento situado na cota absoluta de 250m.

Figura 3 - Distribuição das unidades sedimentares na Bacia de Taubaté (DAEE - 1977)

2.4. CONTEXTO HIDROGEOLÓGICO

A Formação Caçapava e os sedimentos Quaternários formam os principais sistemas aquíferos da Bacia de Taubaté. O ambiente de deposição da Formação Caçapava engendrou a interdigitação de camadas arenosas e camadas de argilas e folhelhos, resultando em uma grande variabilidade horizontal e vertical. Desta forma, este sistema aquífero é heterogeneo e formado por um conjunto de subaquíferos com diferentes condições de confinamento, número de camadas produtoras, regime hidrológico local e características hidroquímicas. Entretanto, estes sub sistemas possuem comunicações, permitindo uma análise do sistema como um todo na escala regional da sub bacia de Eugênio de Mello. A espessura do sistema aquífero varia de 40 e 258m no eixo da bacia, afinando-se nas margens e na porção NW (Franco Filho et al. 1994).

Existem cerca de 400 poços tubulares profundos na região de São José dos Campos respondendo por 45% da produção de água para abastecimento. O principal uso da água destes poços é o abastecimento industrial, seguido pelo abastecimento urbano. Os poços tem profundidades variando entre 80 e 250m e vazão de exploração variando de 5,9 m³/h a 190 m³/h (Franco Filho et al. 1994).

Na área de estudo existe um poço tubular profundo de 162m de profundidade e produzindo uma vazão de 8 m³/h para abastecimento industrial e doméstico. O nível de água no poço tubular na época da perfuração estava na profundidade de 40 m e as condições de ocorrência das águas subterrâneas nos níveis arenosos eram ligeiramente confinadas pelos termos argilo - siltsosos atravessados.

Nos poços de monitoramento implantados, as condições são predominantemente de aquífero livre, com a profundidade do nível de água variando entre 6,5 m e 10,0m.

3. ATIVIDADES E TÉCNICAS DE ESTUDO

As atividades são divididas em dois blocos principais:

- Atividades de campo, envolvendo, reconhecimento geológico, realização de sondagem a trado, coleta de amostras de solo, construção de poços de monitoramento, realização de testes de permeabilidade, coleta e análises "in situ" de amostras de água subterrânea.

- Atividades de gabinete e laboratório, envolvendo: levantamento bibliográfico (geológico, hidrogeológico, geoquímico e hidrogeoquímico), análises químicas das amostras de sedimento e água, análises de granulometria e difração de raio X das amostras de sedimento, consolidação, tratamento e interpretação dos dados.

3.1. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

Para a realização do levantamento bibliográfico foram consultados os acervos das bibliotecas do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB e acervo particular. Os títulos e documentos levantados encontram-se listados no item 12 deste documento.

3.2. SONDAÇÃO A TRADO E POÇOS DE MONITORAMENTO

Para coleta de amostras de sedimento da zona não saturada foram executadas sondagens a trado.

O monitoramento da zona saturada, foi realizado através da construção de um sistema de poços.

Estes poços tem por objetivo permitir o acesso às águas subterrâneas, realizando-se medidas do nível de água e coletando-se amostras para caracterização da qualidade das águas nesses pontos.

3.2.1. Localização

O sistema de fossas de infiltração estava localizado, em frente ao prédio da Fabrica II, na área gramada entre o prédio e a rua de circulação interna da fábrica, conforme mostra a **Figura 4**.

O sistema de monitoramento instalado consistiu de 04 poços, sendo um (PM - 04) situado a montante, dois poços a jusante (PM - 02 e PM - 03) da área do sistema de fossas em relação as tendências de sentido do fluxo das águas subterrâneas e um localizado próximo ao sistema de fossas (PM - 01). A disposição dos poços de monitoramento é mostrada no **Figura 4**.

Inicialmente, foram construídos os poços PM - 01, PM - 02 e PM - 03, o que possibilitou a caracterização da direção de fluxo subterrâneo; construindo-se, então, o PM - 04 para funcionar como "ponto de referência" ou de "blank"..

Após 31 meses de monitoramento, em maio/95, foram construídos os poços de monitoramento PM-05 e PM-06 nos limites NW da área industrial.

3.2.2 Metodologia de Construção

Na perfuração utilizou - se trado manual com 100 mm de diâmetro, acoplado a um sistema de hastes com até 14 m de comprimento. Foi utilizado um tripé para facilitar as manobras quando a profundidade era superior a 6 m.

A construção dos poços seguiu os procedimentos básicos da Norma ABNT - PN 1:603.06 - 1994 (Associação Brasileira de Normas Técnicas):

- Perfuração, utilizando - se trado manual de 100 mm de diâmetro, alcançando - se profundidades de 10,5 à 13,50 m. A profundidade dos poços foi determinada pela espessura da lâmina de água que ficou entre 1,5 e 2,0 metros. A apresentação típica do perfil litológico e construtivo dos poços de monitoramento é mostrado na **Figura 5**.

A cada metro perfurado ou mudança litológica foi recolhida uma amostra do sedimento, para caracterização litológica tacto-visual e posterior seleção para análise química em laboratório.

- O furo de 100 mm foi revestido com tubo de PVC-rígido de 50 mm de diâmetro com a boca ficando a 70 cm acima da superfície do terreno. A conexão tubo de PVC é do tipo rosca, para evitar a possibilidade de contaminações provenientes da cola de juntas. A seção basal do tubo foi ranhurada numa extensão de 1,5 m sendo em seguida entelada, com tela de *nylon* de 1mm, para funcionar como filtro.

- O espaço anelar entre o tubo de 50 mm e o furo de 100 mm , na faixa saturada, foi preenchido com pré-filtro (areia com granulometria selecionada),

- Acima do pré - filtro foi colocado um selo de bentonita, para impedir o trânsito da água pelo espaço anelar entre a zona não saturada e a zona saturada subjacente.

- O restante do espaço anelar foi preenchido com o material da escavação com 30% de bentonita até a profundidade de 50 cm.

- O espaço anelar final foi preenchido com cimento de modo a garantir a estanqueidade. Na superfície, foi construída uma base de cimento a cerca de 5 cm acima da superfície do terreno.

- Numa área de 1m² em volta de cada poço de monitoramento foi retirada a grama existente e instalada uma laje com argamassa de cimento até uma altura de 6 cm acima do nível do terreno.

Figura 5 - Perfil litológico e construtivo típico dos poços de monitoramento implantados na área de estudo

3.3. COLETA DE AMOSTRAS

Durante a pesquisa foram coletadas amostras de sedimento e amostras de água subterrânea. As amostras de sedimento foram coletadas em dois momentos: durante a construção dos poços de monitoramento e por meio de sondagem a trado junto as fossas de infiltração após o primeiro ano de pesquisa. As amostras de água subterrânea dos poços de monitoramento foram coletadas em 8 campanhas realizadas durante 31 meses.

As coletas de amostras de sedimento obedeceu os procedimentos do Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo (Lemos e Santos - 1991).

Os procedimentos de coleta e preservação das amostras de água obedeceram o Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água (CETESB - 1987).

3.3.1. Coleta de Amostras de Sedimento

As amostras de sedimento foram coletadas através de trado manual de 100 mm de diâmetro durante os trabalhos de perfuração dos poços de monitoramento. A primeira coleta foi realizada em agosto/92. As amostras foram coletadas a cada metro atravessado ou a cada mudança litológica. Os sedimentos retirados de cada metro perfurado foram dispostos sobre lona plástica para evitar qualquer tipo de interferência, homogeneizados e quarteados, obtendo-se uma amostra de aproximadamente 1Kg, a qual foi acondicionada em recipiente plástico devidamente etiquetado. A cada nova amostra ou mudança de litologia a lona plástica foi trocada por uma nova para evitar contaminação cruzada. Nesta primeira fase, correspondente a construção dos poços de monitoramento, foi coletado um total de 50 amostras de sedimento. Posteriormente estas amostras foram descritas quanto as suas características litológicas tátil - visuais para confecção dos perfis litológicos. Esta descrição indica que o contexto geológico é formado por uma sequência alternada de camadas de areia grossa, média e fina argilosa, argilas siltosas e argilas. As cores predominantes são o amarelo e vermelho variegado. A correlação destes perfis permitiu a preparação da secção geológica apresentada na **Figura 6**.

Em outubro/93 foi realizada uma nova campanha de amostragem de sedimento, próximo ao PM-01, sendo perfurados e coletados os 7,0 primeiros metros de profundidade, ou seja a zona não saturada.

Figura 6 – Seccao Geologica Esquemática A –B

LEGENDA:

Silte argiloso		Areia media a grossa
Areia siltosa		Argila	Nível de Água

S. J. dos Campos / SP

Escala Horiz. 1/1600
Escala Vert. 1/800

Andre M. Rebouças

3.3.2 Coleta de Amostras de Água

O monitoramento das águas subterrâneas foi realizado durante 31 meses sendo realizadas 8 coletas de amostras de água conforme apresentado na Tabela 1:

Tabela 1 : Calendário de coleta de amostras de água subterrânea

Mês de Monitoramento	Data de Coleta	Poços de monitoramento amostrados
0 *	18/08/92	PM - 01 a PM - 04
5	11/01/93	PM - 01 a PM - 04
6	08/02/93	PM - 01 a PM - 04
9	19/05/93	PM - 01 a PM - 04
11	29/07/93	PM - 01 a PM - 04
17	14/03/94	PM - 01 a PM - 04
24	04/10/94	PM - 01 a PM - 04
31	04/05/95	PM - 01 a PM - 04

* -Coleta realizada na na fase de construção do sistema de poços de monitoramento.

A metodologia de amostragem de água subterrânea obedeceu aos seguintes procedimentos:

Purga.

A purga consistiu na retirada de 3 a 4 vezes o volume correspondente a coluna de água do poço. Tal procedimento tem a finalidade de se desenvolver o poço e de eliminar a água da coluna, cujas características físicas e químicas podem não ser correspondentes a da água da formação, pela perda de voláteis e fenômenos de oxidação. Para tal foi utilizado um conjunto de mini bombas elétrica submersas as quais são alimentadas por uma bateria de 12 Volts.

Antes da realização da purga foi determinada a profundidade do nível de água utilizando-se medidor elétrico convencional de nível de água de poço.

Amostragem.

Após a recuperação do nível de água nos poços de monitoramento, o que ocorreu, em geral, ao cabo de 20 minutos, as amostras foram coletadas com amostrador tipo caçamba, o qual consiste em um tubo equipado com uma válvula de retenção em sua extremidade inferior. O amostrador foi devidamente limpo antes de cada coleta, para se evitar qualquer tipo de contaminação cruzada da água coletada.

Limpeza

A limpeza dos equipamentos utilizados na coleta das amostras de solo e água assim como dos frascos obedeceu a rotina seguinte: lavagem com água destilada, solução de HCl a 30%, água destilada, álcool e água destilada respectivamente.

Parâmetros Físico - Químicos de Campo

Foram realizadas medidas "in situ" de pH, Eh e Condutividade Elétrica das amostras coletadas.

As determinações de pH foram realizadas utilizando-se um Medidor de pH Digimed modelo DM-PH e a condutividade elétrica com um Condutivímetro da mesma marca, modelo CM-2. Para determinação do Eh foi utilizado um eletrodo específico de platina, o qual foi acoplado ao modelo Digimed DM - PH.

Acondicionamento e Preservação

Foram coletadas 2 amostras de 500ml de cada poço, as quais foram acondicionadas em frascos de polietileno novos e devidamente limpos. Uma das amostras foi preservada com HNO₃ até pH menor que 2 enquanto a outra foi mantida resfriada em recipiente térmico. As amostras foram encaminhadas ao laboratório num prazo inferior a 24 horas.

3.4. TESTES DE PERMEABILIDADE

A fim de se determinar "in situ" os valores de condutividade hidráulica (K) dos terrenos foram realizados testes de permeabilidade, segundo as diretrizes da ABGE - (ABGE 1990).

Os parâmetros da zona saturada foram determinados por meio de testes de recuperação realizados nos poços de monitoramento PM-01 a PM -03. A zona não saturada foi investigada mediante a construção de um furo a trado com 100 mm de diâmetro onde se realizou um teste de infiltração.

O procedimento dos ensaios seguiu os seguintes procedimentos: introdução de um volume de água até a boca do furo, mantendo-se este nível constante por um intervalo de tempo de cerca de 10 minutos para saturação. Em seguida interrompe-se o fornecimento de água mede-se em intervalos pré-determinados de tempo o nível de água. O ensaio é considerado concluído quando o rebaixamento atinge 20% da carga inicial ou 30 minutos de duração.

3.5. ANÁLISES QUÍMICAS

As amostras de sedimento foram analisadas no Laboratório de Química Analítica do Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências - USP.

No laboratório foram analisadas 13 amostras:

- 4 amostras provenientes do PM-01,
- 2 amostras do PM-02, 1 do PM-03,
- 1 amostra do PM-04 e
- 5 amostras oriundas da sondagem a trado realizada em outubro de 1993 próximo ao PM-01.

No laboratório do IGc - USP as análises foram realizadas sobre orientação da Química Sandra Andrade. A rotina compreendeu a digestão ácida para preparação das amostras. A digestão ácida foi realizada em cadinho de platina com soluções de HNO_3 e HClO_4 até a dissolução total da amostra previamente moída (granulometria inferior a 200 mesh). As soluções resultantes de digestão foram então analisadas por Absorção Atômica.

As amostras de água, foram analisadas quantitativamente para Cr (VI) e Cr total, nos laboratórios da TCA - Empresa de Apoio Tecnológico e Ambiental Laboratórios e Equipamentos Ltda São Paulo - S.P.

A rotina de análise das amostras de água seguiu as normas da 17ª Edição do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater - - AWWA (American Water Works Association - APHA (American Public Health Association) - WPCF (Water Pollution Control Federation) .

3.6. TRATAMENTO DE DADOS

No tratamento dos dados foram utilizados alguns programas específicos dentre eles: Bombtest e Surfer for Windows ®.

Os dados dos testes de permeabilidade foram interpretados utilizando-se o Bombtest 1.0 desenvolvido por Clarke D. (1987) e adaptado por Bottura (1990) onde são aplicadas as metodologias de Jacob e Theiss para interpretação dos testes de bombeamento e recuperação e Cood. et al., para os testes de infiltração.

O Surfer for Windows ® é um *software* desenvolvido pela Golden Softwares Inc. que permite gerar mapas e superfícies a partir dos dados fornecidos. Na presente pesquisa este programa foi utilizado para gerar os mapas potenciométricos e os mapas de isoconcentrações. Desta forma os poços de monitoramento foram plotados em sistema cartesiano, XY. No eixo Z foram inseridas as cotas dos níveis de água para gerar as superfícies potenciométricas e a concentração de Cr total, para gerar os mapas de isoconcentração. Em ambos os casos o método de Krigagem é utilizado no cálculo.

4. CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO POLUIDOR

As instalações industriais, localizadas na área de estudo, têm cerca de 20 anos. Durante todo este período ocorreram diversas ampliações e algumas mudanças nas metodologias de processo industrial e de disposição de resíduos. As emissões atmosféricas e disposição dos resíduos sólidos foram os primeiros a terem destino e disposição controlada, pela instalação de filtros e programas de reciclagem respectivamente.

O controle e tratamento dos efluentes líquidos somente passaram a ser exigidos mais intensamente pela CETESB nos últimos 5 anos. Até então utilizavam - se as fossas de infiltração para disposição dos efluentes de processo, conforme ilustra a **Figura 7**.

Figura 7 - Esquema de disposição do sistema de galvanoplastia.

Dentro do processo de galvanoplastia, em apreço, são utilizados banhos para decapagem dos tubos de cobre. No presente caso estes banhos são realizados em 4 tanques de 803 L cada, com água, soluções de ácido crômico e ácido sulfúrico, nas proporções apresentadas na Tabela 2. A cada mês ou quando estas soluções ficavam saturadas de resíduos, perdendo a eficiência, estes efluentes eram lançados em 3 fossas de infiltração (**Foto 1**). Este processo operou durante aproximadamente 15 anos. Por exigência da CETESB, em 1992, a indústria deixou de utilizar as fossas passando a enviar o efluente para tratamento e reciclagem. Recentemente, foi construída uma estação de tratamento para a tratar e recuperar os efluentes.

Tabela 2 - Composição das soluções

Tanque	Composição aproximada
A	9% - Ácido Crômico 20% - Ácido sulfúrico 71% - Água
B	Água
C	20% - Ácido Crômico 80% - Água
D	Água

Com base nos dados obtidos, pode-se fazer as seguintes considerações:

- a cada renovação do banho eram infiltrados cerca de 3.212 L de solução com 7,25% de H_2CrO_4 e 5% de H_2SO_4 ,
- durante os 15 anos de duração deste procedimento foi infiltrado um total de 578.160 L de solução, com cerca de 41.000 L de H_2CrO_4 , resultando na degradação da zona não saturada e da água subterrânea que fluem na área.

5. ANÁLISE DA BIBLIOGRAFIA DISPONÍVEL

A bibliografia sobre os metais pesados pode ser analisada sobre dois aspectos distintos: em função das condições de ocorrência e comportamento ambiental e, em função dos efeitos tóxicos sobre os organismos em geral.

5.1. OCORRÊNCIA E COMPORTAMENTO AMBIENTAL

Newman & Ross (1985) descrevem os processos envolvendo a retenção de metais pelos sedimentos e solos de determinadas regiões do Reino Unido. Estes autores selecionaram diferentes tipos de sedimento e solo do Reino Unido e construíram colunas. Em laboratório, foram infiltradas nestas colunas soluções com concentrações conhecidas de metais: Cr, Pb, Zn, Ni, Cu, e Cd. O comportamento destes metais dentro das colunas foi então monitorado durante o processo de infiltração. Este estudo estabeleceu o grau de mobilidade relativa dos metais nos diferentes tipos de solos e sedimentos estudados, e as reações associadas aos processos de captura. Este trabalho concluiu que os principais processos de captura dos metais pelos sedimentos são as reações de precipitação, seguidas pelas reações de adsorção. A precipitação ocorre principalmente formando carbonatos, hidróxidos e óxidos. Os sedimentos carbonáticos são os que apresentaram maior capacidade de captura de alguns metais em solução.

Alloway (1990) apresenta um estudo bastante completo sobre o comportamento dos metais pesados no solo. Este autor apresenta as metodologias de coleta e análise de metais em amostras de solo, as atividades industriais, urbanas e rurais onde cada metal está associado assim como seus efeitos nas plantas e no homem, estabelecendo as formas de contaminação do meio ambiente. As propriedades dos metais são individualmente definidas, assim como os processos e reações geoquímicas que ocorrem no solo.

Palmer & Wittbrodt (1991) apresentam uma síntese do comportamento geoquímico do Cr e outros metais na zona não saturada e saturada em locais contaminados por atividades industriais. Estes autores apresentam os processos associados a captura do Cr pelo solo e os mecanismos de transporte e remediação das águas subterrâneas contaminadas, assim como diversos casos estudados.

Fetter (1993) revela que os metais pesados são os principais contaminantes inorgânicos da zona não saturada e saturada dos aquíferos. As propriedades de cada metal assim como os processos e reações geoquímicas que ocorrem nos aquíferos, são apresentados de forma sintética. Este autor apresenta as técnicas de monitoramento da zona não saturada e saturada assim como possíveis metodologias de remediação do solo e águas subterrâneas contaminadas por metais.

No Brasil a maior parte dos estudos do comportamento do Cr e de outros metais no solo e zona saturada foram realizados pelos institutos de agronomia onde maior ênfase é dada aos processos e reações que ocorrem na superfície da zona do solo e seus efeitos nas atividades agrícolas e plantas. Dentre os trabalhos consultados destacam - se:

Selbach et al. (1991), apresentaram as formas de uso de lodo da estação de tratamento de curtumes no solo. Os processos de beneficiamento de couro utilizam grandes quantidades de cromo em solução entre outros produtos. Os efluentes gerados são tratados em estações de tratamento biológico que produzem grandes quantidades de lodo que periodicamente tem que ser removidas. A disposição desse lodo no solo é um problema ambiental do setor coureiro e este estudo apresenta as formas e efeitos das formas de disposição praticadas. Dentre as variáveis e contaminantes analisados, o Cr mostrou-se como um elemento bastante restritivo do ponto de vista ambiental, mas com grande capacidade de ser capturado pelos minerais do solo.

Hirata e Rodolffi, (1993) apresentam um estudo realizado no município de Urânia S.P., onde foram identificadas concentrações da ordem de 0,1 mg/L de Cr (VI) em água de poços tubulares profundos e alguns poços escavados. A geologia da região compreende os sedimentos da Formação Adamantina, pertencentes ao Grupo Baurú, os quais formam um aquífero livre localmente semi confinado. Altas concentrações de Cr (VI) foram identificadas em poços tubulares da região. estes estão separados por até 15 Km, havendo aumento da concentração de Cr com a profundidade. Este estudo concluiu que o Cr identificado era de origem natural e possivelmente associado as rochas basálticas da Formação Serra Geral, as quais formam o substrato hidrogeológico da região.

Szikszay et al. (1992), apresentam uma série de estudos para determinar a mobilidade de metais pesados na zona não saturada em solos de clima tropical. Foi realizada uma simulação em laboratório utilizando - se colunas de PVC preenchidas com o solo da área. Estas colunas foram estudadas sob as mesmas condições ambientais da Estação Experimental do Campus da USP. Durante o experimento foi infiltrada na extremidade superior de algumas colunas tres tipos de solução metálica contendo 100 mg/L de: Cr, Cu, Pb, Ni, Co, Zn; 10 mg/L de As e 500 mg/L de ácido acético. As outras soluções possuíam concentrações de 500 mg/L e 1000 mg/L respectivamente. O experimento foi realizado durante um ano e simulou dois tipos distintos de pluviometria: uma com dias sucessivos de chuvas de 100ml por mês e a segunda com 100 ml por semana.

Szikszay et al. (1994), apresentam os resultados preliminares da simulação da infiltração das soluções metálicas nas colunas. A análise dos sedimentos revelou a existência de concentrações de Zn, Co, Cu e Pb no material sólido em concentrações inferiores a 16.87 ppm. A análise da água percolada pelas colunas revelou: parte dos elementos infiltrados foram retidos pelo material sólido; o Zn e o Co são os elementos mais frequentes nas águas percoladas; o Cu somente foi detectado na água percolada quando a concentração aplicada foi superior a 1000 ppm; a variação dos tipos de precipitação não mostrou mudança significativa na mobilidade e; a mobilidade relativa dos elementos foi $Zn > Co > Cu > Pb$.

Toledo et al. (1995), fazem a análise mineralógica e química do material das colunas utilizadas por Szikszay et al. (1994), e estuda os mecanismos de retenção dos metais. O estudo revelou que os hidróxidos e óxidos de ferro, argilo-minerais e matéria orgânica são os responsáveis pela retenção dos metais. A retenção ocorre mais intensamente nos 10 cm superficiais do que nas porções intermediárias e basais das colunas. Na coluna onde foram infiltradas as soluções com 1000 ppm a retenção de Co, Cu e Zn foi mais intensa nos 10cm superficiais. As diferentes taxas de pluviometria revelou - se que o Pb foi mais fixado nos níveis intermediários e basais nas colunas com sob chuva menos intensa do que naquelas com chuvas mais intensa.

Alexandre (1995) estudou o comportamento nas zonas não saturada e saturada do As, Cu, Pb e Zn presentes na água de chuva, pesticidas, fertilizantes e matéria morta dispostos sobre solos de clima tropical. Os resultados indicaram os metais tiveram as seguintes fontes: rocha original para o As e Zn, pesticidas para o Cu, atmosfera para o Pb, com solos poluídos por Cu e Pb. Os minerais ferruginosos foram os principais responsáveis pela retenção do Cu, Pb e Zn na zona não saturada. Os argilo minerais retiveram o As e a matéria orgânica foi responsável pela retenção do Cu. As amostras de água da zona saturada indicaram forte influência dos compostos fertilizantes. As concentrações de Pb atingiram valores superiores a 0,05 mg/L enquanto os outros metais apresentaram concentrações, no geral, muito baixas.

5.2. EFEITOS TÓXICOS

Os metais pesados estão presentes em praticamente todo o ciclo de atividades industriais e urbanas, e os riscos potenciais à saúde de alguns deles são relativamente conhecidos. O termo metal pesado é utilizado genericamente para denominar o grupo de elementos metálicos e metaloides associados a poluição, devido à suas propriedades tóxicas. Outras definições, como de Phipps (1981) e Davies (1983) restringem esta denominação aos elementos com densidade atômica superior a 6 g/cm³. Szikszay e Hipolito (1995 comunicação pessoal) classificam como metais pesados os elementos com densidade atômica superior a 5 g/cm³ e com propriedades tóxicas ou não aos organismos.

Via de regra, são considerados metais pesados com propriedades tóxicas ou aqueles não essenciais a vida (Alloway 1990).

- Metais tóxicos: Pb, Cd, Hg, Ti, Cr e U.
- Metaloides: As.
- Metais biologicamente essenciais, em certas concentrações: Co, Cu, Mn, Se e Zn.

Rudd (1987) classifica os metais pesados em função de suas propriedades químicas e ou biológicas. As propriedades químicas estão baseadas nos conceitos de ácidos (receptor pobre de elétrons) e base, quando formam ligações covalentes com um doador rico de elétrons. A classificação biológica é baseada na essencialidade ou toxicidade dos metais ao organismo. A essencialidade é a capacidade deste elemento formar micro e macro nutrientes. A toxicidade dependerá do elemento e sua concentração relativa (baixa ou alta) e a demanda fisiológica. A toxicidade de um determinado metal ou composto metálico é definida por Rudd (op. cit) como os efeitos agudos ou crônicos carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos potenciais destes compostos nos organismos. A ação de toxicidade destes compostos ocorre pela substituição de elementos essenciais (Mg ou Ca) por metais pesados dentro das estruturas das biomoléculas. Segundo o mesmo autor o Cr em baixas concentrações, é um elemento essencial constituindo um fator de tolerância à glucose. Os efeitos tóxicos são causados predominantemente pelo Cr (VI), cuja exposição via oral pode causar corrosões gastro-intestinal e necrose nos rins.

A inalação crônica de ácido crômico e trióxido de cromo pode causar ulcerações na pele e nas vias respiratórias podendo chegar a provocar cancer nos pulmões (Rudd, 1987, Crounse et al. 1983 e Mertz 1967).

Mertz (1967) estabelece as seguintes faixas de quantidade e concentração para ingestão oral de Cr : 0,005 mg (0,007 ppm) normal; 200 mg (270 ppm) tóxico e 3.000 mg (4.000 ppm) como letal.

A contaminação e/ou poluição dos sedimentos ou solo da zona não saturada, ocorre devido a procedimentos impróprios de estocagem, disposição, processamento e manufatura mineral. Muito destas práticas foram adotadas no passado mas seus efeitos ambientais são e serão sentidos por várias décadas.

Da camada superficial da zona não saturada, os metais solubilizados são transportados pela infiltração das águas pluviais à camadas mais profundas podendo atingir a zona saturada. Na zona saturada estes elementos, em concentrações potencialmente perigosas, ganham uma componente dinâmica horizontal, permitindo a contaminação atingir uma área dezenas de vezes maior e grande distâncias. Durante o percurso da solução metálica na zona não saturada, existem diversos fatores e reações que determinam a maior ou menor mobilidade de certos metais. Podendo vir assim a atenuar os impactos ambientais inerentes.

Devido aos efeitos de toxicidade os organismos de controle ambiental estabeleceram as seguintes concentrações limite de Cr Total nas águas para consumo humano (Amaral 1984):

- 0,05 ppm U.S. EPA (Environmental Protection Agency) (Nriagu, Niober, 1988).
- 0,55 ppm Águas Classe 1 - CONAMA (Resolução Nº 20 de 18/06/86) (CETESB 1990).
- 0,05 ppm Legislação de Água para Consumo Humano (Decreto 12.496 de 20/10/76. NTA 60 (Estadual).
- 0,05 ppm Decreto 79.367 de 0/03/77 Portaria 56 BSB de 13/03/77.
- 0,05 ppm Critério admitido pela Organização Mundial da Saúde 1984 (OMS)

6. COMPORTAMENTO DOS METAIS NO SEDIMENTO DA ZONA NÃO SATURADA

O perfil hídrico é constituído por duas zonas principais: não saturada e saturada. Conforme mostra a **Figura 8**, a zona não saturada é composta pela camada de sedimento ou solo, onde os espaços intergranulares encontram-se preenchidos por água e ar. A zona saturada fica sotoposta e os seus espaços intergranulares estão totalmente preenchidos por água. Entre estas duas zonas existe uma zona de transição denominada de franja capilar. A zona não saturada, genericamente denominada de solo, é fundamental para o desenvolvimento agrícola, pois é nela e sobre ela que ocorrem os principais processos de crescimento das plantas, degradação e reciclagem de biomassa (Alloway, 1990).

Figura 8 - Perfil hídrico da área de estudo

6.1. pH

Os principais fatores que determinam o pH de sedimentos naturais são: rocha originária, cobertura superficial, matéria orgânica e condições climáticas.

O pH do sedimento não saturado depende da concentração de H^+ presente na solução intergranular, sendo muito afetado por mudanças de Eh e reações tampão com: $AlOHn$, CO_2 , carbonatos e reações de troca catiônica (Brache, 1979).

Os cátions metálicos são geralmente mais moveis em condições ácidas, enquanto que o aumento de pH diminui a biodisponibilidade.

Segundo Brady (1984) o pH de sedimentos de regiões úmidas situam-se entre 5 e 7, enquanto que em regiões áridas situam-se entre 7 - 9.

O pH medido nos sedimento na área de estudo situa-se entre 5 e 6.

6.2. TROCA CATIÔNICA PELOS ARGILOMINERAIS

Os argilo-minerais são filossilicatos estruturalmente formados por octaédros de $Al-OH$ e tetraedros de $Si-O$. Os argilominerais mais comuns são: caulinita, illita, esmectita e montmorilonita. Estes minerais afetam as propriedades químicas do sedimento por possuírem grandes superfícies de contato carregadas negativamente dependendo do ambiente.

A troca catiônica é um dos mecanismos responsáveis pela adsorção e pela complexação dos cátions metálicos nos argilominerais. Este mecanismo está associado as cargas negativas da superfície estrutural desses minerais, resultado de substituições isomórficas ou vazios nos níveis das estruturas tetraédricas e octaédricas. Estudos realizados por Newmam & Ross, (1985) mostraram que a montmorilonita é a mais eficaz na remoção de chumbo da solução se comparado com a caulinita.

A capacidade de troca catiônica (CTC) depende da densidade de cargas negativas disponíveis na superfície dos coloides do sedimento. As cargas negativas podem ser de dois tipos: (i) permanentes, quando são independentes do pH e ocorrem devido às substituições isomórficas e; (ii) dependentes do pH, quando associadas à superfícies óxidas, hidróxidas e ligações da matéria orgânica.

A CTC de sedimentos minerais variam em torno de 60 meq/100g, em sedimentos orgânicos estes valores podem ser superiores a 200 meq/100g (Wilklander, 1964), a Tabela 3 apresenta os valores médios de CTC de algumas argilas.

Tabela 3 - CTC de alguns tipos minerais do sedimento

Mineral	CTC (meq/100g)
Allophanos	50 - 100
Óxido e Hidróxidos de Fe e Al (pH 8)	0.5 - 1.0
Caulinita	3 - 20
Ilita	10 - 40
Esmeclita	60 - 120
Vermiculitas	100 - 200

Talibudeen (1981) e White (1987)

Estas reações tem a característica de serem reversíveis, controladas pela difusão iônica, estequiométricas e seletivas (Gast, 1979).

A seleção dos cátions capturados pelos argilominerais é resultado do balanço da competição de duas forças (Newmam & Ross 1985).

- a atração do cátion pela estrutura de hidratação e
- as forças de atração do cátion pela superfície dos argilominerais.

Segundo Sposito et al. (1985), a seleção depende da valência e grau de hidratação do ion. Quanto maior a valência maior a capacidade de ser capturado, ocorrendo o inverso com o grau de hidratação do elemento.

Esta seleção aumenta com o raio iônico e diminui com o grau de polarização. Segundo Newmam & Ross (1985) a ordem de preferência para captura pelos sedimentos do Reino Unido é a seguinte:

$K^+ > Na^+ > Cu^+ > Pb^{2+} > Ca^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+}$.

6.3. OXIRREDUÇÃO NOS SEDIMENTOS

As condições de redução e oxidação são controladas pela atividade dos elétrons livres em solução sendo normalmente expresso em mV. Valores elevados de Eh (+300 a +800 mV) indicam sedimentos oxidados enquanto valores baixos indicam sedimentos redutores ou ambiente anaeróbio (-414 a +118 mV) (Sposito, 1985).

As condições de pH e Eh do sedimento são determinantes da mobilidade de certos elementos. O Cr (VI), em condições oxidantes, é mais estável e apresenta maior risco ao ambiente; em condições redutoras o Cr (VI) pode ficar metaestável por longos períodos de tempo (Nieder e Jussis, 1988).

Em condições de pH neutro o Cr (VI) pode se apresentar como: H_2CrO_4 , HCrO_4^- e CrO_4^{2-} , estes últimos associados as reações de dissociação:

As reações de oxidação podem ser catalisadas por microrganismos, precipitando o Fe, inicialmente formando um gel de $\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$ (ferrohidrita), e posteriormente goethita e hematita.

Em condições de pH ácido o HCrO_4^{1-} é polimerizado formando dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Beattie & Haight, 1972).

A **Figura 9** apresenta o diagrama de estabilidade dos compostos de cromo em solução aquosa.

A presença excessiva de Cr (VI) (acima de 1mg/L) na forma de HCrO_4^- e CrO_4^{2-} , pode ser reconhecida pela coloração amarelada das amostras de água. Enquanto o dicromato apresenta uma coloração alaranjada.

O Cr (III) é predominante em soluções, como Cr^{3+} , com pH menor que 3. Aumentando o pH o Cr (III), passa a apresentar-se na forma de: CrOH_2^+ , $\text{Cr}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ amorfo e $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ (Rai et al. 1987).

Estudos realizados por Moore & Ramamoorthy (1984) indicaram que o Cr (III) pode formar complexos com diversos compostos orgânicos e polímeros, e permanecer em solução em condições de pH superiores a apresentada na **Figura 10**.

Figura 9 - Diagrama Eh- pH para espécies solúveis de Cr . Baseado nos dados de Rai et al. (1987) - (Cr VI 0,10 mg/L e CrIII 0,5 mg/L)

Figura 10 - Diagrama Eh - pH para equilíbrio das fases solúveis de Cromo (Moore & Raramoorthy. 1984)

6.4. CONDIÇÕES QUÍMICAS DE MOBILIDADE

Os mecanismos de remoção, mobilidade, complexação e estabilidade das fases metálicas estão associados aos processos de adsorção, precipitação, troca catiônica e oxirredução, fenômenos diretamente relacionados a intensidade de atenuação e captura dos poluentes metálicos pelo sedimento.

6.4.1. Adsorção Específica

A adsorção específica ocorre quando os cátions estruturais da superfície dos minerais, associados aos ânions por ligações covalentes, são substituídos por cátions de metais pesados (Keeney, 1979).

Estas reações tem as seguintes características específicas:

- são extremamente dependentes das condições de pH,
- estão relacionadas a hidrólise dos metais pesados (Brummer, 1986), e
- dependem dos valores da constante de equilíbrio (pK)

Segundo Brummer (1986), a taxa de difusão relativa do íon metálico no mineral aumenta com o pH até um valor máximo igual ao pK quando: $[M^{2+}] = [MOH^-]$, acima deste valor $[MOH^-] > [M^{2+}]$ e a difusão relativa diminui. Assim quanto menor o pK maior é a capacidade de adsorção específica. No caso do raio iônico Brummer (op. cit.) afirma que quanto maior o raio iônico maior a capacidade de adsorção específica resultando na seguinte ordem: $Cd < Ni < Co < Zn < Cu < Pb < Hg$.

Ainda segundo o mesmo autor os metais pesados podem ser difundidos em minerais como a goethita, óxidos de Mn, ilita e esmectita, com os seguintes passos para a adsorção:

- adsorção superficial;
- difusão interna na molécula mineral;
- adsorção e fixação em posição interiores da partícula mineral.

6.4.2. Adsorção nas superfícies óxidas

A adsorção é definida como o processo de captura de íons da solução pelas cargas livres da estrutura superficial de certos minerais. A adsorção em superfícies óxidas ocorre devido às diferenças entre carga iônicas das superfícies minerais e íons em solução, de forma semelhante a troca catiônica nos argilominerais. Os óxidos mais comuns responsáveis por este mecanismo são: Fe, Al, Mn e Si. Muitos autores como Jenne (1968 in Newmam & Ross 1985), sugerem que a adsorção das superfícies óxidas são mais determinantes do potencial de retenção de metais no sedimento do que a CTC dos argilominerais presentes.

Newman & Ross (1985), afirmam existir uma relação entre a percentagem de óxidos de manganês e ferro, sua superfície de contato e a capacidade de adsorção de metais, Ni, Cd, Pb e Zn, capturados pelos sedimentos.

Suarez & Langmuir (1976) definem os óxidos de Mn, como os principais responsáveis pelo controle de metais no sedimento. Em um aterro sanitário na Pensilvânia, segundo estes autores a série de captura é dado por: $\text{Co} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ca}$.

No caso do Cromo, o Cr (VI) é um forte agente oxidante e pode ser reduzido na presença de doadores de elétrons como o Fe (II). A redução do Cr (VI) para Cr (III) é um processo muito importante para a remediação dos aquíferos, e está associado à presença do Fe (II) (Beatie & Haight op. cit.). O Fe (II) está presente nas soluções do sedimento na forma de minerais, reduzido em compostos sulfatados ou em sedimentos orgânicos. Esta reação é dada por:

As condições para esta reação ocorrer são: pH da solução menor que 10 e concentração de PO_4 menor que 0.1mM. Pois em condições contrárias a taxa de oxidação do Fe (II) pelo oxigênio dissolvido é maior do que a oxidação pelo CrO_4 .

O Fe (II)_(aq) não está sempre em solução em concentração significativa, desta forma uma fonte importante deste ion é a dissolução de alguns minerais constituintes das rochas. Dentre eles destacam-se a hematita e a biotita. Na biotita a reação de dissolução é dada por (Eary & Rai 1989 e White & Yee 1985), nesta reação o Fe (III) da solução promove a oxidação do Fe (II) do mineral. Nesta reação, o Cr (VI) presente em solução promove a oxidação do Fe (II) do mineral.

6.4.3. Adsorção em superfícies de complexação

Sposito & Page (1985) sugerem uma outra alternativa, onde a adsorção é considerada uma reação de complexação com grupos funcionais da superfície mineral, criando espécies metálicas análogas às espécies da solução do sedimento. A **Tabela 4** apresenta as principais espécies metálicas em ordem decrescente de abundância.

Tabela 4 - Principais espécies metálicas na solução do sedimento.

Metal	Sedimentos ácidos	Sedimento básicos
Cd	Cd^{2+} , CdSO_4 , CdCl^+	Cd^{2+} , CdCl , CdSO_4 , CdHCO^+
Cr	CrOH_2^+ , CrO_4^{2+}	CrO_4^{2-} , Cr(OH)_4^-
Cu	OC, Cu^{2+}	CuCO_3 , CO, CuB(OH)_4^+ , $\text{Cu(B(OH)}_4)_2$
Fe	Fe^{2+} , FeSO_4 , $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$, FeOH_2^+ , Fe(OH)_2	FeCO_3 , Fe^{2+} , FeHCO_3 , FeSO_4 , Fe(OH)_3 , CO
Mn	Mn^{2+} , MnSO_4 OC	Mn^{2+} , MnSO_4 , MnCO_3 , MnHCO_3^{3+} , MnB(OH)_4^+
Mo	H_2MoO_4 , HMoO_4^-	HMoO_4^- , MoO_4^{2-}
Ni	Ni^{2+} , NiSO_4 , NiHCO_3^+ , OC	NiCO_3 , NiHCO_3^+ , Ni^{2+} , NiB(OH)_4^+
Pb	Pb^{2+} , OC, PbSO_4 , PbHCO_3^+	PbCO_3^+ , PbHCO_3^+ , $\text{Pb(CO}_3)_2^{2-}$, PbOH^+
Zn	Zn^{2+} , ZnSO_4	ZnHCO_3^+ , ZnCO_3 , Zn^{2+} , ZnB(OH)_4^+

CO - Complexo Orgânico

Sposito (1983)

6.4.4. Precipitação

A precipitação ocorre em resposta à saturação da solução, depende da composição química e mineralógica dos sedimento, assim como das condições de pH e Eh. Formam-se normalmente: fosfatos, sulfatos, óxidos, hidróxidos e carbonatos e mais raramente cloretos. Estes precipitados são termodinamicamente instáveis além de estruturalmente e quimicamente imperfeitos.

Segundo Newmam & Ross (1985), o potencial de precipitação de carbonatos, óxidos e hidróxidos são determinados pelas condições de pH, Eh e atividade de espécies carbonáticas dissolvidas e atmosféricas.

Estudos realizados por Rai et al (1987) demonstraram que a concentração de Cr (III), em soluções com pH entre 6 e 12, são limitadas pela formação de Cr(OH)_3 amorfo conforme foi mostrado na **Figura 10**.

Na United Chrome Products (Corvallis, Oregon) (Palmer et al. 1990) identificaram a formação de PbCrO_4 (crocoíta) e $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (iranita) como fases minerais. Onde o Pb foi originado dos eletrodos utilizados nos processos industriais da empresa. Neste mesmo local também foi identificado, através de difração de raios-X e análises químicas, a precipitação de CaCrO_4 (cromatita) nas drenagens próximas.

Rai et al. (1987) sugerem que a formação de BaCrO_4 (hashemita) pode ser uma fase mineral importante formada em locais contaminados por cromo, por formar uma fase sólida na presença de BaSO_4 (barita).

O controle dos hidrogenocarbonatos sobre a precipitação dos metais pesados (Pb, Zn, Cu e Cd) aumenta com o pH (Newman & Ross, 1985), e é influenciado pela capacidade de adsorção dos sedimentos. Em condições de pH 5 a atividade do íon hidrogenocarbonato em equilíbrio com o CO₂ atmosférico é 1.99×10^{-12} M. Nestas condições não ocorre a precipitação de carbonatos metálicos e a retenção ocorre na forma de precipitados de óxido, principalmente para Ni e Cr.

A co-precipitação é um fenômeno onde um determinado agente químico precipita simultaneamente a um outro elemento. Pode ocorrer nos argilominerais através de substituições isomórficas com hidróxidos de Fe, óxidos de Mn e calcita. A **Tabela 5** apresenta as principais relações de co-precipitação.

Tabela 5 - Metais normalmente co-precipitados com minerais secundários

Mineral	Metal co-precipitado
Óxidos de Fe	V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo
Óxidos de Mn	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
Carbonatos de Ca	V, Mn, Fe, Co, Cd
Argilominerais	V, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb, Ti, Mn, Fe

Sposito - 1983

6.4.5. Complexação Orgânica

As substâncias sólidas húmicas podem adsorver metais formando quelatos complexos. Compostos com baixo peso molecular podem formar complexos solúveis com metais, impedindo-os de serem adsorvidos ou formar precipitados. Os compostos húmicos com susceptibilidade reativa com íon metálicos são: hidróxidos, fenóis e ácidos carboxílicos. Chen et al. (1986) descreve a seguinte série de estabilidade de quelatos metálicos: Cu > Fe = Al > Mn = Co > Zn.

Para o Cromo o carbono orgânico é responsável pela redução do Cr (VI) do sedimento, a reação é dada por (Nelson & Sommers 1982):

Esta reação consome H⁺ e portanto é mais rápida em condições ácidas do que neutras.

Outros elementos, tais como fenol, álcool e ácidos carboxílicos, constituintes das substâncias húmicas ou presentes em soluções contaminantes, podem promover a redução do Cr (VI) (Wiberg 1965 e Hayes 1985).

Diversos estudos demonstraram que a eficiência de redução do Cr (VI) por constituinte orgânicos (húmus) do sedimento dependem de condições de pH, entre 4 e 7, e de condições de umidade.

6.5. MECANISMO DE TRANSPORTE

O transporte de substâncias dissolvidas nas águas subterrâneas é regido por equações de dispersão e advecção. A equação unidirecional de tal processo é dada por:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_w \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} + \text{RXN}$$

Onde:

C = concentração [mg / L]

v_w = velocidade de fluxo das águas subterrâneas [L . T⁻¹]

D = coeficiente de dispersão

RXN = termo generalizado representando as reações químicas.

A velocidade de fluxo das águas subterrâneas é dada pela equação modificada de Darcy:

$$v_w = -(K/s) (dh/dx)$$

Onde:

K é coeficiente de condutividade hidráulica [L . T⁻¹]

dh/dx é o gradiente hidráulico [L / L]

s é a porosidade efetiva do meio

Pela determinação destes parâmetros, através de ensaios de campo e laboratoriais, pode-se, a princípio, caracterizar a velocidade de fluxo natural das águas subterrâneas e conseqüentemente da "pluma" de contaminação.

A dispersão é o principal processo que determina a atenuação da concentração de soluto nos fluxos subterrâneos, sendo composta por uma componente dependente da velocidade hidrodinâmica e outra da difusão molecular:

$$D = \alpha v_w + D_w$$

Onde:

α é o parâmetro de dispersão longitudinal

D_w é o coeficiente de difusão molecular efetiva

Diversos testes de monitoramento, indicaram que o parâmetro de dispersão assim como o coeficiente de difusão são muito pequenos. Assim, as heterogeneidades da formação são os fatores dominantes no controle da concentração dos elementos conservativos. Conseqüentemente, o declínio da concentração dos metais nas águas subterrâneas é determinado preferencialmente por reações químicas e difusão molecular, do que por processos puramente hidrodinâmicos (Suidicky, Cherry and Find 1983, e Molz et al. 1986)

7. ANÁLISE DOS DADOS OBTIDOS

Para avaliação do nível de impacto do processo de infiltração no subsolo de soluções ricas em Cr, foram determinados os parâmetros físicos e químicos dos sedimentos e das águas subterrâneas.

7.1. PARÂMETROS FÍSICOS

7.1.1 Condutividade Hidráulica

Os dados dos ensaios dos testes de permeabilidade foram interpretados utilizando-se o software Bombtest desenvolvido por Clark D. (1987) e estão apresentados na **Tabela 6**:

Tabela 6 - Resultados dos Ensaio de Permeabilidade "in situ"

Ponto testado	K (cm/s)	Trecho ensaiado (m)
Furo de sondagem a trado	$1,38 \times 10^{-2}$	0 a 3,6
PM - 01	$5,76 \times 10^{-5}$	9,5 a 10,5
PM - 02	$7,41 \times 10^{-5}$	10,5 a 11,5
PM - 04	$1,07 \times 10^{-4}$	12,5 a 13,5

Comparando-se os valores de permeabilidade obtidos com valores típicos encontrados nos sedimentos (**Figura 11**), verifica-se que estes correspondem à areia média, fina areia siltosa e areia média argilosa, tal como foi descrito no item 3.3.1.

Figura 11 - Valores típicos de permeabilidades de diferentes tipos de sedimentos (adaptado de Dawson & Istok , 1991).

Estes valores podem ser considerados como relativamente consistentes, característicos dos materiais atravessados pelos poços de monitoramento.

7.1.2. Análises Granulométricas

Para avaliar as interações do Cr com os sedimentos foram selecionadas 6 amostras provenientes do PM-01, localizado junto as fossas de infiltração, para realização de análises granulométricas no laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências - USP.

Os resultados apresentados na **Tabela 7**, mostram que os sedimentos do perfil do PM - 01 são predominantemente areno argilosos.

Tabela 7 - Resultado das análises granulométricas das amostras do PM-01

Nº amostra	Argila %	Silte fino %	Silte grosso %	Areia fina %	Areia grossa %	Umidade %	Total
HI - 02A	36.51	7.03	4.71	20.07	26.83	4.46	99.61
HI - 02B	40.49	3.87	3.04	20.28	29.76	4.07	101.51
HI - 03	44.06	2.95	3.09	20.19	29.42	1.83	101.54
HI - 05	44.77	2.65	2.61	18.12	29.17	3.40	100.72
HI - 07	15.81	3.46	1.45	10.48	67.51	1.24	99.95
HI - 09	29.88	12.44	9.77	29.31	19.04	1.91	102.35

7.1.3. Análises por difração de Raio X

As frações areia, silte e argila separadas pelas análises granulométricas, foram enviadas ao laboratório de Difração de Raio X do Departamento de Mineralogia e Petrografia (IGc - USP) para identificação dos tipos minerais. A **Tabela 8** apresenta os principais minerais encontrados das frações areia, silte e argila nas amostras de sedimento do PM-01 analisadas.

Tabela 8 - Minerais encontrados pela difração de RX

Amostra	Profundidade (m)	Fração		
		Argila	Silte	Areia
HI-02A	0,0 - 1,5	caulinita	caulinita	quartzo
		quartzo	quartzo	caulinita
HI-02B	0,0 - 1,5	vermiculita	caulinita	quartzo
		caulinita	quartzo	
HI-03	1,5 - 2,5	caulinita	caulinita	quartzo
		quartzo illita/sericita	quartzo illita/sericita	
HI-05	4,6 - 6,0	caulinita	quartzo	quartzo
		quartzo	caulinita illita/sericita	
HI-07	7,5 - 8,0	caulinita	quartzo	quartzo
		quartzo illita/sericita goethita	caulinita illita/sericita goethita	goethita
HI-09	9,5 - 10,5	caulinita	quartzo	quartzo
		quartzo illita/sericita	caulinita illita/sericita	illita/sericita

7.1.4. Superfície Potenciométrica e Direção de Fluxo

A superfície potenciométrica é definida pelo conjunto dos níveis potenciométricos pontuais medidos nos poços de monitoramento das águas subterrâneas de uma determinada área. Os níveis potenciométricos foram obtidos a partir do nivelamento topográfico dos pontos de monitoramento e da medida da profundidade do nível da água subterrânea no momento da coleta. A posição do nível de água subterrânea é desta forma expresso em termos de cota absoluta ou altitude em relação ao nível médio do mar. A **Tabela 9** apresenta os dados de monitoramento das águas subterrâneas., os quais são expressos em termos de cotas e de profundidade do nível de água.

Tabela 9 - Profundidade e cota do nível de água (N.A.) durante a coleta.

Data Coleta	Nº poço	Cota N.A. (m)	N.A. (m)	Data Coleta	Nº poço	Cota N.A. (m)	N.A. (m)
18/08/92	PM-01	571.39	7.80	29/07/93	PM-01	570.59	8.60
18/08/92	PM-02	569.92	9.36	29/07/93	PM-02	569.61	9.67
18/08/92	PM-03	569.31	10.00	29/07/93	PM-03	568.97	10.34
18/08/92	PM-04	571.81	7.55	29/07/93	PM-04	571.62	7.74
11/01/93	PM-01	571.67	7.52	14/03/94	PM-01	572.08	7.11
11/01/93	PM-02	569.58	9.70	14/03/94	PM-02	570.90	8.38
11/01/93	PM-03	568.91	10.40	14/03/94	PM-03	569.95	9.36
11/01/93	PM-04	571.56	7.80	14/03/94	PM-04	572.38	6.98
08/02/93	PM-01	571.99	7.20	04/10/94	PM-01	570.85	8.34
08/02/93	PM-02	570.60	8.68	04/10/94	PM-02	569.08	10.20
08/02/93	PM-03	569.64	9.67	04/10/94	PM-03	569.01	10.30
08/02/93	PM-04	572.58	6.78	04/10/94	PM-04	571.56	7.80
19/05/93	PM-01	571.44	7.75	04/05/95	PM-01	570.89	8.30
19/05/93	PM-02	570.44	8.84	04/05/95	PM-02	570.59	8.69
19/05/93	PM-03	569.65	9.66	04/05/95	PM-03	569.88	9.43
19/05/93	PM-04	572.75	6.61	04/05/95	PM-04	572.31	7.05

Com os níveis potenciométricos dos 04 poços de monitoramento construiu-se através do *software SURFER for Windows*, a superfície potenciométrica para os diferentes momentos de coleta, **Figuras 12 a 19**.

Figura 12 - Superfície Potenciométrica em agosto 1992

Figura 13 - Superfície Potenciométrica em janeiro de 1993

Figura 14 Superfície Potenciométrica em fevereiro 1993

Figura 15 Superfície Potenciométrica em maio 1993

Figura 16- Superfície Potenciométrica em julho 1993

Figura 17- Superfície Potenciométrica em março 1994

Figura 18- Superfície Potenciométrica em outubro 1994

Figura 19 - Superfície Potenciométrica em maio/95

A análise destas superfícies permite fazer as seguintes considerações:

- Durante todo o período de monitoramento (agosto de 1992 a maio de 1995) os fluxos apresentaram direção e sentido de SE para NW,

- A superfície correspondente a janeiro/93 (mês chuvoso) apresentou o nível potenciométrico do PM-01 o mais alto da área de estudo, gerando assim uma componente de fluxo para SW.

- A superfície de março/94 apresentou um gradiente muito baixo entre o PM-04 e o PM-01, tal fato indica a existência de processos de recarga na área do PM-01. Este processo pode estar associado as fossas de infiltração desativadas, as quais criam condições favoráveis à infiltração de água de chuva.

- A superfície potenciométrica de maio/95 foi gerada tendo-se por base os dados de mais dois poços de monitoramento e foram consideradas as condições de contorno nos limites da área de estudo, as quais foram inferidas com base na topografia. Esta configuração reflete melhor a tendência dos fluxos subterrâneos.

Com os dados destas superfícies foram definidos os gradientes hidráulicos entre os poços PM-04 e PM-03, **Tabela 10**.

Considerando-se o valor médio dos coeficientes de condutividade hidráulica para a área, ($K = 3,5 \times 10^{-3}$ cm/s) e o gradiente hidráulico, foram calculadas as velocidades aparente de fluxo com base na Lei de Darcy, onde :

$$v = K i$$

Sendo:

K - o valor médio da Condutividade Hidráulica (Permeabilidade)

i - o gradiente hidráulico

Tabela 10 - Velocidades de fluxo da água subterrânea.

Data	Gradiente hidráulico	Velocidade de Fluxo (cm/s)
18/08/92	1.56×10^{-2}	5.46×10^{-5}
11/01/93	1.66×10^{-2}	5.81×10^{-5}
08/02/93	1.84×10^{-2}	6.44×10^{-5}
19/05/93	1.94×10^{-2}	6.79×10^{-5}
29/07/93	1.66×10^{-2}	5.81×10^{-5}
14/03/94	1.52×10^{-2}	5.32×10^{-5}
média	1.60×10^{-2}	5.60×10^{-5}
cm/d		4.84

Pode-se ver que o gradiente médio é de $1,6 \times 10^{-2}$, resultando na velocidade média aparente, ou velocidade de Darcy de $5,6 \times 10^{-5}$ cm/s ou 4,82 cm/dia. Este valor de velocidade é compatível com as condições hidrogeológicas descritas.

7.2 RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS

Para avaliar a influência da infiltração dos efluentes nos sedimentos e aquífero foram realizadas análises químicas de amostras de sedimento e da água subterrâneas coletada através dos poços de monitoramento. A seguir são apresentados os resultados destas análises.

7.2.1 Análises das Amostras de Sedimento

Os resultados das análises realizadas no IGc - USP estão apresentadas na **Tabela 11**.

Tabela 11 - Resultado das análises químicas das amostras de sedimento

Nº da amostra	Poço de Monitoramento	Profundidade de Coleta (m)	Data de Coleta	Cu (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)
HI - 02c	PM - 01	1.0 - 2.0	Ago / 92	14	14	54
HI - 05	PM - 01	4.0 - 5.0	Ago / 92	74	374	40
HI - 07	PM - 01	6.0 - 7.0	Ago / 92	44	86	40
HI - 09	PM - 01	8.0 - 9.0	Ago / 92	62	166	56
HI - 12	PM - 02	1.5 - 2.5	Ago / 92	16	18	64
HI - 19	PM - 02	8.0 - 8.5	Ago / 92	10	16	66
HI - 34	PM - 03	12.0 - 13.5	Ago / 92	16	14	113
HI - 37	PM - 04	2.0 - 3.0	Ago / 92	16	16	69
HI - 45	PM - 01 *	1.0 - 2.0	Out / 93	143	489	75
HI - 46	PM - 01 *	2.0 - 3.0	Out / 93	169	477	72
HI - 48	PM - 01 *	4.0 - 5.0	Out / 93	133	338	70
HI - 49	PM - 01 *	5.0 - 6.0	Out / 93	58	185	34
HI - 50	PM - 01 *	6.0 - 7.0	Out / 93	83	182	59

* sondagem a trado ao lado do PM-01.

Estes resultados indicam que os sedimentos de todos os poços apresentam alguma concentração dos metais analisados. Os sedimentos do PM - 01 coletados em outubro de 1993 apresentam elevadas concentrações de Cr, e Cu. As concentrações destes metais nas amostras de sedimento coletadas no local deste poço, apresentam concentrações dezenas de vezes superiores as amostras de sedimento coletadas nos locais dos PM - 02, PM - 03 e PM - 04.

Uma discussão mais completa destes resultados será apresentada no capítulo seguinte.

7.2.2. Análises das Amostras de Água

As amostras de água coletadas foram analisadas na TCA Empresa de Apoio Tecnológico e Ambiental Laboratórios e Equipamentos Ltda, através de Espectometria de Absorção Atômica, no caso do Cromo total e por técnicas de Colorimetria para determinação do Cromo VI.

Os resultados analíticos, juntamente com os dados reunidos durante o monitoramento estão resumidos na **Tabela 12**.

A análise destes dados revela os seguintes pontos:

- O poço de monitoramento PM-02 somente apresentou concentração acima do limite de detecção para Cr total na primeira análise realizada em outubro/92.
- O PM-04 apresentou concentração de Cr total e Cr (VI) acima do limite de detecção em outubro/92 e março/94 respectivamente.
- No PM-01 as concentrações de Cr total e Cr (VI) ficaram durante todo o monitoramento acima dos limites de concentração para consumo humano para Águas Classe I estabelecidos pela Resolução N^o 20 (18/06/86) do CONAMA.
- Desde o início do monitoramento das águas subterrâneas a concentração do Cr (VI) no PM-03 está acima dos limites estabelecidos pelo CONAMA. No caso das concentrações de Cr total, este limite somente foi ultrapassado em maio/93.
- Os poços de monitoramento PM-05 e PM-06 não apresentaram concentrações de Cr total e Cr (VI) acima dos limites de detecção dos métodos analíticos.
- Em termos de potabilidade as amostras de água coletadas no PM -01 e PM -03 apresentam concentrações de Cr total e Cr (VI) superiores aos estabelecidos pelo CONAMA e OMS.

Tabela 12. - Resultados das determinações "in situ" e análises de laboratório das amostras de água.

Mes de Monitor.	Data Coleta	Nº poco	pH	Eh (mV)	Cond. Elet. (uS/cm) 25°C	Temp (oC)	Cr (VI) (mg/L)	Cr (III) (mg/L)	Cr Total (mg/L)
0	18/08/92	PM-01	2.97		990	25	50.00	43.00	93.00
0	18/08/92	PM-02	4.94		210	25	nd	0.05	0.05
0	18/08/92	PM-03	4.15		80	24	0.11	0.06	0.17
0	18/08/92	PM-04	4.18		210	25	nd	0.14	0.14
5	11/01/93	PM-01	3.50		280	25	4.20	3.22	7.42
5	11/01/93	PM-02	4.50		186	25	nd	nd	nd
5	11/01/93	PM-03	4.14		104	25	0.10	0.20	0.30
5	11/01/93	PM-04	3.86		220	25	nd	nd	nd
6	08/02/93	PM-01	3.87		270	25	6.50	0.35	6.85
6	08/02/93	PM-02	4.61		174	26	nd	nd	nd
6	08/02/93	PM-03	4.24		108	26	0.20	0.07	0.27
6	08/02/93	PM-04	3.80		210	26	nd	nd	nd
6	08/02/93	PM-01'	3.87		270	26	6.00	0.12	6.12
9	19/05/93	PM-01	*		210	24	4.60	1.18	5.78
9	19/05/93	PM-02	*		210	25	nd	nd	nd
9	19/05/93	PM-03	*		120	26	0.06	1.00	1.06
9	19/05/93	PM-04	*		230	25	nd	nd	nd
11	29/07/93	PM-01	4.02		240	24.5	4.00	4.15	8.15
11	29/07/93	PM-02	4.55		192	24.5	nd	nd	nd
11	29/07/93	PM-03	4.62		139	26	2.00	0.74	2.74
11	29/07/93	PM-04	4.11		230	25	nd	nd	nd
17	14/03/94	PM-01	*	415	280	25	6.80	3.80	10.60
17	14/03/94	PM-02	4.35	242	145	25	nd	nd	nd
17	14/03/94	PM-03	4.10	356	160	24	3.10	2.21	5.31
17	14/03/94	PM-04	3.83	292	220	24	0.01	nd	nd
24	04/10/94	PM-01	3.55	330	210	25	5.20	2.20	7.40
24	04/10/94	PM-02	4.26	207	160	25	nd	nd	nd
24	04/10/94	PM-03	4.00	77	186	24	4.80	1.50	6.30
24	04/10/94	PM-04	3.66	249	210	24	nd	nd	nd
31	04/05/95	PM-01	*	*	*	*	3.40	1.70	5.10
31	04/05/95	PM-02	*	*	*	*	nd	nd	nd
31	04/05/95	PM-03	*	*	*	*	4.60	2.00	6.60
31	04/05/95	PM-04	*	*	*	*	nd	nd	nd
31	04/05/95	PM-05	*	*	*	*	nd	nd	nd
31	04/05/95	PM-06	*	*	*	*	nd	nd	nd
31	04/05/95	branco					nd	nd	nd
Limite Conama Resolução Nº 20 de 18/06/86							0.05	0.50	0.55
Limites de detecção:							0.005		0.05

* Equipamento de campo danificado / nd - não detetado, concentração abaixo do limite detecção

Mês 0 a 17 - Análise realizada pela TCA - Empresa de Apoio Tecnológico Ltda

Mês 24 e 31- Análise realizada pela Ambiental Laboratórios e Equipamentos Ltda

7.3 REMEDIAÇÃO DA ZONA NÃO SATURADA

Tendo em vista que as análises das amostras de sedimento coletadas no PM - 01 em agosto/93 revelaram acentuada contaminação do subsolo do local das fossas, foi procedida uma "troca de solo" deste setor como forma de remediação. Desta forma as amostras de sedimento coletadas em outubro/93 foram analisadas para caracterização química e adequacionamento do sedimento cotaminado para disposição no aterro industrial.

O cronograma de atividades compreendeu os seguintes itens:

- caracterização do sedimento da área das fossas. (outubro 1993 a janeiro de 1994)

As amostras de sedimento coletadas em outubro/1993 foram enviados a laboratórios especializados para caracterização química dos sedimentos e obtenção do licenciamento junto a CETESB para disposição em aterro industrial.

- retirada do sedimento da área das fossas (abril a maio de 1994)

As fossas possuíam 1,5m de diâmetro com 1,5m de profundidade. A escavação foi realizada em um diâmetro de 2,0m até uma profundidade de 7,5m nas 3 fossas (**Foto 2 e 3**). Durante a escavação descobriu-se que no fundo de cada fossa fora instalada uma camada de brita. Para diminuir o peso de resíduo a ser enviado ao aterro industrial, a brita foi separada dos sedimentos (**Foto 4**).

A **Figura 20** apresenta um perfil esquemático de uma fossa de infiltração. Das três fossas escavadas foram retirados: 22.700 Kg de brita e 20.560 Kg de sedimento, este ultimo enviado ao aterro industrial.

- correção do pH dos sedimentos (abril a maio de 1994).

Antes de enviar os sedimentos ao aterro de resíduos industriais, foi necessário corrigir o pH, de valores de 4 a 5 para uma faixa acima de 6 para atingir as condições estabelecidas pela administração do aterro. Desta forma, foi adicionado cal virgem aos sedimentos até atingir a faixa de pH necessária (**Foto 5**). Em seguida a caçamba com os sedimentos era encaminhada ao aterro de resíduos industriais.

Figura 20 - Esquema do perfil litológico e construtivo característico de cada fossa de infiltração

- preenchimento das cavas com solo de origem controlada (julho 1994).

Após a retirada de todo o perfil de sedimentos da zona não saturada das fossas de infiltração, as cavas foram preenchidas com solo de origem controlada. A brita foi disposta nas baias em seguida utilizados para confecção de lajes de concreto. Este procedimento imobiliza qualquer metal adsorvido a brita.

A remediação do perfil da zona não saturada já produziu efeitos na zona saturada, com uma forte queda na concentração de Cr total na água subterrânea coletada no PM-01. A evolução deste efeito e os resultados estão apresentados mais adiante.

8. TRATAMENTO DOS RESULTADOS ANALÍTICOS E DISCUSSÃO

Vale salientar que o processo de infiltração durou cerca de 15 anos e que este foi paralizado em 1992. Assim, a primeira campanha de amostragem de sedimentos e água subterrânea foi realizada em agosto/92, no momento em que as fossas foram desativadas.

A segunda campanha de monitoramento de água subterrânea só foi realizada 5 meses após a primeira (11/01/93), seguindo - se amostragem mais frequentes.

Quanto aos sedimentos, a segunda amostragem foi realizada em outubro/93 para avaliar as suas características para disposição em aterro industrial.

8.1 METAIS NO SEDIMENTO

Os resultados analíticos da **Tabela 11** foram plotados em gráficos de barras juntamente com a profundidade de coleta das amostras nas diferentes datas de coleta. **As Figuras 21, 22 e 23** apresentam o comportamento do Cr, Cu e Zn respectivamente em relação com a profundidade. Por estas figuras, pode - se observar que as análises das amostras de sedimento coletadas em Outubro/93 apresentaram as maiores concentrações para estes metais a profundidade inferior a 5m. Os resultados das amostras coletadas em Agosto/92 apresentam uma tendência de comportamento semelhante mas de forma menos intensa.

O gráfico apresentado na **Figura 24** apresenta a relação da concentração de Cr em relação a profundidade e aos teores de argila e areia para as amostras coletadas em Agosto de 1992 na construção do PM-01. Por esta figura pode-se observar uma relação direta entre a concentração de Cr e o teor de argila dos sedimentos, as maiores concentrações estão associadas aos níveis mais areno argilosos superficiais.

Figura 21 - Variação do Cr total nos sedimentos com a profundidade no PM-01

Figura 22 - Variação do Cu nos sedimentos com a profundidade no PM-01

Figura 23 - Variação do Zn nos sedimentos com a profundidade no PM-01

Figura 24 - Concentração de Cr em relação a profundidade

8.2 MONITORAMENTO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Pelos resultados da **Tabela 12**, as concentrações de Cr (VI) e Cr total, nos poços PM-02 e PM-04 foram inferiores aos limites de detecção durante praticamente todo o monitoramento e os poços PM-5 e PM-6 somente foram construídos no último mês de monitoramento. Assim, o comportamento destes elementos foram avaliados com base nos resultados referentes aos PM-01 e PM-03.

Para avaliar o comportamento dos parâmetros de monitoramento, pH, condutividade elétrica e análises químicas de Cr total, Cr (VI) e Cr(III), os resultados da Tabela 12 foram plotados gráficos em função do tempo.

8.2.1 pH e Condutividade Elétrica

Na **Figura 25** pode - se observar que o pH na água dos poço PM-02, PM-03 e PM-04 manteve-se entre 3,83 e 4,94 durante o período de monitoramento.

O pH da água do PM-01 apresentou sensível aumento logo após a construção dos poços de monitoramento, passando de 2,97 (outubro/92) para 3,50 (janeiro/93), e tendendo a estabilizar-se dentro da faixa de resultado dos demais poços, 3,80 e 5,00. Este comportamento está certamente associado aos mecanismo de recarga juntamente com o fim da infiltração dos efluentes ácidos nas fossas.

A **Figura 26** apresenta os valores de condutividade elétrica e pode - se fazer as seguintes considerações:

- No PM-01 os valores de pH e condutividade elétrica apresentaram uma queda acentuada entre agosto/92 e janeiro/93, continuando esta tendência, só que mais suave, até maio/93 e sofrendo um suave aumento entre setembro/93 e outubro/94, em consonância com os mecanismos de recarga engendrados pelas fossas próximas.

- Nos poços PM-02 e PM-04 os valores de condutividade elétrica mantiveram-se praticamente constantes, variando em torno de 200 uS/cm.

- No PM-03 a condutividade elétrica apresenta uma suave mas constante tendência de aumento, passando de 80 uS/cm em agosto/92 para 160 uS/cm em março/94. Este processo está relacionado com a chegada da pluma de água contaminada pelas infiltrações realizadas, conforme veremos no item 8.2.3.

8.2.2 Cromo VI e Cromo total

As **Figuras 27, 28 e 29** apresentam o comportamento do Cr (VI) e do Cr total nos poços PM-01 e PM-03 respectivamente. A concentração do Cromo Total corresponde a somatória entre o Cr (VI) e o Cr (III).

No PM-01 estas duas formas de Cr apresentaram uma importante diminuição da concentração entre Ago/92 e Maio/93, (**Figura 27**), resultando do fim da utilização das fossas para infiltração dos efluentes.

Para evitar o efeito escala da queda de concentração inicial, após o 5º mês de monitoramento (maio/93), os resultados foram plotados no gráfico apresentado na **Figura 28**.

As variações verificadas podem ser atribuídas aos métodos de amostragem associados a grande heterogeneidade das camadas permeáveis e suas influências sobre os fluxos subterrâneos sazonais. Por sua vez a tendência generalizada de queda das concentrações, que se observa a partir do mês 20, está associada ao processo de troca de solo contaminado do setor das fossas. Este comportamento indica que houve sensível redução da fonte de contaminação, caracterizando que a solução proposta foi adequada.

Pela **Figura 29**, pode-se identificar três períodos de oscilação na concentração de Cr na água subterrânea do PM - 03

- entre janeiro/93 e maio/93, a concentração de Cr total continuou a apresentar o comportamento decrescente. Neste período destaca-se o resultado de fevereiro/93 quando o Cr (VI) corresponde a 94% do Cr total presente na água subterrânea.

- entre maio/93 e março/94 a concentração de Cr volta a apresentar aumento passando de 5,78 mg/L para 10,6 mg/L.

- entre março/94 e maio/95 a concentração de Cr total volta a diminuir, atingindo concentrações para Cr total inferior a 6 mg/L.

No PM-03 as concentrações de Cr total aumentaram gradativamente ao longo do período de monitoramento (**Figura 28**), com as concentrações de Cr (VI) e Cr (III) oscilando inversamente. No período de agosto/92 até outubro/94 a concentração de Cr total neste ponto aumentou 36 vezes, passando de 0,17 mg/L para 6,30 mg/L. Em janeiro/93 e maio/93 as concentrações de Cr (III) foram superiores as concentrações de Cr (VI). A partir de julho/93 as concentrações de Cr total passam a aumentar substancialmente e o Cr (VI) passa a ser a forma dominante. Este comportamento é consequência do movimento da pluma de poluição no sentido NW.

Mes de Monitoramento	Data Coleta
0	18/08/92
5	11/01/93
6	08/02/93
9	19/05/93
11	29/07/93
17	14/03/94
24	04/10/94
31	04/05/95

Figura 25 - Comportamento do pH das águas subterrâneas durante o Monitoramento

Figura 26 - Comportamento da Condutividade Elétrica nas águas subterrâneas a temperatura de 25 oC

Figura 27 - Comportamento do Cr nas águas subterrâneas do PM - 01

Figura 28 - Comportamento do Cr nas águas subterrâneas do PM - 01

Mes de Monitoramento	Data Coleta
0	18/08/92
5	11/01/93
6	08/02/93
9	19/05/93
11	29/07/93
17	14/03/94
24	04/10/94
31	04/05/95

Figura 29 - Comportamento do Cr nas águas subterrâneas do PM - 03

8.2.3 Mapas de Isoconcentração

Com os valores de concentração de Cr total nas águas dos poços de monitoramento foram construídos os mapas de isoconcentração apresentados nas **Figuras 30 a 32**. Estes mapas representam um cenário da distribuição das concentrações de Cr total nas águas subterrâneas durante o período de monitoramento, servindo para avaliar a extensão e o deslocamento da pluma de contaminação nas águas subterrâneas.

A **Figura 30** apresenta a distribuição do Cr total em Agosto de 1992. Nesta figura destacam-se os níveis de concentração de Cr total superiores a 63 mg/L nas proximidades do PM-01, como resultado da infiltração dos efluentes nas fossas ainda ativas.

As **Figuras 31 e 32** mostram a evolução da pluma de contaminação entre Outubro de 1994 e Maio de 1995 respectivamente. Estas figuras apresentam uma significativa atenuação nas concentrações de Cr total nas águas subterrâneas em relação a **Figura 30**, como resultado do fim do uso das fossas para infiltração de efluentes.

Na **Figura 31** os maiores níveis de concentração de Cr total, superiores a 6 mg/L, ainda estão localizadas nas proximidades do PM-01, mostrando que o centro de massa da pluma ainda está próxima as fossas de infiltração. As fossas estavam desativadas, mas o solo da zona não saturada, continuou a fornecer Cr para as águas subterrâneas.

A **Figura 32** mostra uma importante atenuação nas concentrações de Cr total na pluma de contaminação e as maiores concentrações, superiores a 6 mg/L, estão localizadas nas proximidades do PM-03. Estes fatores podem ser considerados como resultado da remediação do solo, "troca de solo", na área das fossas de infiltração, eliminando o Cr residual fornecido pelos sedimentos contaminados da zona não saturada deste setor.

Figura 30 - Mapa de Isoconcentração de Cr total nas Águas Subterrâneas - Ago/92

Figura 31 - Mapa de Isoconcentração de Cr total nas Águas Subterrâneas - Out/94

Figura 32 - Mapa de Isoconcentração de Cr total nas Águas Subterrâneas - Mai/95

8.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A correlação dos resultados de pH, condutividade elétrica e concentração das diferentes formas de Cr analisadas durante o monitoramento da água subterrânea, permite as seguintes considerações:

PM-01

- Após a construção dos poços de monitoramento (agosto/92), as fossas de infiltração não foram mais utilizadas para disposição dos efluentes. Este fato pode ser observado pela forte queda na concentração de Cr e condutividade elétrica ocorrida entre outubro/92 e janeiro/93 e persistindo até maio/93. Neste período o pH aumenta substancialmente atingindo valores próximo as águas dos demais poços.

- Entre maio/93 e março/94 a concentração do Cr total neste poço aumenta, o mesmo ocorrendo de modo menos intenso na condutividade elétrica. Este comportamento pode estar relacionado a lixiviação dos sedimentos da zona não saturada pelas águas pluviais infiltradas no período de chuvas da região.

- Após março/94 a concentração de Cr assim como a condutividade elétrica voltam a diminuir. Este comportamento pode estar relacionado ao final do período de chuvas associado a retirada dos sedimentos da zona não saturada da área das fossas de infiltração (troca de solo). Este comportamento decrescente persiste até maio/95, quando a concentração de Cr total atinge o menor valor de todo o período de monitoramento, 5,12 mg/L na água.

PM-03

- A concentração de Cr nas águas subterrâneas vem aumentando a cada coleta, o mesmo ocorrendo com a condutividade elétrica. Este comportamento demonstra o avanço da pluma de poluição das águas subterrâneas, originada pelos efluentes infiltrados nas fossas localizadas próximo ao PM-01.

- A Figura 32 mostra que em maio/95 o PM-03 apresenta as maiores concentrações de Cr total das amostras de água subterrânea coletada e analisadas, 6,60 mg/L. Desta forma, as maiores concentrações de Cr total no aquífero deixaram a área do PM-01, passando para setores sob o prédio da Fábrica II e foi atingido o PM-03.

9. EVOLUÇÃO DOS PROCESSOS

Os dados obtidos durante o desenvolvimento das atividades, permitiram observar a evolução de dois tipos de processos: hidrogeológicos e hidrogeoquímicos.

9.1 PROCESSOS HIDROGEOLÓGICOS

A **Figura 33** apresenta o comportamento dos níveis potenciométricos durante todo o monitoramento da área. A análise deste gráfico permite as seguintes observações sobre a variação dos níveis potenciométricos:

i - Os níveis potenciométricos no PM-02, PM-03 e PM-04 flutuaram de maneira uniforme durante o período de monitoramento, mostrando uma importante elevação no mês de Fev/93, período normalmente mais chuvoso na região.

ii - O nível potenciométrico do PM-01, oscilou de maneira adversa aos demais poços de monitoramento. Pelas superfícies potenciométricas e direção de fluxo, o nível do PM-01 fica normalmente abaixo do nível do PM-04. Em Jan/93 o nível potenciométrico do PM-01 apresentou-se mais elevado que do PM-04. Este fato mostra que momentaneamente a direção de fluxo das águas subterrâneas mudou de direção. Esta elevação de nível pode ser resultado da infiltração de águas pluviais nas fossas. Apesar destas, naquela ocasião, não estarem sendo usadas para disposição efluentes, o sistema de tubulação ainda estava operante o que pode ter permitido a entrada das águas pluviais do sistema de drenagem da fábrica.

iii - Após a troca do solo e a eliminação das fossas de infiltração, o nível de água do PM-01 passou a ter um comportamento semelhante aos demais poços de monitoramento. Mostrando, assim, um equilíbrio nas condições hidrogeológicas da área.

Figura 33 - Variação dos Níveis Potenciométricos

Mes de Monitoramento	Data Coleta
0	18/08/92
5	11/01/93
6	08/02/93
9	19/05/93
11	29/07/93
17	14/03/94
24	04/10/94
31	04/05/95

9.2 PROCESSOS HIDROGEOQUÍMICOS

As soluções infiltradas no local eram formadas basicamente por ácido crômico (H_2CrO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4).

A dissociação iônica do ácido crômico é dada pela seguinte equação:

Considerando que o pH das amostras de água era inferior a 5, e os compostos iônicos apresentados pela **Figura 34**, teríamos as seguintes reações possíveis entre Cr (III) e Cr (VI).

Considerando as concentrações máximas e mínimas destes íons, determinadas durante o monitoramento, (**Tabela 13**), e o Cr (VI) na forma de HCrO_4^- e Cr (III) na forma de CrOH^{2+} , tem-se as seguintes atividades (a memória de cálculo está apresentado no Anexo I):

Tabela 13 - Concentrações máximas e mínimas de Cr (VI) e Cr (III) e os coeficientes de atividade

Ion	Conc. máx. mg/L	Coeficientes de atividade	Conc. mín. mg/L	Coeficientes de atividade
Cr (VI)	50	$4,30 \times 10^{-4}$	0.11	9.48×10^{-7}
Cr (III)	43	$6,32 \times 10^{-4}$	0.06	8.80×10^{-7}

Considerando o comportamento geoquímico do Cr e os dados disponíveis até o momento pode-se chegar as seguintes conclusões:

- durante o período de operação das fossas de infiltração os mecanismos de captura do Cr pelos sedimentos eram as diferentes formas de adsorção e secundariamente a precipitação na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Vale destacar que as condições hidroquímicas para a precipitação ocorrer são muito restritas, uma vez que o pH natural dos sedimentos da zona não saturada é inferior a 6 e a infiltração dos efluentes ácidos tendem a acidificá-lo ainda mais. Desta forma, de acordo com a **Figura 34**, para ocorrer precipitação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ o pH deve ser superior a 3 e a concentração de Cr (III) superior a 680 mg/L.

- Considerando os campos de estabilidade apresentados na **Figura 34** e os valores de pH e Eh disponíveis pode-se concluir que as águas subterrâneas estão no campo de estabilidade do $\text{CrOH}^{2+}_{(\text{aq})}$. Desta forma, o Cr (VI) presente nas águas subterrâneas estaria na forma de $\text{HCrO}_4^{-}_{(\text{aq})}$ e seria metaestável (Niober e Juisis, 1988). O Cr (III) existente seria formado pela redução do $\text{HCrO}_4^{-}_{(\text{aq})}$ e estaria na forma de $\text{CrOH}^{2+}_{(\text{aq})}$.

- Pelos resultados das análises químicas das amostras de sedimento, existem importantes processos geoquímicos de adsorção de Cr pelos sedimentos entre os locais de infiltração e o PM-03. Tais reações podem estar relacionadas a composição predominantemente argilosa dos sedimentos do subsolo.

- No PM-01 o Cr (VI) e o estado de valência dominante durante todo o monitoramento, demonstra que, mesmo com o fim do processo de infiltração do efluente, existem condições hidroquímicas na zona saturada para manter o Cr (VI) estável e/ou metaestável.

- No PM-03, no início do monitoramento, quando as concentrações de Cr (III) e Cr (VI) eram relativamente baixas, ocorreram duas ocasiões quando as concentrações do Cr (III) foram superiores a concentração do Cr (VI), Jan/93 e Maio/93. A partir de julho/93 o Cr (VI) passa a ser a forma dominante. Este fato indica que as condições hidrogeoquímicas existentes na área do PM-01 passam a estar presente na região do PM-03.

Figura 34 - Campo de estabilidade do Cr nas águas segundo o Diagrama Eh - pH para equilíbrio das fases solúveis de Cromo (Moore & Raramoorthy. 1984)

10. CONSIDERAÇÕES FINAIS

i) As **Figuras 30 a 32** apresentam a configuração mais provável da pluma de poluição do aquífero. Para um detalhamento mais preciso seria necessário a construção de uma quantidade maior de poços de monitoramento, sobretudo nos arredores das fossas de infiltração de efluente.

ii) Os resultados analíticos das amostras de água do PM-5 e PM-6 demonstram que até maio/95 a pluma de poluição ainda não alcançou os limites da área industrial.

iii) Considerando os seguintes dados hidrogeológicos:

a distância entre as fossas de infiltração, PM-1, e o PM-5: 180m

velocidade dos fluxos subterrâneos: 5cm/dia

duração do processo de infiltração de efluentes: 15 anos

Tem -se que uma partícula de água infiltrada junto as fossas teria, neste período de tempo, alcançado uma distância de 270m desde o ponto de infiltração, ou seja uma distância muito superior a existente entre as fossas e o PM-05. Desta forma além de variações na velocidade de fluxo provocadas pela heterogeneidade litológica, existem importantes processos de captura dos metais pelos sedimentos, retardando assim o avanço da pluma de poluição.

iv) Para remediar o aquífero a indústria estuda a instalação de um sistema de uma barreira hidráulica, mediante a implantação de um sistema de poço(s) de bombeamento e tratamento, "pump and treat", das águas bombeadas na estação de tratamento de efluente. Desta forma a jusante do PM-03 deverá ser construído um poço tubular com cerca de 20m de profundidade e 100 mm de diâmetro. O bombeamento deste poço formará uma zona de contribuição capturando a água subterrânea contaminada que será em seguida lançada na estação de tratamento junto com o efluente.

A tecnologia da barreira hidráulica, "pump and treat", é a mais utilizada para a remediação de aquíferos, principalmente quando a contaminação se faz por metais. Esta técnica controla o avanço da pluma de contaminação a jusante do poço de bombeamento e aumenta a velocidade de fluxo nas porções a montante do poço, acelerando o processo de remediação.

A **Figura 35** apresenta o projeto conceitual deste sistema de remediação onde: o poço de bombeamento gera uma zona de captura para onde converge a água subterrânea contaminada que em seguida é bombeada e levada pelo sistema de adução até a estação de tratamento de efluente.

Até o momento esta solução está em fase de projeto básico. Para o seu perfeito dimensionamento serão necessários definir:

- **A profundidade final do poço.** O poço tubular para remediação deverá ter sua profundidade limitada pela presença de camada argilosa. Evitando-se assim o rompimento de selos naturais e o comprometimento de níveis inferiores do aquífero.

- **A melhor relação entre a concentração de Cr na água e vazão bombeada do poço.** Após a construção do poço deverão ser realizados testes de bombeamento e escalonado com a coleta de amostras de água em intervalos pré definidos. A análise destas amostras indicará a vazão e regimes de bombeamento ideais.

- **A capacidade de tratamento da estação de tratamento.** Os dados obtidos pelas atividades anteriores deverão ser confrontados com a capacidade de tratamento da estação para um possível redimensionamento e ajuste.

Figura 35 - Projeto Conceitual do Sistema de Remediação do Aquífero

11. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados permitem concluir os seguintes aspectos sobre os processos hidrogeológicos e hidrogeoquímicos relacionados à contaminação dos sedimentos e água subterrânea pela infiltração dos efluentes industriais:

i) O processo de disposição dos efluentes industriais nas fossas de infiltração durante os 15 anos de operação, contaminou todo o perfil da zona não saturada da área das fossas e originou uma pluma de contaminação de Cr nas águas subterrâneas, estendendo-se do PM-01 ao PM-03. Os sedimentos da zona não saturada chegaram a apresentar valores de até 489 mg/L de Cr total (PM-1 entre 1,0 e 2,0m de profundidade), enquanto que as águas subterrâneas chegaram a apresentar valores de 93,00 mg/L de Cr total (PM-1 em agosto/95).

ii) Pelos valores de condutividade hidráulica dos sedimentos, a velocidade de fluxo das águas subterrâneas é da ordem de 5 cm/dia com, sentido SE - NW, ou seja, do PM-01 para o PM-05.

iii) Pelas condições de pH, entre 3,50 e 4,94, e Eh, entre 77 e 415 mV, das águas subterrâneas o principal mecanismo de captura do Cr pelos sedimentos é o da adsorção.

iv) As condições de pH e Eh das águas subterrâneas estão no campo de estabilidade do CrOH^{2+} (Cr (III)). Desta forma o Cr (VI) presente nas águas está metaestável e/ou sofrendo reações de redução da forma:

v) O fim da utilização das fossas para infiltração dos efluente eliminou a fonte principal de contaminação dos sedimentos e água subterrânea. Este fato pode ser comprovado pela queda na concentração de Cr total no PM-01 entre agosto/92 e janeiro/93, passando de 93.00 mg/L para 7.42 mg/L de Cr total. Após este período a lixiviação dos sedimentos da zona não saturada pelas águas pluviais passou a ser a fonte secundária de Cr para a água subterrânea neste local..

vi) A remediação da zona não saturada da área das fossas de efluentes ("troca de solo"), realizada no primeiro semestre de 1994, reduziu a concentração de Cr na água subterrânea do PM-01. Fato comprovado pelas análises realizadas entre março/94 e maio/95 com a concentração de Cr total baixando de 7.40 para 5.10 mg/L

vii) As concentrações crescentes de Cr na água subterrânea do PM-03 demonstram o avanço da pluma de poluição. Do início do monitoramento até maio/95 a concentração de Cr total neste poço de monitoramento passou de 0.17 mg/L para 6.60 mg/L.

viii) Devido a velocidade e direção de fluxo, a água subterrânea contaminada não apresenta risco imediato às águas superficiais, nem a população em geral. Para controlar o avanço da pluma de água subterrânea contaminada, foi construído e maio/95 os poços PM-05 e PM-06 nos limites NW da área industrial.

12. REFERÊNCIAS

- Alexandre, G. A. L. - 1995 - Contribuição ao Estudo do Comportamento Geoquímico do As, Cu, Pb e Zn, Originários de Pesticidas Agrícolas nas Zonas Não Saturada e Saturada em Área Urbana e Agrícola do Município de Louveira (S.P.). Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 158 p..
- Alloway, B.J. - 1990 - Heavy Metals in Soils. Blackie, John Willey & Sons, Inc. New York USA. 339p.
- Amaral, R. - 1984 - Crítérios para Interpretação de Análises Físico - Químicas de Água. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB), relatório interno GGAG. São Paulo S.P. 60p.
- Associação Brasileira de Geologia de Engenharia (ABGE) - 1990 - Ensaio de Permeabilidade em Sedimentos. Associação Brasileira de Geologia de Engenharia. 53p.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas - 1994 - Construção de Poços de Monitoramento - - PN 1:603.06. Procedimento. 25p.
- Beattie, J. K. & Haight, G.P. - 1972 - Chromium(VI) oxidations of inorganic substrates. In: Inorganic Reactions Mechanism.
- Brache, B. W. - 1979 - The Encyclopaedia of Soil Science, eds. Fairbridge, R. W. and Finky, C.W. Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsborg, PA: pp. 487 - 492.
- Brady, N. C. - 1984 - The Nature and Proprieties of Soil, 9th edn. Collier Macmillian, New York.
- Brummer, G. W. - 1986 - in: The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes, Springer-Verlag, Berlin: pp. 169 - 192.
- Chen, Y. and Stervenson, F.J. - 1986 - The Role of Organic Modern Agriculture, eds. Chen, Y. and Avinmelech, Y. Martinus Nijhoff, Dordrecht: pp. 73 - 112.
- Clarke D. - 1987 - Microcomputer Programs for Groundwater Studies. Developments In Water Science 30. Elsevier. Adaptado por Bottura. J. IPT/DMGA 1990.
- Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) - 1990 - Compilação de Padrões Ambientais, São Paulo S.P. 2p.
- Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental - 1987 - Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água. São Paulo, S.P. 150p..
- Crounse, R. G. - 1983 - Geochemistry and man: health and disease. In: Thorthon, I. (Ed.) Applied environmental geochemistry. London : Academic Press.

- Davies, B. E. - 1983 - Heavy Metal contamination from base metal mining and smelting implications for man and his environment. In: Thorthon, I. (Ed.) Applied environmental geochemistry. London: Academic Press. Cap. 14: pp. 425 - 462.
- Dawson K. J. and Istok J.D. - 1991 - Aquifer Testing: design and analysis of pumping and slug tests. Lewis Publishers Inc. , USA: 344p..
- Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo (DAEE) - 1977 - Estudos de Águas Subterrâneas - Região Administrativa 3 e Faixa Litorânea - São José dos Campos - Volume 1 (resumos). Secretaria de Obras e do Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo: 153p.
- Dexheimer, M.A. - 1992 - Resíduos Sólidos - Um novo desafio para o setor coureiro, Revista do Couro. : pp. 73 - 74.
- Eary, L.E. & Rai, D. - 1989 - Kinetics of chromate reduction by ferrous ions reduction derived from hematite and biotite at 25 oC. Am. J. Sci. 289: pp. 180 - 213.
- Environmental Protection Agency/VROM - 1990 - International Laws and their execution in the Federal republic of Germany. International Enforcement Workshop. United States Environmental Protection Agency / Ministry of Housing Physical Planning and Environment of Netherlands: pp.53 - 76.
- Fanco Filho, F. W. B. & Souza, J. C. S. - 1994 - Exploração de águas subterrâneas em São José dos Campos - Efeitos observados ao longo do tempo. Anais do VIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Recife PE: pp. 113 - 123.
- Fetter, C. W. -1992 - Contaminant Hydrogeology. Macmillan Publishing Company, New York USA, 458p.
- Gast. R.G. - 1979 - in: Encyclopaedia of Soil Science eds. Fairbridge, R.W. and Finkl, C. W. Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg PA, pp.148 - 152.
- Golden Software Inc. - 1994 - Surfer 5.01 - Surface Mapping System for Windows.
- Gunsé B.; Poscheinreider Ch.; Barceló J. - 1992 - O cromo e o uso de lodos de curtume na agricultura. Revista do Couro, junho: pp.100 - 104.
- Hayes, M.H.B. - 1985 - Extraction of humic substances from soil. In: Humic Substances in Soil, Sediment and Water (G.R. Aiken, D.M. McKnigh, R.L. Wershaw, and P. MacCarthy, Ed.) John Wiley and Sons, New York, pp.329 - 362.
- Heidemann, E. -1991 - Depósito e reciclagem de materiais curtidos ao cromo - Revista do Couro agosto 1992. pp.48 - 50.
- Hirata R. e Rodolffi - 1993 - Presença de Cromo nas Águas Subterrâneas em Urânia S.P. Relatório Técnico. Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo - Instituto Geológico. 23p.

- Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) - 1981 - Mapa Geológico do Estado de São Paulo, Escala 1: 500.000, Volume I e II. , Divisão de Minas e Geologia Aplicada. São Paulo, 126p..
- Keeney, D.R. - 1979 - in: Encyclopaedia of Soil Science eds. Fairbridge, R.W. and Finkl, C. W. Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg Pa, pp. 8 - 9.
- Lemos, R. C. e Santos, R. D. - 1991 - Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Comissão de Método de Trabalho de Campo, Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. 45p.
- MacFarlane M. J. - 1993 - Chromium mobilization by Microorganisms indigenous to a Pedogenic Laterite from Sulawesi. 9th International Conference: "Heavy Metals in the Environment", Toronto, Canada.
- Martilleno, A. - 1991 - Efluente e Rejeito, Avaliação prática no Curtume Fidolino e Cia - Revista do Couro dezembro de 1991, pp. 36 - 39.
- Mertz, W. - 1969 - Chromium occurrence and function in biological systems. Phisiol. Rev. 49, pp. 163 - 239.
- Molz, F.J.; Guven, O.; Melville, J. G. E.; Crocker, R. D. and Matteson, K., T. - 1986 - Performace, analysis and simulation of two-well tracer test at the Mobile site. Water Resources Res. 22: pp.1031 - 1037.
- Moore, J.W., & Ramamoorthy, S. - 1984 - Chromium. In: Heavy Metals in Natural Waters . Springer - Verlag, New York, pp. 58 - 76.
- Nelson, D. W. & Sommers, L. E. - 1982 - Total Carbon, organic carbon and organic matter. In: Methods of Soil Analysis, Part 2 (Q. C. Ddinamic, Ed.), American Society of Analysis, Inc. And Soil Science Society of America. Inc. Madison, W.I., pp. 539 - 580.
- Newmann, J.R. & Ross, C.A.M. - 1985 - Mineralogical and Geochemical Controls on Heavy Metal Pollution in Monolith Lysimeters. Fluid Process Research Group. British Geological Survey. Report FLUP 85-5: 128p.
- Nieder, E. & Jusys, A.A. - 1988 - Biologic chemistry of chromiun. In: Chromiun in the Natural Human Environment. Vol.20 pp. 20-80.
- Nriagu, J.O. & Niober, E. - 1988 - Chromium in the natural human environments. [s.l.]: [s.n.] 571p..
- Palmer, C.D. & Wittbrodt - 1990 - Chromium mineral phases at a highly contaminated hard-chrome plating site. EOS 71(36).
- Palmer, C.D. & Wittbrodt - 1991 - Processes Affecting the Remediation of Chromiun-Contaminated Sites. Environmental Health Perspectives Vol.92, pp.25-40.
- Phipps, D.A. - 1981 - Effects of Heavy Metal Pollution on Plants, ed. Lepp, N.W. Applied Science Publishers, London, pp.1-54.

- Rai, D.; Sass, B.M. & Moore, D.A. - 1987 - Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide. Inorg. 26(3) pp.345-349.
- Rudd, T. - 1987 - Scope of the problem. In: Lester, J.N. (Ed.) Heavy Metals in wastewater and sludge treatment process. Sources, analysis and legislation. Boca Rota (Florida), CRC Press, pp. 1-30.
- SECRETARIA DE ESTADO DO DESENVOLVIMENTO URBANO E DO MEIO AMBIENTE DO PARANÁ - 1990 - Coletânea de Legislação Ambiental Federal e Estadual 450p..
- Selbach, P. A.; Tedesco, M. J.; Gianello, C. e Cavalet, L. E.- 1991 - Descarte e biodegradação de lodos de curtume no solo. Revista do Couro, novembro 1991. pp. 83 - 94.
- Sposito, G - 1983 - Applied Environmental Geochemistry ed. Thornton, I. Academic Press, London, 123 - 170.
- Sposito, G. and Page, A.L. - 1985 - In: Metal Ions in Biological Systems. Vol. 18 Circulation of Metals in the Environment, ed. Sigel, H. Marcel Dekker, New York, pp.287 - 332.
- Sudicky, E.A.; Cherry, J.A. and Frind, E.O. - 1983 - Migration of contaminants in ground water at a landfill: case study.4. A natural gradient dispersion test. J. Hydrol. 63:81-108.
- Szikszay, M.; Alexandre, G. A. L.; Hypolito, R.; Ogiwara, S. H. & Toledo-Grohe, M. C. - 1992 - Preliminary methodology for the study of heavy metal mobility in the unsaturated zone in tropical climate. Water Rock Interaction, Kharaka & Maest (eds). Balkema, Rotterdam. pp.757 - 759.
- Szikszay, M. Alexandre, G. A. L.; Toledo, M.C.M.; Hypolito, R. & Shimizu, D. - 1994 - Study of mobility of Zn, Co, Cu and Pb in the unsaturated zone in the tropical climate. Goldschmidt Conference Edinburgh. Mineralogical Magazine. An International Journal of Mineralogy Geochemistry and Petrology. Vol 58A Extended Abstracts: L-Z pp. 887 - 888.
- Szikszay, M.; Hypolito, R.; Kimmelman, A.A.; Figueira, R.M.; Orlando, R.; Sameshima, H. R. - 1988 - Estudo Hidrogeológico na Zona Não Saturada. Anais 5º Congr. Bras. Águas Subterrâneas, São Paulo, SP, pp. 133 - 143.
- Szikszay, M.; Kimmelman e Silva, A.A.; Hypolito, R. - 1989 - Estudos hidrogeoquímicos das zonas não saturada e saturada em terrenos subtropicais úmidos. Anais II CBGq - Geoquímica Ambiental, 329p.
- Szikszay, M.; Kimmelman, A.A.; Hypolito, R.; Figueira, R. M.; Sameshima, R.H. - 1990 - Evolution of the chemical composition of water passing through the unsaturated zone to ground water at an experimental site at the University of São Paulo, Brazil. Journal of Hydrology, 118, pp. 175 - 190.
- Tailubudeen, O., in: The Chemical of Soil Processes eds. Greenland, D.J. and Hayes, M.H.B. John Wiley, Chichester, pp.115 - 178.

- Toledo, M.C.; Szikszay, M.; Alexandre, G. A. L.; Hypolito, R. & Carvalho, E. R.- 1995 - Experimental Study or Retention of Zn, Co, Cu and Pb in the Unsaturated Zone in Tropical Climate. Solution's 95 International Association of Hydrogeologists Congress XXVI, Edmonton, Alberta, Canada. CD - ROM.
- Vespucci, J. C. - 1984 - Sistemas Deposicionais e Evolução Tectono - Sedimentar da Bacia de Taubaté - S.P.. Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 98p.
- White, A.F. & Yee, A. - 1985 - Aqueous oxidation-reduction kinetics associates with coupled electron cation transfer from iron-silicates at 25 °C. Geochim. Cosmochim. Acta 49:pp.1263 - 1275.
- White, R. E. - 1987 - Introduction to the principles and practice of soil science. 2nd edn. Blackwell, Oxford.
- Wilklander, L. - 1964 - in: Chemistry of Soil Processes eds. Bear, F.E. Reinhold, New York, pp.163 - 205 .
- Winberg, K. B. - 1965 - Oxidation by chromic acid and chromyl compounds. In: Oxidation in Organic Chemistry (K.B. Wiberg, Ed.) Academic Press, New York pp.69 - 185.

ANEXO I

MEMÓRIA DE CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE ESTABILIDADE

MEMÓRIA DE CÁLCULO DOS COEFICIÊNTES DE ESTABILIDADE

Tabela 14 - Concentrações máximas e mínimas de Cr (VI) e Cr (III) e os coeficientes de atividade

Ion	Conc. máx. mg/L	Conc. mín. mg/L
Cr (VI)	50	0.11
Cr (III)	43	0.06

Considerando o Cr (III) como estando na forma de CrOH^{2+} e Cr (VI) na forma de CrO_4^{2-} .

Calculo da molalidade.

Cr (III)

Molalidade máxima = $[\text{CrOH}^{2+}] / \text{peso molecular} = 43 \text{ mg/L} / 68 \times 10^3 = 6,32 \times 10^{-4}$

Molalidade mínima = $[\text{CrOH}^{2+}] / \text{peso molecular} = 0.06 \text{ mg/L} / 68 \times 10^3 = 8,8 \times 10^{-7}$

Cr (VI)

Molalidade maxima = $[\text{CrO}_4^{2-}] / \text{peso molecular} = 50 \text{ mg/L} / 115,99 \times 10^3 = 4,3 \times 10^{-4}$

Molalidade mínima = $[\text{CrO}_4^{2-}] / \text{peso molecular} = 0,11 \text{ mg/L} / 115,99 \times 10^3 = 9,48 \times 10^{-7}$

Ion	Conc. máx. mg/L	Coeficientes de atividade	Conc. mín. mg/L	Coeficientes de atividade
Cr (VI)	50	$4,30 \times 10^{-4}$	0.11	9.48×10^{-7}
Cr (III)	43	$6,32 \times 10^{-4}$	0.06	8.80×10^{-7}

ANEXO II

REGISTRO FOTOGRÁFICO

Foto 1 - Vista da área das fossas de infiltração de efluentes e o PM-01.

Foto 2 - Área das fossas de infiltração durante a retirada do solo

Foto 3 - Fossa de infiltração escavada

Foto 4 - Brita separada dos sedimentos

Foto 5 - Calagem dos sedimentos para correção do pH antes do envio ao aterro industrial.