UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

UNIVERSITE DE AIX-MARSEILLE III
CEREGE

**IMPACTO DA DISPOSIÇÃO DE UM RESÍDUO INDUSTRIAL
RICO EM METAIS PESADOS (Mn, Cu, Pb, Zn) e Mg
SOBRE UMA COBERTURA FERRALÍTICA EM CLIMA
TROPICAL (SP, BRASIL): MINERALOGIA, PETROGRAFIA
E TRANSFERÊNCIAS GEOQUÍMICAS**

CHRISTINE DAUGA

Orientadores: Prof. Dr. Adolpho José Melfi
Prof. Dr. Daniel Nahon

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO JULGADORA

	Nome	Assinatura
Presidente:	Prof. Dr. Adolpho José Melfi	
Examinadores:	Prof. Dr. Daniel Nahon	
	Prof. Dr. Jean-Yves Bottero	
	Prof. Dr. Luis Reynaldo Ferracciu Alleoni	
	Prof. Dr. Yves Lucas	

SÃO PAULO
2000

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**UNIVERSITE DE AIX-MARSEILLE III
CEREGE**

**IMPACTO DA DISPOSIÇÃO DE UM RESÍDUO INDUSTRIAL RICO EM
METAIS PESADOS (Mn, Cu, Pb, Zn) e Mg SOBRE UMA COBERTURA
FERRALÍTICA EM CLIMA TROPICAL (SP, BRASIL): MINERALOGIA,
PETROGRAFIA E TRANSFERÊNCIAS GEOQUÍMICAS**

CHRISTINE DAUGA

**Orientadores: Prof. Adolpho José MELFI
Prof. Daniel NAHON**

TESE DE DOUTORAMENTO

**Programa de Pós-Graduação em Geoquímicas
dos Processos Exógenos**

**São Paulo
2000**

DEDALUS - Acervo - IGC

30900004838

A Maman, Papa et Patrice,
Pour qu'ils soient toujours fiers de moi.

La vie ne s'arrête pas là....

RESUMO

Esta tese de doutorado focaliza a contaminação de um sítio localizado em um ambiente tropical úmido, após disposição de um resíduo industrial sólido, rico em Mg, Zn, Cu, Mn e Pb. O objetivo principal é determinar o impacto da disposição sobre o meio natural e os mecanismos de transferência dos metais pesados. Para tanto, foram realizados estudos visando determinar a caracterização química, mineralógica e petrográfica do resíduo e dos solos implicados, assim como foi efetuado um monitoramento qualitativo e quantitativo das águas circulantes no sistema (águas de chuva e de percolação do solo).

O resíduo contaminante apresenta-se sob a forma de uma camada compacta, com estrutura heterogênea e espessura de 20 a 25 cm. Apresenta várias fases minerais (silicatos, hidróxidos e carbonatos de Mg) bem cristalizados. Os metais acima mencionados não se encontram associados a estes minerais, mas sim concentram-se em zonas localizadas, sob a forma de óxidos, hidróxidos ou sulfatos.

O solo da região, um latossolo vermelho amarelo, formado por processos de lateritização, é bastante poroso (~40%) e constituído essencialmente por caolinita, oxi-hidroxidos de ferro e quartzo. Apesar da alta porosidade, as águas de percolação circulam lentamente na vertical. Resultado das fortes concentrações em Zn das precipitações, os primeiros centímetros dos solos do sítio apresentam teores anômalos em Zn. Entretanto, o perfil laterítico subjacente ao resíduo não exhibe nenhuma contaminação, o que se explica pela compactação do solo realizada durante a disposição e pelo papel impermeabilizante do resíduo compactado.

Na vertente, a jusante, os horizontes de superfície e os horizontes lateríticos mais profundos estão contaminados. A contaminação de superfície se traduz pela existência de colúvios ricos em partículas do resíduo, trazidas por transferência lateral. A erosão correspondente é de 0,4cm/ano. A migração vertical dos metais pesados se explica por dissolução destas partículas sob a ação dos fluidos de alteração com pH mais ácidos e condições redox mais oxidantes que as encontradas no resíduo. A realização de testes experimentais de reatividade com o resíduo (montagem soxhlet) corrobora a importância do pH e Eh na mobilidade dos metais. No latossolo, os metais possuem mais afinidade com a fração <20µm, mas nenhuma com os oxi-hidroxidos de Fe naturais, de Mn originários do resíduo ou com a matéria orgânica. Os Zn, Cu e Mn antropogênicos estariam ligados a caolinita por fenômenos de superfície.

RESUME

Ce doctorat porte sur la contamination d'un site après épandage d'un déchet industriel solide, riche en Mg, Zn, Cu, Mn et Pb et soumis à une altération tropicale (Brésil). L'objectif est de déterminer l'impact de l'épandage sur le milieu naturel et les mécanismes de transfert des métaux lourds. Une caractérisation chimique, minéralogique et pétrographique du déchet et des sols impliqués et un suivi qualitatif et quantitatif des eaux circulant dans le système (eaux de pluie et de percolation du sol) ont été réalisés.

Le déchet se présente sous la forme d'une dalle compacte et épaisse de 20 à 25 cm, à structure hétérogène. Ses principales phases minérales sont des silicates, hydroxyde et carbonate de Mg bien cristallisés. Les métaux ne sont généralement pas associés à ces minéraux, mais restent concentrés dans des zones localisées, sous forme d'oxydes, hydroxydes ou sulfates.

Le sol de la région, un latosol rouge jaune constitué de kaolinite, d'oxyhydroxydes de fer et de quartz, est très poreux (~40%). Malgré cela, la circulation verticale des eaux de percolation est assez lente. Résultant des fortes concentrations en Zn des précipitations, les premiers centimètres des sols du site présentent des teneurs anormales en Zn. Par contre, le profil latéritique sous-jacent au déchet n'est pas contaminé, ce qui est dû à la compaction du sol ayant eu lieu lors de l'épandage, et au rôle imperméabilisant du déchet compacté.

Sur le versant aval, les horizons de surface et les horizons latéritiques plus profonds sont contaminés. La contamination de surface se traduit par l'existence de colluvions riches en particules du déchet, apportées par transfert latéral. L'érosion correspondante du déchet est de 0,4cm/an. La migration verticale des métaux s'explique par dissolution de ces particules sous l'action des fluides d'altération aux pH plus acides et aux conditions rédox plus oxydantes que ceux rencontrés dans le déchet. La réalisation de tests expérimentaux de réactivité du déchet (montage soxhlet) corrobore l'importance du pH et Eh sur la mobilité des métaux. Dans le latosol, les métaux ont plus d'affinité avec la fraction <20µm mais aucune avec les oxyhydroxydes de Fe naturels, de Mn originaires du déchet ou la matière organique. Les Zn, Cu et Mn anthropogéniques seraient liés à la kaolinite par des phénomènes de surface.

ABSTRACT

This work presents a study about contamination due to a solid industrial waste deposit, rich in Mg, Zn, Cu, Mn and Pb, that is undergoing tropical alteration (Brazil). The objectives are to determine the impact on the environment due to heavy metals deposition and their transfer mechanisms within the soils. A chemical, mineralogical and petrographical characterisation, as well as a quantitative and qualitative monitoring of the waters that circulate within the soil system (rain and soil drainage waters), were performed.

The waste forms a compact layer of 20-25cm thick, presenting heterogeneous structure. Its principal mineral phases are well-crystallised silicates, hydroxides and carbonate of Mg. As a general feature, the metals are not associated with these minerals, but they are found as oxides, hydroxides or sulphates forms, concentrated in localised zones.

The soils in the area are mainly red-yellow ferrasol, constituted by kaolinite, iron oxyhydroxides and quartz. Although the soil presents high porosity (c.a 40%), the water drainage movement is low. A high amount of Zn in the first 5 cm of the soils is observed, which is attributed to the high Zn input through rainfall. However, in the soil profile underneath the waste, no contamination is observed, what can be explained by the soil compaction, due to the disposition procedure, and by the waterproofing role of the compacted waste.

Over the slope below the waste deposit, the surface horizons and the deeper lateritic horizons are contaminated. The surface contamination is forming colluvions rich in waste particles that were transported downhill, which corresponds to an erosion rate of 0,4cm/year on the waste top. In the deeper lateritic horizons, a heavy metals migration is observed and can be explained by the dissolution of these particles. The dissolution occurs under more acidic and redox conditions than those existed into the waste. Reactivity experimental tests (soxhlet) performed on the waste, confirms the importance of pH and Eh conditions for the metals mobility. In the contaminated ferrasol, the metals show high affinity with the <20µm fraction, but none with the natural Fe oxyhydroxides, nor with waste Mn oxyhydroxides or with the organic matter. The anthropogenic Zn, Cu and Mn seemingly bond to the kaolinite by surface phenomena.

AGRADECIMENTOS

Esta tese não constitui unicamente um trabalho científico mas resulta também de um caminho pessoal. A descoberta de um novo país, o contato com gente diferente, me abriram a porta de um Novo Mundo e me permitiram amadurecer em diversos planos. E, são muitos, os atores desta história, sem o apoio e a simpatia dos quais eu não teria conseguido.....

Eu quero assim agradecer:

-senhores Daniel Nahon e Adolpho José Melfi, que tiveram a idéia original deste doutorado em co-tutela e que, apesar de suas numerosas responsabilidades, me apoiaram sempre. Com um pensamento particular para Sr Melfi e sua filha que fizeram mais que participar a tradução em português do manuscrito,

-a CAPES que forneceu a bolsa de doutorado,

-« les sieurs » franceses Jean-Paul Ambrosi e Bruno Boulangé, pela atenção, o interesse que eles tiveram por este trabalho, e pela sua simpatia e toda sua paciência ; « le sieur » brasileiro Joel Barbujani Sigolo, mesmo se tudo não foi sempre cor de rosa,

-Jean-Yves Bottero, pelo apoio e por ter me acolhido no seu time, Jean-Marie Garnier, por ter tido o trabalho de ler e corrigir meu manuscrito,

-Adilson Carvalho, por ter me acolhido no Instituto de Geociências de São Paulo, Wilson Teixeira no seu Departamento, Cristina Forti no Laboratório de Química das Águas do NUPEGEL e Bruno Hamelin, no CEREGE em Marseille.

Este trabalho não teria sido possível sem a colaboração e o apoio de amigos e profissionais brasileiros e franceses:

-Rosana, minha « coisinha feia » mas que eu nunca vou esquecer, Veronica, que « pegou água » no meu lugar, Samuel, a quem eu devo meus poços e Helder, minhas bonitas fotos no MEV, Flávio, que me iniciou à « Eva », Marie-Odile e Jean-Claude, pelas minhas análises químicas, Daniel, por ter passado minha multidão de amostras nos Raios-X, Stéphane, que me deixou manipular meu primeiro laser, Carlos Cerri, pelas análises do carbono total, Jean Delvigne, pela sua gentileza e a ajuda profissional no microscópio óptico e Jean-Jacques, pelos lindos desenhos e as Coca Colas,

-por ter estabelecido a ligação entre eu e os « chefes », Anne-Marie Gandolfi e Rosana Oba,

-enfim, por ter cuidado de toda a papelada quando eu estava no Brasil, mas sobretudo, pela sua gentileza e sua dedicação aos estudantes, Marie-Madeleine Nehlil.

Quando eu aterrissei no Brasil, eu tive a chance de encontrar pessoas fantásticas, sem a afeição dos quais, franceses ou brasileiros, a aventura teria sido bem triste:

-Bruno, Elisabeth e Miryam Boulangé, com quem eu tive direito ao meu primeiro « banho » (literalmente) brasileiro e para sua amizade que continua na França; Philippe, Monique e François Magat, por nossos numerosos jogos de « tarot »; Emmanuel e Odile Fritsch, e seus filhos, pela recepção na sua espetacular casa; Isolda e Nunes Silva, por me ter feito passar o Natal e o Ano Novo em « família », mesmo a 10 000 km da minha casa,

-Gregório, e suas madeiras tropicais; Claudia, que me fez descobrir a beleza do Nordeste; Sophie, que me iniciou à língua portuguesa; Marcello, que me levou no jogo dos « gloriosos Tricolores » no Morumbi, e todos os amigos com quem eu escalei no Brasil; Laure, minha ruivinha preferida e Xavier, evidência que os cooperantes científicos são os melhores....

-enfim, minha Titine querida, com quem eu dividi vários alojamentos, varias crises de lagrimas, varias crises de gargalhadas, que me agüentou todas as vezes que eu reclamei (Ho! Quão numerosas) e que me abandonou no caminho de volta pela a mais justa das causas.

Na França, eu também encontrei e reencontrei gente muito especial, que ocupam um lugar particular no meu coração:

-Odile e Jérôme, que fazem, definitivamente, parte das pessoas « à part », generosas e abertas, sem esquecer seus gatos; Flore, minha Gabonaise preferida, pelos seus conselhos, sua fé e seus pequenos pratos africanos; Lakhdar, pela sua paciência de nos ter muitas vezes evitado de ficar a noite no CEREGE (estamos ainda esperando seu « tajine »...); Sophie, seus stromatolytes e sua paixão por peixes,

-sem esquecer Vera, Gloria, Rosangela, Lourdes, Alain, Darius, Celia, Maria-Luiza, Pascal, Françoise, Sylvie, Paulo, Anne, Ana-Paula, Claudete, Jean-Daniel, Roberto, Sueli, Catherine, Cassilda, Florence, Elío, as Christine, Michel, Christelle, Sandrine, Guillaume, Vania, Chico Bill, Mauro, Christian, Jefferson, o time Interface e os que eu não citei mas que eu não esqueci.

E um agradecimento particular a Etienne Balan, por ter cuidado bem de mim no Brasil, por me ter contaminada por sua paixão da escalada e das pedras, para estar aqui, simplesmente....

ÍNDICE

Resumos	ii
Agradecimentos	v

Parte I: Generalidades 1

I.1 Introdução geral	2
I.2 Alguns comentários sobre metais pesados	6
I.2.1 Cobre, Zinco, Manganês e Chumbo nos solos.....	6
I.2.1.1 Teores	7
I.2.1.2 Distribuição vertical	7
I.2.1.3 Formas e especiação.....	8
I.2.2 Principais fatores que afetam a solubilidade	8
I.2.3 Conclusão.....	11
I.3. O local de estudo.....	12
I.3.1 Contexto Geral.....	12
I.3.2. Situação Geográfica.....	16
I.3.2.1 O Clima	16
I.3.2.2 Geologia local.....	17
I.3.3 Atividades da indústria Produquímica.....	20
I.3.4 Apresentação dos diferentes depósitos de resíduos industriais do local	21
I.4 Estratégia de estudo e meios disponíveis.....	24
I.5. Porção estudada e localização dos pontos de amostragem.....	25
I.6. Procedimento de amostragem.....	29
I.6.1 Amostragem nos poços.....	29
I.6.2 Amostragem das águas	29
I.6.2.1. Água livre do solo.....	30
I.6.2.2 As precipitações.....	30
I.7 Metodologia	31
I.7.1 As soluções aquosas	31
I.7.1.1 Protocolo geral	31
I.7.1.2 Metodologia analítica para as soluções	32
I.7.2 Os sólidos	33
I.7.2.1 Protocolo geral	33
I.7.2.2 As análises químicas totais	33
I.7.2.3 Extrações seletivas	34
I.7.2.4 A micromorfologia	35
I.7.2.5 A microscopia eletrônica de varredura	35
I.7.2.5 A difração de Raios X	36
I.8. Descrição geral da topossequência.....	37
I.8.1. Os perfis pedológicos principais – P1, P2 e P3.....	37
I.8.2. A zona do depósito.....	41
I.8.3. A vertente a jusante do depósito.....	43
I.8.4. Síntese.....	43

Parte II. Caracterização do resíduo industrial 46

II.1. A camada de resíduo.....	47
---------------------------------------	-----------

II.1.1. Mineralogia e petrografia.....	47
II.1.2. Composição química.....	54
II.1.3. Microscopia eletrônica de varredura/EDS	56
II.1.3.1. O fundo matricial	56
II.1.3.2 Os metais pesados e o ferro.....	58
II.2 Diferenciações laterais.....	63
II.3. Teste experimental de reatividade do resíduo: utilização de um extrator soxhlet.....	66
II.3.1 Introdução.....	66
II.3.2. Descrição do soxhlet.....	67
II.3.3. Protocolo experimental.....	67
II.3.4. Resultados e discussão	69
II.3.4.1. Os sólidos residuais.....	69
II.3.4.2 As fases lixiviadas no balão.....	72
II.3.4.3. Mobilidade dos elementos	78

Parte III. Fundo geoquímico local 80

III.1. Fundo pedológico.....	81
III.1.1 Caraterização do compartimento mineral.....	81
III.1.1.1 Mineralogia e petrólogia	81
III.1.1.2. Caracterização química.....	87
III.1.2 Valores do fundo pedológico	90
III.2. Entradas atmosféricas	94
III.2.1. Pluviometria.....	94
III.2.2. Caracterização das precipitações	94
III.2.2.1 Carga particulada	96
III.2.2.2 Composição química da fração dissolvida.....	98
III.2.2.3 Assinatura química das águas meteóricas	100
III.2.2.4 Comparação com outros locais.....	101
III.2.3. Fluxo de elementos trazidos durante a estação chuvosa.....	101
III.3 A água de percolação do solo	105
III.3.1 Volumes percolados	105
III.3.2 Caracterização das águas de percolação	105
III.3.2.1 Carga particulada	107
III.3.2.2 Composição da fração dissolvida.....	108
III.3.2.3 Porcentagens da fração dissolvida nas águas de percolação do solo.....	112
III.3.3 Fluxo de elementos drenados pela água de percolação do solo	112

Parte IV. Impacto do resíduo industrial 114

IV.1 Zona do depósito	115
IV.1.1 As águas dos lisímetros no perfil P2	115
IV.1.1.1 Caracterização das águas de escoamento.....	116
IV.1.1.2 Fluxo dos elementos exportados pelas águas de escoamento sobre o depósito de resíduo.....	121
IV.1.1.3 Interpretações e discussão	123
IV.1.2 Perfil pedológico P2	125
IV.1.2.1 Caracterização das amostras do solo.....	125
IV.1.2.2 Normalização das concentrações	130
IV.1.2.3. Interpretação e discussão	132
IV.1.3 Diferenciações laterais.....	133
IV.1.4 Síntese	139

IV.2 A vertente a jusante do depósito	141
IV.2.1. Petrografia e mineralogia dos diferentes horizontes	142
IV.2.2 Granulometria do solo e composição mineralógica das diferentes frações	146
IV.2.3 Caracterização química das amostras	151
IV.2.4 Caracterização química das diferentes frações granulométricas	156
IV.2.5 Mobilidade dos elementos do resíduo em direção à zona da vertente	165
IV.2.6 Dispersão lateral e vertical da contaminação	166
IV.2.7 Tratamentos estatísticos dos dados	169
IV.2.7.1 Tratamento dos dados para o conjunto das amostras	169
IV.2.7.2 Tratamento dos dados das únicas amostras lateríticas contaminadas	172
IV.2.7.3 Tratamento dos dados das amostras em relação à matéria orgânica	174
IV.2.8 Extrações seletivas	174
IV.2.8.1 Resultados	174
IV.2.8.2 Interpretação e discussão	178
IV.3 Balanço das transferências	180
IV.3.1 Definição do sistema	180
IV.3.2 Fluxo sobre a área	180
IV.3.3 Cálculo da taxa de erosão do resíduo compactado	182
IV.4 Síntese	185

Parte V. Conclusão Geral

191

Referências bibliográficas 196

Anexos 207

Lista das figuras

Lista das fotos

Lista das tabelas

Parte I. Generalidades

I.1 Introdução geral

Os primeiros trabalhos relativos aos metais pesados limitaram-se a inventariar os teores totais e assimiláveis nos diferentes tipos de solos, tendo por objetivo elencar os problemas de carência de oligo-elementos nos vegetais e nos animais (Pédro *et al.*, 1968; Coppenet, 1970; Nalovic, 1977). Na realidade, se o chumbo, por exemplo, é classicamente considerado um elemento tóxico, todos os seres vivos necessitam de pequenos aportes diários de elementos como o zinco ou o cobre. Infelizmente, em teores elevados, estes elementos tornam-se tóxicos para esses mesmos seres vivos (Page & Chang, 1994; Alloway, 1995; Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Atualmente, o interesse pelos metais pesados nas coberturas pedológicas está principalmente ligado aos problemas de proteção ambiental. Não importa qual seja o país em questão, o desenvolvimento da industrialização trouxe conseqüências para o meio ambiente. O aumento dos teores de metais pesados nos solos deve-se aos numerosos aportes antropogênicos, quer por emissões atmosféricas (gases, aerossóis, poeiras), por emissões de efluentes líquidos contaminados ou, ainda, por lixiviação de resíduos industriais e urbanos (Nriagu, 1989; Coughtrey & Martin, 1987; Ross, 1994). A poluição dos solos é hoje foco de grandes preocupações.

A fim de não somente prevenir seu impacto no meio ambiente, mas também de remediá-lo, torna-se necessário conhecer e compreender os processos que regem a migração destes elementos poluentes, dos resíduos para os solos (MacLean, 1974; Page, 1974). Sabe-se hoje que a forma química dos metais (especiação) é o parâmetro fundamental que controla a sua migração, a sua toxicidade e, sobretudo, a sua biodisponibilidade (Adriano, 1986; Gasser *et al.*, 1996). Ao diagnosticar o estado de contaminação de um substrato, a concentração total de um elemento deve ser ponderada levando-se em consideração suas formas químicas, mas também pela comparação do substrato estudado com um substrato de referência geoquímica. Por vezes, a alta concentração de um elemento no solo pode ser de origem natural, sem que nenhuma contaminação tenha ocorrido.

Estes problemas de poluição não podem ser abordados sem a definição de uma terminologia bem precisa. Assim, o termo contaminação representa *"um aumento dos teores totais consecutivos a aportes antrópicos"* mas *"sem presumir uma evolução negativa da qualidade"* dos solos. O termo poluição define *"um acúmulo de um composto em tal quantidade que pode tornar-se um perigo para os organismos vivos ou comprometer o uso que se faz habitualmente do meio receptor"* (Chassin *et al.*, 1996; Robert, 1995).

O termo especiação que, classicamente, definia a forma química dos elementos em solução, abrange atualmente também as formas químicas dos elementos ligados às fases sólidas minerais ou orgânicas. Nos solos, a especiação de um elemento resulta às vezes em interações entre espécies dissolvidas e interações entre solutos e superfícies reativas dos compostos sólidos do solo. Estas interações podem levar à formação de complexos de superfície, de precipitados isolados ou associados a uma superfície ou, ainda, à metabolização em organismos vivos (Alloway, 1995).

No caso particular da disposição de resíduos na superfície, os primeiros estudos realizados sobre a evolução geoquímica de resíduos expostos às condições de intemperismo tinham por objetivo encontrar uma aplicação para estes resíduos. Por sua riqueza em oligo-elementos, poderiam ser empregados na agricultura por sua capacidade fertilizante. Numerosos artigos foram realizados e muitos trabalhos foram publicados tratando da aplicação agrícola de diferentes tipos de resíduos, principalmente, dos lodos da estação de tratamento de esgoto (Anderson & Nilson, 1972; Page, 1974; John & Van Laerhoven 1976; Emmerich *et al.*, 1982; Lake *et al.*, 1984; Smith, 1994).

No entanto, a aplicação de resíduos na agricultura é um assunto que gera controvérsias: por um lado, devido às normas severas quanto aos teores de metais pesados que eles contêm e, por outro, devido às conseqüências pouco conhecidas de tais aplicações no meio ambiente (Page & Chang, 1994).

Assim, diferentes autores interessaram-se pelo problema da mobilidade dos metais pesados dos resíduos através do solo. Além da barreira mecânica que o solo representa, sabe-se hoje que seus constituintes sólidos (argilas, óxidos de ferro e de manganês, por exemplo) participam ativamente na retenção de substâncias contaminantes, como por exemplo os metais pesados.

Para estudar a participação do solo como elemento ativo neste processo de retenção, numerosos trabalhos foram realizados em laboratório. Com ajuda de ensaios experimentais, mais ou menos complexos, tentou-se reproduzir as condições exteriores às quais os solos são submetidos quando em contato com os resíduos (Kneale, 1985; Zhu *et al.*, 1997; He *et al.*, 1997).

Se este tipo de estudo é indispensável para a compreensão dos mecanismos de fixação dos metais, é preciso admitir que as condições de superfície dependem de muitos fatores, sendo praticamente impossível reconstituí-las em sua totalidade em laboratório. Mesmo que um estudo de caso real não permita, na maior parte do tempo, avaliar a importância de cada variável, a pesquisa no terreno torna-se fundamental (Samanta *et al.*, 1995; Merrington & Alloway, 1994).

Quando se fala de poluição, especialmente em países em vias de desenvolvimento, é raro encontrar um caso bem controlado. Em geral, quando a contaminação é detectada, já está totalmente dispersa. No caso do Brasil, a tomada de consciência do problema ambiental e a tomada de medidas eficazes pelos órgãos públicos são relativamente recentes, se comparados com a Europa ou América do Norte. Assim, os terrenos contaminados são numerosos e diversificados.

No que diz respeito à legislação brasileira, o primeiro passo data de 1923, quando foi criada a inspeção de Higiene Industrial e Profissional, seguida, em 1934, da aprovação do Código das Águas do Brasil, primeira lei concreta no sentido da proteção ambiental. No campo dos resíduos, sejam industriais ou urbanos, somente em 1961 aparece o Código Nacional da Saúde, que estabelece, finalmente, normas para os serviços sanitários relacionados ao tratamento dos resíduos líquidos, sólidos e gasosos (Sigolo, 1998).

De fato, os órgãos públicos relacionados com o meio ambiente começaram a ser eficazes, do ponto de vista técnico e repressor, na década de 70. Somente nos anos 80, graças à criação de um Sistema Nacional de Meio Ambiente, estas instituições começaram a coordenar suas ações. A CETESB, criada em 1973, tornou-se o órgão mais ativo quanto ao controle da poluição e dos estabelecimentos industriais. Ao mesmo tempo, foi editado um decreto regularizando a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente e normalizando a qualidade da água e do ar. Entretanto, em se tratando do solo e de seu possível uso como destino final de um resíduo praticamente nada existe de preciso sobre o assunto.

Normas estabelecidas em 1993, retomando de maneira mais precisa as de 1979, definem o termo "resíduo sólido", classificado então em 4 grupos de acordo com suas características e suas propriedades físico-químicas, com os tratamentos de descontaminação, com a estocagem final e com a taxaço para os estabelecimentos industriais.

Na medida em que o equilíbrio do meio ambiente é perturbado pela atividade antrópica, é primordial avaliar o impacto desta perturbação. Neste caso específico, de disposição, em solo laterítico, de resíduos industriais ricos em metais pesados será necessário caracterizar os diferentes compartimentos implicados afim de estabelecer o grau de contaminação do meio.

Desta forma, este trabalho tentará:

1. Caracterizar o resíduo – a proposta é determinar as características químicas, mas também as micromorfológicas e mineralógicas, do depósito de resíduo, afim de estabelecer sob quais formas, mais ou menos solúveis, localizam-se os metais pesados. Este último ponto será abordado na segunda parte da tese;

2. Estimar o impacto do resíduo no meio ambiente - Exposto às condições climáticas tropicais, o resíduo sofre transformações físico-químicas mais ou menos importantes. Vários fenômenos podem ocorrer, como o transporte das partículas ou a lixiviação de elementos em solução quando da alteração. Seguindo os mecanismos clássicos de subtração, dominantes nos processos intempericos, a dispersão poderá ser lateral e/ou vertical. Para um diagnóstico químico da contaminação dos solos, é necessário identificar, no perfil laterítico, os metais pesados que não provêm da alteração do resíduo, ou seja, originados da rocha-mãe e integrados no solo, ou ainda transportados via atmosfera. A determinação do fundo geoquímico local (fundo pedológico e entradas atmosféricas) será desenvolvida na terceira parte. Isto permitirá estudar a contaminação do solo nos diferentes terrenos considerados (quarta parte);

3. Estudar a dinâmica dos metais pesados no meio tropical - À partir do estudo de perfis contaminados e da localização de metais no solo laterítico (identificação das fases portadoras), tentar-se-á compreender o comportamento, em meio tropical, dos metais vindos do resíduo.

I.2 Alguns comentários sobre metais pesados

Devido à importância da contaminação pelos metais pesados que ocorreu durante o século passado, muitos trabalhos foram realizados sobre o comportamento dos metais no meio ambiente. Sínteses interessantes foram publicadas por diferentes autores, merecendo citação as de Adriano, (1986) e de Alloway, (1995). Assim, decidimos apresentar neste item um breve resumo da geoquímica geral dos metais nos solos e dos fatores que afetam sua solubilidade, e, conseqüentemente, sua mobilidade no meio superficial.

Na aplicação do termo "metais pesados" na literatura científica, percebe-se que esta expressão não se refere sempre aos mesmos elementos químicos. Cada autor tem sua definição e a polêmica ainda existe. A expressão geral "metais pesados" corresponde a um grande grupo de elementos, presentes como traço no meio ambiente e que são importantes tanto do ponto de vista industrial, como biológico. Estes elementos têm uma densidade superior a 5 g/cm^3 ou possuem um número atômico superior a 20. Outras expressões são empregadas com freqüência, mais ou menos apropriadas, tais como "metais tóxicos". De fato, os elementos Cu, Mn, Zn ou Cr e Co continuam sendo oligo-elementos (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). O termo "elementos traço" é mais apropriado, já que a concentração global destes elementos químicos é inferior a 0,01% nos tecidos vegetais e animais (Alloway, 1995).

Neste trabalho, escolheu-se o termo metais pesados para designar o cobre, o zinco, o chumbo e o manganês, que são os principais elementos que caracterizam o resíduo estudado.

Este capítulo é portanto uma pequena síntese sobre estes metais na zona não saturada do solo.

I.2.1 Cobre, Zinco, Manganês e Chumbo nos solos

Não se pode considerar o comportamento destes quatro metais de maneira similar, pois Zn, Mn, e Cu fazem parte dos micronutrientes para os organismos vivos, enquanto que o Pb não é, nem essencial, nem benéfico para os animais ou as plantas. Talvez isto explique porque o conhecimento da química e da especiação do chumbo seja, ainda, um tanto quanto limitado. Existem mais estudos sobre o chumbo nas zonas onde ocorrem contaminações antrópicas do que nas zonas onde sua ocorrência é natural. De maneira geral, existem poucas referências

sobre a geoquímica destes quatro metais nos substratos lateríticos em relação, por exemplo, às coberturas pedológicas desenvolvidas no clima temperado.

I.2.1.1 Teores

O teor destes quatro elementos no solo é fortemente variável, refletindo, de um lado, o tipo de rocha-mãe sobre a qual o solo se desenvolveu e, de outro lado, e em menor escala, às condições climáticas (Schuman, 1977).

Segundo Valadares (1975) e Alloway (1995), seus teores médios nos solos variam entre os seguintes valores:

- Cu: 15 a 200 ppm.
- Mn: de algumas dezenas de ppm a 7000 ppm para solos desenvolvidos sobre gabros.
- Zn: 50 a 100 ppm.
- Pb: os limites geralmente mencionados vão de 2 a 200 ppm.

No entanto, concentrações em chumbo superiores a 100 ppm não refletem a abundância natural (Adriano, 1986). Sua presença nos solos explica-se pela contribuição do material de origem, mas, principalmente, por diversas fontes antrópicas. É difícil estabelecer uma discussão sobre o comportamento do chumbo sem levar em conta a poluição, pois o aporte antrópico anual representa cerca de 400000 toneladas/ano (Reaves e Berrow, 1983; Davies, 1983).

I.2.1.2 Distribuição vertical

Em geral, a distribuição do zinco no perfil é uniforme. No caso do Mn, sua distribuição é mais aleatória. Na verdade, ele se encontra comumente nos solos sob a forma de óxidos, cuja solubilidade é muito variável de um mineral para outro. Em clima tropical, a acumulação do manganês é preferencialmente nos níveis superiores.

Contrariamente ao zinco, o chumbo e o cobre encontram-se acumulados na parte superficial do perfil, nos primeiros centímetros. De acordo com diversos estudos sobre estes metais (Kuo *et al.*, 1983; Chang *et al.*, 1984; Williams *et al.*, 1984), eles persistem no topo do perfil, fortemente fixados à matéria orgânica. Desta maneira, se o zinco é considerado como um dos metais mais solúveis, o chumbo e o cobre estão entre os menos móveis no perfil de solo (Williams *et al.*, 1984).

1.2.1.3 Formas e especiação

Para determinar a especiação destes elementos, os métodos de extração química específica são comumente utilizados. O inconveniente destes métodos é que, em função dos reagentes utilizados e do tempo de reação escolhido, a fração e a concentração extraídas variam fortemente (Jacinto *et al.*, 1971; Machado & Pavan, 1987). Atualmente, a utilização de técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS, XANES) permite o acesso direto às formas químicas dos metais pesados nos meios complexos, como o chumbo e o zinco nos solos contaminados, por exemplo (Juillot, 1998).

De acordo com os trabalhos científicos realizados (Sims & Patrick, 1978; Adriano, 1986; Alloway, 1985), as diferentes formas químicas sob as quais encontram-se os metais pesados nos solos são as seguintes: (i) **em solução**, na forma de íon solvatado ou complexado com compostos orgânicos solúveis (Cu, Mn, Pb e Zn); (ii) **trocáveis**, em sítios normais de trocas catiônicas (complexos de esfera externa) : Cu, Mn, Pb e Zn; (iii) **adsorvidos** nos sítios específicos da matéria orgânica ou dos constituintes inorgânicos do solo (complexos de esfera interna): Cu, Mn, Pb e Zn; (iv) **em fases minerais**, como óxidos hidratados para zinco e manganês, como óxidos para cobre e manganês, como precipitados (carbonatos, sulfatos) para Zn e Pb; (v) **na matéria orgânica** ou nos organismos vivos para Cu e Zn; (vi) **na rede estrutural de minerais** primários ou secundários, para Cu, Mn, Pb e Zn.

São, principalmente, as formas (i) e (ii) que vão regular o equilíbrio entre o solo e sua solução. O simples resultado da análise química tem pouco significado para os vegetais: fala-se de biodisponibilidade de um elemento pelas quantidades susceptíveis de serem absorvidas pelo vegetal, ou seja, as frações (i) e (ii), em geral. As outras formas são consideradas relativamente insolúveis e pouco susceptíveis de serem mobilizadas. No entanto, sabe-se que as plantas são capazes, graças a seu sistema radicular, mobilizar de maneira ativa os elementos que necessitam, isto é, retirando do estoque as formas ditas menos mobilizáveis (Iyengar *et al.*, 1981; Barber, 1984).

1.2.2 Principais fatores que afetam a solubilidade

No estudo da especiação dos metais nos solos, o fenômeno de adsorção é, de longe, o que predomina no controle de sua concentração na solução do solo. Em comparação, o fenômeno de precipitação é menos importante no que se refere à retenção de Cu, Pb e Zn pelos componentes do solo (McBride & Blasiak, 1979; Valadares & Cantini, 1975). Estes autores evidenciaram a importância da fração fina e, principalmente, dos óxidos de ferro, de

alumínio e de manganês que aparece, em abundância nos solos ácidos, na fixação dos metais. Ainda em condições ácidas, Elliot *et al.* (1986) mostraram que a adsorção era um fator mais importante que a precipitação de fases sólidas (hidróxidos, carbonatos, etc...) para a saída de íons da solução do solo.

Assim, os principais fatores que afetam a solubilidade de um elemento podem ser relacionados aos fatores que controlam o fenômeno de adsorção dos metais nos solos:

- **A textura do solo:** isto é, a presença mais ou menos marcada da fração argilosa (argilo-minerais e óxihidróxidos) nos horizontes do perfil pedológico. De fato, quanto menor o raio de uma partícula, mais sua superfície reativa é importante. Se a proporção desta fração no solo é importante, a CTC (capacidade de troca catiônica) também o é. Santillan-Medrano & Jurinak (1975) constataram a correlação entre a fixação do chumbo e a CTC. Cavallaro & McBride (1984) evidenciaram o caráter definitivo da fixação do zinco e do cobre nos minerais argilosos.

Entretanto, se a forte capacidade de retenção das argilas do solo é indiscutível, não é o teor em argila, mas sim o tipo de argila presente que possui um significado mais importante (Schuman, 1977). As argilas do tipo 2:1, como a montmorillonita, tem um coeficiente de seletividade bem mais elevado do que as argilas do tipo 1:1, como a caolinita que é a argila mais representada nos solos lateríticos (Bittell *et al.*, 1974).

- **A matéria orgânica:** A importância da matéria orgânica no processo de retenção dos metais pelos solos permanece bastante discutida. Certos autores mostraram que os solos ricos em matéria orgânica possuíam uma capacidade de fixação superior a dos solos mais pobres (Schuman, 1977). Assim, admite-se a afinidade entre o cobre e os compostos orgânicos (substâncias húmica e fúlvica) (Knezeck & Ellis, 1980; McLaren *et al.*, 1993). Kabata-Pendias (1993) sugere que a fixação do chumbo pela matéria orgânica é mais importante que a precipitação dos carbonatos ou que a adsorção nos óxidos hidratados. O manganês, juntamente com o cobalto, é considerado como o elemento que tem menor afinidade com a matéria orgânica.

Ao contrario, se todos os autores concordam que existe realmente um processo de complexação dos metais pelas substâncias orgânicas (Cavallaro & McBride, 1984; Chlopecka *et al.*, 1996), alguns insistem que seu papel é secundário, em relação ao dos óxihidróxidos de ferro, alumínio ou manganês ou ainda dos argilo-minerais na retenção dos metais no solo (Kalbasi & Racz, 1977; Kuo & Barber, 1980; Elliot *et al.*, 1986). John (1972) e, posteriormente, Harter (1979) concluem que não há correlação entre a adsorção dos metais e o teor em matéria orgânica do solo.

De fato, a matéria orgânica presente nos solos pode ter efeitos contraditórios e tanto pode inibir (Sequi & Aringarai, 1977), como catalisar a adsorção dos metais nos componentes do solo. Foi mostrado que o ácido húmico no solo pode dissolver-se e formar complexos com os metais, que aparecerão sob forma solúvel ou coloidal. A presença do ácido húmico pode então inibir a adsorção pelos minerais do solo, mantendo os metais em solução pela formação destes complexos organo-metálicos ou recobrando os minerais por substâncias húmicas (ocupação dos sítios de fixação) (Davis, 1984; Takahashi *et al.*, 1999). Ao contrário, a presença de substâncias orgânicas recobrando as partículas inorgânicas pode, às vezes, favorecer as ligações metal-mineral (Davis, 1982).

A adsorção ou não dos metais é um fenômeno dependente da competição entre ligantes em solução e os sítios de superfície de partículas (Düker *et al.*, 1994).

- **O pH:** De acordo com os estudos dos mecanismos de adsorção e de complexação, é evidente que a carga global do solo e a estabilidade das ligações orgânicas ou inorgânicas formadas com os metais dependerão do valor do pH (Harter, 1983). Esta carga não só depende dos grupos protonados, como também dos cátions adsorvidos.

Diversos estudos sobre o tema indicam que, em geral, a concentração em metais adsorvidos aumenta com o pH (Caravallo & McBride, 1978; Caravallo & McBride, 1980). Assim, qualquer que seja a forma química da fase solúvel do chumbo, sua solubilidade é inversamente proporcional ao pH (Lagerweff *et al.*, 1973). Lindsay (1979) mostra que com o aumento de uma unidade do pH do solo, a solubilidade do cobre e do zinco diminui de 100 vezes. Este dado concorda com os resultados obtidos por McBride e Blasiak (1979) para o caso de solos ácidos minerais, ricos em fração argilosa e em óxidos.

No entanto, não se deve esquecer que os efeitos do pH na adsorção são diferentes de acordo com o metal considerado e com as superfícies em questão (Barrow & Whelan, 1998; Benyahya *et al.*, 1999) de forma que a solubilidade dos metais não aumenta sempre com a diminuição do pH. No caso de uma mistura simples de caolinita e óxidos de ferro amorfo, uma diminuição de pH favorece a desorção dos metais de argilo-minerais e dos óxidos. Ao contrário, a adição do ácido húmico, em proporção não negligenciável, pode produzir o fenômeno inverso (Kedziorek, 1996; Takahashi *et al.*, 1999).

- **Competição entre metais:** Um outro fator importante a ser considerado na retenção de um metal pela fração sólida do solo é a competição que existe entre um metal em relação a outro nos sítios de superfície. O caso mais estudado trata da competição entre o cobre e o zinco (Kuo & Barber, 1980; Elrashidi & O'Connor, 1982). O cobre apresenta mais afinidade com a matéria orgânica, enquanto o zinco, preferencialmente, adsorve-se na superfície dos óxihidróxidos (Mullins *et al.*, 1982; McBride, 1994).

No caso do chumbo, McKenzie (1980) e Manceau (1996) evidenciaram sua afinidade de adsorção com os óxidos de manganês.

1.2.3 Conclusão

A partir das observações extraídas da literatura sobre o tema dos metais nos solos, tem-se:

- Os solos tropicais, em geral, possuem uma grande capacidade de retenção de metais pesados, graças a sua fração argilo-húmica e aos óxidos de ferro, alumínio e manganês. Conseqüentemente, esses elementos apresentam concentrações normalmente muito baixas na solução dos solos,

- São os processos de superfície, principalmente de adsorção, que predominam nos mecanismos de transferência dos metais no interior dos solos,

- Em comparação com outros metais, o zinco pode ser considerado como o mais solúvel e o mais biodisponível. O cobre, o manganês e o chumbo parecem envolvidos em fenômenos de adsorção mais específica. Isto explica a fraca biodisponibilidade do cobre nos solos e os numerosos casos de deficiência observada nos solos agrícolas. No que concerne ao Pb, o qual é um elemento tóxico, sua fraca biodisponibilidade pode ser considerada uma vantagem,

⇒ Os solos são meios particularmente complexos em função da natureza heterogênea de seus constituintes e pelas interações que ocorrem entre eles. Mesmo que a matéria orgânica e os óxidos tenham papel principal nas reações de adsorção, sua importância permanece relativa de acordo com os meios estudados. Se a destruição da matéria orgânica permite, às vezes, liberar novos sítios de adsorção, o tratamento das argilas afim de retirar as substâncias orgânicas nem sempre tem efeito na fixação dos metais pesados. Da mesma maneira, a deferruginitização favorecerá a desorção dos metais sobre certos solos ou a adsorção sobre outros (Shuman, 1988).

I.3. O local de estudo

I.3.1 Contexto Geral

O área de estudo localiza-se no Estado de São Paulo, no Município de Suzano, situada a cerca de 40 Km ao sul da área metropolitana da cidade de São Paulo, nas coordenadas 23°32'15" de latitude S e 46°18'14" de longitude W (Figura I.3.1.). Embora com vocação agrícola, a região de Suzano é um importante polo de atividades industriais, o qual emprega 63% da população local. Os setores industriais existentes no Município são essencialmente as indústrias da celulose, cerâmica e química. A indústria química Produquímica instalou-se na região, nos anos cinquenta, no auge da industrialização desta região, (Foto 1.3.1). Foi, especificamente, na propriedade desta indústria que os trabalhos de investigação apresentados nesta tese foram desenvolvidos.

Durante o período em que funcionou, a Produquímica atuou em atividades muito diversificadas, porém todas elas sempre voltadas para a recuperação e reutilização de metais pesados. No início dos anos 90, quando no Brasil começa a surgir a consciência do problema ambiental, a região de Suzano foi classificada como área de proteção de mananciais. Em decorrência deste fato, a CETESB, órgão público de controle de emissões industriais passou a exercer uma fiscalização mais severa nas atividades da Produquímica.

De fato, as instalações industriais da Produquímica estão situadas em um amplo anfiteatro, delimitado por colinas e no centro do qual corre o curso d'água das Jaboticabeiras, afluente do Rio Taiaçupeba-Açu (Figura I.3.2).

Enquanto o córrego das Jaboticabeiras é a principal fonte d'água potável do município vizinho, o rio Taiaçupeba-Açu, afluente do Rio Tietê, alimenta um dos maiores reservatórios de água da região, o reservatório de Taiaçupeba. Portanto, a situação geográfica da Produquímica e suas atividades industriais sempre mereceram um evidente interesse para os órgãos públicos. A CETESB, através de diversas campanhas de coleta e de análise de amostras, comprovou a contaminação do córrego das Jaboticabeiras. Os teores elementares, especialmente em metais pesados, estavam muito acima das normas de potabilidade permitidas. Em seguida, impôs controles suplementares dos efluentes (gasosos e líquidos) da usina, assim como estudos complementares do solo e do lençol freático local, com o objetivo de determinar a extensão e a intensidade da contaminação do terreno.

Fonte : Lonely Planet - Brazil maps - 1998

Figura I.3.1: Mapa de localização da área estudada

Foto I.3.1: Vista geral do “anfiteatro”, onde encontra-se a indústria. Ele se insere no Vale formado pela drenagem do correjo Jaboticabeiras, afluente do rio Taiaçupeba.

Figura I.3.2: Mapa topografico do sitio estudado. Os pontos P1, P2 e P3 correspondem aos locais de estudo.

Na verdade, a Produquímica funcionou muito tempo sem se preocupar com as repercussões de suas atividades no meio natural. Além da falta de controle de suas emissões, os resíduos sólidos, resultantes de diversos procedimentos de produção, não eram tratados adequadamente, e como tal eram despejados aleatoriamente nos terrenos de propriedade da indústria.

Assim, depósitos de resíduos industriais, ricos em metais pesados, foram descobertos em diversos locais, sendo que nenhum estudo de impacto, nem de proteção do meio tenha sido feito.

Os trabalhos da CETESB, incluídos em relatórios internos, foram completados através de duas dissertações de mestrado (Mello Jr, 1997 e Amarante, 1997) que possibilitaram caracterizar a natureza dos resíduos depositados em diferentes locais.

Embora o trabalho aqui apresentado inscreve-se na continuidade da pesquisas anteriormente citadas, constitui uma contribuição inteiramente original e nova, tendo em vista que o depósito ora estudado difere quanto a composição química e mineralógica dos estudados anteriormente.

I.3.2. Situação Geográfica

A cidade de Suzano situa-se na porção sudeste do estado de São Paulo. Encontra-se encravada no compartimento geomorfológico denominado “Província Atlântica”, fazendo parte da zona do “Planalto Paulistano”, e mais precisamente da subzona denominada “Morraria do Embu” (IPT, 1981). O relevo deste planalto é representado por colinas ligeiramente arredondadas (meia laranja), com vertentes de perfis retilíneos a convexos com declividade sempre superior a 15%. A altitude local destas colinas não ultrapassa os 400 m entre o topo e a drenagem imediatamente sotoposta.

I.3.2.1 O Clima

Por sua posição geográfica, próxima da costa atlântica, esta região sofre grande influência das massas de ar do sistema polar sul, além do sistema tropical. Estes dois sistemas se alternam durante o ano, o que determina, em parte, o tipo de clima da região. Os maciços da Serra do Mar, a oeste, funcionam como barreiras para as massas de ar vindas do oceano Atlântico, o que explica os importantes índices pluviométricos que ocorrem nesta região. No município de Suzano, a partir de observações de campo, foi impossível determinar a direção do vento dominante, em virtude de sua extrema variabilidade.

De acordo com a classificação climática estabelecida por Nimer (1989), o clima regional é considerado do tipo Mesotérmico Brando, ou seja, do tipo superúmido sem estação seca. A região está sujeita a temperaturas relativamente amenas, sendo a média anual da ordem de 18-19°C. No verão, estação mais quente e mais úmida, a média do mês mais quente permanece inferior à 22°C; a maior parte das temperaturas situa-se entre 18 e 20°C. No inverno, a estação mais seca, as mínimas registradas oscilam entre 6 e 8°C.

No que se refere às precipitações, a região é caracterizada por índices pluviométricos que podem atingir valores superiores à 1360 mm para a média anual. Em geral, a estação das chuvas ocorre de outubro a março e a estação seca, de abril a setembro, concentrando-se, principalmente, no mês de julho. No decorrer deste período, o índice pluviométrico médio mensal pode descer a valores próximos a 30 mm. De fato, durante o ano, a distribuição das precipitações mensais não se dá de maneira uniforme, como mostra a Tabela I.3.1, onde estão indicados os valores mensais estabelecidos pelo DAEE (1975). A distribuição das precipitações médias semanais é igualmente muito variável durante a estação chuvosa.

Tabela I.3.1: Precipitações medias mensais anualizadas (DAEE, 1975)

MES	Precipitações (mm)	MES	Precipitações (mm)
<i>janeiro</i>	236	<i>julho</i>	34
<i>fevereiro</i>	190	<i>agosto</i>	40
<i>março</i>	144	<i>setembro</i>	79
<i>abril</i>	65	<i>outubro</i>	119
<i>maio</i>	53	<i>novembro</i>	129
<i>junho</i>	49	<i>dezembro</i>	201

I.3.2.2 Geologia local

De acordo com o mapa geológico da região (CPRM, 1990, modificado por Sigolo, 1998), o sítio industrial da Produquímica localiza-se em uma zona pertencente ao complexo Embu (Figura I.3.3). Este complexo é formado por um conjunto litológico afetado por um metamorfismo regional definido por onze séries de rochas, com grau de migmatização crescente. No local de estudo, encontram-se principalmente duas destas onze séries de rochas, em contato gradual. A primeira (denominada pCe7 no mapa) é descrita como formada por xistos com muscovita, biotita e quartzo, e numerosos porfiroblastos de sillimanita e de cianita. Localmente, estes xistos se apresentam feldspatizados e migmatizados. Associam-se, a esta litologia, pegmatitos e aplitos, os quais cortam tanto esta unidade como a outra (pCe9 no mapa).

Figura I.3.3 : Mapa geológico regional da área estudada.

No local, o relevo apresenta disposições irregulares, com cobertura de alteração bem desenvolvida, onde a rocha, quando encontrada, exhibe parcial a elevado grau de alteração, exibindo tonalidades vermelho violáceo a amarelados nos perfis. Os minerais característicos de pCe7 são feldspatos potássicos (com alguns plagioclásios) e sillimanita mais ou menos alterados e transformados em caolinita.

A segunda unidade (denominada pCe9 no mapa) caracteriza-se por uma assembléia migmatítica resultante da fusão parcial das seqüências supracrustais (CPRM, 1990). A cobertura de alteração é igualmente bem desenvolvida, e os minerais mais freqüentes são feldspatos potássicos, plagioclásios, quartzo, biotita e, acessoriamente, muscovita e granada.

A área estudada apresenta mica xistos como litologia principal e vestígios de pegmatitos, identificados pela presença de grandes cristais de muscovita na alteração.

Nos setores mais elevados, o processo de alteração normalmente conduz à formação de solos ferralíticos (Souza, 1989). Nestas condições, e de maneira geral, os perfis ferralíticos são compostos de três horizontes, A, B e C, quase sempre em transição gradual, com as características seguintes:

- No topo um horizonte A, escuro e pouco espesso. A decomposição da matéria orgânica é rápida em meio tropical úmido, devido ao fato da ausência de uma verdadeira estação seca;
- O horizonte B caracteriza-se em geral por uma parte superior de coloração ocre, resultado da formação de goethita e submetido em parte a pedoturbação. A parte inferior é menos úmida e de cor vermelha, devido a presença de hematita;
- O horizonte C ou saprolito, que constitui a base do horizonte B, pode possuir espessura de vários metros e é reconhecido facilmente graças a estrutura conservada da rocha mãe.

I.3.3 Atividades da indústria Produquímica

A atividade de produção desta indústria encontrava-se centrada na recuperação de metais (sucata metálica), de zinco e de cobre, preferencialmente. Suas atividades foram encerradas em 1996, por determinação de autoridades ambientais e sanitárias, tendo em vista que suas instalações não obedeciam às normas de segurança vigentes. Além da pouca cooperação dos responsáveis, o fechamento da usina tornou quase impossível a obtenção de informações detalhadas sobre o funcionamento das diferentes seções; por isso a natureza exata (composição, quantidades, etc...) dos materiais utilizados e dos compostos produzidos, assim como os procedimentos empregados, permanecem relativamente pouco conhecidos.

As matérias-primas e o tipo dos produtos eram aparentemente muito variáveis, de acordo com os períodos de funcionamento da usina. Ocasionalmente, usava-se como matéria-prima compostos minerais naturais (óxidos e hidróxidos de Mn, por exemplo), mas sua principal fonte eram os rejeitos de produção de outras indústrias químicas e metalúrgicas, tais como borras e cinzas ricas em Zn e Cu.

Os produtos químicos acabados eram óxidos e sais (sulfatos, carbonatos, cloretos) de magnésio, de ferro, mas, essencialmente, de Zn, Mn ou Cu. Com uma produção total de 2000 toneladas/mês em 1994, a Produquímica era a maior produtora de sais e de óxidos inorgânicos do Brasil. Seus produtos apresentavam uma larga gama de utilização como micronutrientes e pesticidas minerais na agricultura, como compostos empregados no tratamento das águas, ou ainda na indústria química em geral, passando pela utilização como suplemento nas rações alimentares animais.

No que se refere aos procedimentos industriais, pode-se dizer que a técnica de recuperação dos metais, a partir de diversos resíduos, consistia, freqüentemente, em um simples ataque com ácido clorídrico ou sulfúrico sobre os rejeitos e escórias em cuba. *Na época da disposição dos resíduos que interessam ao presente estudo, duas principais seções de produção funcionavam. A primeira produzia cloreto de magnésio (usado como fertilizante ou como complemento alimentar animal), a partir do ataque de carbonato de magnésio por ácido clorídrico. A segunda produzia sulfato de cobre (usado como pesticida) a partir do ataque por H_2SO_4 sobre fragmentos metálicos de recuperação.*

Na realidade, esta usina, tendo sido criada nos anos cinqüenta, quando o progresso industrial estava no auge e as preocupações ambientais eram quase inexistentes, possuía instalações industriais, e oferecia condições de trabalho, excessivamente precárias. Assim sendo, como por exemplo, no setor das cubas de ataque químico, o prédio nada mais era do que um galpão coberto com telhas de amianto. De acordo com as observações de terreno e

com os trabalhos realizados anteriormente, verifica-se que a natureza dos resíduos produzidos foi bastante variável e as quantidades muito importantes. Os resíduos eram tratados de forma inadequadas e rudimentares; a usina era equipada apenas com uma simples lagoa de infiltração e com um filtro prensa. Além da lagoa de infiltração, que funcionou durante um tempo relativamente curto, os resíduos foram dispostos aleatoriamente nos arredores da fábrica, antes que ficou decidido de os encaminhar para o exterior, para um local apropriado para a estocagem.

Quanto às emissões expelidas pelas chaminés da fábrica, elas eram abundantes e de cor escura, com evidentes conseqüências nefastas para a flora circunvizinha.

I.3.4 Apresentação dos diferentes depósitos de resíduos industriais do local

A propriedade da Produquímica ocupa uma grande superfície, de aproximadamente 6 ha. Compreende um vale em forma de anfiteatro, onde se situam as instalações industriais propriamente ditas, e de colinas circunvizinhas. De acordo com a topografia, a natureza do substrato e as condições hidrológicas variam. A figura 1.3.4 representa um perfil topográfico esquemático do local estudado. Os trabalhos anteriormente citados (Amarante, 1997 e Mello Jr, 1998) foram realizados na parte inferior e intermediária do relevo, enquanto os estudos aqui apresentados situam-se na parte superior da colina. Esta posição topográfica devia promover, sem devida alguma, uma melhor compreensão do impacto ambiental dos efluentes gerados por esta atividade industrial no local.

- Os depósitos da zona inferior

Os estudos, efetuados por Mello Jr (1998), localizam-se nas proximidades e no interior das instalações industriais, e mais particularmente, num trecho do Córrego das Jabuticabeiras. Nestes locais, aterros compostos de misturas de resíduos industriais, ricos em metais pesados, com material natural (colúvios argilo-arenosos ou sedimentos arenosos), foram depositados diretamente sobre o solo. O objetivo deste estudo foi tentar estabelecer, do ponto de vista mineral e químico, a comparação entre os efeitos da contaminação na área da indústria com área não contaminada. Para tanto, foram estudadas três topossequências, uma no setor não contaminado e outras duas no setor contaminado (zona dos aterros).

Figura I.3.4: Localização de diferentes depósitos de resíduo no local da Produquímica

Mello Jr (1998) determinou conclusivamente que, independentemente da natureza do substrato, subjacente ao aterro, o subsolo é contaminado pelos metais provenientes dos resíduos do aterro, assim como o lençol freático e o Córrego das Jaboticabeiras.

- Os depósitos em posição topográfica intermediária

Amarante (1997) realizou intensa investigação a montante e a jusante da lagoa de infiltração. Diversos resíduos provenientes da fábrica, sob a forma de lodos ricos em metais pesados (Zn, Mn, Cu, Cd e Pb principalmente), foram depositados nesta lagoa para adensamento. Os solos desta zona foram afetados pela flutuação do lençol freático (alternância de períodos oxidantes e redutores), que no período seco se posiciona a 4 m de profundidade, subindo para 2 m na estação chuvosa.

O substrato, neste caso, constitui-se de três unidades distintas: uma coluvionar, caracterizada por material argilo-arenoso, oriundo de latossolos; a segunda, de sedimentos siltosos de cor cinza claro e a terceira, constituída de um horizonte de argila de coloração escura, posteriormente determinada como portadora de matéria orgânica mineralizada. Os resultados deste estudo (Amarante, 1997) mostraram que os metais pesados dos lodos residuais migraram verticalmente para uma profundidade de cerca de 4m. Se bem que os teores em metais no colúvio continuassem elevados é, essencialmente, no horizonte de argila escura, contendo matéria orgânica, que foram encontrados os teores mais elevados.

- Os depósitos da zona das colinas

Este último caso constitui o local do presente estudo. Em janeiro de 1995, foi depositado o resíduo, com elevadas concentrações de metais pesados, no topo de uma das colinas do entorno das instalações da indústria. Contrariamente ao caso precedente, este local caracteriza-se pela presença de uma zona oxidante, pois a drenagem é intensa e o nível hidrológico encontra-se a mais de 10m de profundidade. O substrato corresponde a um perfil pedológico do tipo laterítico (solos ferralíticos), desenvolvido sobre migmatitos, cortados por corpos pegmatíticos e aplitos de dimensões inferiores a um metro.

1.4 Estratégia de estudo e meios disponíveis

Na ótica do estudo da dinâmica dos metais pesados, associados a um resíduo depositado sobre um solo ferralítico, duas fases do sistema solo-resíduo serão focos de interesse deste trabalho: a fase sólida e a fase líquida circulante neste sistema, isto é, as precipitações e a água livre no solo. O estudo conjunto destas duas fases deverá permitir estabelecer o balanço geoquímico das transferências dos metais do resíduo para o ambiente.

De fato, a comparação dos teores dos elementos-traço, entre o “background” geoquímico natural e o substrato, situado abaixo do resíduo, poderá colocar em evidência a existência ou não de enriquecimento do solo em metais do resíduo e, por consequência, sua poluição. Este aspecto conduziu à necessidade de se estudar em paralelo ao local poluído, uma zona a montante, com as mesmas características pedológicas e, teoricamente, não afetada por qualquer tipo de contaminação.

No intuito de se diagnosticar a importância do impacto causado pelo rejeito sobre o ambiente no qual ele foi depositado, foram somadas às observações de campo, a aplicação de um conjunto de métodos analíticos variados sobre as amostras coletadas no local de estudo, visando a localização dos metais pesados em diferentes escalas.

Um primeiro diagnóstico foi efetuado diretamente no campo através de constatação visual do problema. Esta primeira abordagem permitiu determinar a organização espacial do depósito na escala métrica e, traçar uma primeira estimativa quanto a dispersão física do resíduo depositado sobre o meio. A implantação de uma rede de pontos na área estudada permitiu realizar um mapa plano-altimétrico da região e estabelecer os locais para a realização de sondagens verticais. Estas sondagens, realizadas com a ajuda de um trado manual, permitiram igualmente observar e descrever a organização estrutural dos horizontes pedológicos do substrato local. A luz das observações de campo, e mais particularmente àquelas associadas a pluviosidade, foram selecionados para estudos de detalhes tanto a zona plana, onde encontra-se o depósito do resíduo, como a vertente a leste, de forte inclinação, e situada abaixo da zona do resíduo. É efetivamente sobre esta encosta, via duas drenagens principais, que escoam preferencialmente as águas de superfície que passam pelo depósito do resíduo.

A partir destas observações de campo, é que foram escolhidos os locais para execução dos perfis pedológicos, dos poços e das sondagens complementares, afim de coletar as amostras de materiais sólidos. No que concerne ao estudo dos fluídos, um levantamento qualitativo e quantitativo foi realizado graças a instalação de pluviômetros (Cornu, 1996) e a colocação de lisímetros para a coleta das águas de precipitação e as águas livres do solo, respectivamente (Jemison e Fox, 1992).

Como é a especiação dos metais pesados na matriz que constitui o principal fator de influência de sua mobilidade, torna-se primordial colocar em evidência as diferentes formas químicas e mineralógicas sob as quais estes metais estão presentes, tanto no resíduo, como no solo, para compreender seu comportamento no ambiente tropical. Um estudo micromórfológico sobre amostras deformadas e indeformadas, foi complementado pela utilização clássica da Difração de Raios X (DRX) para identificar as fases minerais existentes. O Microscópio Eletrônico de Varredura, acoplado a EDS (*Energy Dispersive Spectrum*), ou MEV/EDS, foi empregado com o propósito de precisar a natureza das fases portadoras dos metais. Devido à complexidade e à heterogeneidade das fases cristalinas contidas no resíduo, as separações granulométricas, foram igualmente utilizadas. No caso da especiação química, o emprego de extrações químicas seletivas foi escolhido e utilizado neste caso. O conjunto destas diferentes análises foi evidentemente complementado por análises químicas totais.

1.5. Porção estudada e localização dos pontos de amostragem

Como foi mencionado anteriormente, a porção estudada é constituída pela zona do depósito do resíduo e seus ambientes próximos, localizados no topo de uma colina, vizinha das instalações industriais da Produquímica. **Considerando a vertente que delimita o depósito a leste, a superfície total da porção representa cerca de 450 m².** A superfície do depósito propriamente dito é de 100 m². Devido à sua pequena superfície, esta porção representa um verdadeiro minilaboratório *in situ* para estudar a dinâmica dos metais pesados em ambiente tropical.

O resíduo formado por uma mistura de rejeitos sólidos e de lodos de diferentes seções industriais foi depositado sem muita precaução sobre o solo. As condições exatas da deposição do resíduo e mesmo sua composição química e mineralógica inicial não são conhecidas (Dauga *et al.*, 1997). No entanto, verifica-se que o solo foi escarificado antes da deposição e depois o conjunto solo-resíduo foi parcialmente compactado. Sua extensão espacial é de fácil reconhecimento devido ao fato de não haver qualquer vegetação na superfície do depósito. O terreno natural no entorno encontra-se recoberto por vegetação rasteira de origem secundária, envolvendo principalmente gramíneas e samambaias (Fotos 1.5.1 e 2).

Foto I.5.1: Visualização do depósito de resíduo e do poço 2. A vegetação marca o limite do depósito e o início da vertente onde estão situados os perfis adicionais.

Foto I.5.2: Vista lateral do poço 2. A esquerda e ao fundo da foto, diferentes colorações representam diferentes resíduos dispostos no local.

Na porção estudada, três locais principais foram selecionados, a partir das observações de campo, para implantação dos poços e das sondagens a trado. Nestes locais, foram coletadas amostras de solos e de resíduo e instalados lisímetros. A figura 1.5.1 exibe o corte da porção estudada com os diferentes locais :

- **O poço P1** está localizado a montante, em posição topograficamente acima da área de disposição do resíduo. Normalmente não se apresenta contaminado, a não ser por eventuais entradas atmosféricas (precipitações, depósitos secos). Este poço serve de referência, como perfil de alteração sem impacto antrópico sob o ponto de vista químico e mineralógico.

- **O poço P2** foi escavado sobre o depósito de rejeito. Graças a ele, caracteriza-se a natureza dos resíduos e estuda-se a dinâmica vertical dos metais no solo subjacente. Além deste poço, foram executadas sondagens suplementares seguindo uma seção transversal, começando da borda da vertente, passando pelo poço P2 e indo em direção a P1, permitindo determinar a superfície do depósito de resíduo e a representação espacial desta camada. As sondagens foram executadas à trado e somam 14 (Figura 1.5.1).

- **O poço P3** está situado na zona abaixo do depósito, sobre a vertente. Com o objetivo de melhor observar a organização dos horizontes e de complementar a topossequência ao longo do declive, esta vertente foi mapeada (Figura 1.5.2). Poços pedológicos menos profundos foram realizados, afim cobrir a parte da vertente sob influência do resíduo. Este procedimento permitiu verificar a existência ou não de um movimento lateral da poluição, por via mecânica (coluvionamento de partículas) ou por via química (águas de escoamento carregadas de metais sobre formas dissolvidas) (Dauga *et al.*, 1999).

Figura I.5.1: Corte bidimensional da topossequência estudada, onde são apresentados os poços pedológicos principais e a instalação dos lisímetros.

Figura I.5.2: Representação tridimensional da vertente e de seus locais de coleta

I.6. Procedimento de amostragem

I.6.1 Amostragem nos poços

Os poços pedológicos P1, P2 e P3 atingem em média 2m de profundidade e permitiram amostrar o solo, a alterita e o resíduo. As amostras obtidas nestas condições são mais representativas da variabilidade local que as obtidas por trado (Pellet e Laville-Timsit, 1993). A escolha dos intervalos de amostragem foi decidido em função dos horizontes pedológicos existentes no perfil e das diferenças que poderiam existir no interior de um mesmo horizonte, a luz do seu conteúdo em metais pesados. Assim, nos poços P1 e P3, as amostras foram coletadas em intervalos de 15-20 cm de profundidade. No poço P2, as amostras foram coletadas em intervalos próximos de 10 cm e a intervalos superiores quando houve necessidade de fazê-lo. Uma série complementar de amostras de solo, obtidas em intervalos de 4cm abaixo da camada do resíduo foi também realizada no poço P2.

Das 16 sondagens a trado realizadas ao longo do depósito, somente as amostras das sondagens T1,T2,T3, T7, T11, T15 e T16 foram coletadas. Correspondem, em geral, a transição entre o resíduo e o horizonte natural de solo sobrejacente. Nos poços localizados sobre a vertente, a obtenção de amostras foi realizada horizonte por horizonte, em espaços de amostragens bastante variados. Todas as amostras foram acondicionadas em sacos de plástico fechados hermeticamente. Amostras indeformadas foram igualmente obtidas para confecção de lâminas delgadas.

I.6.2 Amostragem das águas

A coleta de amostras de água livre do solo e das águas de precipitação, começaram em novembro de 1996 e terminaram em junho de 1997, englobando o período da estação chuvosa e o início da estação seca; as coletas foram realizadas até a principal parada das chuvas. Até fim de março, as coletas foram realizadas semanalmente e a partir de abril, passaram a ser realizadas de quinze em quinze dias, afim de se obter amostras representativas da composição inicial das águas a serem analisadas. Com efeito, a composição química das águas (espécies em solução-espécies precipitadas) é susceptível de se modificar no decorrer do tempo. O pH e o Eh foram medidos diretamente no campo; os principais ânions, cátions e os metais pesados foram analisados no laboratório.

I.6.2.1. Água livre do solo

Para captar a água de percolação circulante livremente no solo, foram utilizados lisímetros do tipo placa com tensão zero. São constituídos de uma placa ligada a um recipiente de polietileno de 1 a 5 litros, por intermédio de uma mangueira. Todo material era de polietileno branco para evitar qualquer tipo de contaminação. Estes lisímetros foram colocados nos poços P1 e P2, em profundidades diferentes:

- **No poço P1** : -um colocado diretamente sobre o horizonte A (aproximadamente 25cm), denominado **L1P1**,
-um colocado no horizonte de transição (aproximadamente 1m) ; **L2P1**.
- **No poço P2** : -um colocado exatamente sobre o depósito de resíduos (~25cm) ; **L1P2**,
-um no horizonte de transição (aproximadamente 60cm) ; **L2P2**,
-um no horizonte C (~115cm) ; **L4P2**.

I.6.2.2 As precipitações

Em um primeiro momento, dois pluviômetros foram instalados na área de estudo, perto dos poços P1 e P2, voltados para a coleta das águas de precipitações incidentes. Apesar das precauções quanto a proteção das instalações, estes pluviômetros foram roubados, ou destruídos. Em função disso, decidiu-se instalar um pluviômetro na vertente oposta, próxima do posto de guarda da entrada da indústria. Trata-se de uma zona aberta e parcialmente desprovida de vegetação. Este pluviômetro é constituído de um funil com cerca de 20 cm de diâmetro, ligado a recipiente de 10 L por mangueira. No funil, em sua parte inferior, foi instalado um pré-filtro com abertura 0,5 mm para evitar a entrada de detritos no recipiente reservatório de água. Este filtro era trocado a cada amostragem.

I.7 Metodologia

As diferentes campanhas de amostragem levam a vários tipos de amostras: as sólidas, amostras de solos (deformadas ou não deformadas), de alterita e de resíduo, e as líquidas, amostras de água de chuva e de água de percolação do solo. Em função de sua natureza, estas amostras vão seguir metodologias diferentes.

I.7.1 As soluções aquosas

As amostras de água de chuva e de água livre do solo obedecem ao mesmo protocolo analítico.

I.7.1.1 Protocolo geral

Para cada amostra de solução, os volumes são quantificados com precisão. Depois, as soluções são, primeiramente, filtradas em filtros de éster de celulose 0,45 μm (marca Millipore) e depois a 0,22 μm para as águas muito carregadas dos lisímetros colocados em P1 e as águas dos lisímetros de P2. Para as precipitações, a amostra foi unicamente filtrada a 0,22 μm .

Para cada amostra aquosa, três frações são coletadas, segundo o esquema da figura I.7.1:

- uma fração bruta,
 - uma fração correspondente as partículas retidas sobre os filtros a 0,22 μm (e 0,45 μm , se for necessário),
 - uma fração dita "dissolvida" correspondente ao filtrado $<0,22 \mu\text{m}$ (Grout, 1995).
- Como o material coloidal (0,22-0,05 μm) não apresentou uma atenção particular, o termo "dissolvido" será empregado para denominar a fração inferior no trabalho a seguir.

Cada uma das frações serve para diferentes medidas (Figura I.7.1). Na fração bruta e na fração dissolvida, o pH e o Eh são medidos e as ânions são analisados. No caso da medida dos cátions maiores e os metais pesados, as amostras de água foram acidificadas com ácido nítrico concentrado. Todas as amostras foram conservadas em geladeira até o momento da análise química. No que concerne a fração particulada, recolhidas sobre os filtros, algumas amostras foram dissolvidos para a análise dos metais pesados e dos cátions maiores. Outros filtros servem para observação, isso quer dizer que o material dos filtros é recuperado por lavagem com água deionizada, e depositado sobre uma lâmina de vidro. Esta lâmina é observada ao MEV e é submetida também a difração de RX.

Figura 1.7.1: Protocolo geral aplicado as soluções líquidas.

Para as análises químicas, alguns filtros foram solubilizados, segundo o método desenvolvido por Astolfo (2000), empregando ácido nítrico e ácido fluorídrico. O protocolo é descrito em detalhes no anexo I.1. O uso destes dois ácidos fortes restringe a análise unicamente dos cátions.

I.7.1.2 Metodologia analítica para as soluções

A dosagem dos cátions, ânions e metais foi feita por cromatografia líquida de íons no laboratório de Química das águas do NUPEGEL/USP (ver detalhes no anexo I.2). A vantagem desta técnica é seu baixo limite de detecção, da ordem de ppb, o uso de um pequeno volume de amostra (~5 ml), e o fato de ser multielementar. O único inconveniente é que o chumbo não pode ser analisado por esta técnica. As espécies analisadas são Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} para os cátions e Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} para os ânions. Os detalhes referentes os métodos analíticos são mostrados na tabela A1.1 no Anexo I.

I.7.2 Os sólidos

I.7.2.1 Protocolo geral

Afim de se estabelecer as características químicas, mineralógicas e petrográficas dos horizontes pedológicos e do depósito de resíduo e de determinar a repartição dos metais pesados nestes materiais, uma seqüência analítica foi executada sobre o conjunto das amostras, quer seja amostras de solo, *sensu stricto*, quer seja amostras do resíduo disposto (Figura I.7.2).

Figura 1.7.2: Protocolo geral aplicado aos sólidos

I.7.2.2 As análises químicas totais

As análises químicas totais das amostras coletadas em P1, P2 e P3 foram realizadas por ICP-MS, após dissolução, pelo laboratório canadense Actlabs. As análises das amostras dos perfis da vertente e das sondagens a trado da seção transversal foram feitas no CEREGE por ICP-AES, após fusão. A análise do carbono total foi realizada por via seca por combustão (analisador LECO-CR412) pelo laboratório de Biogeoquímica do Solo (Piracicaba). Num solo

ferralítico, a medida do carbono total pode ser assimilada mais ou menos ao carbono orgânico; a presença de carbono inorgânico tal como carbonatos é pouco provável, o que foi verificado pelo DRX.

1.7.2.3 Extrações seletivas

O princípio é simples e baseado no fato que os elementos com solubilidades variáveis são extraídos, empregando-se reativos mais ou menos fortes. As diferentes formas geoquímicas do metal são assim identificadas de maneira qualitativa, mas também quantitativa. Esta técnica é comum no estudo das ciências do solo, mas tem sido muito criticada quanto a validade dos resultados obtidos.

De fato, a dúvida quanto a real seletividade de um reativo e os problemas devidos ao fenômeno de redistribuição de um elemento, fazem com que fica difícil atribuir a concentração medida para um metal a uma forma geoquímica específica, durante uma extração. Com efeito, qualquer que seja o reativo utilizado, a extração mobiliza, além da fração desejada, quase sempre uma certa fração ligada a outras fases (Ure, 1991). A correspondência entre reativo e forma geoquímica associada permanece discutível na literatura científica. Além disso, estes métodos por via úmida não permitem avaliar o erro introduzido pela fração do elemento que vai passar em solução e se readsorver logo depois sobre outras fases presentes. Quando do emprego da técnica por extrações seletivas, a distribuição de um metal numa fração só pode ser definida pelo método de extração utilizado.

Sabendo disso, as extrações seletivas possuem a vantagem de serem rápidas e de simples operação, além de ser o único método para avaliar a mobilidade do metal.

Existem duas maneiras de empregar estas extrações: sequencial, isto é o resíduo do ataque serve para o ataque seguinte, ou em paralelo, isto é o ataque ocorre sempre com uma amostra intacta. Os resultados obtidos dependem naturalmente dos reativos escolhidos e do tempo de contato com a amostra, mas, igualmente da ordem das extrações, no caso de se tratar do método sequencial (Tessier e Campbell, 1988; Salomons e Fostner, 1980). Pierrisnard (1996) mostrou com lodos ricos em metais pesados e com solos fertilizados que os resultados obtidos por ataque em paralelo e ataque sequencial foram quase iguais. Nesta pesquisa, o ataque em paralelo foi escolhido, por ser o de mais fácil execução.

O protocolo usado é baseado no método desenvolvido por Geyler (1992) e adaptado por Pierrisnard (1996). O reativo escolhido é o EDTA- Na_2 a 0.01M, ajustado a pH=7 com acetato de amônio. Este último permite quantificar a fração biodisponível dos metais pesados, o que significa as espécies dissolvidas na solução do solo e os cátions trocáveis (Védy, 1973).

Protocolo experimental:

- 500mg de amostra do solido
- 20 ml de reativo (EDTA-Na₂ a pH=7)
- agitação 2h a temperatura ambiente
- centrifugação a 3500 rpm

O liquido sobrenadante é pipetado e analisado. Para cada solido, três extrações são efetuadas afim de avaliar a dispersão dos resultados e a reprodutibilidade do protocolo. Como as quantidades extraídas de metais pesados antropogenicas nos solos por este protocolo foram relativamente elevadas (da ordem de 100%), limita-se ao emprego deste único reativo.

I.7.2.4 A micromorfologia

A observação ao microscópio ótico de lâminas delgadas, realizadas a partir do endurecimento das amostras indeformadas, torna-se indispensável pois é o único método que permite colocar em evidencia a morfologia e a microestrutura das fases minerais do solo (Delvigne, 1998), assim como observar as interações existentes entre as fases minerais. Aplicada ao estudo do resíduo, esta técnica permite, de um lado, entender melhor a distribuição e a organização das diferentes fases do resíduo e, de outro lado, direcionar as pesquisas durante a utilização de técnicas semi-quantitativas (MEV).

I.7.2.5 A microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura constitui uma técnica complementar para a observação ao microscópio ótico. Sua mais alta resolução permite visualizar as partículas e estabelecer as relações texturais. Graças a acoplagem com um sistema de microanálise X (EDS), a análise química elementar qualitativa e semi-quantitativa torna-se possível, trazendo informações sobre a composição química das partículas estudadas. Existem dois modos de análises elementares, o modo pontual e a cartografia elementar.

No que concerne as amostras deste estudo, empregou-se, essencialmente, o análise pontual, realizada sobre fragmentos ou laminas delgadas. O modo elementar detecta, localmente, os elementos presentes com teores superiores a 1% e permite, se este teor for atingido, localizar os metais pesados nas fases constitutivas do solo ou do resíduo (Latrille, 1998).

Pela comparação com os outros métodos de análises, torna-se possível:

- estabelecer para os constituintes naturais do solo e do resíduo, a especiação física dos metais pesados, precisando a natureza da fase mineral portadora,

-distinguir as partículas atípicas, de natureza química ou mineral diferente e, em particular, aquelas ricas em metais (associações de elementos), especialmente nos solos.

A análise elementar não permite, infelizmente, distinguir a especiação química dos elementos, isto é se o metal é adsorvido, precipitado na superfície ou substituído na rede cristalina dos minerais. Este método apresenta o problema da representatividade das partículas analisadas em relação a amostra total; as análises são efetuadas a uma escala microscópica.

I.7.2.5 A difração de Raios X

Para a identificação mineralógica das fases cristalinas, a difração de raios X é a técnica por excelência. Por um lado, ele serve para caracterizar os minerais comuns do solo e, por outro lado, colocar em evidência as fase minerais atípicas do resíduo. Entretanto, a DRX não permite detectar as fases minoritárias na amostra, nem as fases mal cristalizadas. Fica evidente que um numero muito grande de reflexões tornará a identificação dos minerais incerta. Pela comparação com métodos analíticos totais e pontuais, torna-se possível identificar as fases portadoras de metais.

Para a análise, as amostras são preparadas sob a forma de pó, depositada sobre um suporte de alumínio ou sobre uma lâmina de vidro. Para a análise da fração argilosa (fração < 2µm do solo), a amostra em suspensão aquosa é depositada sobre uma lamina de vidro. Diferentes tratamentos (saturação com etileno glicol, com hidrazina e aquecimento) são eventualmente usados para a diferenciação dos argilo-minerais (Brindley, 1961; Robert e Tessier, 1974).

I.8. Descrição geral da topossequência

Este capítulo descreve os traços pedológicos macroscópicos das zonas de montante, do depósito e de jusante, evidenciados a partir dos estudos de poços e de sondagens realizados no campo. A organização estrutural dos diferentes horizontes será, inicialmente, comparada entre os perfis estudados nos poços principais (P1, P2 e P3). Este estudo irá possibilitar a distinção e a caracterização das anomalias introduzidas pela presença do depósito de resíduo.

Em seguida, a observação dos perfis situados a jusante do depósito (zona da vertente) e um estudo mais detalhado sobre o conjunto do depósito, permitirá estabelecer um primeiro diagnóstico quanto a dispersão espacial do resíduo compactado na escala centimétrica vertical.

I.8.1. Os perfis pedológicos principais – P1, P2 e P3

Os perfis de montante (P1) e de jusante (P3) apresentam uma organização idêntica, no que diz respeito aos horizontes pedológicos. Estes perfis estão representados de maneira simplificada na figura I.8.1. No topo da colina, a cobertura pedológica é constituída de um latossolo bruno-ocre (foto I.8.1).

O horizonte A orgânico, argilo-húmico de superfície, espesso de 25 cm aproximadamente, é escuro, muito rico em raízes e sua estrutura é nitidamente grumulosa.

O horizonte B subjacente possui espessura compreendida entre 80 e 100 cm. Trata-se de um horizonte muito argiloso, bruno-ocre na superfície, tornando-se cada vez mais amarelo, em direção à sua base. A estrutura é bem mais microagregada que aquela apresentada no horizonte anterior e sua porosidade é mais fina. Neste horizonte foi observada a presença de grandes cristais de mica branca (muscovita).

Entre 100 e 120 cm de profundidade ocorre um horizonte de transição gradual solo-alterita, denominado B/C.

A alterita apresenta-se como um horizonte C, vermelho-violáceo, menos argiloso e mais poroso que os horizontes acima. É rico em cristais milimétricos de quartzo. No seu interior é comum a presença de fragmentos de rocha totalmente alterada (saprolito) com estrutura conservada. A 3 m de profundidade, a alterita torna-se mais amarela e mais arenosa; para a base do perfil, este horizonte torna-se cada vez mais branco e mais seco. As observações efetuadas até a profundidade de 6 m não permitiram atingir a rocha mãe do latossolo.

Perfil dos poços P1 e P3

Perfil do poço P2

Figura I.8.1: Descrição dos perfis dos poços principais P1, P2 e P3

Foto I.8.1: Vista do perfil pedológico de P1, similar ao do poço P3.

Foto I.8.2: Vista do perfil do poço P2. Notar o contato brusco com o solo. São nítidos os diferentes fragmentos que constituem o resíduo, dando-lhe aspecto brechóide.

Como mencionado anteriormente, o resíduo depositado se apresenta sob a forma de uma camada de cerca de 100m² de superfície. O depósito, tendo sido aplainado, situa-se no mesmo nível do solo da zona não afetada (natural). Comparado com P1 e P3, o poço P2, aberto diretamente sobre a camada de resíduo permitiu colocar em evidência as características pedológicas particulares do perfil da zona contaminada (Figura I.8.1).

Assim sendo, o resíduo forma uma camada compacta e bem definida, de 20 a 25cm de espessura, que constitui o topo de perfil. Apresenta uma estrutura bastante heterogênea, constituída de uma matriz com textura fina e numerosos fragmentos com cor, tamanho e textura variados. Nove tipos principais de fragmentos puderam ser identificados e selecionados de acordo com estes critérios; eles se encontram descritos na Tabela I.8.1.

Tabela I.8.1 : Descrição dos fragmentos do resíduo.

Fragmento	Cor	Textura	Tamanho
RI	marrom escuro	argilosa	de alguns mm a alguns cm
RII	preto	friável	Inferior a 2 cm
RIII	Rose claro	Meio argilosa-meio arenosa	inferior à 1 cm
RIV	branco	Muito friável	inferior à 5 mm
RV	branco	Dura e maciça	5 cm em média
RVI	Marrom-vermelho	argilosa	alguns mm
RVII	Marrom claro	argilosa	Inferior a 1 cm
RVIII	branco	Granulados agregados	centimétrica
RIX	Azul-verde	Friável e dura	inferior a 2 cm

A camada de resíduo repousa diretamente sobre a parte inferior do horizonte B ocre do latossolo, o qual apresenta as mesmas características pedológicas observadas nos perfis P1 e P3, sendo, entretanto, menos espesso (cerca de 40 cm de espessura). A transição entre este horizonte natural e a camada de resíduo é perfeitamente nítida e regular (Foto I.8.2). Ainda com relação ao perfil P2, o horizonte de transição B/C situa-se ao redor de 60cm de profundidade. Nos perfis P1 e P3, este mesmo horizonte é bem mais espesso (cerca de 80 a 100 cm). Existe pois evidências de que os primeiros 60 cm do perfil laterítico, isto é, o horizonte A de superfície e a parte superior do horizonte B foram escarificados antes da colocação do resíduo.

A alterita vermelha subjacente, descrita nos dois perfis precedentes, foi da mesma forma aqui encontrada.

Pelas observações macroscópicas, constata-se que o perfil normalmente influenciado pela presença do depósito de resíduo a montante (P3), apresenta rigorosamente as mesmas características pedológicas que o perfil de referência natural (P1).

Se bem que a camada de resíduo estudada forma um horizonte atípico, facilmente identificado por sua textura indurecida e seus fragmentos coloridos, nenhum elemento do resíduo foi observado macroscopicamente nos horizontes superiores do perfil P3. Se existe um fenômeno de lixiviação do resíduo pelas águas de escoamento, o perfil P3 encontra-se fora de sua zona de influência.

1.8.2. A zona do depósito

A zona do depósito localiza-se sobre uma grande superfície plana, bem diferenciada e delimitada da vertente com forte inclinação. Perto da camada do resíduo, a montante, encontram-se outros depósitos, cuja colocação foi posterior àquela da camada estudada. Eles se apresentam sob a forma de acumulações de lodos, úmida e não compactada, que se distinguem claramente, em segundo plano, sobre a foto I.5.1; enquanto a camada de resíduo forma uma zona plana, não diferenciada da topografia natural, estas acumulações formam pequenas elevações no relevo.

As sondagens efetuadas ao longo da seção transversal construída sobre a zona do depósito permitiram colocar em evidência as diferenças morfológicas dos perfis desta zona. Na Figura I.8.2, encontra-se localizado o limite aproximado da camada em relação aos outros depósitos, estabelecido graças às observações de campo. Estão, igualmente, localizadas e descritas as sondagens da seção transversal e os perfis correspondentes.

Nestes perfis observa-se uma complexidade do "substrato" nesta zona, donde a existência de importantes diferenciações laterais: diversos tipos de horizontes de lodo ou resíduo estão presentes e se sucedem sem acompanharem uma seqüência lógica dentro dos perfis. O horizonte natural subjacente, o mais freqüente, é o horizonte ocre, mas que pode ser substituído pelo horizonte avermelhado ou vermelho-violáceo. Além do resíduo, que caracteriza a camada, três tipos principais de lodos foram identificadas de acordo com sua cor: lodos marrons, lodos laranjas e lodos negras, possuindo todas elas uma textura muito fina. Por vezes, a cor e a textura

Figura I.8.2: Esquema descritivo da seção transversal em A) a zona de depósito (vista aérea) e B) dos perfis correspondentes

das lodos são tão semelhantes àquelas do horizonte natural subjacente que se torna difícil estabelecer o limite entre lodos e solo.

Esta heterogeneidade dos perfis mostra que esta zona foi fortemente trabalhada pelo **homem (escarificação do solo e disposições)**, a diferentes reprises e sucessivamente no tempo.

I.8.3. A vertente a jusante do depósito

Os perfis estudados e sua localização são apresentados na Figura I.8.3. A zona da vertente é caracterizada por perfis constituídos por vários horizontes coluvionares. O horizonte de superfície coluvionar possui estrutura grumulosa, devido ao remanejamento provocado pela vegetação, e cuja espessura não ultrapassa 8 cm (X14). Um outro horizonte coluvionar é muito arenoso, com estrutura homogênea. Pelo fato de se apresentar sob forma lenticular, ele aparece aleatoriamente no perfil, com espessuras variáveis. Nos casos de X2 e X3, e em menor escala em X1, observa-se um horizonte coluvionar de estrutura fina e no qual encontram-se pequenos fragmentos coloridos, característicos da camada de resíduo.

Sob estes colúvios, ocorrem os mesmos horizontes do latossolo observados em P1 e P3; o horizonte orgânico bruno escuro, que constitui o topo do horizonte ocre, o horizonte ocre, a alterita avermelhada ou vermelha-violácea e finalmente o saprolito.

O fato de se observar vários horizontes coluvionares prova que esta vertente constitui uma zona importante de transito do material presente sobre o platô da zona montante (notadamente do resíduo), devido a lixiviação pelas águas de escoamento.

1.84. Síntese

As observações efetuadas neste capítulo permitiu concluir que a camada de resíduo apresenta-se, sobre uma grande superfície aplainada, sob a forma de um horizonte bem diferenciado, no topo de um perfil laterítico.

Se bem que alguns horizontes coluvionares dos perfis de vertente exibem certas características típicas do resíduo, este resíduo nunca foi encontrado, como tal, nestes perfis.

O fato do horizonte de resíduo ser bem distinto dos horizontes lateríticos induziu nos a tratar o resíduo independentemente do meio no qual ele foi colocado.

Assim, a Segunda parte do trabalho focaliza unicamente a caracterização do resíduo, sem que a questão do impacto sobre o meio ambiente seja abordada. Esta última, constituirá a quarta parte desta tese.

Figura I.8.3: Localização e descrição dos quatorze perfis da vertente.

A comparação entre os perfis principais colocou em evidência:

-uma organização e características idênticas dos horizontes pedológicos nos perfis lateríticos de montante (P1) e de jusante (P3);

-em P2, um perfil igualmente laterítico porém:

-horizonte de superfície é constituído pelo resíduo, endurecido e caracterizado pela presença de inúmeros fragmentos coloridos;

-este horizonte repousa diretamente sobre o horizonte B do perfil

A observação dos perfis e das sondagens na zona do depósito e zona da vertente permitiu colocar em evidência:

-uma organização muito heterogênea dos perfis nas sondagens realizadas sobre o platô, ao longo da zona do depósito:

-a zona da vertente marcada por um importante aporte de material por coluvionamento

Parte II. Caracterização do resíduo industrial

II.1. A camada de resíduo

Com o objetivo de explicar o impacto provocado pela deposição do resíduo sobre o meio ambiente próximo (solo e águas), foi efetuada sua caracterização química, mineralógica e morfológica. Esta caracterização, obtida através de diferentes tipos de análises, foi realizada sobre as amostras 2-1 e 2-2, coletadas no poço P2, aberto sobre a camada de resíduo, nas profundidades compreendidas entre 0 e 12 cm e entre 12 e 22cm, respectivamente. Tendo em vista que a camada possui uma estrutura muito heterogênea, o estudo foi completado pelo exame de diferentes fragmentos que a constituem e que foram descritos no capítulo I.8.

II.1.1. Mineralogia e petrografia

O exame ao microscópio ótico de lâminas delgadas das amostras do resíduo com estrutura conservada permitiu, igualmente, confirmar a heterogeneidade estrutural da camada. Na escala microscópica, os diferentes fragmentos coloridos aparecem como domínios de cores, de tamanho e de textura variadas, com limites, em geral, bastante nítidos (Foto II.1).

Entre estes domínios «independentes», o preenchimento ou fundo matricial é constituído, tanto por pedaços dos domínios, quanto por cristalitos isolados. Neste fundo matricial de preenchimento, o estudo de diferentes lâminas coloca em evidência dois tipos de cristalitos, facilmente identificados devido ao seu tamanho que pode atingir 100µm:

- um cristalito branco sob luz natural e cinza sob luz polarizada, de forma romboédrica (Foto II.2) identificado como sendo cristais de magnesita por analogia com o difratograma do resíduo (Figura II.1.1);

- um cristalito branco acinzentado sob luz natural e cinza, com aspecto leitoso sob luz polarizada. São cristalitos de forma circular, as vezes zonados no interior, mas apresentando sempre contornos sublinhados de uma franja laranja (Foto II.2).

Efetivamente, o difratograma sobre pó do resíduo permitiu identificar a magnesita como fase cristalizada dominante do resíduo compacto.

Foto II.1 : Foto do resíduo onde distingue-se em baixo, o domínio azul, delimitado por uma franja laranja. Acima, zona de preenchimento entre os domínios constituídos de cristais de tamanho variado e de pequenos e pequenos fragmentos de outros domínios. 100µm

Foto II.2: A direita, domínio preto, no qual estão incluídos grandes cristais brancos com franja laranja. No centro, cristalito romboédrico branco (magnesita) incluído no domínio branco. 100µm

Foto II.3: Domínio branco constituído de um fundo de pequenos cristalitos brancos e cristalitos brunos, concêntricos, superimpostos.

20 µm

Figura II.1.1: Difrátogramas de amostras coletadas no resíduo compactado.

Os principais minerais identificados nas amostras 2-1 e 2-2 foram os seguintes:

-magnesita	Mg(Fe)CO_3	+++
-quartzo		++
-brucita	Mg(OH)_2	++
-mineral do grupo do talco: talco, willemseíta	$(\text{Ni, Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	++
-caolinita		+
-óxidos de ferro do grupo dos espinélios (magnetita, magnesioferrita, cromita)		+
-mica (muscovita)		+
-aluminossilicatos de cálcio com estrutura do tipo zeolitas (escolécita, mesolita)		+

N.B. O número de cruzes indica a abundância relativa do mineral no resíduo

Além desses minerais, pode-se encontrar igualmente calcita em quantidades não negligenciáveis.

Os difratogramas obtidos mostram de maneira clara que o resíduo representa uma mistura complexa de numerosas fases, com pequenas diferenças entre as proporções de cada mineral nas amostras 2.1 e 2.2, apesar dos minerais presentes serem da mesma natureza. A importante reflexão situada entre a reflexão do mineral do grupo do talco ($d=9,36$) e aquela da caolinita ($d=7,1$) não foi até agora identificada. Por comodidade, para designar o mineral do grupo do talco, falaremos diretamente de talco, assim como serão empregados os nomes magnetita e escolécita para designar os minerais dos grupos correspondentes.

De acordo com os resultados do DRX e as observações micromorfológicas, os diferentes tipos de fragmentos do resíduo identificados macroscopicamente puderam ser reagrupados segundo os diferentes domínios:

-O domínio branco, correspondente aos fragmentos do tipo RIII, RV e RVII, é bastante heterogêneo. É constituído de um fundo branco, onde podem ser encontrados cristalitos superimpostos de tamanhos e cores variadas: pequenos cristalitos marrons ($\sim 5\mu\text{m}$), grandes cristalitos brancos descritos anteriormente, assim como pontuações e pequenos fragmentos marrons a marrons-alaranjados.

Foto II.4: Foto do resíduo onde distingue-se um domínio branco e um domínio preto. Este último é constituído de finas pontuações disseminadas numa matriz de cor acinzentada.

100µm

Foto II.5: Foto do domínio azul, constituído de pequenos cristais escuros e opacos, estando a maioria das vezes cercados por um halo azul (dissolução dos cristais).

100 µm

Foto II.6: Mesma foto que a precedente mas realizada em luz polarizada. Os limites do domínio azul sobressaiem mais nitidamente, graças a sua cor viva. Os cristais escuros aparecem levemente verde e seus limites difusos corroboram a dissolução.

100 µm

Os cristalitos marrons apresentam formas concêntricas, cujos contornos são, comumente, bem nítidos (Foto II.3). Sua densidade sobre o fundo matricial é variável: de uma fina pontuação a uma rede compacta. A diferença de tamanho dos cristais presentes no domínio branco explica as diferenças de texturas constatadas para os fragmentos RIII, RV e RVIII.

Do ponto de vista mineralógico, este domínio é principalmente constituído por compostos de magnésio, brucita e magnesita; este fato explica a cor branca dominante. A diferença entre os tipos de fragmentos é devida a presença de outros minerais, mas sobretudo à proporção de cada uma das fases presentes na mistura (Tabela II.1.1).

Tabela II.1.1 : Tabela resumido os minerais identificados nos fragmentos tipo RIII , RV e RVIII.

Amostra	Minerais identificados
RIII	Brucita, magnesita, magnetita, (quartzo)
RV	Periclasio (MgO), brucita, magnésita (talco, quartzo, calcita)
RVIII	Magnesita, brucita, (talco, quartzo)

Classificado como fragmento de cor branca, mas não entrando na categoria precedente, o fragmento do tipo RIV é na realidade constituído de calcita, associada, a dolomita, a magnesita, a brucita, o quartzo e o talco, que aparecem, entretanto, de forma subordinada.

-o domínio de cor preta e opaca (fragmento RII) é caracterizado por uma forma alongada, podendo produzir bandas de tamanho centimétrico. Estas bandas são finamente cristalizadas e apresentam um aspecto sobretudo opaco. Elas são constituídas de numerosas pontuações pretas, com contornos as vezes arredondados, mas geralmente difusos. A densidade das pontuações é variável; de algumas poucas, disseminadas em uma matriz de pequenos cristais brancos, semelhante ao domínio descrito anteriormente (Foto II.4), a uma rede muito densa, como preenchimento ao redor de cristalitos brancos de grande dimensões (Foto II.2).

Os difratogramas dos fragmentos RII não permitiram identificar claramente os minerais existentes. Entretanto, parece, que estamos diante de uma mistura de diferentes óxidos de manganês;

-o domínio marrom, cuja cor pode variar de bruno-alaranjado ao marrom escuro, corresponde aos fragmentos do tipo RI, RIV e RVII. Ele é relativamente homogêneo, formado de uma matriz de textura fina envolvendo pequenos minerais brancos. Os limites do domínio

são relativamente nítidos e ondulados. Os domínios de cor vermelho-alaranjado correspondem a fragmentos reliquiais do solo ferralítico. Reconhece-se facilmente cristais de quartzo angulosos, que se apresentam muito fraturados, cristais alongados e fortemente iridizados sob luz polarizada de muscovita, incluídos em uma matriz ferruginosa fina.

Em relação aos outros tipos de fragmentos estudados, a mineralogia indica aqui uma mistura constituída de minerais ricos em ferro. Daí sua coloração, exprimindo diferentes nuances de marrom (tabela II.1.2).

Tabela II.1.2 : Tabela resumindo os minerais identificados nos fragmentos tipo RI, RVI e RVII.

Amostra	Minerais identificados
RI	Talco, piroaurita $\text{Mg}_6\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}, 4\text{H}_2\text{O}$ e/ou desautelsita $\text{Mg}_6\text{Mn}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$, óxido de ferro (magnetita Fe_2O_4 / magnesoferrita MgFeO_4 / akaganéita $\text{FeO}(\text{OH}, \text{Cl})\dots$) em menores proporções : magnesita e brucita
RVI	Idêntico a RI mas com piroaurita/desautelsita principalmente
RVII	Magnesita ferrifera, (talco, quartzo)

-o domínio azul (Fotos II.5 e II.6) é geralmente de forma arredondada. Sua coloração provém de uma zona azul que envolve cristalitos escuros, brunos a pretos, finamente iridizados ou opacos; esta zona forma um halo ao redor destes cristais. A cor azul não é uniforme e recobre um fundo branco acinzentado, comparável àquele do domínio branco. A relação entre o halo azul e os cristalitos não é constante: pode-se muito bem observar zonas de halos azuis sem cristalitos e vice-versa. Este domínio aparece, em geral, sublinhado por um contorno laranja-bruno, como aquele observado para os cristalitos de preenchimento.

No que concerne a mineralogia, este domínio é complexo: é constituído de uma mistura de numerosos cloro-hidróxidos de cobre dominante e de zinco subordinado. Como compostos secundários encontra-se o quartzo e um hidróxi-cloro-sulfato de cobre.

Deve ser ainda assinalada a presença de fragmentos pretos, de tamanho centimétrico que apresentam o aspecto de óxido de ferro alterados.

Assim, o exame de nove diferentes tipos de fragmentos permitiu identificar as fases cristalinas subordinadas do resíduo, mas comumente portadoras de metais pesados. As atividades industriais dos diferentes setores da Produquímica explicam facilmente a presença e a diversidade dos minerais identificados no resíduo. Com efeito, um bom número desses compostos são largamente utilizados na indústria. Por outro lado, a fábrica empregando como

matéria prima materiais de recuperação de origem variada, é normal encontrar relíquias de minerais tão diversificados. Naturalmente, compostos neoformados, *in situ*, na camada do resíduo podem coexistir com estas relíquias.

A magnesita deve ser herdada da matéria prima utilizada em fábricas que produzem cloreto de magnésio. É provável que a brucita seja formada em detrimento da magnesita, quando da reação de ataque ácido, ou dentro do resíduo. Na mesma ordem de idéia, a existência de cloro-hidróxidos de cobre e de zinco e de hidroxí-cloro-sulfatos de cobre variados é certamente ligada a fábricas de sulfato de cobre.

O talco, por sua vez, é um mineral muito utilizado na indústria por sua forte resistência ao calor, à eletricidade e aos ácidos; ele entra igualmente na composição de tintas, colas e inseticidas.

Existem duas explicações possíveis para a presença de zeólito; neoformação no resíduo (zeólitos podem se formar em baixas temperaturas) ou então herdado de produtos industriais (certos zeólitos são efetivamente empregados na indústria, como filtro químico).

O quartzo é empregado para a fabricação de vidros, lentes óticas e abrasivos, mas também em produtos elétricos, como a muscovita. Para explicar a presença destes dois minerais, é preciso lembrar a possibilidade de uma mistura do solo com o resíduo; isto justificaria também a presença de caolinita.

II.1.2. Composição química

Como era de se esperar, os resultados das análises químicas dessas amostras (Tabela II.1.3) evidenciam que o resíduo é, efetivamente, muito rico em metais pesados;

3,5 —4,3% de Mn

2% de Cu

2,5% de Zn

0,5% de Pb

Além disso, ele é principalmente constituído de Mg (15 a 21,5%), o que explica a presença de diferentes compostos de magnésio identificados por DRX e o elevado pH encontrado, que se situa ao redor de 9,5.

Tabela II.1.3: Resultados das análises químicas das amostras do resíduo.

Elemento		Amostra		Média
		2-1 (0-12cm)	2-2 (12-22cm)	
SiO ₂	%	15.97	24.08	20.03
Al ₂ O ₃	%	4.28	6.71	5.50
Fe ₂ O ₃	%	6.13	7.776	6.95
MnO	%	4.41	5.48	4.95
MgO	%	35.71	25.18	30.45
CaO	%	1.22	1.29	1.26
Na ₂ O	%	0.06	0.06	0.06
K ₂ O	%	0.53	0.29	0.41
TiO ₂	%	0.21	0.38	0.30
LOI	%	29.61	25.95	27.78
CuO	%	2.56	1.26	1.91
PbO	%	0.56	0.24	0.40
ZnO	%	3.09	3.28	3.18
Ni	<i>ppm</i>	87	103	95
Th	<i>ppm</i>	4	7	6
Zr	<i>ppm</i>	76	144	110
Ctotal	%	3.58	2.49	3.04

Ele apresenta igualmente fortes teores em silício (7,5 a 11%), em ferro (2,1 –2,7%) e teores mais baixos em alumínio (1,1-1,8%).

Deve ser assinalada ainda a existência de diferenças entre teores de um mesmo elemento nas duas amostras coletadas na camada de resíduo. Isto poderia ser explicado por uma diferenciação, de acordo com a profundidade, em função da solubilidade do elemento. Entretanto, é bem mais provável que isto se deve à forte heterogeneidade estrutural do resíduo; os fragmentos não se encontram dispersos de maneira homogênea no interior da camada.

II.1.3. Microscopia eletrônica de varredura/EDS

Afim de corroborar e completar as observações mineralógicas e petrográficas, análises complementares com a ajuda do MEV foram realizadas sobre amostras do resíduo da camada. Estas análises, bem como sua comparação com os dados obtidos por DRX e com a relação dos compostos produzidos pela Produquímica, permitiram eliminar certas dúvidas. As diferentes observações foram feitas sobre lâminas delgadas ou sobre pequenos fragmentos do resíduo.

II.1.3.1. O fundo matricial

A matriz geral do resíduo compacto, semelhante a um agregado de pequenos grãos, é constituída, sob um ponto de vista químico, por numerosos elementos, cujas proporções são muito variáveis de um ponto a outro da matriz (Foto II.1.3.1 e Figura I.1.3.1).

Foto II.1.3.1: Micro agregados (néoformados ?), constituindo a matriz geral do resíduo e rico em numerosos elementos. Aumento de 2000X.

Figura II.1.3.1: Espectro EDS com os elementos identificados no conjunto da foto II.2.1.

Como o silício e o magnésio são os elementos dominantes nesta matriz, parece que o talco deve ser o principal mineral e que os outros elementos aparecem intimamente associados. Se bem que o talco seja reputado como um mineral que apresenta baixas taxas de substituição, estudos recentes mostraram a existência de ferro e de manganês em posição octaédrica na estrutura do talco (Martin *et al.*, 1999; Martin *et al.*, 1999).

No que concerne as variações de cores do fundo matricial (do branco ao marrom) nos domínios definidos ao microscópio ótico, as análises químicas por EDS mostram que a cor é associada à presença do ferro ou em menor escala do manganês. Os pequenos cristalitos brancos observados no fundo matricial são na realidade isentos de qualquer impureza e constituídos unicamente de silício e de magnésio (cristalitos de talco padrão).

As análises ao MEV/EDS permanecem coerente com os resultados obtidos por DRX. Distinguem-se nitidamente numerosos cristais romboédricos de magnesita, presentes nas lâminas delgadas do resíduo e nos diferentes fragmentos examinados. Estes cristais, que podem atingir tamanho milimétrico, são reconhecíveis por sua estrutura semelhante àquela da calcita. São geralmente recobertos por pequenas lentes e rosáceas bem cristalizadas que se supõem serem de brucita, e que se formam em detrimento da magnesita (Foto II.1.3.2 e Figura II.1.3.2).

Figura II.1.3.2: Espectro EDS com os elementos identificados no conjunto das fotos II.1.3.2 e II.1.3.3. Anota-se a presença de magnésio unicamente.

Foto II.1.3.2: No centro da foto, micro-cristal de magnesita « primaria » em dissolução, coberta de cristais néoformados sob a forma de lentilhas (brucita), acima e abaixo. Na parte superior da foto, observa-se que as lentilhas parecem cimentadas, provavelmente por uma terceira geração de composto de Mg. Aumento de 2000X.

Foto II.1.3.3: Detalhes das lentilhas e das rosáceas de magnésio. Aumento de 2000X.

Deve se notar igualmente, a presença de pequenos cristais de calcita e de dolomita, assim como fragmentos de quartzo. Sobre estes últimos, zonas de dissolução são nitidamente observáveis. No caso destes minerais, nenhum metal pesado se encontra associado.

II.1.3.2 Os metais pesados e o ferro

Da observação global das lâminas delgadas, pode se extrair que os metais pesados e o ferro estão geralmente concentrados em zonas localizadas na matriz do resíduo, isto é, tanto sob a forma de fragmentos ou de cristalitos arredondados, como preenchendo cavidades entre fragmentos e matriz (Fotos II.1.3.4 e II.1.3.5).

O ferro aparece associado ao magnésio e ao silício, na matriz agregada do resíduo (foto II.1.3.1 e figura II.1.3.1), mas, igualmente, sob a forma de cristais pretos e brilhantes. No entanto, ocorre essencialmente localizado sob a forma botrioidal, associado ao manganês (foto II.1.3.6 e figura II.1.3.3), ou ao cloro ou ainda ao cromo. Estes botrioides são abundantes e espalhados no conjunto do resíduo. O ferro ocorre também como resíduos de forno (fragmentos irregulares e lisos), ou ainda como cristalitos alongados e com ranhuras de tamanho grande. Ele também pode ser observado precipitado nas cavidades.

Fotos II.1.3.4 e II.1.3.5: Localização dos metais pesados e do ferro (zonas claras). Exame ao MEV a partir de lâminas delgadas (elétrons retroespalhados). Estas zonas são fragmentos ou preenchimentos de cavidades. Aumento de 1500X e 200X respectivamente.

Foto II.1.3.4

Foto II.1.3.5

Foto II.1.3.6: Fundo matricial no qual observa-se: (B)= botrioides constituídos de ferro; (N)= nódulos de manganês. Aumento de 3000X.

Figura II.1.3.3: Espectro EDS com os elementos identificados nos botrioides (B) na foto II.1.3.6.

Figura II.1.3.4: Espectro EDS com os elementos identificados nos nódulos (N) na foto II.1.3.6

O manganês, assim como o ferro, pode estar associado à matriz, em proporções muito variáveis. Extraídos preferencialmente do fragmento "RI", cristalitos pretos e brilhantes são compostos de magnésio com ferro, ou magnésio com manganês. Estes cristalitos corresponderiam a piroaurita e desautelsita identificadas por DRX. Entretanto, o Mn é encontrado principalmente incluído em nódulos concêntricos (óxidos ou hidróxidos), juntamente com pequenas quantidades de cálcio (Foto II.1.3.6 e Figura II.1.3.4). Estes nódulos, de tamanho pequeno ($\sim 5\mu\text{m}$), são numerosos e distribuídos caoticamente no resíduo, porém podem aparecer igualmente agrupados (Foto II.1.3.7 e Figura II.1.3.5).

Como pode ser observado através da utilização da técnica de elétrons retroespalhados, os nódulos de manganês apresentam diferenças de concentração em relação ao centro e as bordas. Um centro mais claro é devido, em geral, a um aumento da concentração de manganês em relação ao cálcio. Um centro mais escuro e uma borda mais clara podem ser explicadas pela presença de Zn em detrimento ou não do cálcio.

Foto II.1.3.7: micronódulos concêntricos de Mn observados em elétrons retroespalhados. Composição provável: óxidos e/ou hidróxidos de Mn. Aumento de 3500X.

Figura II.1.3.5: Espectro EDS. Composição média dos nódulos na fotografia II.2.7.

No resíduo, o cobre encontra-se principalmente associado ao cloro, formando finas plaquetas (Foto II.1.3.8 e Figura II.1.3.6). Analisados aos raios X, este composto corresponderia a um cloro hidróxido de cobre hidratado, mais precisamente um polimorfo de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. De acordo com a literatura (Grice et al., 1996; Jambor et al., 1996), estes polimorfos (paratacamita, atacamita ou botallaquita, por exemplo) são minerais de hábitos placoídes, donde o aspecto em conjunto de plaquetas.

De acordo com as microanálises ao EDS, parece que estas plaquetas resultam da dissolução de pequenos cristalitos, que correspondem aos cristalitos escuros do domínio azul (Foto II.1.3.9 e Figura II.1.3.7). Estes cristalitos são constituídos de cobre, de cloro, de zinco e de enxofre (um cloro hidróxido sulfato de cobre e de zinco). Isto concordaria, portanto, com as observações do domínio azul, realizadas ao microscópio ótico.

Foto II.1.3.8: Pequenos cristalitos em plaquetas. Composição provável: polimorfo de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Aumento de 3500X.

Figura II.1.3.6: Espectro de EDS correspondente à análise das plaquetas da fotografia II.2.8 e da fotografia II.2.9.

Outros cristalitos escuros do domínio azul são constituídos de chumbo; isto explica o fato de não serem todos os cristalitos envolvidos por um halo azulado neste domínio.

Foto II.1.3.9: O cloro hidróxido sulfato de cobre e de zinco (massa escura abaixo na direita) está se dissolvendo e é recoberto pelos cristais neofomados sob a forma de plaquetas lisas. Supõe-se que as plaquetas de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ se formam ao detrimento do sulfato. Aumento de 5000X.

Figura II.1.3.7: Espectro EDS com os elementos identificados na foto II.2.8.

Além disso, o zinco e o cobre foram observados, isoladamente, sob a forma de pequenos fragmentos de óxidos, ou no caso do zinco e do chumbo, de sulfatos. Estes fragmentos encontram-se distribuídos de uma maneira generalizada no resíduo.

⇒ O resíduo se apresenta sob a forma de uma camada compacta e estrutura muito heterogênea: ele é composto de uma matriz essencialmente magnesiana e possui numerosas fases cristalinas.

Presentes em fortes teores no resíduo (da ordem do por cento), os metais pesados (Mn, Zn, Cu e Pb) estão principalmente concentrados nos cristalitos, incluídos na matriz magnesiana. Estes cristalitos são óxidos, hidróxidos ou sulfatos, o que vai no sentido dos compostos produzidos pela Produquímica. Se bem que neoformações possam ser geradas “in situ”, parece que os metais pesados não se dispersam na matriz. As diferentes análises efetuadas mostram que fragmentos do solo ferralítico estão incluídos no resíduo. Em proporções que nos são desconhecidas, é provável que uma mistura resíduo bruto-solo tenha existido antes da sua deposição. Realmente, o limite entre a camada e o solo subjacente é nítido, não havendo evidências de interpenetração.

II.2 Diferenciações laterais

Sobre a zona plana, onde se situa o resíduo compacto, foram identificados depósitos de lodos, posteriores à deposição do resíduo, provenientes igualmente da Produquímica. Com o objetivo de descobrir se estes lodos possuem características vizinhas ou não daquelas da camada de resíduo, os três tipos de lodos, bem como certos resíduos com características físicas diferentes, encontrados nos perfis do seção transversal foram coletados. Eventualmente, o exame destes resíduos poderiam permitir a obtenção de informações suplementares que concernem a composição da camada de resíduo.

Como visto anteriormente, somente amostras perturbadas dos perfis T1, T2, T3, T7, T15 e T16 foram coletadas. Este capítulo tratará unicamente das amostras correspondentes aos diferentes resíduos; o estudo dos horizontes do solo laterítico subjacente e portanto a influência do resíduo sobre estes últimos será abordado na quarta parte deste documento.

Contrariamente às amostras da camada, somente análises químicas e uma identificação mineralógica foram praticadas sobre as amostras do seção transversal.

A tabela II.2.1 descreve as amostras coletadas nos perfis, o tipo de resíduo ou lodo associado, suas particularidades texturais bem como os compostos identificados por raios-X.

Tabela II.2.1 : Descrição de diferentes amostras de resíduo do seção transversal.

Amostra	Tipo	Textura	Minerais identificados
T1A	Pequeno horizonte laranja	argilosa	Q (1), Musc (2), C (2) e T (3)
T2A	Resíduo tipo camada	friável	Q (1), C (1), Mags (1), T (2), K(2), Musc (2) e S (2)
T3A	Pequeno horizonte rosa	arenosa	Mags (1), B (2), C (2), e K(5)
T7A	Pequeno horizonte verde	arenosa	T (1), Q(1), Ank (1) e Musc (2)
T7B	Lodo laranja	argilosa	T (1), Q(2), Ank (2), Magt (2), Mags (3) + compostos de ferro
T11A	Lodo marrom	argilosa	T (2), Q(1), K (2), Musc (2) e Magt (3)
T11B	Lodo marrom	argilosa	Magt (1), Q(1), Musc (2), K (3), B (3) T (3)
T15A	Lodo preto	argilosa	Mags (1), T (2), Q (2), Musc (3) e K(3)

Mags=magnetita, **Magt**=magnetita, **Musc**=muscovita, **T**=talco, **Ank**=ankéríta ($\text{Ca(Fe, Mg, Mn)(CO}_3)_2$), **C**=calcita, **B**=brucita, **K**=caolinita, **Q**=quartzo et **S**=escolécita. O numero entre parênteses indica a abundância do mineral na amostra ; (1) correspondendo a fase majoritária.

Como no caso da camada de resíduo, os difratogramas obtidos são muito complexos e os diferentes resíduos ou lodos coletados ao longo da seção transversal são também

particularmente ricos em fases cristalizadas. Assim, somente as fases correspondentes às principais reflexões puderam ser identificadas.

A partir dos resultados mineralógicos constata-se que, apesar dos tipos de resíduos ou de lodos serem de aspecto físico muito diferente, as fases cristalizadas determinadas são mais ou menos idênticas e correspondem igualmente àquelas que haviam sido identificadas na camada de resíduo. Somente diferem as proporções das fases nas diferentes misturas.

O estudo dessas amostras permitiu, além disso, colocar em evidência a presença de ankerita nos resíduos, um carbonato de cálcio, contendo ferro, magnésio e manganês em proporções variáveis. A reflexão principal ($d= 2,9$) se confunde com a do escolecita (zeolita) a $d= 2,87$.

A presença dos três minerais típicos do solo ferralítico (quartzo, caolinita e muscovita) reforça a hipótese da mistura solo-lodo antes da deposição.

Os resultados das análises químicas são apresentadas na tabela II.2.2.

Tabela II.2.2 : Análises químicas dos diferentes tipos de resíduo da seção transversal.

Amostra	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MnO	MgO	Zn	Cu	Pb	Ni	Cr	H₂O	LOI	Total
	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%
T1A	41,6	10,4	6,5	1,6	11,2	18256	1000	193	62	82	2,6	13,1	88,8
T2A	19,6	6,2	6,3	5,8	22,8	19354	3037	174	72	60	4,39	22,5	89,6
T3A	10,6	2,2	3,9	2,7	40,3	9294	1222	37	50	31	3,7	29,3	93,7
T7A	53,2	3,8	4,2	2,9	23,2	9363	383	68	106	82	2,1	4,8	95,2
T7B	38,9	4,6	14,9	0,5	25,1	1542	44	77	48	10	5,9	8,5	98,4
T11A	48,0	10,0	10,1	3,1	11,6	6653	192	100	58	173	3,1	11,1	97,7
T11B	33,0	7,5	15,1	2,7	19,1	12350	317	122	173	151	5,5	12,2	96,7
T15A	21,6	4,6	11,9	17,1	18,2	10940	845	130	116	405	5,5	18,6	98,5

Os dados químicos estão de acordo com os precedentes resultados mineralógicos. Realmente, a presença de minerais majoritários e de elementos associados são perfeitamente correlacionáveis (amostras T1A e T7A e T11A). A forte porcentagem da perda ao fogo traduz a presença de carbonatos. Por outro lado, convém observar que as análises praticamente fecham a 5% e quando a diferença é superior, caso das amostras T1A, T2A e T3A, isto deve-se a alta porcentagem de calcita (o cálcio não foi analisado) nas amostras.

No que concerne os metais pesados, os teores medidos nas amostras permanecem muito elevados, porém nitidamente mais baixos que aqueles da camada do resíduo.

Contrariamente aos elementos maiores, eles não parecem ser correlacionáveis a qualquer mineral.

Como foi observado anteriormente, quando do estudo micromorfológico da camada do resíduo, parece que a cor marrom é efetivamente associada a um teor de ferro elevado (T7B, T11A e T11B) e que a cor preta ao manganês (T15A). Ao contrario, se bem que a amostra T15A apresenta um valor de manganês de 17,1% em peso do óxido, nenhuma fase particular foi observada na análise aos raios-X. Isto nos leva a pensar que os óxidos de manganês que foram observados no capítulo precedente estão sob forma amorfa ou mal cristalizado.

⇒ Se bem que a observação de terreno tenha feito aparecer uma complexidade topográfica da zona do depósito (diferentes tipos de resíduo), as diferenciações laterais são, com efeito, relativamente pouco pronunciadas. Efetivamente, por comparação com o resíduo compacto da camada, encontramos nas amostras coletadas nos perfis da seção transversal que atravessa esta zona:

- os mesmos elementos maiores, cujo magnésio constitui o elemento traçador do resíduo;
- as mesmas fases cristalizadas do resíduo;
- as mesmas fases cristalizadas do solo, indicando uma mistura;
- os mesmos metais pesados em abundância (Zn, Mn, Pb e Cu).

II.3. Teste experimental de reatividade do resíduo: utilização de um extrator soxhlet

II.3.1 Introdução

Como regra geral, a evolução dos materiais na superfície da Terra resulta da ação de diferentes agentes climáticos e em particular da água. O ciclo da água sendo caracterizado por quatro fases sucessivas e/ou simultâneas: a precipitação atmosférica, a infiltração (escoamento), a acumulação e finalmente a evaporação, é, portanto, uma experiência cíclica, aquela que se melhor adapta ao estudo dos fenômenos de alteração.

Sem dúvida, o fenômeno de alteração é caracterizado por sistemas físico-químicos abertos, onde a entrada e a saída de fluidos são contínuas. Os fluidos não permanecem em contato permanente com o material em vias de alteração e, desta maneira, o equilíbrio entre a fase sólida e a fase líquida é raramente atingido.

No laboratório, existe duas maneiras de se estudar a evolução de um material e que se aproximam mais ou menos das condições encontradas na natureza. A primeira consiste em coletar uma coluna de solo não perturbado e simular as condições de precipitação. Este método é aquele que reproduz melhor as condições exteriores reais, mas permanece muito exigente do ponto de vista experimental.

O segundo, utiliza um extrator do tipo soxhlet. Foi Pedro (1964) quem primeiro utilizou e adaptou este aparelho para estudar a evolução e a reatividade dos minerais e de rochas. É verdade que este método está nitidamente mais longe das condições do meio natural que o precedente: as principais críticas concernem a temperatura elevada do sistema e o fato de que a amostra não conserva mais sua estrutura inicial. Entretanto, ele pode fornecer indicações precisas sobre a reatividade dos materiais, em uma experiência de curto prazo. No caso que nos interessa, isto é o estudo da reatividade do resíduo, o método desenvolvido por Pedro torna-se cômodo e rápido. Ele fornece informações suplementares quanto à estabilidade do resíduo e a solubilidade das fases que o constituem.

II.3.2. Descrição do soxhlet

Do ponto de vista hídrico, o soxhlet adaptado por Pedro reproduz o ciclo da água (Figura II.3.1). Efetivamente, a solução que se encontra no balão, aquecida à temperatura desejada, se evapora por um tubo lateral e vai se condensar graças ao sistema de refrigeração a bolas superior. O líquido percolado se acumula na parte central do soxhlet e impregna o material aí colocado. A amostra, colocada geralmente abaixo do nível do sifão, encontra-se alternativamente em um estado total de impregnação e em um estado de umidificação superficial. Quando o nível do líquido atinge aquele do sifão, a solução é eliminada para o balão e o ciclo se reinicia.

Do ponto de vista geoquímico, este aparelho permite obter uma dissolução contínua dos fragmentos da amostra. As duas fases resultantes do processo (sólida e líquida) podem ser separadas facilmente e recuperadas a medida que a evolução progride. A primeira é a fase sólida residual que se encontra no cartucho, constituída por minerais neoformados "in situ" e por compostos insolúveis nas condições experimentais. A segunda é a fase lixiviada que contém os elementos susceptíveis de migrar em solução. Graças ao sistema soxhlet, esta fase se concentra progressivamente no balão, por evaporação sucessiva (Melfi, 1971).

Além disso, este dispositivo é prático pois permite a escolha dos parâmetros de alteração, como a drenagem, que depende do aquecimento, da quantidade de solução introduzida no balão e da natureza da solução de alteração.

II.3.3. Protocolo experimental

Os ensaios foram realizados utilizando cerca de 40g de amostra da camada de resíduo, anteriormente peneirados a 2mm e colocados em cartuchos de celulose. No presente caso, a amostra foi colocada na parte inferior ao máximo de líquido de percolação, isto é, abaixo do nível do sifão. As condições térmicas e hídricas das experiências são idênticas às adotadas por Pedro (1964) e Melfi (1971); a lixiviação é contínua e intensa, da ordem de 3,5 L/dia e a temperatura foi mantida constante a 70°C. O volume de solução no balão é de 200ml.

Quanto à natureza das soluções empregadas, optou-se em um primeiro ensaio usar água ultrapura e, em um segundo, uma solução fracamente concentrada em ácido acético, de maneira a obter um pH de 4,5. Este pH foi escolhido pois é vizinho do pH médio medido nas águas de chuva do local estudado (ver capítulo seguinte).

Figura II.3.1: Esquema do dispositivo experimental tipo soxhlet

Os experimentos não foram lançados simultaneamente por falta de material experimental. Todas as cinquenta horas mais ou menos, o balão e seu conteúdo foram retirados e trocados por um outro balão com uma nova solução original. Para remediar eventuais depósitos particulares sobre o vidro, o balão utilizado foi limpo ao ultrassom durante ½ hora. O volume de solução concentrada é medido e filtrado à 0,45 μm e depois a 0,22 μm . Alíquotas do filtrado foram conservadas a frio para análise de ânions e alíquotas acidificadas foram utilizadas para análise dos cátions. A análise da amostra retida no cartucho após o ensaio nos traz informações sobre a reatividade e evolução química e mineralógica do resíduo “in situ”.

A Tabela II.3.1. apresenta uma recapitulação das experiências realizadas.

Tabela II.3.1: Apresentação das diferentes amostras obtidas durante as experiências sobre a reatividade do resíduo.

Experiência utilizando uma solução ácida acético a pH=4,5			Experiência utilizando água ultrapura*		
Amostra obtida (lixiviado filtrado e filtros usados)	Tempo de coleta (em horas)	Volume percolado (litros)	Amostra obtida (lixiviado filtrado e filtros usados)	Tempo de coleta (em horas)	Volume percolado (litros)
AA1	9	1,3	AD1	42,5	6,2
AA2	33	4,8	AD2	112	16,3
AA3	98	14,3	AD3	161	23,5
AA4	148	21,6	AD4	210	30,6
AA5	200	29,2			
AA6	274	40,0			
AA7	333	48,6			

*No caso do ensaio com água ultrapura, ocorreu um problema no nível da alimentação da água de resfriamento e a experiência teve que ser interrompida após 200h.

Os lixiviados filtrados, os filtros utilizados assim como os sólidos residuais resultantes de cada experiência foram em seguida analisados.

II.3.4. Resultados e discussão

II.3.4.1. Os sólidos residuais

Os constituintes minerais identificados a partir dos difratogramas dos sólidos residuais são idênticos àqueles do resíduo. Somente algumas proporções variam em relação ao sólido inicial. (Figura II.3.2 e Tabela II.3.2).

Figura II.3.2: Difratomogramas do resíduo antes e depois experiências. AA=ácido acético; AD= água ultrapura.

Figura II.3.3: pH medido nos lixiviados acumulados nos balões. AA=ácido acético; AD= água ultrapura.

Figura II.3.4: Massas de partículas coletadas nos lixiviados acumulados nos balões. AA=ácido acético; AD= água ultrapura.

Tabela II.3.2: Características químicas e mineralógicas do resíduo antes e depois dos ensaios.

Elemento	Resíduo inicial	Resíduo após do ensaio com água ultrapura	Resíduo após do ensaio com solução acida	Mineral	Resíduo inicial	Resíduo após do ensaio com água ultrapura	Resíduo após do ensaio com solução acida
SiO ₂ %	17,7	15,78	15,7	Magnesita	(1)	(2)	(1)
Al ₂ O ₃ %	4,9	4,01	3,97	Brucita	(2)	(3)	(3)
Fe ₂ O ₃ %	6,45	6,61	6,85	Talco	(3)	(3)	(2)
MnO%	7,28	5,34	5,10	Hidrotalcita	(4)	(4)	(3)
MgO%	19,90	28,14	25,44	Calcita	(3)	(1)	(2)
ZnO %	3,3	3,1	2,3	Quartzo	(1)	(2)	(1)
CuO%	0,4	0,9	0,8	Caolinita	(3)	(3)	(3)
Pb ppm	370	320	138	Muscovita	(4)	(5)	(4)
Ni ppm	87	116	121	Magnetita	(4)	(5)	/
Total (%)	60	64	60	escolécita	(3)	(4)	(3)

O número entre parênteses indica a abundância do mineral na amostra; (1) correspondendo a fase majoritária. Os 40% faltando na composição química das amostras corresponde principalmente aos agrupamentos tipo oxi-hidroxidos, sulfatos, cloruros, etc... não medidos.

Certas diferenças de teores entre a amostra do resíduo antes e após os ensaios parecem pouco confiáveis, pelo fato de apresentarem valores excessivos (~10% para o magnésio entre o resíduo inicial e o resíduo após o teste com água ultrapura). O fato da análise química das amostras antes e após o ensaio não ter sido realizada no mesmo laboratório poderia ser a origem de tais diferenças. Entretanto, em uma mesma amostra, as relações entre os elementos se conservaram aproximadamente constantes.

Ao contrário, se compararmos as amostras residuais dos dois testes, os resultados das análises químicas mostram valores pouco diferentes uns dos outros. Realmente, as medidas correspondentes ao material lixiviado refletem baixas quantidades. São portanto, principalmente, as análises químicas das fases lixiviadas no balão que vão permitir as comparações entre os elementos.

De acordo com a difratograma do sólido do ensaio com solução acidificada, os dois minerais majoritários são a magnesita e o quartzo, enquanto que a calcita é a fase dominante no ensaio com água ultrapura. Ao contrário, nos dois casos, a proporção de brucita diminui fortemente, enquanto que a de escolécita aumenta ligeiramente. O forte aumento da intensidade da reflexão da calcita pode ser devido a um efeito de precipitação da calcita ou de uma melhor cristalização deste mineral. A larga reflexão a 7,7 obtida sobre o difratograma do resíduo mais fino pode sugerir uma melhor cristalização do composto correspondente durante o ensaio. Isto permitiu identificar como sendo um mineral de estrutura tipo hidrocalcita [Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆.4H₂O], subgrupo romboédrico. Este subgrupo é constituído de carbonatos hidratados, cuja piraurita e a desautelsita, já identificados nos fragmentos do resíduo, fazem parte.

II.3.4.2 As fases lixiviadas no balão

As variações de pH do lixiviado dos dois ensaios durante o experimento são representadas na Figura II.3.3. Nos dois casos, os pH são elevados ($>8,4$). Para o ensaio com água ultrapura, o pH inicial é mais baixo, porém em seguida, evolui como para o ensaio utilizando o ácido acético. Neste caso, duas zonas aparecem: a primeira, correspondendo às primeiras 150 horas, é caracterizada por um pH elevado ($\sim 9,6$) que diminui lentamente. Este pH inicial, vizinho do pH do resíduo ($\sim 9,5$) é, provavelmente, dominado pela presença majoritária de magnesita no sólido, sendo a magnesita um dos compostos mais solúveis do resíduo. Seu elevado valor se explicaria por um excesso de íons de CO_3^{2-} , liberados por dissolução dos carbonatos. A segunda zona, além das 200h, é uma zona estável, onde o pH se estabiliza a 8,4. Supõem-se que o equilíbrio entre sólidos e solução foi atingido para estes lixiviados. O valor do pH é próximo do pH de equilíbrio da calcita, medido em condições normais, que é de 8,2 (McBride, 1994). Este dado corrobora a hipótese que os carbonatos têm uma influência dominante sobre o pH da solução.

Observa-se esses mesmos aspectos de curvas para a massa de material particulado coletada nos filtros durante os ensaios, com um corte ao redor de 150h (Figura II.3.4).

II.3.4.2.1. Mineralogia do material particulado

O material particulado corresponde aqui a partículas que foram precipitadas no balão, pois o cartucho de celulose é normalmente filtrante. Para cada fase lixiviada, o tamanho do material particulado é superior a $0,45\mu\text{m}$. Após filtração a $0,45\mu\text{m}$, o lixiviado é límpido e nenhum outro material foi recolhido pelos filtros de $0,22\mu\text{m}$. A Tabela II.3.3. resume a morfologia e a mineralogia do material particulado de cada lixiviado.

Em conjunto com as observações do parágrafo II.3.4.1, estes resultados sugerem que uma parte da brucita dissolvida recristaliza em seguida sob a forma de finas partículas no balão, o que explica a diminuição de proporção de brucita observada nos difratogramas dos sólidos residuais e as importantes concentrações particuladas de magnésio medidas.

Tabela II.3.3 Descrição do material particulado dos lixiviados das experiências de reatividade do resíduo.

Filtros estudados	Aspecto e cor	Mineralogia
AA1	Finas partículas marrom rosado	Brucita bem cristalizada
AA2	Finas partículas rosado	Brucita e hidrotalcita mal cristalizadas
AA3	Lantejoulas brilhantes hidrófobas	Brucita
AA4	Lantejoulas brilhantes hidrófobas	Brucita em menor quantidade
AA5	Lantejoulas brilhantes hidrófobas	Largo sinal de amorfos
AA6	Lantejoulas brilhantes hidrófobas	Largo sinal de amorfos
AA7	Lantejoulas brilhantes hidrófobas	Largo sinal de amorfos
AD1	Finas partículas marrom rosado	Brucita bem cristalizada
AD2	Finas partículas rosado	Brucita e hidrotalcita mal cristalizadas
AD3	Partículas finas de cor creme e algumas lantejoulas brilhantes	Calcita bem cristalizada, hidrotalcita e outros minerais mal cristalizados
AD4	Lantejoulas brilhantes hidrófobas	Largo sinal de amorfos

Onde AA= ácido acético e AD=água ultrapura.

II.3.4.2.1 Composição química da fração particulada do lixiviado

Nos dois ensaios efetuados, o magnésio é o elemento majoritário na fração particulada do lixiviado; entretanto, as concentrações em cátions maiores permanecem inferiores àquelas medidas na fração dissolvida (Figuras III.3.5 e III.3.6).

Ao contrário, os metais pesados estão essencialmente sob a forma particulada (Figuras III.3.7 e III.3.8). O fato de existir fracas concentrações na fração particulada ou dissolvida significa que eles estão incluídos nos compostos mais estáveis que os carbonatos. Com exceção do cobre, talvez, o lento aumento de concentrações particuladas e dissolvidas a medida dos lixiviados sucessivos prova que estes compostos são todavia sensíveis à alteração.

No ensaio com ácido acético, o aspecto da curva do magnésio particulado apresenta as duas mesmas zonas assinaladas anteriormente. Se a primeira corresponde à recristalização da brucita, a segunda é devida a um outro composto de magnésio, porém mal cristalizado. De acordo com as reflexões DRX obtidas, parece se tratar de um composto de tipo hidrotalcita. No ensaio utilizando água ultrapura, observa-se também a cristalização de um outro carbonato, a calcita.

Figura II.3.5: Concentrações de Na, Ca, K e Mg dissolvidos dos lixiviados dos testes de reatividade do resíduo.

Figure II.3.6: Concentrações de Na, Ca, K e Mg particulados dos lixiviados dos testes de reatividade do resíduo.

Figura II.3.7: Concentrações de Fe, Cu, Zn e Mn dissolvidos dos lixiviados dos testes de reatividade do resíduo.

Figura II.3.8: Concentrações de Fe, Cu, Zn e Mn particulados dos lixiviados dos testes de reatividade do resíduo.

Figura II.3.9: Concentrações de SO_4 , NO_3 e Cl dissolvidos dos lixiviados dos testes de reatividade do resíduo.

II.3.4.2.2. Composição química da fração dissolvida do lixiviado

As concentrações em elementos dissolvidos são bastante fracas em comparação com as quantidades inicialmente presentes no resíduo bruto, em particular para os metais pesados. Geralmente, as concentrações em elementos dissolvidos registra uma forte diminuição entre o primeiro e o segundo lixiviado (Figuras III.3.5, III.3.7 e III.3.9). Isto traduz a existência no resíduo de compostos muito solúveis, dissolvidos desde o primeiro lixiviado.

Em ambos os ensaios, constata-se igualmente que as concentrações em cloretos, sulfatos e nitratos, medidos unicamente na fração dissolvida, são particularmente importante em relação aos outros elementos. Isto mostra que estes elementos são significativamente presentes no resíduo, sob forma muito solúvel nas condições experimentais.

Como na fração particulada, o magnésio dissolvido continua sendo o cátion dominante e apresenta uma contínua diminuição de concentração durante o ensaio. Observando-se as matrizes de correlação entre os elementos (Tabelas II.3.4 e II.3.5), constata-se que os ânions, o potássio e o cobre dissolvido seguem a mesma tendência. O cálcio e sódio são igualmente correlacionados, mas unicamente no caso do ensaio conduzido com água ultrapura.

O zinco apresenta comportamento de acordo com o ensaio. Ele é freqüentemente associado ao magnésio: sob forma dissolvida no ensaio com solução acidificada e sob forma particulada com água ultrapura. Neste último caso, sua forma dissolvida é correlacionada ao ferro.

O fato do cobre dissolvido variar da mesma maneira que os ânions e mais particularmente com os sulfatos, de acordo com os resultados obtidos no ensaio com o ácido acético está de acordo com os minerais identificados graças ao estudo dos fragmentos do resíduo.

Em relação à massa da amostra e às concentrações iniciais, as concentrações particuladas e dissolvidas medidas nos lixiviados são relativamente baixas. Nas condições experimentais escolhidas, a massa total lixiviada, materiais particulados e dissolvido juntos, não ultrapassam 3,5% da massa da amostra (Tabela II.3.6). Além disso, se bem que seu volume total percolado sobre o resíduo seja bem inferior àquele do ensaio com a solução acidificada, o ensaio conduzido com água ultrapura mobiliza quase que a mesma quantidade de material. A volume iguais, a massa lixiviada será quase que uma vez e meia superior à massa lixiviada pela solução acidificada.

II.3.4.3. Mobilidade dos elementos

A partir da comparação entre a relação das concentrações iniciais no resíduo (R_i) e a relação das massas totais lixiviadas (R_f), é possível estabelecer uma sequência de mobilidade para os elementos do resíduo.

A relação R_i das concentrações no resíduo leva em conta as quantidades iniciais, enquanto que a relação das massas lixiviadas considera as concentrações finais. Para o cálculo de R_f , retoma-se os valores de massas totais calculadas para um elemento na Tabela II.3.6.

Para um elemento 1 e um elemento 2 $R_i = C_{1i}/C_{2i}$ e $R_f = C_{1f}/C_{2f}$. Se $R_i=R_f$, estes elementos são semelhantemente móveis. Se $R_f < R_i$, o elemento 1 é menos móvel que o elemento 2 e se $R_f > R_i$, é o elemento 2 que é o mais móvel.

Os resultados estão presentes na Tabela II.3.7.

Tabela II.3.7 : Relações R_i e R_f das concentrações do resíduo bruto e das massas totais lixiviadas.

C2	R_i				R_f (solução acidificada)				R_f (água ultrapura)			
	Fe	Cu	Zn	Mn	Fe	Cu	Zn	Mn	Fe	Cu	Zn	Mn
Fe												
Cu	16,1				0,5				0,6			
Zn	2,0	0,1			0,9	1,6			1,4	2,1		
Mn	0,9	0,1	0,5		0,7	1,3	0,8		1,8	2,8	1,3	
Mg	0,3	0,0	0,2	0,4	(0,3)	0,5	0,3	0,5	0,4	0,7	0,3	0,2

Onde em negrito, $R_i > R_f$ e em (), $R_i \sim R_f$.

Por comparação entre as duas relações, obtém-se a seguinte sequência de mobilidade para os ensaios com solução acidificada:

e para os ensaios com água ultrapura:

Qualquer que seja a solução de percolação empregada, o zinco e sobretudo o cobre permanecem os elementos os mais sensíveis à alteração, o que está coerente com as fases portadoras anteriormente identificadas. Estudando resíduos de origem diferente, outros autores constataram que o cobre era o metal mais móvel (Xiao et al., 1999; Greter-Domerque et Vedy,

1989). Ao contrário, as quantidades importantes de magnésio lixiviadas refletem a forte concentração inicial no resíduo e não seu grau de mobilidade.

A mobilidade dos metais pesados do resíduo depende da distribuição de cada elemento na fase sólida que controla as taxas de lixiviação iniciais. Os elementos que se encontram na superfície das partículas devem ser mais acessíveis à solução de percolação. Em consequência, são eles que vão ser lixiviados com taxas mais rápidas, sobretudo se estiverem associados a fases solúveis; como é o caso do cobre, que uma das formas presentes no resíduo é de hidro-sulfatos, enquanto que o zinco está mais uniformemente distribuído na matriz do resíduo.

No presente caso, o pH tem um papel igualmente importante na mobilidade dos elementos. Xiao et al., (1999) estudaram a mobilidade dos metais contidos em um resíduo possuindo fortes semelhanças com o resíduo estudado através de seu pH fortemente alcalino e a presença majoritária de carbonatos (CaCO_3). Da mesma forma que aqui, eles colocaram em evidência concentrações de lixiviados muito baixas em metais pesados, sem correlação particular com as fortes concentrações iniciais no resíduo, e pH finais da ordem de 9.

Assim, parece que as fracas quantidades de metais mobilizados se explicam pela forte alcalinidade do meio. Por um lado, por um pH muito básico, o que é coerente com os numerosos estudos sobre a influência do pH sobre a fixação dos metais pesados. Por outro lado, pela existência de cálcio e de magnésio que têm um papel importante na estabilização dos metais no resíduo pela sua capacidade tampão (Fanfani, 1997).

A luz destas constatações, parece razoável pensar que teríamos muitos anos para que uma lixiviação natural pudesse levar ao mesmo resultado. Do ponto de vista dos metais, o resíduo é portanto relativamente estável e pouco alterável.

⇒ Nas condições de temperatura e de drenagem superiores às normais (70°C e 3,5L/dia), o resíduo sofreu poucas modificações e sua mineralogia permanece essencialmente a mesma.

Os principais elementos exportados são os ânions e o magnésio, com concentrações iniciais no lixiviado que podem atingir 1g/L.

Os metais pesados estão incluídos em compostos relativamente resistentes à alteração; a concentração na fase lixiviada não ultrapassa a centena de µg/L.

Parte III. Fundo geoquímico local

III.1. Fundo pedológico

Valores de referencia local, ou fundo geoquímico, são necessários para o diagnostico do estado de contaminação do local, isto é precisa-se estabelecer se o teor elevado de um determinado elemento ou de um mineral específico no solo não é de origem natural (Latrille, 1998).

Este capítulo tratara unicamente da descrição do compartimento mineral do perfil laterítico natural e dos valores do fundo geoquímico pedológico, obtidas a partir das análises químicas das amostras solidas. Tudo que concerne a solução livre do solo será abordada no capítulo III.3.

O poço P1, localizado a montante da zona do deposito do resíduo, constitui o perfil natural de referencia. Entretanto, como descrito anteriormente, no capítulo I.8, verifica-se que o perfil do poço P3, situado a jusante, não sofre a influencia do deposito. De fato, ele apresenta uma organização dos horizontes idêntica aquela do perfil P1. e, ao contrario dos perfis da vertente, não possui horizontes de coluvionamento do resíduo. Se as análises químicas corroboram esta hipótese, as concentrações medidas no perfil P3 completarão as analises obtidas a partir de P1.

III.1.1 Caraterização do compartimento mineral

Assim como para o resíduo, diferentes análises são efetuadas com as amostras coletadas em P1 e P3, afim de caracterizar qualitativamente e quantitativamente o solo laterítico.

III.1.1.1 Mineralogia e petrologia

Nas figuras III.1.1 a III.1.5, são apresentadas os difratogramas e as fotos de lâminas delgadas dos horizontes lateríticos observados no perfil natural do poço P1, e do P3.

No horizonte A, distingue-se pequenos cristais de quartzo, muito fraturados e possuindo as vezes algumas reentrâncias, e micronódulos ferruginosos, no seio de uma matriz argilo-ferruginosa, de cor muito escura, devido a presença de matéria orgânica (foto III.1). Cristais de muscovita são muito pequenos e pouco abundantes. Trata-se de um horizonte rico em restos vegetais, onde estão presentes numerosas raízes (foto III.2). A pedoturbação é bem visível. A porosidade deste horizonte é particularmente importante, assim como no conjunto das amostras ao longo do perfil.

Foto III.1: A esquerda, corte transversal de raiz. A direita, matriz argilo-ferruginosa de cor escura devido a presença de matéria orgânica. Distingue-se nitidamente a perturbação do solo laterítico devido a penetração da raiz (luz natural).

300µm

Foto III.2: Relíquo de alteração (concêntrico), a direita (granada). Os fragmentos pretos irregulares a esquerda correspondem a detritos de vegetais. Q=quartzo, P=porosidade, M=moscovita, m=matriz argilo-ferruginosa.

300µm

Perfil laterítico

■ coleta de amostra
○ saprolito a estrutura conservada

K=caolinita
Q=quartzo
M=moscovita
Gi=gibbsita
Go=goethita

Figura III.1.1: Descrição do horizonte A do poço P1

Foto III.3: Cristais de quartzo angulosos e pouco fraturados (Q) e de muscovita (M) na matriz ferruginosa. Distingue-se ainda detritos vegetais (fragmentos pretos). Foto em luz natural.

300µm

Foto III.4: Ao centro, nodulo ferruginoso, a esquerda, pequeno cristal de turmalina verde, incluídos na matriz ferruginosa. A porosidade (P) permanece larga mas a pedoturbação é menos importante que no horizonte precedente (luz natural).

300µm

Perfil laterítico

Figura III.1.2: Descrição da parte alta do horizonte B do perfil P1

Foto III.5: A esquerda, vestígio de alteração concêntrico incluído numa matriz argilo-ferruginosa mais clara e a direita, cristal de muscovita em baguete milimétrica (luz natural).

300µm

Foto III.6: Ao centro, outro vestígio de alteração (mas de forma nodular), os quais são numerosos na parte baixa do horizonte ocre (luz natural).

300µm

Perfil laterítico

K=caolinita
Q=quartzo
M=muscovita
Gi=gibbsita
Go=goethita

Figura III.1.3: Descrição da parte baixa do horizonte B do perfil P1

Foto III.7: Cristais de quartzo pouco alterados (Q) na matriz ferruginosa (luz natural).

300µm

Foto III.8: Mesma foto mas em luz polarizada. Distingue-se as finas baguetes de muscovita incluídas na matriz ferruginosa.

300µm

Perfil laterítico

Figura III.1.4: Descrição do horizonte de transição B/C do perfil P1

Foto II.9: A esquerda e mais no centro, cristais de quartzo fraturados e de muscovita milimétricos (luz natural).

300µm

Foto II.10: Foto em luz polarizada, onde apresentam-se, a esquerda, a laterita, reconhecível a sua matriz argilosa e, a direita, o saprolito a estrutura herdada da rocha mãe com seus isoquartzos.

300µm

Perfil laterítico

- coleta de amostra
- saprolito a estrutura conservada

K=caolinita
Q=quartzo
M=muscovita
Gi=gibbsita
Go=goethita

Figura II.1.5: Descrição do horizonte C do perfil P1

Na parte superior do horizonte B, observa-se cristais de quartzo de tamanho superior e “baguetes” de muscovita maiores (foto III.3). A pedoturbação é ainda perceptível e a matriz é mais clara, de cor ocre-amarelada. Observa-se cristais pleócroicos de turmalina verde, assim como nódulos ferruginosos de tamanho maior (foto III.4). A parte inferior do horizonte B caracteriza-se por cristais de muscovita milimétricos mas, sobretudo, pela presença de vestígios de inúmeros minerais alterados (fotos III.5 et III.6). Os quartzos são mais angulosos e os restos de vegetais quase ausentes.

O horizonte de transição B/C particulariza-se pela presença de cristais de quartzo menos fraturados e muitos abundantes na matriz, em relação aos horizontes precedentes (fotos III.7 et III.8).

No horizonte C, a matriz ferruginosa aparece menos homogênea e o tamanho dos cristais de quartzo e de muscovita atingem alguns milímetros (foto III.9). Verifica-se, na alterita a presença de litoreliquias de quartzitos e fragmentos de biotita.

Nos difratogramas obtidos, observa-se pouco ou nenhuma diferença da mineralogia ao longo do perfil: são quartzo, caolinita e muscovita, sendo o quartzo o mineral dominante. Anota-se também a presença sistemática de goethita mal cristalizada, como traços e a de gibbsita, aleatória.

Alem dos três minerais característicos (quartzo, caolinita e muscovita) e dos nódulos de ferro, o exame ao MEV das lâminas delgadas e dos fragmentos de solo, permitiu a identificação de zircões, microcristais de anatásio.

Afim de melhor conhecer a porosidade do solo natural, a densidade real e a densidade aparente das amostras de solo do perfil P1 foram medidas. A densidade real medida em algumas amostras é de $2,5 \text{ g/cm}^3$, aproximativamente. De fato, num perfil laterítico e sobre uma pequena profundidade, as variações da densidade real são pouco significativas. Pode-se, portanto, extrapolar este valor ao conjunto das amostras do perfil, sem introduzir um erro muito grande. Este valor está de acordo com medidas de densidade ($d=2.56$) realizadas por Medina e Leite (1985) para latossolos amarelos cobertos por gramíneas. As densidades aparentes estão apresentadas na tabela AIII.1.1 (em anexo). O valor médio é de $1,48 \text{ g/cm}^3$. O que significa que a porosidade media do solo natural laterítico no poço P1 é de aproximativamente 41%.

III.1.1.2. Caracterização química

Os valores do pH medidos e os resultados das análises químicas correspondentes aos perfis P1 e P3 encontram-se na tabela III.1.1. Oscilam por volta de 4,7 em P1 e de 5 em P3 e traduzam bem a acidez dos solos lateríticos.

Tabela III.1.1: Caracterização química das amostras dos perfis lateríticos P1 e P3.

Amost.	Profund. (cm)	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	LOI %	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ni ppm	Cr ppm	C total %	pH	Media pH
1-1	8	60.5	16.4	7.02	<0,01	0.1	0.1	0.07	1.06	0.95	12.2	32	23	90	20	71	2.34	4,76	
1-2	35	63.8	17.0	6.88	0.01	0.1	0.01	0.08	1.08	0.95	9.38	19	17	25	12	71	1.09	4,56	
1-3	60-70	64.1	16.3	7.33	0.01	0.1	0.03	0.07	0.92	0.9	8.02	19	8	16	15	81	0.61	4,77	
1-4	92-102	59.6	19.5	8.48	0.01	0.1	0.03	0.06	1.24	1.04	9.38	24	21	22	14	92	0.37	4,69	
1-5	122-132	62.2	19.6	7.55	0.02	0.2	0.04	0.1	1.86	1.08	6.88	29	27	22	16	77	0.17	4,80	4.72
3-1	6-16	62.8	14.7	7.23	<0,01	0.2	<0,01	0.03	0.55	0.97	11.9	27	17	68	16	78	2.94	5,06	
3-2	30-39	62.8	16.2	6.95	<0,01	0.1	<0,01	0.02	0.55	1.03	10.7	15	16	37	12	76	1.03	4,90	
3-3	73-83	62.6	16.8	8.63	0.01	0.1	0.04	0.03	0.52	1.07	9.17	25	21	19	15	110	0.59	5,05	
3-4	93-103	59.2	19.7	8.13	0.01	0.1	0.02	0.03	0.67	1.12	9.35	20	16	18	18	80	0.25	5,08	
3-5	122-132	61.1	19.8	7.72	0.01	0.1	0.01	0.03	0.86	1.17	8.08	20	14	17	19	84	0.17	4,90	4.99

Em geral, as concentrações medidas para as amostras de P3 são similares às aquelas de P1, o que confirma o fato do poço P3 ser pouco marcado pela presença do depósito de resíduo a montante. Os valores medidos são coerentes com os de um latossolo: silício, alumínio e ferro são os elementos dominantes e as porcentagens de carbono total são baixas. Para este tipo de solo, o carbono total medido corresponde, essencialmente, ao carbono orgânico. As porcentagens mais elevadas em superfície explicam-se pela presença de raízes e restos de vegetais ainda não decompostos.

De um modo geral, verifica-se que as concentrações variam pouco com a profundidade de perfil. Para observar as variações geoquímicas de cada elemento no perfil, foi estabelecido uma normalização em relação a um elemento considerado como imóvel.

Nos perfis lateríticos, vários elementos apresentam comportamentos geoquímicos similares e podem ser utilizados como referência, devido sua baixa mobilidade, como por exemplo o titânio, o tório e o zircônio. Mas, em certos casos foi demonstrado que essa hipótese de imobilidade nem sempre é observada. Assim, Braun et al., (1993) et Mathieu et al., (1995) mostraram que o tório podia ser menos móvel que o titânio e o zircônio. Oliva et al., (1999) mostrou que a presença de matéria orgânica era susceptível de mobilizar o zircônio e o tório. Neste estudo, o titânio foi escolhido para a normalização.

O fator de enriquecimento FE é calculado da seguinte maneira :

$$FE = \frac{(C_{\text{elt.}} / C_{\text{Ti}})}{(C_{\text{elt. alter.}} / C_{\text{Ti alter.}})}$$

Onde, $C_{\text{elt.}}$ = concentração do elemento na amostra; C_{Ti} = concentração do Titânio na amostra;
 $C_{\text{elt. alter.}}$ = concentração do elemento na alterita (amostra coletada na parte mais baixa do perfil)
e $C_{\text{Ti alter.}}$ = concentração do Titânio na alterita.

Se o valor calculado é igual a 1, o elemento considerado é imóvel, como o titânio. Se o valor é superior a 1, ocorre um enriquecimento na amostra e se o valor é inferior a 1, existe um empobrecimento, significando que o elemento foi lixiviado.

A tabela III.1.2 apresenta os valores obtidos com os cálculos de normalização.

Tabela III.1.2: Valores de fator de enriquecimento FE calculados para as amostras dos perfis lateríticos P1 e P3.

Amost.	Profund. (cm)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr
1-1	8	1.1	1.0	1.1	0.6	1.1	2.3	0.8	0.6	1.0	1.3	1.0	4.7	1.4	1.0
1-2	35	1.2	1.0	1.0	0.6	1.0	0.3	0.9	0.7	1.0	0.7	0.7	1.3	0.9	1.0
1-3	60-70	1.2	1.0	1.2	0.6	0.9	0.9	0.8	0.6	1.0	0.8	0.4	0.9	1.1	1.3
1-4	92-102	1.0	1.0	1.2	0.5	0.8	0.8	0.6	0.7	1.0	0.9	0.8	1.0	0.9	1.2
1-5	122-132	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
3-1	6-16	1.2	0.9	1.1	1.2	2.1	0.9	1.2	0.8	1.0	1.6	1.5	4.8	1.0	1.1
3-2	30-39	1.2	0.9	1.0	1.1	1.0	0.9	0.8	0.7	1.0	0.9	1.3	2.5	0.7	1.0
3-3	73-83	1.1	0.9	1.2	1.1	1.1	3.4	1.1	0.7	1.0	1.4	1.6	1.2	0.9	1.4
3-4	93-103	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	1.6	1.0	0.8	1.0	1.0	1.2	1.1	1.0	1.0
3-5	122-132	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Com FE =		$\frac{(C_{\text{elt.}} / C_{\text{Ti}})}{(C_{\text{elt. alter.}} / C_{\text{Ti alter.}})}$													

O manganês e o potássio fazem parte dos elementos mais lixiviados, ao contrario do alumínio que assim como o titânio permanece estável no perfil. Em relação ao perfil P1, as amostras de P3 exibem, entretanto, algumas pequenas diferenças: os valores são ligeiramente mais elevados para o manganês, chumbo e cobre ao longo do perfil, e para o magnésio, em superfície. O problema é saber se estas diferenças são função da influencia do resíduo localizado a montante do perfil do poço P3 ou, simplesmente associados a mobilidade dos

elementos, que são susceptíveis de se acumular em P3, pelo fato do perfil se localizar topograficamente abaixo de P1.

Segundo os resultados das análises químicas, percebe-se, mais especialmente, que a maioria dos metais pesados apresentam teores anormalmente elevados para as amostras coletadas em superfície. Isso verifica-se, particularmente, no caso do zinco. O fato dos dois perfis (P1 e P3) apresentarem teores elevados de metais pesados permite supor a existência de aporte atmosférico não desprezável.

A análise em componentes principais, ou ACP (tabelas III.1.3 e III.1.4), com todas as amostras "naturais", exceto as amostras 1-1 e 3-1, nitidamente contaminados, mostra que os diferentes pólos observados são característicos de um latossolo (as amostras servem como observações e os elementos analisados como variáveis). A figura III.1.6 permite colocar em evidência:

- um polo "residual", representado pelos elementos pouco moveis (cromo, ferro, alumínio, níquel e titânio),
- um polo "móvel", com os elementos mais moveis, o silício e o zinco,
- um polo "matéria orgânica", representado por o carbono total e o LOI (perda ao fogo a 1000°C).

A mesma análise estatística, mas considerando agora o conjunto total das amostras (Tabela III.5 e III.6), evidencia que a presença das duas amostras contaminadas influenciam de forma marcante a importância dos fatores. Para os elementos com aporte exterior, a importância dos fatores muda e fica fácil distingui-los (figura II.1.7). A aplicação da ACP aos tratamentos dos dados torna-se uma ferramenta apreciável para o estudo do impacto do resíduo sobre o meio ambiente.

III.1.2 Valores do fundo pedológico

Afim de estabelecer o estado de contaminação das amostras solidas do solo, escolheu-se normalizar as concentrações medidas elemento por elemento, em vez de normalizar em relação a um elemento único. Para isso, necessita-se calcular os valores médios de concentração para cada elemento, a partir de amostras representativas do latossolo natural.

Tabela III.1.3: Valores próprios dos fatores resultando da ACP nas amostras de P1 e P3 a exceção de 1-1 e 3-1.

ValPropr		% Total Variância	Cumul ValPropr	Cumul %var.Total
1	6,56	41,01	6,56	41,01
2	4,44	27,74	11,00	68,75
3	2,12	13,27	13,12	82,01
4	1,78	11,16	14,91	93,17

Tabela III.1.4: Pesos dos fatores resultando da ACP nas amostras de P1 e P3 a exceção de 1-1 e 3-1 (Varim. Normalizada). (Pesos marcados > ,7)

	Fat. 1	Fat. 2	Fat. 3	Fat. 4
SiO ₂	,123	-,884	,159	,006
Al ₂ O ₃	,333	,884	,006	,247
Fe ₂ O ₃	-,134	,465	-,830	,167
MnO	,902	,164	-,029	-,004
MgO	,964	-,090	,030	,036
CaO	,470	-,062	-,801	,246
Na ₂ O	,893	-,326	,100	,168
K ₂ O	,963	,093	,086	,087
Ti ₂ O	-,085	,919	-,127	,019
LOI	-,675	-,077	,062	-,690
Cu	,718	,251	-,626	,147
Pb	,656	,366	-,431	-,465
Zn	-,058	-,147	,320	-,895
Ni	-,051	,671	-,056	,704
Cr	-,283	,068	-,935	,073
C-TOTAL	-,277	-,717	,258	-,556
Var Expl	5,405	3,972	3,017	2,513
Prp. Tot	,338	,248	,189	,157

Figure III.1.6: Representação grafica dos elementos analisados em função dos fatores 1 e 2 (ACP amostras de P1 e P3, menos 1-1 e 3-3).

Tabela III.1.5: Valores próprios dos fatores resultando da ACP nas amostras de P1 e P3.

	ValPropr	% Total Variância	Cumul ValPropr	Cumul %var.Total
1	5,12	31,99	5,12	31,99
2	4,35	27,22	9,47	59,20
3	2,90	18,10	12,37	77,31
4	1,38	8,60	13,75	85,91

Tabela III.1.6: Pesos dos fatores resultando da ACP nas amostras de P1 e P3 (Varim. Normalizada). (Pesos marcados > ,7)

	Fat. 1	Fat. 2	Fat. 3	Fat. 4
SiO ₂	,062	-,008	-,904	,156
Al ₂ O ₃	-,775	,211	,564	-,064
Fe ₂ O ₃	-,358	-,019	,320	-,837
MnO	-,355	,806	-,010	,108
MgO	,518	,627	-,086	,234
CaO	,404	,572	,328	-,202
Na ₂ O	-,140	,849	-,228	,287
K ₂ O	-,352	,879	,046	,235
Ti ₂ O	-,562	-,128	,622	-,262
LOI	,895	-,286	,132	,086
Cu	,515	,740	,327	-,223
Pb	,144	,742	,291	-,273
Zn	,925	,150	,208	,241
Ni	,206	,141	,802	,051
Cr	-,184	-,132	-,030	-,963
C_TOTAL	,951	-,016	-,093	,216
Var Expl	4,673	4,163	2,700	2,210
Prp. Tot	,292	,260	,169	,138

Figura III.1.7: Representação gráfica dos elementos analisados em função dos fatores 1 e 2 (ACP amostras de P1 e P3)

Com base nos resultados precedentes, são as amostras dos perfis P1 e P3, que vão servir para calcular os valores do fundo pedológico, com exceção das amostras 1-1 e 3-1 consideradas contaminadas por aportes atmosféricos. O fato de mediar as concentrações das amostras sobre o conjunto do perfil e não a partir das amostras coletadas na parte baixa do perfil, que são as mais próximas da composição da alterita, permite, precisamente, obter um valor médio levando em conta as variações ao longo do perfil. Elimina-se assim, diferenciações de origem natural ao proveito de diferenciações ligadas a uma contaminação. Os valores do fundo pedológico são apresentados na tabela III.1.7.

Tabela III.1.7 : Valores do fundo pedológico local.

Elemento	Valor media	Erro normalizada	
		Positivo*	Negativo**
SiO ₂	61,93%	1,03	0,96
Al ₂ O ₃	18,10%	1,1	0,9
Fe ₂ O ₃	7,71%	1,1	0,9
MnO	0,01%	1,8	0,9
MgO	0,11%	1,3	0,8
K ₂ O	0,96%	1,9	0,5
TiO ₂	1,05%	1,1	0,9
Zn	22,00 ppm	1,7	0,8
Cu	21,38 ppm	1,4	0,7
Pb	17,50 ppm	1,54	0,46
Ni	15,13 ppm	1,3	0,8
Cr	83,88 ppm	1,3	0,8

*valor máximo/valor médio;

**valor mínima/valor médio.

Como esperado, os valores exibem pequenas variações ao longo do perfil. Os teores em metais são baixos, não ultrapassando 25 ppm, com exceção do cromo que se distingue por um valor de fundo pedológico de 80 ppm. Este valor mais elevado que os valores dos outros metais é um bom exemplo da importância da determinação do fundo geoquímico antes do estudo da contaminação de um meio.

⇒ O estudo do fundo pedológico da área estudada evidenciou:

- um solo ácido, tipo latossolo vermelho-amarelo, constituído essencialmente por caolinita, quartzo, muscovita e oxihidroxidos de ferro,
- uma contaminação em Zn dos primeiros centímetros do solo por aportes atmosféricos,
- concentrações em Zn, Pb, Cu et Ni da ordem de 20 ppm e constantes ao longo do perfil.

III.2. Entradas atmosféricas

Após ter estimado os valores do fundo pedológico, neste capítulo serão analisados os aportes em elementos minerais por via atmosférica. Nesta ótica, as águas meteóricas do local de estudo foram coletadas, quantificadas e analisadas. De fato, o coletor de precipitações permanecendo aberto ao ar livre, é a deposição total atmosférica e não as precipitações *senso stricto* que são estudadas.

As coletadas cobrem a estação das chuvas, período começando no início de novembro de 1996, data de instalação do pluviômetro, até o fim de maio de 1997.

Em Suzano, o mês de novembro de 1996 foi relativamente pouco chuvoso, sendo que a primeira amostra de água de chuva coletada data de 6 de dezembro. As diferentes amostras são denominadas em função da data de coleta, mas é importante lembrar que o volume de água recolhido corresponde ao período entre duas coletas, isto é, mais ou menos 7 dias (ou quinze dias para as ultimas amostras).

III.2.1. Pluviometria

A pluviometria semanal apresenta uma forte variabilidade durante a estação das chuvas (tabela AIII.2.1 em anexo e figure III.2.1); observa-se um valor máximo de 130 mm medido para a amostra de 31 de janeiro e um valor mínimo de 1,2 mm, no caso da amostra de 20 de dezembro (estes valores são dados sem considerar o efeito de evaporação que pode ocorrer entre a chuva e a coleta). É possível obter as precipitações mensais médias, somando as precipitações semanais para cada mês (tabela AIII.2.2 em anexo). Comparando estes valores com os do DAEE (1975), observa-se que os resultados são relativamente similares, com exceção dos resultados referentes aos meses de novembro e de dezembro que apresentam precipitações mais fracas (figura III.2.2).

III.2.2. Caracterização das precipitações

O pH das precipitações é ácido, apresentando valores de 4,78 em média para as amostras filtradas e 4,8 para as amostras não filtradas. O potencial redox é de 142 e 135 mV respectivamente (tabela III.2.1).

Figura III.2.1: Pluviometria observada no local de Suzano

Figura III.2.2: Comparação com os dados do DAEE.

Tabela III.2.1 : pH e Eh médios das águas meteóricas do local de Suzano.

	Solução filtrada		Solução não filtrada	
	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)
Chuva	4,78	142	4,8	135

Este pH médio é próximo do pH médio medido nas águas de chuva da cidade de São Paulo (pH=4,9) e traduz a importante atividade industrial e antropogenica da região (Moreira-Nordemann et al., 1986). De fato, com algumas exceções (tabela AIII.2.1 em anexo), a diferença entre águas filtradas e águas não filtradas é desprezível, o que significa que o material particulado é relativamente estável e pouco solúvel. Os resultados das análises químicas das frações dissolvidas que serão apresentados em seguida, correspondem a análises realizadas com amostras de águas filtradas a 0.22 μm

III.2.2.1 Carga particulada

De um modo geral, as variações da carga particular são importantes no decorrer da estação chuvosa (figura III.2.3). Esta variabilidade explica-se facilmente como função da precipitação local. A pluviometria e a carga particulada da água de chuva seguem uma relação inversamente proporcional. Trata-se do efeito de diluição e assim, quanto mais a pluviometria do período de coleta é importante, menos a água é carregada em material particulado.

Com a finalidade de estudar a morfologia e a mineralogia desta fração, o material particulado de alguns filtros foi depositado sobre uma lâmina de vidro afim de ser analisado por DRX e examinado ao MEV. Os difratogramas obtidos permitiram identificar os mesmos compostos mineralógicos, que caracterizam o solo do local de estudo: caolinita, quartzo e, mais raramente, muscovita. Ao MEV foi constatado também a presença em quantidade de restos de vegetais nesta fração particulada. A presença, não desprezível, destes minerais no material particulado explica-se por um aporte devido a erosão do substrato (neste caso, um latossolo) pela ação do vento. Este mecanismo é amplificado pelo fato que a vertente, onde encontra-se instalado o pluviômetro, é parcialmente desprovida de vegetação.

No que concerne as concentrações de elementos particulados nas águas meteóricas, elas foram determinadas depois da dissolução dos filtros 6-déc-96, 10-janv-97, 17-janv-97, 24-janv-97, 31-janv-97, 14-fév-97, 7-mars-97, 26-avrs-97 et 12-mai-97 (tabela AIII.2.3). Convém salientar que os ânions não foram medidos na fração particulada, pois a dissolução se efetuou em meio ácido. Os resultados são lançados nas figuras III.2.4 e III.2.5.

Figura III.2.3: Cargas particuladas das águas metéóricas do local de Suzano.

Figura III.2.4: Concentrações de Ca, Mg e K particulados das águas de chuva.

Figura III.2.5: Concentrações de Fe, Cu, Zn e Mn particulados das águas de chuva.

As porcentagens de erro são de 2% para os ânions e os cátions, de 3% para Zn, de 5% para Fe e de 10% para Cu e Mn.

No conjunto das análises, as concentrações em elementos particulados são muito inferiores as concentrações em elementos dissolvidos, não ultrapassando 100 mg/L de água de chuva. No caso dos metais pesados e do ferro, o ferro é o elemento dominante. Igualmente medidos, cobalto, cromo, níquel e manganês não foram detectados. Entre os cátions maiores, o potássio é dominante, enquanto que o sódio é ausente da fração particulada.

III.2.2.2 Composição química da fração dissolvida

Foi medida a concentração de elementos dissolvidos na chuva de Suzano. Os resultados das análises químicas são apresentados nas figuras III.2.6, III.2.7 e III.2.8. Em geral, verifica-se fortes variações nas concentrações para cada elemento analisado, ao decorrer da estação de coleta. Da mesma maneira que para a carga particulada, esta variabilidade é explicada pelo efeito de diluição. No caso dos ânions analisados (Cl, SO₄ et NO₃), eles se encontram, quase uniformemente presentes ao longo da estação chuvosa, ao contrario dos cátions maiores. Com efeito, a concentração de potássio, dominante no início da estação, diminui em relação ao cálcio e ao sódio, que aumentam fortemente. O sódio, como observado anteriormente, ocorre unicamente sob a forma dissolvida.

No que concerne os metais pesados e o ferro, a concentração de zinco é nitidamente dominante, podendo atingir 3 mg/L, o que representa um valor notável. Enquanto, o manganês apresenta concentrações que podem atingir 300 µg/L, as concentrações de ferro dissolvido são da mesma ordem de grandeza que aquelas medidas na fração particulada. O cobalto, o cromo e o níquel, igualmente analisados, não foram detectados.

Para estabelecer-se a proporção entre a fração dissolvida e a fração particulada, calcula-se a porcentagem média em cátions dissolvidos em relação a massa total (soma particulado e dissolvido) na chuva, nas coletas onde as duas concentrações foram medidas (tabela III.2.2). O interesse desta distinção é o de permitir a determinação da fração disponível para os seres vivos, desde do contato entre as gotas de chuva e o solo.

Tabela III.2.2 : Porcentagens médias da fração dissolvida nas águas meteóricas.

Elemento	Chuva	
	%	Desvio-padrão
Na	100	0
K	98	3
Ca	99	2
Mg	88	19
Fe	63	26
Cu	90	20
Zn	98	3
Mn	100	0

Figura III.2.6: Concentrações de Cl, SO₄ e NO₃ dissolvidos das águas de chuva.

Figura III.2.7: Concentrações de Ca, Na, K e Mg dissolvidos das águas de chuva.

Figura III.2.8: Concentrações de Fe, Cu, Zn e Mn dissolvidos das águas de chuva.

As porcentagens de erro são de 2% para os ânions e os cátions, de 3% para Zn, de 5% para Fe e de 10% para Cu e Mn.

Os dados obtidos evidenciam claramente que os elementos estudados estão majoritariamente sob forma dissolvida: a fração particulada é pouco importante. Como já se podia prever pelos resultados precedentes, o ferro é o elemento que apresenta as mais baixas porcentagens da fração dissolvida na chuva. Estes resultados são similares aos de Guieu (1991) e Lorno (1989), que analisaram com precipitações da bacia mediterrânea. No seu relatório sobre as emissões naturais e antrópicas na escala do globo, Nriagu (1989) assinala o fato que alumínio e ferro são principalmente originados de fonte natural, contrariamente ao zinco que é unicamente devido a fontes antrópicas.

No presente estudo, evidenciou-se um aporte não desprezável de partículas lateríticas por erosão mecânica na chuva. Desta maneira, pode-se supor que estas partículas naturais são a principal fonte de ferro nas deposições atmosféricas.

III.2.2.3 Assinatura química das águas meteóricas

O estudo do caráter terrígeno das amostras de chuva traz informações sobre a origem da composição química das águas meteóricas. Assim, calcula-se o fator de enriquecimento FE da composição da chuva em relação a do latossolo.

Para determinar este fator de enriquecimento chuva/solo, o ferro foi escolhido como elemento de referencia. Com efeito, foi evidenciado no capítulo anterior III.1, que este elemento fazia parte do polo laterítico residual, marcador da alterita. O fator de enriquecimento é calculado a partir das concentrações particulares e dissolvidas medidas nas precipitações e no substrato, da seguinte maneira:

$$FE = \frac{C_{((diss.+part.)\mu g/L) \text{ élt}} / C_{((diss.+part.)\mu g/L) \text{ Fe}}}{C_{\text{substrato élt}} / C_{\text{substrato Fe}}}$$

Com $C_{((diss.+part.)\mu g/L)}$ = a concentração dissolvida e particular do elemento, ou do ferro, na amostra aquosa, $C_{\text{substrato}}$ = valor do fundo pedológico para o elemento, ou para o ferro (capítulo III.1). Os resultados dos fatores de enriquecimento são expostos na tabela AIII.2.4 em anexo e figura III.2.9.

Figura III.2.9: Fatores de enriquecimento médios nas águas meteóricas.

Apesar dos desvio-padrões serem importantes, estes resultados evidenciam fatores positivos elevados para todos os elementos considerados. Isto indica que a composição química das precipitações não reflete a composição do substrato. O fato do zinco, cobre e manganês se distinguirem por fatores de enriquecimento particularmente altos sugere que a principal fonte destes elementos é ligada a forte industrialização da região de Suzano.

III.2.2.4 Comparação com outros locais

Para completar o raciocínio precedente, comparações entre as concentrações aqui encontradas com as de outros locais conhecidos contribuem para esclarecer o problema. Os valores mínimos, máximos e a media ponderada das concentrações dos íons maiores nas águas de chuva de Suzano foram comparados aos de outros locais do Estado de São Paulo (Moreira-Nodermann, 1986 ; Tavares, 1983) (tabela III.2.3). Os teores de elementos traços e de ferro não eram disponíveis nestes trabalhos.

Em geral, as concentrações máximas e as médias ponderadas elevadas nas águas de Suzano estão mais próximas daquelas encontradas nas águas de chuva da cidade de São Paulo do que aquelas da cidade de São José dos Campos. Isso corrobora o fato que Suzano caracteriza-se melhor como uma zona sob forte influencia industrial. As elevadas concentrações de nitratos na cidade de São Paulo são específicas de um local com forte atividade humana. O fato de Suzano apresentar valores ainda maiores evidencia, definitivamente, a contribuição de origem antrópica na composição química das precipitações.

Além disso, os valores obtidos para o sódio e o cloro, marcadores do meio marinho, são da mesma ordem de grandeza que aqueles de Ubatuba, cidade do litoral paulista, significando que a influencia oceânica sobre o local não é desprezível.

III.2.3. Fluxo de elementos trazidos durante a estação chuvosa

Para estabelecer o balanço geoquímico final, calcula-se o fluxo anual de elementos trazidos pela chuva. Ele é, comunamente determinado a partir das concentrações elementares dissolvidas e particuladas. Entretanto, como a concentração de elementos particuladas não foi medida para todas as amostras, somente a concentração de elementos dissolvidos intervém, em um primeiro tempo. Depois, acrescenta-se a este fluxo, a porcentagem média da fração dissolvida na chuva, anteriormente calculada (tabela III.2.2).

Tabela III.2.3: Comparação das concentrações de elementos dissolvidos das precipitações para diferentes locais.

CHUVA	Cl			NO ₃			SO ₄			Na			K			Mg			Ca			Dados
	Cmin	Cmax	Cmed p	Cmin	Cmax	Cmed	Cmin	Cmax	Cmed	Cmin	Cmax	Cmed	Cmin	Cmax	Cmed	Cmin	Cmax	Cmed	Cmin	Cmax	Cmed d	
Suzano	0.43	11,3	1.56	0.70	7.40	2.22	0.46	8.97	1.37	0.10	5.20	0.53	0.09	4.60	0.45	0.01	0.80	0.06	0.07	4.20	0.35	
São Paulo (1)	0	7.76	0.6	0.27	18,0	1.86	2.00	20.00	1.67	0.01	5.86	0.27	0,004	1.57	0.21	0.01	3.41	0.23	0.07	3.52	0.68	Moreira- Nordemann 1986
Ubatuba (2)	0.68	5.30	2.00	/	/	/	/	/	/	0.37	2.54	1.02	0,00	0.39	0.08	0.04	0.32	0.12	0.01	0.49	0.12	Tavares 1983
São José dos Campos (3)	0	1.26	0.24	/	/	/	/	/	/	0	0.31	0,1	0.01	0.75	0.09	0	0.26	0.03	0	4.54	0.2	Tavares 1983

com (1)=zona urbana muito industrializada, um pouco mais longe do litoral que Suzano; (2)=região natural em borda do litoral (3)=região natural, situada a mesma distancia do litoral que São Paulo ; Cmin= concentração mínima medida ; Cmax= concentração máxima medida e Cmed= concentração média ponderada, calculada com a formula $Cmedp = \frac{\sum (CiPj)}{\sum Pj}$, onde Ci é a concentração do elemento e Pj, a pluviometria durante o período de coleta. Os valores são em mg/L.

Tavares, M.F.M.; Vieira, B.M. & Moreira-Nodermann, L.M. 1983. Análises química de ions de chuva de regiões naturais. Correlações com aerossóis atmosféricos. INPE-2856-PRE/395.

Moreira-Nodermann, L.M.; Forti, M.C.; de Agrade, F. & Orsini, C.M.Q. 1986. Composição ionica das chuvas da cidade de São Paulo. VI Simpósio Hidrologia e Recursos Hídricos, São Paulo. Anais.419-424.

Para um elemento, o fluxo é calculado da maneira seguinte (segundo Guieu, 1991) :

$$F = [\sum (C_{((diss. \text{ mg/L}) \text{ élt}} \times V_{(L.m^{-2})})] / \% \text{ diss. élt}$$

Com $C_{((diss. \text{ mg/L}) \text{ élt}}$ = a concentração dissolvida do elemento na amostra, $V_{(L.m^{-2})}$ = o volume de água de chuva recolhido durante o período de coleta da amostra e $\% \text{ diss. élt}$ = a porcentagem media da fração dissolvida na chuva. Os resultados são apresentados na tabela III.2.4.

Tabela III.2.4: Fluxos trazidos pelos depósitos atmosféricos durante a coleta (7meses) e durante o ano.

Elemento	Fluxo total mg/m ² /7mes	Fluxo recalculado mg/m ² /ano
Cl	1013	1361
NO ₃ ⁻	1193	1603
SO ₄ ⁻	736	989
Na	285	384
K	247	332
Ca	192	258
Mg	38	51
Fe	18	24
Cu	10	13
Zn	112	151
Mn	15	20

Para os ânions, o valor do fluxo é fortemente subestimado pois, ele é unicamente estimado em função da fração dissolvida. As concentrações particuladas não foram medidas.

Apesar de ter-se admitida a hipótese que o volume das precipitações fora da estação chuvosa é desprezível nestas condições climáticas, não se pode esquecer que os valores do fluxo aqui calculados, foram estabelecidos para 7 meses de coleta. Com efeito, como as concentrações medidas correspondem as concentrações efetivas das águas meteóricas, mas também as deposições atmosféricas secas, segundo proporções desconhecidas, a extrapolação direta deste fluxo para todo um ano levaria a um valor mínimo, subestimado. Afim de sanar este problema, recalcula-se o fluxo a partir dos dados de pluviometria do DAEE. O novo valor do fluxo é:

$$F_{\text{anual}} = \frac{F_{7 \text{ mes.}} \times P_{\text{an.}}}{P_{7 \text{ mes.}}} \quad \text{Sabendo que:} \quad P_{\text{an.}} = \frac{P_{\text{DAEE an.}}}{P_{7 \text{ mes.}} \times P_{7 \text{ DAEE}}}$$

Assim:

$$F_{\text{anual}} = \frac{F_{7 \text{ mes.}} \times P_{\text{DAEE an.}}}{P_{7 \text{ DAEE}}}$$

Com $F_{7 \text{ mes.}}$ = fluxo anteriormente calculado para 7 meses de coleta ; $P_{\text{DAEE an.}}$ = pluviometria anual media estabelecida pelo DAEE (1360mm) ; $P_{7 \text{ mes.}}$ = pluviometria medida para os 7 meses de coleta, $P_{7 \text{ DAEE}}$ = pluviometria media estabelecida pelo DAEE para os 7 meses correspondentes (1018mm) e $P_{\text{an.}}$ = pluviometria anual para o ano de coleta, não medida.

Os novos valores assim obtidos apresentam na tabela III.2.4.

⇒ O estudo das entradas atmosféricas evidenciou:

- a existência de uma fração particulada composta de restos de vegetais e de material laterítico (minerais constituintes do solo,
- contribuições principalmente antrópicas e marinha para a composição química das precipitações,
- o fato dos elementos estarem em sua maioria sob forma dissolvida, com exceção do ferro,
- uma forte concentração dissolvida para o zinco, o manganês e o cobre,
- que as águas de chuva tem pH acido (~4.8).

III.3 A água de percolação do solo

A solução que circula no perfil pedológico tem o duplo papel: mecânico (deslocando partículas orgânicas e minerais) e físico-químico. Num perfil de solo, três tipos de água coexistem: a água livre do solo, que ocupa os grandes poros, a água intersticial que envolve partículas e a água de constituição dos compostos do solo. No presente trabalho, a utilização de lisímetros vai só permitir a coleta da água que percola por gravidade após um evento chuvoso.

A amostragem de água dos lisímetros foi feita em paralelo com a amostragem das precipitações, ao longo da estação da chuva. Como já mencionado o lisímetro L1P1 foi instalado sob o horizonte A humífero e o lisímetro L2P1 a um metro abaixo da superfície, ao nível da transição solo-alterita.

III.3.1 Volumes percolados

No início da estação chuvosa, a primeira amostra de água de percolação foi recolhida em L1P1, na data do 26 de dezembro, ou seja 20 dias após da primeira chuva. A primeira amostra em L2P1, data do 17 de janeiro (tabela AII.3.1 e figura III.3.1). Esta defasagem entre as amostras dos lisímetros e as precipitações evidencia que o trânsito da água no horizonte de superfície do perfil laterítico se faz de uma maneira bastante lenta.

Em seguida, durante a estação chuvosa, as águas nos lisímetros puderam ser coletadas somente quando ocorriam fortes precipitações (>70 mm/semana). Este fato nos leva a supor a existência de uma evaporação muito importante entre os eventos chuvosos, que não chegam a compensar precipitações sucessivas, inferiores a 40mm/semana.

No que concerne os volumes coletados no interior do perfil, eles apresentam uma evolução clássica de fluxos verticais, isto é que os volumes coletados são mais elevados em superfície (L1P1) que em profundidade (L2P1). Com efeito, no horizonte superior humífero, a água é retida, absorvida, depois transpirada pelas raízes e vai percolar nos horizontes inferiores só quando a saturação da rhizosfera atingida (Cornu, 1995).

III.3.2 Caracterização das águas de percolação

Os valores médios dos pH e Eh para as amostras filtradas ou não de L1P1 e L2P1 são apresentados na tabela III.3.1. De um modo geral, os valores de pH das amostras filtradas são superiores e os de Eh inferiores que os das amostras não filtradas.

Figura III.3.1: Alturas de água coletada nos lisímetros do perfil P1 em função da pluviometria.

Figura III.3.2: Cargas particuladas da água de percolação do perfil P1 em função da altura de água coletada.

A diferença, entretanto, é sempre fraca. O pH das águas livres do solo, sob o horizonte A é ligeiramente mais elevada do que das águas a 1 metro de profundidade e o Eh é inferior. Esta diferença entre o horizonte húmico e o horizonte mineral foi observada por outros autores (Cornu, 1995), mas para uma profundidade menor de solo.

Em relação ao pH das precipitações ($pH_{\text{médio}}=4,8$), estes dois pH são menos ácidos, de uma unidade, aproximativamente.

Tabela III.3.1 : pH e Eh médios das águas de percolação do solo.

lisímetro	Solução filtrada		Solução não filtrada	
	pH	Eh (mV)	PH	Eh (mV)
L1P1	5,7	80,4	5,5	100,8
L2P1	5,4	97,4	5,3	110,4

III.3.2.1 Carga particulada

A instalação de lisímetros tipo placa no solo perturba sua organização. Na interface placa-solo, favorece fortemente a retirada de material particulado durante as coletas e torna-se impossível avaliar a importância deste fenómeno. Afim de mitigar este efeito, escolhe-se para analisar e comparar, unicamente, a fração incluída entre 0,22 e 0,45 μm das amostras.

Os teores de material particular ($0,22 \mu\text{m} < X < 0,45 \mu\text{m}$) das diferentes amostras e os volumes percolados correspondentes são representados na figura III.3.2. os valores de cargas particulares das águas do solo laterítico não ultrapassam 0,2 g/L e variam ao longo da estação chuvosa, sem relação particular com os volumes percolados. Pelo contrario, estes valores são, geralmente, mais elevados para as primeiras amostras coletadas, quer em L1P1 ou em L2P1. As primeiras águas que percolam o perfil arrastam as partículas mais moveis, que são acumuladas desde a ultima estação chuvosa.

No que concerne a mineralogia do material particulado, os difratogramas de raios X dos filtros de L1P1 mostram que a fração particulada das águas de percolação contém caolinita dominante, traços de goethita e de muscovita e, as vezes, gibbsita. Em L2P1, a proporção de muscovita é mais importante.

A observação ao MEV corrobora estes resultados: distingue-se pouco restos de vegetais, mas numerosas plaquetas dispersas de caolinita. Anota-se igualmente a presença de microcristais de anatásio (3 μm de tamanho), de grãos de quartzo arredondados ou angulosos e de bastonetes de halloysita. Ao contrario das observações realizadas para as precipitações, onde os restos de vegetais são muito abundantes, o material particulado das águas de percolação é essencialmente mineral.

Os filtros das amostras L1P1 26/déc., L1P1 17/janv., L1P1 24/janv., L1P1 31/janv., L1P1 18/fév., L2P1 17/janv., L2P1 24/janv. e L2P1 31/janv. foram dissolvidos afim de permitir a análise da composição química da fração particulada. As concentrações medidas são apresentadas nas figuras III.3.3 e III.3.4 e na tabela AIII.3.2. Na fração particulada, os teores elementares são mais ou menos constantes nas amostras em L1P1 e mais variáveis em L2P1 durante a estação. O ferro e o potássio são os elementos dominantes, enquanto o cobre e o sódio estão ausentes do material particulado.

III.3.2.2 Composição da fração dissolvida

Os resultados das análises das concentrações de elementos dissolvidos são expostos nas figuras III.3.5 a 7 e na tabela AIII.3.1 em anexo. As concentrações medidas na solução de percolação do solo são muito baixas, o que já foi observado no caso de solos naturais (Murphy *et al.*, 1998 ; Cornu, 1999) ou mesmo cultivados (Smal e Misztal, 1996).

Nas águas estudadas, nota-se que os elementos dominantes são os sulfatos, o cálcio e o ferro, o que difere da composição das precipitações. As concentrações são em geral quase constantes ao longo da estação, a exceção das primeiras amostras coletadas. As duas primeiras de L1P1, para as quais não existe amostras correspondentes em L2P1, mostram efetivamente valores de concentrações mais elevadas. Supõe-se que enquanto a saturação do solo não é atingida, a água não escoar no perfil. Seu tempo de residência no horizonte superior, alias máximo, aumenta a transferencia de elementos para a solução.

No caso de uma comparação entre dois meios, neste caso águas de percolação do solo e a chuva incidente, o cálculo do fator de enriquecimento é comunamente utilizado. Sendo que o zinco apresenta, nas águas de chuva, teores muito elevados de origem antrópica, pode ser tomado como elemento de referência. O fator de enriquecimento é calculado a partir de concentrações particuladas e dissolvidas nas águas livres do solo e nas águas meteóricas, da seguinte maneira:

$$FE = \frac{(C_{((diss.+part.)\mu g/L)} \text{ élt} / C_{((diss.+part.)\mu g/L)} \text{ Zn})}{C_{\text{chuva élt}} / C_{\text{chuva Zn}}}$$

Com $C_{((diss.+part.)\mu g/L)}$ = a concentração dissolvida e particulada do elemento, ou do zinco, na amostra aquosa ; C_{chuva} = concentração dissolvida e particulada media para o elemento, ou para o zinco, nas águas meteóricas.

Figura III.3.3: Concentrações de Fe, Cu, Zn e Mn particulados das águas de percolação do solo laterítico.

Figura III.3.4: Concentrações de K, Ca, Na e Mg particulados das águas de percolação do solo laterítico.

As porcentagens de erro são de 2% para os ânions e os cátions, de 3% para Zn, de 5% para Fe e de 10% para Cu e Mn.

Figura III.3.5: Concentrações de Cl, SO₄, et NO₃ dissolvidos das águas de percolação do solo laterítico.

Figura III.3.6: Concentrações de Ca, Na, K e Mg dissolvidos das águas de percolação do solo laterítico.

Figura III.3.7: Concentrações de Fe, Cu, Zn e Mn dissolvidos das águas de percolação de solo laterítico.

As porcentagens de erro são de 2% para os ânions e os cátions, de 3% para Zn, de 5% para Fe e de 10% para Cu e Mn.

Figura III.3.8 : Fatores de enriquecimento médios nas águas de percolação do solo.

Os resultados obtidos evidenciam um enriquecimento global das águas do solo para todos os elementos, com exceção dos nitratos e do cobre em L2P1 (figura III.3.8 e tabela AIII.3.3 em anexo). Supondo que as variações da relação águas livres/chuva para o zinco se explicam por um efeito de concentração devido a perda do volume de água inicial, os fatores de enriquecimento superiores a 1 confirmam a troca entre a solução e as fases sólidas do solo. Quando a água entra em contato com o compartimento mineral, ela favorece a alteração dos minerais.

Pode-se definir três tendências de comportamento distintos para estes elementos enriquecidos, apesar dos desvio-padrões serem elevados:

- elementos com concentrações superiores em L1P1 com relação a L2P1 (nitratos, **Na**, **Mg**, **Fe** e **Cu**). Em complemento do aporte das fases minerais, existiria, ao nível do horizonte A, uma forte mobilização destes elementos pelo compartimento orgânico, quer seja por ação direta (exudações das raízes), quer por ação indireta (alteração dos constituintes minerais do solo favorecida pelos microorganismos e os ácidos orgânicos). Durante o percurso da água no perfil, uma fração destes elementos vai ser de novo precipitada ou fixada pelos constituintes do solo, o que explicaria as diminuições de concentração,

- elementos com concentrações inferiores em L1P1 com relação a L2P1 (**K** e **Mn**). Neste caso, o fato dos horizontes argilo-arenoso apresentarem teores mais elevados na solução do solo, traduz uma dominante mineral para o enriquecimento das águas,

-elementos a concentrações semelhantes em L1P1 e em L2P1 (Cl, sulfatos e Ca). Verifica-se conservação dos teores ao longo do perfil.

III.3.2.3 Porcentagens da fração dissolvida nas águas de percolação do solo

A percentagem média da fração dissolvida em relação a massa total nas águas do solo foi calculada da mesma maneira que para as precipitações. Os valores obtidos estão apresentados na tabela III.3.2.

Tabela III.3.2: Porcentagens médias da fração dissolvida na água de percolação do solo.

Elemento	L1P1		L2P1	
	%	desvio-padrão	%	desvio-padrão
Na	100	0	100	0
K	69	20	98	3
Ca	95	3	100	0
Mg	97	2	100	0
Fe	6	3	11	6
Cu	100	0	100	0
Zn	47	16	37	42
Mn	40	17	31	29

Enquanto a fração particulada é desprezível nas águas de chuva, ela é, nitidamente, mais importante nas águas de percolação. Além das partículas sólidas orgânicas que constituam, essencialmente, a fração particulada das águas de chuva, tem inúmeras partículas minerais que são acarretadas pela água de percolação do solo.

Nestas águas, o sódio, o cálcio, o magnésio e o cobre estão, essencialmente, sob a forma dissolvida nas águas do solo, o que é exatamente o contrario para o ferro. O zinco e o manganês se dividem entre as duas frações, enquanto a proporção da fração particulada de potássio é bem menos nas amostras em L2P1 que em L1P1.

III.3.3 Fluxo de elementos drenados pela água de percolação do solo

Da mesma maneira que para as precipitações, o fluxo médio é calculado a partir da soma dos fluxos em elementos dissolvidos, acrescido pela percentagem da fração dissolvida e corrigida pelos dados da DAEE. Os fluxos obtidos apresentam-se na tabela III.3.3.

Tabela III.3.3 : Fluxos « médios » drenados pela água de percolação do solo.

Elemento	Fluxo médio mg/m ² /ano	
	L1P1	L2P1
Cl	390	379
NO ₃ ⁻	112	21
SO ₄ ⁻	992	467
Na	212	41
K	249	67
Ca	536	120
Mg	225	33
Fe	419	23
Cu	3	0
Zn	14	4
Mn	9	5

Estes valores de fluxo estão todos subestimados porque só a fração particulada incluída entre 0,22 e 0,45 µm foi levada em conta. Além disso, no que concerne os ânions, os fluxos foram calculados unicamente a partir das concentrações de elementos dissolvidos.

Como pode-se constatar, os fluxos obtidos são da mesma ordem de grandeza (mg/m²/ano) que os fluxos trazidos pelos depósitos atmosféricos, apesar dos valores serem entretanto mais baixos.

⇒ O estudo das águas de percolação do solo evidenciou:

- fracas concentrações de metais dissolvidos ou particulados,
- o fato dos elementos se dividirem mais eqüitativamente na fração particulada para as águas do solo que para as águas de chuva,
- que o ferro se encontra essencialmente sob a forma particulada,
- que as águas de percolação possuem pH superior as das águas de chuva, mas permanecendo igualmente ácido (~5.5).

Parte IV. Impacto do resíduo industrial

Caracterizando, do ponto de vista geoquímico, o resíduo compactado e o meio natural que o cerca, é agora importante conhecer o impacto que este resíduo provoca sobre seu meio próximo e compreender os fenômenos ocorridos.

Num primeiro momento, isto significa aplicar ao estudo dos solos sob influência do resíduo, o mesmo procedimento analítico que o utilizado até então, completando-o porém, com uma abordagem comparativa com os dados do fundo geoquímico natural.

Num momento seguinte, tão logo esteja estabelecida a contaminação dos solos por elementos do resíduo através do estudo dos dados geoquímicos globais, a análise química das diferentes frações granulométricas do solo e das extrações químicas serão trabalhadas, afim de localizar os elementos contaminantes e explicar sua migração no meio.

A partir das observações macromorfológicas precedentes, duas zonas potencialmente contaminadas foram comprovadas:

- a **zona do depósito**, compreendendo o solo subjacente à camada do resíduo, e também os solos associados aos montículos de lodos depositados posteriormente;

- a **zona da vertente**, a jusante do depósito, que constitui uma zona de forte coluvionamento.

IV.1 Zona do depósito

Complementando o estudo das amostras dos diferentes perfis de solo desta zona, será abordada neste capítulo a análise das águas dos lisímetros coletadas no perfil P2. Elas nos darão informações sobre a natureza dos elementos do resíduo que passam para a solução ou das partículas que migram para o exterior. As amostras de solo e de alterita coletadas sob os horizontes de lodo da seção transversal foram analisadas e depois comparadas aos dados de fundo geoquímico natural.

IV.1.1 As águas dos lisímetros no perfil P2

Da mesma maneira que para a coleta das águas de percolação do solo natural, a amostragem dos lisímetros foi efetuada paralelamente à amostragem das precipitações, durante toda a estação chuvosa. Nota-se que o lisímetro L1P2 está instalado sob a camada

do resíduo, que o lisímetro L2P2 situa-se quase na transição horizonte B - horizonte C e o que o lisímetro L4P2 está instalado a 115 cm da superfície.

Durante a coleta dessas amostras, foram verificados inúmeros problemas. O solo desmoronou várias vezes no nível das caixas lisimétricas e foi preciso reinstalá-las. A proteção superior do lisímetro, que impede a penetração dos escoamentos exteriores, não permaneceu, no início da coleta, sempre no lugar correto. Finalmente, quando bem colocada, mais nenhuma amostra foi coletada.

De acordo com estas últimas constatações, chega-se à conclusão de que a água recolhida nos lisímetros em P2 é mais representativa das águas exteriores que fluem sobre o resíduo e sobre o perfil até o lisímetro, do que a água que percola no interior do perfil (o poço P2 estando coberto, exclui-se a entrada direta da água da chuva). Assim, é mais correto considerar neste estudo que as águas dos lisímetros em P2 correspondem às águas de escoamento do resíduo. É, portanto, nesta base, que serão feitas as deduções a seguir.

IV.1.1.1 Caracterização das águas de escoamento

Os volumes coletados pelos diferentes lisímetros (Tabela AIV.1 -anexo-) não são muito significativos, sobretudo quando comparados aos volumes das precipitações. Tais volumes não possuem grande relação com a pluviometria (Figura IV.1.1). Nota-se, somente, que as variações são muito importantes no caso do lisímetro L1P1, enquanto os volumes em L4P2 continuam pequenos e variam pouco.

No que diz respeito à carga particulada e, a exemplo das águas livres do solo, decidiu-se analisar e comparar somente a fração compreendida entre 0,22 e 0,45 μm , afim de evitar o efeito provocado pela retirada do material ligado à instalação dos lisímetros.

Os teores em material particulado (0,22 μm < X < 0,45 μm) das diferentes amostras e os volumes correspondentes coletados estão representados na Figura IV.1.2. Em relação aos valores obtidos no caso do perfil natural, estes teores são muito diferentes. Eles são pouco elevados, não ultrapassando 100mg/l. Durante as filtrações, constatou-se que mesmo os filtros 0,45 μm estavam relativamente pouco carregados em comparação com os das águas livres do solo natural.

Figura IV.1.1: Alturas de água coletadas nos lisímetros do perfil P2 em função da pluviometria.

Figura IV.1.2: Cargas particuladas das águas dos lisímetros do perfil P2 em função da altura de água coletada

Os valores médios de pH e potenciais redox para as amostras filtradas ou não dos lisímetros em P2 estão apresentados na Tabela IV.1.1. De maneira geral, os valores de pH e dos potenciais redox de ambas as amostras não são significativamente diferentes; assim sendo, a análise química foi realizada somente sobre as águas filtradas.

Tabela IV.1.1 : pH e Eh médios das águas de lisímetro de P2.

Lisímetro	Solução filtrada		Solução não filtrada	
	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)
L1P2	9,0	-103	9,0	-100,6
L4P2	7,68	-24	7,66	-22

No entanto, os valores de pH são normalmente elevados e os potenciais redox muito negativos. No caso do lisímetro L1P2, estes valores médios são muito similares aos valores medidos nos lixiviados dos testes de reatividade do resíduo (capítulo II.3). Ao contrário, no caso do lisímetro L4P2, o pH e o Eh exibem valores mais próximos da “normal”, isto é, valores que se aproximam dos medidos nas águas naturais de percolação do solo ou das precipitações.

A diferença entre as águas dos dois lisímetros é também comprovada pela mineralogia. Enquanto a identificação mineralógica por DRX do material particulado do lisímetro L4P2 evidencia, a presença principalmente, de caolinita e muscovita, detecta-se também, a existência de brucita e do composto tipo talco nas amostras do lisímetro L1P2 (Figura IV.1.3). Além dos filossilicatos, do tipo 1/1, as observações ao MEB permitiram evidenciar a presença de nódulos de manganês no material particulado de L1P2 (Foto IV.1 e Figura IV.1.4), o que não se observa em L4P2.

Os resultados das análises químicas das frações dissolvidas e particuladas estão apresentadas nas Tabelas AIV.1 e AIV.2, respectivamente (anexo).

No que se refere às concentrações dos elementos dissolvidos, os ânions apresentam teores elevados, da ordem de 200mg/L para L1P2 (Figura IV.1.5). Entretanto, o mais notável continua sendo o elevado teor em magnésio (~200mg/L mínimo) em relação aos outros cátions (~10mg/l) (Figura IV.1.6).

No caso dos metais pesados e do ferro, as variações das concentrações são muito importantes (Figura IV.1.7). De fato, as concentrações são geralmente baixas (~10µg/L), mas, com maior frequência, os metais estão ausentes na fração dissolvida.

Figura IV.1.3: Difractogramas do material particulado das amostras de água coletadas nos lisímetros do perfil P2.

Foto IV.1: Nódulos de manganês observados no material particulado dos lisímetros de P2.

Figura IV.1.4: Espectro EDS com os elementos identificados nos nódulos (N) da fotografia IV.1.

Figura IV.1.5 : Concentrações de Cl, SO₄ e NO₃ dissolvidos nas águas dos lisímetros de P2.

Figura IV.1.6: Concentrações de Ca, Na, K e Mg dissolvidos nas águas dos lisímetros de P2.

Figura IV.1.7: Concentrações de Fe, Zn, Cu e Mn dissolvidos nas águas dos lisímetros de P2.

As porcentagens de erro são de 2% para os ânions e os cations, de 3% para Zn, de 5% para Fe e de 10% para Cu e Mn.

Na fração particulada, o magnésio permanece como elemento predominante, mesmo sendo suas concentrações mil vezes inferiores ($\sim 100(\text{g/L})$) às concentrações dissolvidas (Figura IV.1.8). Ao contrário, os metais e o ferro apresentam uma distribuição um pouco mais homogênea em relação à fração dissolvida (Figura IV.1.9). O ferro continua sendo o elemento dominante, como se observava nas águas livres do solo natural. O fato das concentrações de ferro particulado ser pelo menos cem vezes mais elevada nas amostras dos lisímetros inferiores (L4P2 e L2P2) em relação ao lisímetro L1P2, corrobora a origem laterítica deste elemento nesta fração.

Sem grandes cálculos, é evidente que os ânions e os cátions maiores estão, principalmente, na forma dissolvida, contrariamente aos metais e ao ferro, que estão melhor representados, e de maneira mais uniforme, na fração particulada.

IV.1.1.2 Fluxo dos elementos exportados pelas águas de escoamento sobre o depósito de resíduo

Para o cálculo do fluxo, será considerada apenas as águas coletadas em L1P2, as quais estiveram em contato unicamente com o resíduo; as águas coletadas em L4P2 escoaram, também, sobre o perfil laterítico desnudado.

Como os volumes coletados não são representativos dos volumes reais, formulou-se a hipótese de que o volume das águas de escoamento sobre o depósito de resíduo é próximo ao volume das águas de chuva que chegam sobre o resíduo. Anteriormente, foi mostrado que o depósito comportava-se como uma camada compacta e impermeável, sendo as precipitações incidentes pouco susceptíveis a penetrá-la.

O fluxo médio foi obtido a partir da soma dos fluxos calculados multiplicando-se o volume da água precipitada pela concentração. Como os volumes coletados não são representativos, o fluxo foi corrigido pela pluviometria total durante os meses de coleta.

$$\text{Assim } F_{7 \text{ mes}} = \left[\sum (C_{(\mu\text{g/L})} \times V_{(\text{L.m}^{-2})}) \right] \times \frac{P_{7 \text{ mes}}}{\sum V}$$

$$F_{\text{anual}} = \frac{F_{7 \text{ mes}} \times P_{\text{DAEE an.}}}{P_{7 \text{ DAEE}}}$$

Figura IV.1.8: Concentrações de Ca, Na, K e Mg particulados nas águas dos lisímetros de P2.

Figura IV.1.7: Concentrações de Fe, Zn, Cu e Mn particulados nas águas dos lisímetros de P2.

As percentagens de erro são de 2% para os ânions e os cations, de 3% para Zn, de 5% para Fe e de 10% para Cu e Mn.

Sendo: $C_{(\mu\text{g/L})}$ = a concentração do elemento na amostra, $V_{(\text{L.m}^{-2})}$ = o volume de água precipitada durante o período de coleta da amostra, PDAEE an. = pluviometria média anual estabelecida pelo DAEE (1360L/m^2), P7mes = pluviometria medida nos sete meses de coleta (691L/m^2) e P7DAEE = pluviometria média estabelecida pelo DAEE para os sete meses correspondentes (1018L/m^2).

Tabela IV.1.2 : Fluxos médios de elementos exportados pelas águas de escoamento sobre o depósito de resíduo.

<i>Fluxo (g/m²/ano)</i>		<i>Fluxo (mg/m²/ano).</i>	
	L1P2		L1P2
Cl	176	Fe	3.83
NO₃⁻	141	Cu	0.34
SO₄⁻	182	Zn	0.98
Na	2.27	Mn	1.74
K	10.6		
Ca	4.54		
Mg	221		

Assim como os outros fluxos calculados pelas precipitações ou pelas águas de percolação do solo, estes valores subestimam o fluxo real, pois somente a fração particulada compreendida entre 0,22 e $0,45\mu\text{m}$ foi levada em conta. Além disso, no que diz respeito aos ânions, os fluxos foram somente calculados a partir de concentrações dissolvidas.

IV.1.1.3 Interpretações e discussão

O estudo das águas dos lisímetros instalados no perfil localizado sob a camada do resíduo permite várias constatações importantes. Em primeiro lugar, o fato de não Ter sido recolhida mais nenhuma amostra d'água no perfil quando os lisímetros foram corretamente colocados significa que o volume d'água que circula livremente no perfil P2, sob o resíduo, é particularmente pequeno, bem inferior ao observado no perfil natural P1.

Além disso, se as diferenças de valores da carga particulada observados entre o perfil laterítico "senso stricto" e o perfil P2 revelam a fraca assinatura do solo laterítico nestas águas de P2, mostram, também, que a perda de material, ligada à instalação do lisímetro, é limitada. Este material transportado depende do volume percolado, o que confirma o fato do volume de água que percola no interior do perfil ser efetivamente pouco importante.

Parece que a presença da camada do resíduo induz um importante efeito impermeabilizante para o solo subjacente.

Por outro lado, a caracterização geoquímica das águas coletadas em P2 confirma a hipótese formulada a partir das observações de campo, ou seja que estas águas correspondem às águas de escoamento sobre a camada do resíduo. Efetivamente, o estudo do pH, do Eh e da composição das frações dissolvidas e particuladas destas águas mostrou diversas similaridades com as águas dos lixiviados dos testes de estabilidade do resíduo e não com as de percolação do solo.

O fato das águas provenientes do lisímetro L4P2, parte inferior do perfil de solo, registrarem valores de pH mais próximos dos normais que as águas coletadas em L1P2, explica-se pelo seu distanciamento do resíduo. Depois de escoar sobre o resíduo, a água percola verticalmente o perfil do solo, enquanto que ela se limita somente ao resíduo no caso do lisímetro L1P2. A existência de nódulos de manganês e de minerais do resíduo na fração particulada das águas de L1P2 destaca bem sua proximidade em relação à camada do resíduo e, também, a possibilidade de movimentação de partículas por erosão física.

Corroborando estes resultados, as concentrações medidas nas águas do lisímetro mostram as mesmas características que as águas dos lixiviados dos testes de estabilidade. Quer dizer que o magnésio é o elemento predominante, tanto em solução como no particulado, enquanto as concentrações de metais permanecem muito baixas. Como previsto a partir dos testes de reatividade do resíduo, os metais são pouco mobilizados pelo fenômeno de escoamento. Incluídos nos microcristais, que se encontram diluídos na matriz magnesiana compacta, eles foram pouco atingidos pela solução de alteração.

Ao contrário, o magnésio, presente em grandes quantidades no resíduo, na forma de grandes cristais, de tamanho, por vezes, milimétricos, ou na matriz, é mais sensível à alteração. Os carbonatos, presentes na superfície da camada, assim como a magnesita, dissolvem-se, efetivamente, ao contato com as águas de chuva, que possuem um pH bem mais ácido que o pH do resíduo.

Pelo contrário, as análises da fração particulada mostraram que partículas ricas em metais podiam ser extraídas do resíduo e, preferencialmente, nesta forma sólida, dispersam-se no meio externo.

IV.1.2 Perfil pedológico P2

Como as amostras do poço P1, as amostras sólidas coletadas no perfil do poço P2, sob a camada do resíduo, foram caracterizadas, do ponto de vista químico, morfológico e mineralógico, afim de comprovar a contaminação do substrato pelos elementos do resíduo.

IV.1.2.1 Caracterização das amostras do solo

Os resultados das análises químicas das amostras sólidas são apresentadas na Tabela IV.1.3. Em relação às amostras de solo laterítico de parte inferior do perfil, as concentrações do resíduo em manganês, magnésio, zinco, chumbo e níquel são muito mais importantes. **Para o estudo a seguir, foram, principalmente, estes elementos escolhidos como marcadores do resíduo e alvo de nossa atenção.**

As Figuras IV.1.10 (a) e (b) representam as concentrações de óxidos de manganês e magnésio e de metais pesados, respectivamente, medidas em função da profundidade no perfil. Em comparação com as concentrações medidas no resíduo, as concentrações dos horizontes do solo são muito menores; a diferença entre as amostras do resíduo e as amostras do solo é bem nítida em todos os casos. O fato de não haver diminuição progressiva da superfície em direção à base leva a crer que há pouca ou nenhuma migração dos elementos do resíduo em direção ao solo subjacente.

No que se refere à identificação mineralógica, os difratogramas de DRX das mesmas amostras de solo só comprovam a existência das fases minerais típicas do solo laterítico: quartzo, caolinita e muscovita (Figuras IV.1.11 e 12).

Para resumir as observações micromorfológicas realizadas, fotos de lâminas delgadas das amostras do solo do perfil, as mais susceptíveis de serem contaminadas (amostras 24, 25 e 26), estão reunidas na Figura IV.1.13. Estas observações micromorfológicas, complementadas pelas observações do MEV, não apresentadas aqui, corroboram os resultados precedentes. Nenhum mineral ou formação atípica foi observado em comparação com as amostras do solo natural de P1. No conjunto, as características morfológicas observadas são parecidas àquelas dos horizontes do perfil natural.

Tabela IV.1.3: Caracterização química das amostras do perfil P2.

Amost.	Profund.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	LOI	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	Ctotal	pH	Media
	(cm)	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%		pH
2-1*	0-12	15,97	4,3	6,13	4,41	35,71	1,22	0,06	0,53	0,21	29,61	20463	5192	24851	87	121	3,58	9,50	
2-2*	12-22	24,08	6,7	7,78	5,48	25,18	1,29	0,06	0,29	0,38	25,95	10097	2239	26322	103	88	2,49	9,50	
2-B	23-26	59,65	20,1	8,57	0,01	0,36	0,02	0,05	0,84	1,12	9,32	30	15	30	20	96	0,26	6,19	
2-C	26-30	60,31	19,8	8,51	0,02	0,32	0,01	0,07	0,95	1,13	8,89	28	8	23	20	90	0,25	5,71	
2-D	30-33	58,48	20,0	9,68	0,01	0,32	0,01	0,06	0,95	1,11	8,9	26	10	22	31	92	0,25	5,82	
2-E	33-36	58,96	20,3	8,98	0,01	0,3	0,01	0,06	0,98	1,17	8,65	30	11	23	20	100	0,24	5,28	
2-4	33-43	60,23	20,0	7,83	0,02	0,32	0,08	0,05	0,78	1,08	9,08	25	15	34	16	86	0,25	5,05	
2-5	50-60	60,43	20,1	7,99	0,01	0,3	0,07	0,08	1,18	1,2	8,82	23	18	30	14	87	0,23	4,66	
2-6	70-80	58,58	20,1	7,65	0,02	0,29	0,06	0,09	1,44	1,28	9,39	30	18	43	17	97	0,22	4,92	
2-7	85-95	50,93	25,0	9,71	0,04	0,4	0,06	0,1	2,21	1,61	9,58	37	32	53	15	108	0,12	5,04	
2-8	130-140	54,51	23,6	10	0,02	0,34	0,1	0,1	1,38	1,44	8,92	39	25	36	15	101	0,15	5,14	
2-9	160-170	59,33	21,5	8,55	0,03	0,26	0,06	0,05	0,76	0,91	9,01	33	15	30	15	69	0,12	5,21	5,3

*amostras de resíduo

Figura IV.1.10: Concentrações de (a): MnO e MgO; (b): Cu, Pb, Zn e Ni nas amostras do perfil P2.

Figura IV.1.11: Difratomogramas das amostras 2B a 2E de solo do perfil P2.

K=caolinita; M= muscovita e Q= quartzo

Figura IV.1.12: Difratomogramas das amostras 24 a 29 de solo do perfil P2.

Foto IV.1.13a: Parte de cima do horizonte B, diretamente abaixo da camada de resíduo. Distingue-se os grandes cristais de quartzo fraturados, incluídos numa matriz argilo-ferruginosa fina. A macroporosidade é pequena, ou fechada (luz natural).

Foto IV.1.13b: Parte baixa do horizonte B. Encontra-se os mesmos elementos que na foto precedente mas a macroporosidade é aqui facilmente observável, sendo mais importante e mais aberta.

Foto IV.1.13c: Horizonte C. Encontra-se as características de um horizonte laterítico, com quartzos angulosos, pouco fraturados, alguns cristais de muscovita, incluídos numa matriz fina menos ferruginosa.

Perfil P2

Figura IV.1.13: Descrição dos horizontes lateríticos do perfil P2

Ao contrário, a porosidade do solo da parte superior da amostra 24 parece ser menor que a observada um pouco mais abaixo. As medidas de densidade aparente, realizadas sobre as amostras do perfil são apresentadas na Tabela AIII.1.1. Nas amostras mais próximas à camada de resíduo (amostras 2-B a 24), o valor médio da densidade aparente é de 1,69 g/cm³. Nota-se que, aqui, a densidade aparente é superior à média calculada para as amostras dos poços naturais (~1,48 g/cm³). Isso significa que houve aproximadamente 20% de perda de porosidade, tomando-se com base o valor médio da densidade real do solo laterítico.

As variações de pH, observadas no perfil, apresentam uma diminuição progressiva das amostras da base do resíduo para o meio do perfil (Tabela IV.1.1 e Figura IV.1.14). O valor do pH médio é de 5,3, mais elevado que o valor do pH médio do perfil P1 (pH=4,72).

Figure IV.1.14 : Variations de pH des échantillons latéritiques sous la dalle de déchet.

IV.1.2.2 Normalização das concentrações

Afim de verificar o grau de contaminação do solo, os dados químicos foram normalizados em relação aos valores do fundo pedológico. O fator de enriquecimento FE para um elemento é, então, igual a C/C_0 , sendo C, a concentração na amostra, e C_0 , o valor do fundo pedológico (Xio *et al.*, 1999).

FE deve estar próximo a 1, se a amostra considerada não estiver contaminada. Os resultados são apresentados na Tabela AIV.3, (anexo) e na Figura IV.1.15, para os óxidos de manganês e magnésio e para Cu, Pb, Zn e Ni.

Em geral, para os metais, as variações de FE, observadas ao longo do perfil são relativamente pequenas e estão no limite da margem de erro. O manganês, é o único metal a apresentar um enriquecimento mais significativo na base do perfil (cerca de 80 cm).

Figura IV.1.15: Fatores de enriquecimento de (a): MnO e MgO; (b): Cu, Pb, Zn e Ni nas amostras do perfil P2.

No caso do magnésio, elemento marcador do resíduo, os valores de FE, no poço P2, são mais ou menos constantes ao longo do perfil e mostram que as concentrações medidas são três vezes mais importantes que as do fundo geoquímico.

IV.1.2.3. Interpretação e discussão

Do ponto de vista químico e mineralógico, o estudo dos horizontes do perfil laterítico subjacente à camada do resíduo mostrou que as amostras coletadas não apresentavam diferenças significativas para zinco, cobre, chumbo e níquel em relação às amostras provenientes dos perfis P1 e P3. Na realidade, as concentrações destes elementos e a identificação mineralógica são, sensivelmente, idênticas àsquelas das amostras de P1.

No caso do manganês, cujo enriquecimento parece mais significativo, tende-se para uma explicação por diferenciação natural. Por um lado, os solos lateríticos são conhecidos por sua riqueza em óxidos de manganês e pôde-se observar, sobre o terreno, a presença de manganês em certos fragmentos residuais do saprólito na base do perfil.

Por outro lado, levando-se em conta a espessura do solo retirado durante a deposição do resíduo e a da camada do resíduo, deve-se acrescentar cerca de 60 cm às profundidades atuais para obter as profundidades reais das amostras de solo. Isso nos leva a uma profundidade de cerca de 140 cm para a primeira amostra, com um valor significativo de manganês, enquanto a profundidade máxima de coleta das amostras, que servem de base de cálculo do fundo geoquímico, é de ~135 cm, o que, talvez poderia explicar valores do fundo pedológico serem menores.

Para o magnésio, ao contrário, o fato de não ser um elemento típico dos solos lateríticos e do fator de enriquecimento ser mais importante sugere-se um aporte externo. Isso justificaria os valores de pH mais elevados encontrados no perfil.

Deste estudo, resulta que os horizontes lateríticos subjacentes ao resíduo não estão contaminados por metais pesados, mas, somente, por magnésio. Esta constatação é coerente com os resultados do parágrafo anterior, onde mostra-se que os metais migraram pouco a partir do resíduo e que só o magnésio registrava grandes concentrações nas águas de escoamento. O magnésio migra de maneira contínua, na forma dissolvida, no perfil do solo.

Além disso, a diminuição da macroporosidade, assim como o efeito impermeabilizante da camada do resíduo, explica os baixos volumes de percolação observados no perfil P2, em comparação ao perfil natural P1.

Assim, a compactação mecânica do resíduo, quando do seu despejo, não só transformou o depósito em camada compacta, mas também influenciou na estrutura do solo subjacente, tornando-o menos poroso.

IV.1.3 Diferenciações laterais

As amostras dos horizontes lateríticos subjacentes aos horizontes de lodo dos perfis da seção transversal foram estudados como objetivo de determinar a existência de variações na migração vertical dos elementos contaminantes na zona do depósito. Da mesma maneira que as amostras dos horizontes de lodo, as amostras de solo coletados por gradagem dos perfis T1, T2, T3, T7, T11, T15 e T16 foram analisadas quimicamente e mineralogicamente.

Os resultados das análises químicas são apresentados na Tabela AIV.1.4 (anexo), e nas Figuras IV.1.16 e 17. Afim de não sobrecarregar as figuras, só as margens de erro superiores estão representadas.

Como observado no perfil do poço P2, as diferenças de concentração entre os lodos e os horizontes de solo são bem marcadas. Se examinarmos os fatores de enriquecimento, calculados a partir dos valores de fundo pedológico, constata-se que são muito elevados para as amostras de lodo ou resíduo (Tabela AIV.1.5 -anexo-, e Figuras IV.18 e 19).

No caso das amostras de solo, os fatores calculados são, em geral, próximos a 1,0, inferiores ao valor da margem de erro. Ao contrário, os fatores de enriquecimento de magnésio, calculados para os horizontes de solo, parecem significativamente superiores aos do perfil de sondagem T16 (perfil natural), o que é bem visível nas amostras T1B, T2C, T11D ou, ainda, T15C. Como observado anteriormente, no perfil P2, isto sugere uma migração de magnésio em direção aos horizontes lateríticos do perfil vertical.

Para o zinco e o chumbo, os fatores são superiores à margem de erro, mas próximos a 1,0, fatores registrados no perfil natural em T16; o que significa não haver contaminação.

Os difratogramas obtidos para as amostras estão apresentados na Figura IV.1.20. As amostras de solo são constituídas, essencialmente, de quartzo, caulinita e muscovita, com exceção da amostra T11C, onde foi possível detectar traços de talco. Isto explica porque as concentrações medidas nesta amostra são levemente mais elevadas que as das outras amostras de solo. Nestes perfis, a distinção do limite entre o horizonte de lodo marrom e o horizonte de solo é, por vezes, difícil, devido à similaridade de cores.

Figura IV.1.16: Concentrações de MnO e MgO nas amostras dos perfis da seção transversal.

Figura IV.1.17: Concentrações de Zn, Cu, Pb e Ni nas amostras dos perfis ds seção transversal.

Figura IV.1.18: Fatores de enriquecimento de MnO e MgO nas amostras dos perfis da seção transversal.

Figura IV.1.19: Fatores de enriquecimento de Zn, Cu, Pb e Ni nas amostras dos perfis da seção transversal.

Figura IV.1.20: Difrátogramas das amostras dos perfis da seção transversal

O estudo dos perfis da seção transversal sobre o conjunto da zona de depósito confirma a ausência de movimento vertical dos metais pesados, presentes nos resíduos ou nos lodos.

IV.1.4 Síntese

Sob a zona de depósito, os metais pesados, mesmo que presentes em teores da ordem do por cento no resíduo compactado ou nos lodos dos depósitos despejados posteriormente à camada de resíduo compactado, não migram em direção aos horizontes lateríticos subjacentes. No caso do perfil do P2, diversos fenômenos permitem explicar a ausência de contaminação do perfil de solo. A presença do depósito do resíduo na forma de uma camada tem, na realidade, duplo papel inibidor da mobilidade dos metais. Sua estrutura densa e compacta limita fortemente a penetração da água no interior do resíduo; isto, por um lado, reduz os efeitos da alteração sobre os componentes do resíduo e, por outro, transforma a camada do resíduo em leito impermeável para os horizontes de solo subjacentes.

A isto, acrescenta-se a compactação do substrato quando do despejo, evidenciado por uma importante diminuição da macroporosidade do solo. Medina & Leite (1985) mostraram a influência do uso de máquinas na compactação de solos do tipo latossolo amarelo, o que induz uma limitação de penetração das águas de percolação.

Apesar disso, observa-se uma contaminação dos perfis pelo magnésio, elemento dominante na composição química do resíduo. Como visto anteriormente, sobre os lixiviados dos testes de reatividade do resíduo ou das águas de escoamento, o magnésio apresenta concentrações excessivamente fortes em solução (algumas centenas de mg/L), opondo-se aos metais pesados, que são pouco abundantes (algumas dezenas de $\mu\text{g/L}$). Tais concentrações em magnésio permitem explicar a migração vertical e, portanto, a contaminação dos horizontes lateríticos por este elemento, apesar dos volumes de águas de infiltração serem pequenos.

Considerando a contaminação do ponto de vista da toxicidade, pode-se concluir que os perfis da zona do depósito não são poluídos pelos resíduos industriais, pois o magnésio, único elemento contaminante, não é, de maneira alguma, nocivo para os seres vivos.

⇒ O estudo do perfil P2, subjacente ao resíduo compactado evidenciou:

-que a água de escoamento sobre o resíduo apresenta baixas concentrações de metais pesados (algumas dezenas de $\mu\text{g/L}$),

-que o solo subjacente ao resíduo não apresenta traço de contaminação pelos metais, devido a;

-a estrutura densa e compacta do resíduo que limita a penetração da água no interior do resíduo e do solos subjacente,

-uma diminuição da porosidade dos primeiros centímetros do horizonte subjacente, que ocorreu durante a disposição do resíduo,

IV.2 A vertente a jusante do depósito

As observações macromorfológicas realizadas sobre os quatorze perfis situados a jusante do depósito comprovaram a existência de uma organização vertical, dos diferentes horizontes, bastante heterogênea, segundo o perfil observado. Isso se manifesta, principalmente, pela ausência de horizontes ou pela variação de sua espessura de um perfil a outro.

Seo horizonte ocre B é sempre recoberto por um horizonte orgânico, este é, raramente, o horizonte de superfície. Efetivamente, ele aparece recoberto por um ou vários horizontes coluvionares. Estes colúvios são constituídos de material transportado mecanicamente da zona a montante, por vezes, contendo fragmentos coloridos, característicos da camada de resíduo compactado.

O estudo químico e mineralógico das amostras coletadas nos perfis da vertente permitiu:

- por um lado, melhor caracterizar os horizontes coluvionares, possibilitando a compreensão dos mecanismos de transferência lateral dos elementos contaminantes do resíduo, e acompanhar a extensão da contaminação coluvionar na vertente,
- por outro lado, determinar a incidência da presença dos fragmentos nestes horizontes superiores sobre os horizontes do solo ferralítico subjacentes.

Tão logo a contaminação dos horizontes lateríticos pelos elementos do resíduo esteja estabelecida, tentar-se-a esclarecer os mecanismos de transferência vertical e evidenciar as fases portadoras dos metais no solo. Nesta perspectiva, será examinada a composição química das diferentes frações granulométricas dos perfis contaminados, complementando o estudo sobre a amostra global, e o comportamento dos elementos contaminantes quando da extração química por EDTA- Na_2 .

Entre o conjunto dos perfis da vertente, estas últimas técnicas serão aplicadas aos perfis X1, X2, X7 e X14. São perfis representativos dos diferentes comportamentos geoquímicos, que se pôde observar, e cujas amostras estão bem divididas entre o pólo ferralítico natural e o pólo contaminado (ver parte IV.2.7).

IV.2.1. Petrografia e mineralogia dos diferentes horizontes

Afim de representar o conjunto dos diferentes horizontes coluvionares identificados macroscopicamente nos perfis da zona da vertente, o perfil X1 foi escolhido como exemplo para a descrição micromorfológica.

As Figuras IV.2.1 e IV.2.2 representam as fotos obtidas à partir das observações microscópicas das lâminas delgadas para cada horizonte. Os difratogramas correspondentes aos diferentes horizontes estão reunidos nas Figuras IV.2.3 e 4. Desta maneira, muitas observações puderam ser feitas nos diferentes horizontes superiores:

-o colúvio de superfície: este horizonte escuro de superfície deve sua cor à abundância de raízes e de resíduos vegetais. É constituído por uma matriz ferruginosa, contendo pequenos nódulos de ferro e muitos outros pequenos cristais (Foto IV.2.1). Exibe poucos cristais de quartzo ultrapassando 100 μ m. Ao contrário, nota-se cristais de magnesita, assim como numerosos cristais cinzas opalescentes observados no resíduo. Sua textura é do tipo microagregada e sua estrutura é fortemente pedoturbada (Foto IV.2.2). Na Foto IV.2.3, a sucessão de camadas de material transportado é bem nítida, evidenciando a natureza coluvionar deste horizonte de superfície.

A identificação mineralógica corrobora estas observações. Com efeito, o colúvio da superfície está presente em todos os perfis, com exceção dos perfis X2, X3, X8 e X15. Os difratogramas das amostras coletadas nestes horizontes mostram uma reflexão mais ou menos importante do composto tipo talco, característico do resíduo, exceto no caso dos perfis X4, X5 e X6 (Figura IV.2.4). A magnesita, ao contrário, não aparece em quantidade suficiente para ser detectada.

-o colúvio arenoso: formado, principalmente, por grandes cristais de quartzo angulares, não fraturados, cujo tamanho pode atingir 600 μ m (Fotos IV.2.4 e IV.2.5); em relação aos outros horizontes, há pouca ou nenhuma matriz entre os cristais (Foto IV.2.6). Os cristais de muscovita são pequenos e raros e observa-se a presença de algumas raízes. Neste horizonte, os únicos minerais identificados por DRX são os característicos do solo laterítico.

-o colúvio argiloso: este horizonte apresenta as mesmas características que o colúvio de superfície, mas sua matriz é mais fina, sua textura mais argilosa e sua estrutura pouco perturbada

Foto IV.2.1: Detalhes do horizonte coluvionar de superfície. Sua textura não parece como a de um horizonte laterítico, pois é constituída por numerosos pequenos cristais de magnesita (M) e de cristais arredondados com franja marrom (C) provenientes do resíduo e trazidos por coluvionamento (luz natural).

Foto IV.2.2: Outra foto do horizonte de superfície, onde observa-se os mesmos pequenos cristais incluídos na matriz ferruginosa, mas igualmente cristais maiores, da ordem de 50µm (luz natural).

Foto IV.2.3: Outra foto do horizonte de superfície, onde distingue-se uma sucessão de camadas transportadas de material de diferentes tamanhos, traduzindo a natureza coluvionar do horizonte (luz natural).

Figura IV.2.1: Micromorfologia do horizonte coluvionar de superfície dos perfis da vertente.

Foto IV.2.4. : Transição entre colúvios arenoso e argiloso. Acima, o colúvio arenoso, reconhecível graças aos seus grandes cristais e em baixo, o colúvio argiloso constituído de um material muito mais fino (luz natural).

Foto IV.2.5: Mesma foto mas em luz polarizada; os cristais são mais visíveis, assim como a alternância das diferentes camadas de material.

Foto IV.2.6: Acima, superposição do colúvio arenoso, de cor mais clara constituído por grandes cristais; abaixo, colúvio argiloso, onde observa-se ainda pequenos cristais e finalmente, na parte inferior da lâmina, horizonte orgânico, de cor mais escura, com matriz fina e cristais pouco visíveis nesta escala (luz natural, filtro azul).

Figura IV.2.2: Micromorfologia dos colúvios arenoso e argiloso e do horizonte orgânico dos perfis da vertente.

Figura IV.2.3: Difratomogramas das amostras dos diferentes horizontes do perfil X1. Com X10=colúvio de superfície, X11=colúvio arenoso, X12=colúvio argiloso, X13= horizonte orgânico.

K = caolinita M = muscovita Q = quartzo T = talco

Figura IV.2.4: Difratomogramas das amostras coletadas nos colúvios de superfície dos diferentes perfis da vertente.

(Fotos IV.2.4 e IV.2.5). Além da magnesita e dos cristais cinzas, encontram-se alguns pequenos fragmentos coloridos, idênticos aos do resíduo. Mineralogicamente, o quartzo é o mineral dominante, enquanto que caolinita e muscovita são nitidamente menos importantes que nos outros horizontes; entretanto, a quantidade de talco aumenta sensivelmente.

As Fotos IV.2.4 e IV.2.5 representam a transição entre colúvio arenoso e colúvio argiloso. Mostra claramente a estrutura coluvionar dos horizontes superiores dos perfis da vertente: há uma alternância de camada de material grosso e de material fino. A diferença de estrutura entre o colúvio arenoso e o colúvio argiloso é notável.

O horizonte orgânico é o primeiro horizonte dos perfis a apresentar uma estrutura não coluvionar idêntica àquela do horizonte natural correspondente. É constituído por numerosos quartzos, não fraturados e de tamanho médio de 200 μm , por numerosas manchas marrons de, aproximadamente, 100 μm de diâmetro (óxi-hidróxidos de ferro ou matéria orgânica), envoltos por uma matriz ferruginosa. Em relação ao colúvio de superfície, é pouco perturbado, mas, sobretudo, não se detecta a presença de cristais de magnesita ou cristais cinzas, provenientes do resíduo, nem por observação microscópica, nem por difração de raio X. Nos horizontes lateríticos inferiores, não foi detectado nenhum sinal distintivo em relação aos horizontes do perfil P1.

IV.2.2 Granulometria do solo e composição mineralógica das diferentes frações

Os resultados da granulometria obtidas para os perfis X1, X2, X7 e X13 estão expostos na Tabela AIV.6, (anexo) e na Figura IV.2.5. Quando das separações, foi impossível isolar as argilas dos siltes nas amostras de profundidades superiores a 95 cm, pois a mistura floculava.

No conjunto dos perfis, as amostras dos diferentes horizontes são caracterizados por importantes percentagens da fração arenosa. Notam-se percentagens de fração arenosa (<50 μm) perto de 60%, e, às vezes mesmo superior, enquanto a percentagem da fração argilosa (<2 μm) nunca ultrapassa os 30%. No que se refere às variações ao longo do perfil, elas permanecem pequenas. A percentagem da fração arenosa parece constante, enquanto a fração argilosa aumenta ligeiramente à medida que se aprofunda, em detrimento da fração silte.

Figura IV.2.5: Granulometria das amostras dos perfis da vertente X1, X2, X7e X14.

Os perfis X7 e X14, situados mais abaixo, apresentam porcentagens de fração argilosa um pouco mais importantes do que os perfis X1 e X2.

Para todos os perfis examinados, os horizontes de superfície, por sua natureza coluvionar, são essencialmente constituídos por um material de tamanho superior a 2 μm . A porcentagem da fração argilosa nestes horizontes é quase nula. Enquanto o colúvio arenoso particulariza-se por porcentagens de fração arenosa dominantes (amostras X11, X22, X71 e X14B), perto dos valores dos horizontes lateríticos autóctones subjacentes, o colúvio argiloso deve sua textura mais fina a maiores porcentagens de silte, cujos teores estão compreendidos entre 50-60% (amostras X12, X20 e X21).

No que se refere à composição mineralógica destas frações granulométricas, os difratogramas obtidos estão apresentado nas Figuras IV.2.6 a 8. A identificação mineralógica dos horizontes lateríticos mostram que a fração argilosa é constituída, principalmente, de caolinita, associada por vezes a pequenas quantidades de quartzo e nos horizontes mais profundos, à gibbsita. O tratamento das amostras confirma a predominância de caolinita: (99% contra 1% de clorita nas amostras do perfil X7). Nesta fração, a porcentagem de goethita é baixa ou inexistente.

Da mesma forma que a fração argilosa, a fração silte das amostras não coluvionares também é predominantemente constituída de caolinita, mas com uma proporção de gibbsita mais elevada. Parece que, na peneiração, não se deu a completa destruição dos agregados de argila. Nestes horizontes lateríticos, a fração arenosa é composta, em sua maior parte de quartzo.

Ao contrário, a identificação mineralógica das frações silte e areia dos colúvio de superfície e colúvio argiloso mostram a presença de talco, de magnesita e de calcita, além das fases naturalmente existentes (amostras X70, X14A, X10, X12, X20 e X21). Quando possível de ser analisada, a fração argila dos horizontes coluvionares, apresenta o talco como mineral mais importante quantitativamente que a caolinita.

⇒ O estudo granulométrico dos diferentes horizontes do solo comprovou a importância da fração arenosa, enquanto, nos solos ferralíticos, a porcentagem da fração fina é, em geral, mais elevada (Comu, 1995; Lucas, 1989). No nosso caso, a porcentagem da fração arenosa particularmente elevada explica-se pela natureza coluvionar dos horizontes superiores, assim como pela presença de pegmatitos no sítio, donde os grandes cristais (milimétricos) de quartzo e de muscovita nos horizontes inferiores. No entanto, encontra-se a homogeneidade do caráter laterítico na granulometria relativamente constante das amostras no perfil estudado.

Figura IV.2.6: Difratomogramas das frações argilosas das amostras dos perfis X1, X2, X7 e X14.

Figura IV.2.7: Difratomogramas das frações silteosas das amostras dos perfis X1, X2, X7 e X14.

Figura IV.2.8: Difractogramas das frações arenosas das amostras dos perfis X1, X2, X7 e X14.

IV.2.3 Caracterização química das amostras

Os resultados das análises químicas totais das amostras dos perfis X1 a X15 são apresentados na Tabela AIV.7 (em anexo).

A maioria dos perfis possuem horizontes superiores coluvionares ou lateríticos, fixando concentrações anormalmente elevadas de zinco, cobre, chumbo e níquel, assim como de manganês e de magnésio (Figuras IV.2.9 a 12), que são elementos característicos do resíduo compactado a montante. Como para o estudo do perfil P2, a análise focalizará, mais particularmente, o comportamento desses seis elementos. Os resultados obtidos comprovam também um acúmulo de ferro e de cromo nos horizontes de superfície dos perfis da vertente, enquanto estes dois elementos não mostravam concentrações particularmente mais elevadas no resíduo compactado do que as do fundo pedológico.

Os horizontes colúvio de superfície e colúvio argiloso, nos quais podem-se observar fragmentos coloridos e cristais provenientes do resíduo, correspondem aos horizontes que apresentam as concentrações máximas em elementos do resíduo: da ordem de 15000 ppm para o zinco, de 10% para MgO, de 2% para MnO, cerca de 1000 ppm para o cobre e cerca de 50 ppm para o níquel, podendo, os valores em chumbo, atingir até 1900 ppm. No caso mais particular do colúvio argiloso, as concentrações são homogêneas para o conjunto do horizonte, qualquer que seja sua espessura (perfis X2 e X3).

Em relação aos dois colúvios anteriores, o horizonte de colúvio arenoso é um pouco menos rico em elementos contaminantes (fator 10).

Entretanto, a informação principal que se retira destes dados, é o fato de que a diminuição das concentrações nas amostras acontece de maneira progressiva de acordo com a profundidade, exceto para o colúvio argiloso. Ou seja, não somente de um colúvio a outro, mas também de um colúvio aos horizontes lateríticos autóctones.

Afim de revelar a importância da contaminação vertical sobre o resto do perfil laterítico, foi efetuada a normalização das concentrações obtidas com os valores de fundo pedológico (Tabela AIV.8 -em anexo).

Figura IV.2.9: Concentrações em MnO e MgO nas amostras dos perfis da vertente X1 a X7.

Figura IV.2.10: Concentrações em MnO e MgO nas amostras dos perfis da vertente X8 a X15.

Figura IV.2.11: Concentrações em Zn, Ni, Cu e Pb nas amostras dos perfis da vertente X1 a X7.

Figura IV.2.12: Concentrações em Zn, Ni, Cu e Pb nas amostras dos perfis da vertente X8 à X15.

As Figuras IV.2.13 a 16 retomam os valores dos fatores de enriquecimento obtidos para MgO, MnO, Zn, Pb e Cu, sendo, os enriquecimentos para níquel e cromo, bem menores do que para os outros metais. De maneira geral, as amostras superiores dos perfis são muito enriquecidas em elementos contaminantes; por exemplo, as concentrações medidas podendo ser até 150 vezes superiores à concentração média de fundo pedológico para o manganês e até 100 vezes superior para o magnésio. No entanto, de acordo com os gráficos obtidos, é evidente que a contaminação principal dos perfis da vertente é devida ao zinco; podendo, o fator de enriquecimento, atingir 1000.

IV.2.4 Caracterização química das diferentes frações granulométricas

Os elementos contaminantes característicos do resíduo foram analisados nas diferentes frações granulométricas extraídas das amostras dos perfis X1, X2, X7 e X14. Os resultados são apresentados na Tabela AIV.9 (anexo) e na Figura IV.2.17.

As concentrações medidas em todas as frações são muito elevadas e decrescem igualmente, inversamente à profundidade. Observa-se que, mesmo sendo menos abundantes em proporções de massa, as frações argilosas e siltosas das amostras lateríticas são, no entanto, mais concentradas independente do elemento contaminador considerado. Pelo contrário, nos colúvios de superfície e colúvios argilosos, as frações siltosas, assim como as frações arenosas, exprimem concentrações mais elevadas.

Transportando as concentrações medidas nas frações para a amostra total, graças às porcentagens granulométricas, pode-se comprovar a distribuição de um elemento em uma fração considerada frente à concentração total na amostra. A distribuição dos teores de MnO, MgO, Zn, Cu, Ni e Pb nas frações granulométricas das amostras dos perfis X1, X2, X7 e X14 está representada na Tabela AIV.10 (anexo) e nas Figuras IV.2.18 e 19.

Em muitos casos, a repartição dos elementos nas amostras lateríticas difere das encontradas nos horizontes de superfície e colúvios argilosos, apesar de todas as frações serem ricas em metais. Na escala da amostra, a representatividade das frações de silte e argila nas amostras lateríticas muito contaminadas continua importante, mesmo que as frações arenosas tenham porcentagem granulométrica mais elevada. Em vários casos, a importância da fração filtosa é superior à da fração arenosa. Nos horizontes de superfície e

Figura IV.2.13: Fatores de enriquecimento em MnO e MgO nas amostras dos perfis da vertente X1 a X7.

Figura IV.2.14: Fatores de enriquecimento em MnO e MgO nas amostras dos perfis da vertente X8 a X15.

Figura IV.2.15: Fatores de enriquecimento em Zn, Ni, Cu e Pb nas amostras dos perfis da vertente X1 à X7.

Figura IV.2.16: Fatores de enriquecimento em Zn, Ni, Cu e Pb nas amostras dos perfis da vertente X8 a X15.

Figura IV.2.17: Concentrações medidas nas frações granulométricas das amostras de solo dos perfis da vertente X1, X2, X7 e X14 (MnO e MgO em %; Zn, Cu, Ni e Pb em mg/kg) . Com A=argila; L=silte e S=areia.

Figura IV.2.18: Distribuição dos teores em relação a amostra total dos perfis da vertente X1, X2, X7 e X14 (MnO, MgO e Zn).

Figura IV.2.19: Distribuição dos teores em relação a amostra total dos perfis da vertente X1, X2, X7 e X14 (Cu, Ni e Pb).

colúvios argilosos, a importância da fração argilosa é fraca em comparação às frações siltosa e arenosa.

Para a base do perfil, a fração siltosa torna-se a mais representativa, enquanto a importância da fração argilosa iguala-se ou ultrapassa à da fração arenosa. Sob os horizontes coluvionares, as variações de distribuição dos teores na fração argilosa apresentam um comportamento “em ventre”, observado em qualquer elemento considerado. A importância da distribuição dos teores nas duas frações finas em oposição à sua representatividade de massa na amostra reflete uma afinidade mais forte com os elementos contaminantes destas frações.

⇒ Estudando a composição química e mineralógica de cada fração, ressalta-se que nos **horizontes coluvionares**, em geral, as concentrações máximas em metais foram registradas nas frações siltosas, assim como nas frações arenosas. Isto deve-se a existência de minerais característicos do resíduo trazidos por coluviomamento. Talco e magnesita foram identificados nos difratogramas de cada fração destes horizontes.

Em relação às **amostras lateríticas**, são, freqüentemente, as frações siltosas e argilosas as mais concentradas em metais do que as frações arenosas predominantes nas amostras. Este fato comprova a hipótese de que os componentes finos do solo são fases mais reativas e susceptíveis de fixar os metais pesados. Independentemente da natureza de uma fase mineral, menor é seu tamanho, maior é sua superfície específica. A importância da distribuição dos elementos na fração siltosa e, em menor grau, na fração argilosa, é visível tanto ao nível das concentrações medidas nas frações, quanto ao nível das concentrações das frações transportadas em relação à amostra total.

Os resultados do estudo granulométrico comprovam a importância das frações $<2\ \mu\text{m}$ e $2\text{-}50\ \mu\text{m}$ na fixação dos metais nos **solos lateríticos**. A importância da fração $>50\ \mu\text{m}$ não é negligenciável no nosso perfil, mas deve-se à sua forte representatividade na composição granulométrica do solo. O fato da fração siltosa, assim como a fração argilosa, dos horizontes não coluvionares, serem predominantemente compostas de caolinita sugere a existência de uma relação entre os metais antropogênicos e esta argila.

IV.2.5 Mobilidade dos elementos do resíduo em direção à zona da vertente

Tendo sido evidenciado o fenômeno de coluvionamento das partículas como mecanismo de transferência lateral dos elementos contaminantes do resíduo compactado, pode-se estabelecer uma seqüência de mobilidade para estes últimos. Da mesma maneira que para os testes de reatividade do resíduo, estabelece-se a seqüência de mobilidade à partir da comparação entre a relação das concentrações iniciais no resíduo e a relação das massas totais lixiviadas em um horizonte de superfície da zona da vertente.

Para isso, calcula-se a relação R_i das concentrações no resíduo entre elementos (Tabela IV.2.1), depois a relação R_f dos valores normalizados máximos obtidos entre elementos (Tabela IV.2.2). A relação das concentrações no resíduo leva em conta as quantidades de origem, enquanto a relação dos fatores de enriquecimento levam em conta concentrações de chegada, liberadas da parte do fundo geoquímico.

Para o cálculo de R_f , escolheu-se os fatores de enriquecimento máximo dos horizontes de superfície. Isto corresponde a um horizonte muito afetado pelo fenômeno de coluvionamento e, portanto, susceptível de ter um máximo de fragmentos de resíduo em sua composição. Lembremos que para um elemento 1 e um elemento 2,

$$R_i = C_{1i}/C_{2i} \text{ e } R_f = C_{1f}/C_{2f}$$

Se $R_i = R_f$, os elementos são igualmente móveis. Se $R_f < R_i$, o elemento 1 é menos móvel que o elemento 2 e se $R_f > R_i$ é o elemento 2 o mais móvel.

Tabela IV.2.1: Relação $R_i = C_{1i}/C_{2i}$ das concentrações do resíduo bruto.

Valor médio no resíduo		C_{2i}	C_{1i}				
			Mg	Mn	Zn	Cu	Pb
Mg	18,40%	Mg					
Mn	3,80%	Mn	5				
Zn	2,50%	Zn	7	1,5			
Cu	1,50%	Cu	12	2,5	1,7		
Pb	0,40%	Pb	46	9,5	6,3	3,75	
Ni	95 ppm	Ni	1937	400	263	158	42

Tabela IV.2.2: Relação $R_f = C_{1f}/C_{2f}$ dos fatores de enriquecimento dos horizontes de superfície das amostras dos perfis da vertente.

		Fator de enriquecimento máximo	C_{2f}	C_{1f}				
				NMgO	NMnO	NZn	NCu	NPb
NMgO	111,6	NMgO						
NMnO	267,3	NMnO		0,4				
NZn	810,4	NZn		0,1	0,3			
NCu	75,5	NCu		1	4	11		
NPb	109,1	NPb		1	2	(7)	0,7	
NNi	6,9	NNi		16	39	118	11	16

Onde em negritos, $R_f < R_i$ e em(), $R_f \sim R_i$.

Comparando-se as duas tabelas acima, constata-se, num primeiro momento, que as relações entre elementos no resíduo bruto e nos horizontes de superfície são muito diferentes, refletindo uma diferenciação físico-químico, quando da transferência na vertente.

Num segundo momento, a comparação entre as relações calculadas permite definir a seguinte sequência de mobilidade para os elementos do resíduo, em face ao fenômeno de transferência lateral:

Comparando-se a sequência obtida com as duas seqüências estabelecidas para os testes de reatividade do resíduo compactado, constata-se que esta última difere um pouco das duas precedentes (parte II, capítulo II.3). O magnésio e o manganês permanecem menos móveis, enquanto o cobre que era, de longe, o mais móvel, durante os testes de lixiviação, cede seu lugar para o zinco, elemento aqui mais mobilizado. Isto mostra claramente que, sob condições físico-químicas diferentes, as reações em jogo não são idênticas. O pH, durante os testes, permaneceu fortemente tamponado pelo resíduo, apesar de uma lixiviação de 3,5l/d, e seu valor nunca foi inferior a 8,5. Em meio natural, as partículas do resíduo submetidas ao fluido de alteração, mais "diluídas", reagirão em condições mais ácidas e mais oxidantes (pH~4,7 e Eh~150mV). As fases minerais constituintes do resíduo comportar-se-ão diferentemente em relação ao fenômeno de alteração, mesmo se submetido nos dois casos a uma intensa lavagem.

IV.2.6 Dispersão lateral e vertical da contaminação

No que se refere à extensão espacial da contaminação, é possível distinguir três zonas principais, à partir das curvas de normalização dos perfis da vertente (Figura IV.2.20):

Figura IV.2.20: Dispersão lateral da contaminação na vertente.

- uma zona central, cujos horizontes de superfície são os mais atingidos pela contaminação,

- ao redor, uma zona de horizontes de superfície, apresentando concentrações de elementos contaminantes menos elevadas,

- por fim, uma zona excêntrica, delimitada pelos perfis X4, X5 e X8, que são relativamente pouco atingidos pela contaminação. Com efeito, as variações dos fatores de enriquecimento permanecem entre os desvio-padrões. Somente o zinco mostra valores um pouco mais elevados, que podem ser explicados pelos aportes por via atmosférica, pois como foi mostrado anteriormente as precipitações atmosféricas eram anormalmente concentradas em zinco.

O contorno heterogêneo das diferentes zonas pode ser explicado tanto pelo fato do sistema de fluxo das águas de escoamento do resíduo a montante estar associado a existência, principalmente, de dois drenos (identificados na Foto I.8.1), como pelo relevo da vertente. Em direção aos perfis X14 e X7, observa-se uma pequena zona plana no relevo, o que poderia explicar a "língua" de contaminação existente neste local e que se prolonga em direção ao X13.

Para a migração vertical dos elementos nos perfis da vertente distinguem-se dois tipos de comportamento, em função das curvas de variação dos fatores de enriquecimento, entre o conjunto dos perfis contaminados:

- o primeiro refere-se à maior parte dos perfis, caracterizado por uma diminuição dos fatores de enriquecimento do tipo log inverso, como os perfis X7 e X14, por exemplo (figuras IV.2.13 a 16),

- o segundo compreende os perfis X2 e X3, cujos primeiros valores formam mais ou menos um patamar antes de decrescer (figuras IV.2.13 e IV.2.15). O perfil X1 apresenta variações de curva pouco particulares, mas pode ser classificado nesta categoria, devendo-se, os valores no patamar para X2 e X3, à presença de um espesso colúvio argiloso.

No primeiro caso, as amostras dos horizontes do perfil são enriquecidas em metais até a profundidade de cerca de 20 cm, a partir da qual a concentração medida torna-se igual à do fundo pedológico. Para o magnésio, o fator de enriquecimento permanece sempre ligeiramente superior a 1. No segundo caso, os perfis são, geralmente, mais profundamente atingidos pela contaminação em metais pesados, que se mostra efetiva, até cerca de 80 cm, e mesmo 100 cm para X3. Inversamente, o valor do fundo pedológico para o magnésio é

atingido desde os 20 cm. É provável que o horizonte de colúvio argiloso, presente nestes perfis, constitua uma importante fonte de metais, que estão sob uma forma mais facilmente lixiviável que no resíduo.

IV.2.7 Tratamentos estatísticos dos dados

IV.2.7.1 Tratamento dos dados para o conjunto das amostras

Para melhor compreender os mecanismos envolvidos durante a migração vertical dos metais pesados nos perfis lateríticos, foram aplicados tratamentos estatísticos ao conjunto das concentrações medidas nos perfis da vertente.

A Tabela IV.2.3 corresponde à matriz de correlação entre os elementos analisados. Se considerarmos que uma correlação é significativamente forte para um valor superior a 0,7, percebemos que, em geral, os elementos contaminantes e o ferro são bem correlacionados entre-sé. A Figura IV.2.21, diagrama binário representando o zinco em função do magnésio, é um bom exemplo. Os dois pólos, natural e contaminado, ressaltam-se perfeitamente: as amostras de superfície exibem valores máximos para os dois elementos, enquanto as amostras lateríticas não contaminadas se posicionam contrariamente. De acordo com a matriz obtida, o chumbo é o único metal que se distingue dos outros. Por um lado, apresenta valores de correlação mais fracos e, por outro, só é bem correlacionado com o magnésio, o zinco e a perda de água.

De acordo com a ACP realizada sobre os mesmos dados, tomando-se as amostras como observações e as concentrações como variáveis, a variação dos dados pode ser explicada por dois fatores. Os próprios valores dos fatores, assim como seus pesos para cada elemento, estão reagrupados nas Tabelas IV.2.4 e 5. Estes dois fatores explicam 81,8% da variância, mas só o fator 1 corresponde a 73,3%

A representação gráfica das variáveis para os dois componentes principais está indicada na Figura IV.2.22. Do lado positivo, o eixo 1 é definido pelo ferro, seguido pelo conjunto metais-magnésio, cujo chumbo encontra-se um pouco excluído. Do lado negativo, o eixo 1 é definido pelo silício. O eixo 2 é definido pela perda de água a 100°C, do lado positivo, e pelo alumínio, do lado negativo.

Estes dois fatores não exprimem diretamente o pólo contaminado e o natural. O fator 2 traduz, principalmente, o decrescimento das concentrações, em função da profundidade, quer seja pelos elementos contaminados, seja pela perda de água.

Tabela IV.2.3: Matriz de correlação dos elementos das amostras dos perfis da vertente.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	Cu	Zn	Ni	Pb	Cr	H ₂ O	LOI
SiO ₂	1,00	,24	-,89	-,78	-,82	-,74	-,81	-,73	-,60	-,70	-,61	-,58
Al ₂ O ₃		1,00	-,26	-,67	-,68	-,68	-,66	-,53	-,50	-,59	-,69	-,49
Fe ₂ O ₃			1,00	,79	,83	,76	,83	,71	,67	,74	,63	,43
MnO				1,00	,95	,95	,93	,86	,60	,92	,69	,58
MgO					1,00	,94	,97	,81	,72	,86	,78	,57
Cu						1,00	,93	,84	,61	,89	,75	,56
Zn							1,00	,80	,73	,79	,76	,58
Ni								1,00	,54	,84	,65	,55
Pb									1,00	,53	,75	,26
Cr										1,00	,68	,48
H ₂ O											1,00	,65
LOI												1,00

Tabela IV.2.4: Valores próprios dos fatores resultandos da ACP nas amostras dos perfis da vertente.

	ValPropr	% Total Variância	Cumul ValPropr	Cumul %var total
1	8,79	73,26	8,79	73,26
2	1,02	8,56	9,81	81,83

Tabela IV.2.5: Pesos dos fatores resultandos da ACP nas amostras dos perfis da vertente (Varimax Normalizada).
(Pesos marcados > ,700)

	Fat. 1	Fat. 2
SiO ₂	-,928980	-,182246
Al ₂ O ₃	-,096803	-,959613
Fe ₂ O ₃	,949071	,166252
MnO	,750526	,597615
MgO	,768296	,604868
Cu	,709892	,635426
Zn	,770120	,579251
Ni	,716624	,502093
Pb	,612512	,406279
Cr	,704557	,547015
H ₂ O	,494192	,721563
LOI	,337272	,609760
Var Expl	5,76681	4,052864
Prp. Tot	,480568	,337739

Como o alumínio apresenta um aumento relativo das concentrações em função da profundidade, é normal encontrá-lo em oposição. Já que as concentrações em silício oscilam constantemente no perfil, o fator 1 representa o patamar de fundo geoquímico atingido pelas profundidades máximas.

Se, ao contrário, representam-se as observações, quer dizer, as amostras, em função dos dois fatores, o gráfico exprime claramente a situação entre os diferentes tipos de horizontes identificados (Figura IV.2.23). Observa-se um grupo isolado, constituído de amostras muito ricas em elementos contaminantes, pois originaram-se dos colúvios de superfície ou dos colúvios argilosos. O segundo grupo, corresponde à transição do pólo das amostras de natureza laterítica mais contaminadas em direção ao pólo das amostras lateríticas de grande profundidade, não contaminadas.

IV.2.7.2 Tratamento dos dados das únicas amostras lateríticas contaminadas

Para comprovar a especiação dos metais nos solos contaminados, ou seja, identificar as fases portadoras, recalcula-se a matriz de correlação, excluindo, porém, amostras da base do perfil (não contaminadas) e a maior parte dos horizontes de superfície, onde os metais são, ainda, ligados a fases particulares provenientes do resíduo. A matriz dos coeficientes de correlação está indicada na Tabela IV.2.6 e nas Tabelas correspondentes aos pesos dos fatores e dos valores próprios obtidos por ACP. Nas Tabelas IV.2.7 e IV.2.8, três fatores foram ressaltados.

Os resultados da matriz confirmam o elo entre magnésio, zinco, cobre, níquel e cromo e a distinção do chumbo em relação aos outros metais. A principal diferença reside no fato do ferro não ser mais, desta vez, tão bem correlacionado aos elementos do resíduo.

Complementando esses resultados, a representação gráfica dos elementos, em função dos fatores 1 e 2, mostrados na Figura IV.2.24, permite-nos salientar que os elementos contaminantes, no solo laterítico, parecem associados aos mesmos tipos de fases portadoras para:

-Pb, Ni, Cr,

-Mn, Mg, Cu e Zn.

Tabela IV.2.6: Matriz de correlação dos elementos das amostras contaminadas dos perfis da vertente.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	Cu	Zn	Ni	Pb	Cr	H ₂ O	LOI
SiO ₂	1.00	-.62	-.66	-.48	-.39	-.27	-.31	-.57	-.25	-.45	-.06	-.62
Al ₂ O ₃		1.00	.48	-.13	-.23	-.32	-.29	-.10	-.22	.02	.01	.52
Fe ₂ O ₃			1.00	.62	.58	.46	.57	.39	.44	.68	.04	.17
MnO				1.00	.93	.86	.92	.74	.57	.90	-.05	-.02
MgO					1.00	.85	.93	.72	.65	.77	.03	-.05
Cu						1.00	.90	.67	.69	.73	-.02	-.15
Zn							1.00	.71	.75	.77	-.03	-.15
Ni								1.00	.56	.59	.21	.31
Pb									1.00	.38	-.17	-.24
Cr										1.00	.07	.02
H ₂ O											1.00	.58
LOI												1.00

Tabela IV.2.7: Valores próprios dos fatores resultando da ACP nas amostras contaminadas dos perfis da vertente.

	ValPropr	% Total Variância	Cumul ValPropr	Cumul %Var total
1	6.1862	51.552	6.186	51.552
2	2.6149	21.791	8.801	73.343
3	1.3399	11.166	10.141	84.509

Tabela IV.2.8: Pesos dos fatores resultando da de ACP nas amostras contaminadas dos perfis da vertente (Varimax Normalizada).
(Pesos marcados > ,700000)

Fact. 1	Fat. 2	Fat. 2	
SiO ₂	-.37	-.83	.23
Al ₂ O ₃	-.29	.93	-.03
Fe ₂ O ₃	.57	.69	.08
MnO	.95	.17	.01
MgO	.95	.05	-.03
Cu	.93	-.08	.03
Zn	.98	-.02	.06
Ni	.78	.13	-.38
Pb	.75	-.02	.23
Cr	.82	.27	-.03
H ₂ O	.00	-.07	-.90
LOI	-.11	.53	-.78
Var Expl	6.01	2.43	1.70
Prp. Tot	.50	.20	.14

Figura IV.2.24: Representação gráfica dos elementos analisados em função dos fatores 1 e 2. (ACP amostras contaminadas).

Os elementos destes dois grupos formam dois conjuntos distintos, dos quais o ferro e o alumínio estão excluídos, o que sugere que os óxidos de ferro ou alumínio, conhecidos por sua grande capacidade de retenção de metais, não são as principais fases portadoras dos metais considerados.

IV.2.7.3 Tratamento dos dados das amostras em relação à matéria orgânica

A fim de estudar o papel da matéria orgânica, o carbono total foi dosado nas amostras superiores dos perfis X1 a X8. Com efeito, formulou-se a hipótese de que, em uma cobertura laterítica, o carbono presente é, essencialmente, de natureza orgânica, sendo a presença de carbonatos pouco provável. A matriz de correlações calculada para estas amostras é representada na Tabela IV.2.9 e o peso dos fatores e os valores próprios, nas Tabelas IV.2.10 e 11. No conjunto, as correlações calculadas novamente não foram sequer modificadas em relação à matriz de correlação global (Tabela IV.2.3). Os elementos contaminantes, o ferro e a perda de água a 100°C (H₂O) são bem correlacionados, assim como, desta vez, o chumbo. Pelo contrário, o carbono total não é, de forma alguma, correlacionado aos metais.

O diagrama binário carbono total em função do zinco é representado na Figura IV.2.25. Nesta figura, as amostras correspondentes aos colúvios de superfície ou aos colúvios argilosos sobressaem-se particularmente, devido à presença de diferentes carbonatos (magnesita ou calcita) provenientes do resíduo e observadas micromorfologicamente. As amostras lateríticas, são muito mais dispersas.

IV.2.8 Extrações seletivas

IV.2.8.1 Resultados

Lembramos que o reagente empregado é o EDTA-Na₂ a 0,01M, ajustado a pH=7, com acetato de amônia. A ação deste último nas fases minerais mobiliza a fração de metais pesados que se encontram complexados ou adsorvidos na sua superfície, porém sem diluir o mineral. Na forma dissolvida, são as duas frações mais facilmente mobilizáveis nos solos e, portanto, mais biodisponíveis.

Tabela IV.2.9: Matriz de correlação das concentrações e do carbono total nas amostras dos perfis dos poços X1 a X8 da vertente.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	Cu	Zn	Ni	Pb	Cr	H ₂ O	LOI	C TOTAL
SiO ₂	1,00	,57	-,90	-,88	-,91	-,80	-,91	-,83	-,76	-,75	-,89	-,72	-,18
Al ₂ O ₃		1,00	-,59	-,83	-,80	-,81	-,80	-,82	-,73	-,79	-,71	-,09	,19
Fe ₂ O ₃			1,00	,87	,88	,78	,90	,79	,81	,76	,86	,53	-,04
MnO				1,00	,97	,96	,98	,95	,85	,93	,92	,46	-,09
MgO					1,00	,90	,98	,88	,85	,87	,89	,45	-,09
Cu						1,00	,89	,93	,73	,97	,87	,43	-,09
Zn							1,00	,90	,89	,85	,90	,47	-,07
Ni								1,00	,77	,91	,91	,52	,06
Pb									1,00	,71	,80	,28	-,21
Cr										1,00	,86	,39	-,13
H ₂ O											1,00	,67	,21
LOI												1,00	,73
C_TOT													1,00

Tabela IV.2.10: Pesos dos fatores resultando da ACP nas amostras dos perfis dos poços X1 a X8 da vertente (Varimax Normalizada).

	Fat. 1	Fat. 2
SiO ₂	-,854	-,427
Al ₂ O ₃	-,857	,198
FE ₂ O ₃	,878	,207
MnO	,990	,092
MgO	,969	,099
Cu	,945	,072
Zn	,975	,115
Ni	,931	,197
Pb	,886	-,056
Cr	,925	,031
H ₂ O	,901	,373
LOI	,375	,908
C_TOTAL	-,176	,927
Var Expl	9,489	2,166
Prp. Tot	,730	,167

Tabela IV.2.11: Valores próprios dos fatores resultando da ACP nas amostras dos perfis dos poços X1 a X8 da vertente.

	ValPropr	% Total ariância	Cumul ValPropr	Cumul %var total
1	9,75	75,04	9,75	75,04
2	1,90	14,61	11,65	89,65

Figura IV.2.25: Diagramas binários Carbono total = $f(\text{Zn})$ com (a): no conjunto da gama das concentrações e (b): detalhes.

As concentrações medidas nas frações sobrenadantes coletadas são apresentadas na Tabela AIV.11, em anexo, e as porcentagens médias dos elementos mobilizados pelo reagente, na Tabela IV.2.12.

Tabela IV.2.12: Porcentagens* médias de elementos mobilizados por extração à EDTA- Na_2 , nas amostras dos perfis da vertente X1, X2, X7 e X14, do resíduo compactado e das amostras da seção transversal T7B e T7C.

Amostra	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb	Amostra	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb
			%						%		
X10	9	91	82	11	47	X70	12	70	54	9	54
X11	45	71	56	7	50	X71	84	78	104	14	84
X12	29	45	68	10	41	X72	75	52	61	12	54
X13	52	54	62	16	57	X73	20	36	29	5	41
X1B	20	59	27	6	32	X74	7	13	21	6	27
X1C	10	65	29	3	9	X75	8	10	24	7	26
X1D	5	1	19	8	5	X7D	4	3	14	11	3
X1E	3	7	15	8	3	X7E	8	2	11	8	3
X1F	1	7	12	8	3	X14A	13	81	68	11	/
X1G	11	10	16	10	6	X14B	27	46	37	8	35
X1H	2	10	9	8	5	X14C	21	22	28	7	26
X1I	1	4	2	6	2	X14D	8	20	21	9	12
X1J	1	4	5	4	3	X14E	8	6	19	10	16
X1K	1	6	5	7	5	resíduo	1	32	59	19	44
X20	8	102	61	11	71	T7B	12	69	45	5	23
X21	12	63	63	10	66	T7C	25	23	74	4	26
X22	44	64	77	9	50	/ não medida					
X23	48	44	61	7	49	*porcentagem=(Elemento extraído/Elemento total na amostra)					
X24	26	31	27	6	34						
X25	22	21	33	9	25						
X2F	11	9	27	6	8						
X2G	5	7	15	8	7						
X2H	5	7	15	7	6						
X2I	2	3	8	6	3						

Como pode-se constatar, os metais pesados nas amostras lateríticas da base do perfil, ou seja, os metais pedogênicos, são muito pouco mobilizados. Apenas 10% dos metais contidos naturalmente nestes solos, no máximo, são ligados às fases minerais do solo por fenômenos de superfície. No caso das amostras contaminadas, os metais são, ao contrário, muito mais mobilizados, com exceção do níquel.

As porcentagens de cobre, o zinco e o chumbo contidos nos horizontes superiores são quase que inteiramente extraídos por EDTA- Na_2 : até 100% para o cobre e o zinco e 84% para o chumbo. No resto do perfil, as porcentagens diminuem inversamente à profundidade, como a contaminação.

O manganês apresenta comportamento um pouco especial. Com efeito, nos horizontes de superfície, ele é, relativamente, pouco extraído, enquanto sua fração mobilizável nas amostras lateríticas contaminadas pode atingir até 80%. As concentrações em níquel, extraídas nas amostras contaminadas, coluvionares ou lateríticas, apresentam valores

similares às porcentagens extraídas das amostras não contaminadas. Isto representa cerca de 10%.

Em comparação com as porcentagens do resíduo bruto, o zinco, o manganês e, sobretudo, o cobre, contidos nos colúvios dos perfis da vertente, são, em geral, mais mobilizados. No que se refere ao chumbo e ao níquel, as diferenças não são significativas. Em relação ao lodo marrom que compõem a amostra T7B, as porcentagens extraídas para os colúvios são mais próximas destes valores.

IV.2.8.2 Interpretação e discussão

Os resultados das extrações por EDTA- Na^2 mostraram que, nos diferentes horizontes dos perfis da vertente, os metais pesados estudados reagem diferentemente ao reativo utilizado. Com exceção do níquel, todos são extraídos fortemente nos horizontes lateríticos contaminados e fracamente **nos horizontes lateríticos não contaminados**. Neste último caso, este fato traduz as fortes ligações entre os metais que ocorrem naturalmente no solo e seus constituintes minerais. Como mostrado anteriormente, os teores de matéria orgânica são baixos nos perfis lateríticos, o que torna pouco provável sua atuação na retenção dos metais, sendo, portanto, mais provável sua inclusão na rede cristalina dos minerais do solo.

O fato dos metais serem fortemente extraídos nos horizontes contaminados explica sua migração no perfil, que no caso do zinco, metal que se encontra entre os mais facilmente mobilizados, pode atingir até 100 cm de profundidade.

No que se refere **aos horizontes coluvionares**, onde estão presentes partículas provenientes do resíduo, estes resultados ressaltam que **o cobre, o chumbo e o zinco** são facilmente mobilizáveis. O fato das porcentagens extraídas serem mais elevadas que as medidas no resíduo sugere que as fases portadoras de metais chegam na vertente de forma mais mobilizável.

No caso do **manganês**, parece que a fase portadora sólida apresenta-se com forma semelhante àquela proveniente do resíduo bruto, isto é, pouco solúvel, e, desta forma, menos sensível à alteração externa; este fato, corrobora a existência de óxidos ou de hidróxidos de Mn no resíduo. O fato deste elemento estar presente de forma diferente e muito mais mobilizável nos horizontes inferiores demonstra uma troca de estado químico da sua fase portadora, o que sugere a existência **de um fenômeno de dissolução** nos horizontes de superfície.

Contrariamente ao zinco, ao cobre e ao chumbo, o níquel nos horizontes superiores, assim como nos horizontes lateríticos contaminados, é tão pouco mobilizável como o níquel natural, apesar do fato de se ter evidenciado horizontes subjacentes enriquecidos. Isto implica, nos dois casos, as fortes interações entre este elemento e suas fases portadoras e, talvez, fenômenos de fixação idênticos para o níquel pedogênico e o níquel proveniente do resíduo.

⇒ O estudo dos perfis da vertente, a jusante ao depósito do resíduo compactado, evidenciou:

- que a vertente é contaminada na superfície pelo aporte de partículas do resíduo, por coluvionamento lateral, e em profundidade, pela migração dos metais pesados,

- que os metais possuem afinidade com a fração arenosa nos colúvios e, com as frações mais finas, nos horizontes subjacentes contaminados,

- que os metais contidos nos horizontes lateríticos contaminados são, em geral, facilmente mobilizáveis pelo EDTA- Na_2 .

IV.3 Balanço das transferências

Estando estabelecida, na **zona da vertente a jusante do depósito**, a contaminação por elementos do resíduo compactado (Zn, Cu, Pb, Ni, Mg e Mn), procurar-se à estabelecer um balanço das diferentes transferências que ocorrem na área contaminada. Isto será possível graças aos fluxos de elementos calculados para as diferentes entradas e saídas do sistema e este balanço permitirá, finalmente, calcular a taxa de erosão do resíduo compactado submetido a condições de clima tropical.

IV.3.1 Definição do sistema

Para estabelecer um balanço, é necessário simplificar o sistema e formular algumas hipóteses. Foi pensado limitar-se ao fenómeno de contaminação lateral. Para a contaminação global da vertente, este último é, em termos quantitativos, muito mais importante que o fenómeno de migração vertical. Só o horizonte de superfície é levado em conta; os outros horizontes subjacentes contaminados, coluvionares ou lateríticos, não serão considerados.

Para calcular o balanço, considera-se **uma parcela ideal** de solo laterítico, cuja superfície corresponderia àquela da parcela mais contaminada da zona de estudo (Figura IV.2.20). Ela cobre uma superfície, S_p , de cerca de 10x10 m e espessura média de 5 cm (com base no horizonte de superfície). O volume equivalente é de 5 m³, para uma massa, M_p , de 12,5t (levando-se em conta a densidade média de um solo laterítico). Como concentrações médias nesta parcela ideal, baseamo-nos nas concentrações máximas dos horizontes de superfície dos perfis da vertente, que são:

-Zn = 10 000 mg/kg	- Ni = 70 mg/kg
-Cu = 1000 mg/kg	- Mg = 6%
-Pb = 600 mg/kg	- Mn = 1.55%

IV.3.2 Fluxo sobre a área

Os diferentes fluxos calculados nos capítulos anteriores e válidos para a parcela acima definida, assim como as concentrações no resíduo compactado encontram-se assinalados na Tabela IV.3.1. As entradas na área são constituídas pelos aportes atmosféricos e pelos aportes das águas de escoamento. Para estes últimos, baseamo-nos nas medidas efetuadas a partir do lisímetro de superfície (L1P2). Sendo, o transporte a partir do resíduo, predominante

por coluvionamento das partículas, o material particulado superior a $0,45\ \mu\text{m}$ foi, então, considerado. No entanto, este novo fluxo permanece subestimado, pois o material superior a $5\ \text{mm}$, dimensão dos poros do pré-filtro, não foi coletado.

Por esta razão, o cálculo das massas de elementos originários do resíduo e transportados para a vertente far-se-á a partir das concentrações medidas na parcela. No que se refere às saídas do sistema, estas últimas correspondem às águas de percolação do solo não contaminado, cujas exportações são calculadas através de análises realizadas a nível do lisímetro superior (L1P1).

Tabela IV.3.1: Fluxos F médios de elementos trazidos ou exportados pelas diferentes fontes e as concentrações no resíduo compactado.

	Cd	Fluxo em L1P2 ($<0,45\mu\text{m}$)	Fluxo em L1P2 ($>0,45\mu\text{m}$)	Fluxo em L1P1 ($<0,45\mu\text{m}$)	Fluxo em L1P1 ($>0,45\mu\text{m}$)	Fluxo das entradas atmosféricas
	%	$\text{mg/m}^2/\text{ano}$	$\text{mg/m}^2/\text{ano}$	$\text{mg/m}^2/\text{ano}$	$\text{mg/m}^2/\text{ano}$	$\text{mg/m}^2/\text{ano}$
Zn	2.5	0.98	555	14	13	151
Cu	1.5	0.34	91	3	0	13
Pb	0.4	/	/	/	/	/
Ni	0.0176	*	*	*	*	*
Mg	18.4	221 000	221	225	56	51
Mn	3.8	1.74	268	9	2	20

/ não calculada. * não detectado nas soluções analisadas. Cd = concentração do elemento no resíduo compactado.

A partir destes fluxos, os aportes e saídas anuais calculados para uma área de $100\ \text{m}^2$, assim como a massa devida ao fundo pedológico, são apresentadas na Tabela IV.3.2.

Tabela IV.3.2: Aportes e exportações anuais sobre uma parcela de $100\ \text{m}^2$.

	Mfp	Exportação das aguas de percolação do solo ($<0,45\mu\text{m}$)	Exportação das aguas de percolação do solo ($>0,45\mu\text{m}$)	Entradas atmosféricas
	(kg)	(g/ano)	(g/ano)	(g/ano)
Zn	0.28	1.4	1.3	15.7
Cu	0.26	0.3	0	1.3
Pb	0.22	/	/	/
Ni	0.18	/	/	/
Mg	0.75	22.5	5.6	5.1
Mn	10.65	0.9	0.2	2

/ não medida. * não detectada nas soluções analisadas. Mfp = Massa devida ao fundo pedológico

Ainda que importantes para as entradas atmosféricas, os aportes calculados para esses elementos são negligenciáveis em relação aos valores de fundo pedológico, mesmo se

multiplicados por 3 (a duração entre a disposição do resíduo e coleta das amostras na vertente sendo de 3 anos). Estes valores são da ordem de alguns gramas por ano contra várias centenas de gramas, para os elementos contidos naturalmente nos solos lateríticos (exceto para o manganês cuja presença é da ordem de 10 kg). As exportações verticais naturais são, igualmente, da ordem de alguns gramas por ano.

IV.3.3 Cálculo da taxa de erosão do resíduo compactado

Para avaliar as massas de Zn, Cu, Pb, Ni, Mg e Mn antropogênicos na área, calcula-se a massa total de cada um destes elementos, suprimindo a parte do fundo pedológico, a partir de concentrações definidas anteriormente para a área (parágrafo IV.3.1). Divididos por 3, esses valores nos fornecem o aporte anual Aa (Tabela IV.3.3). Assim:

$$Ma = (Cp \times Mp) - Mfp \quad \text{e} \quad Aa = Ma/3$$

Sendo Ma, a massa do elemento antropogênico na área; Cp, a concentração do elemento na parcela; Mp, a massa total da parcela; Mfp, a massa devido ao fundo pedológico e Aa, o aporte anual antropogênico.

Tabela IV.3.3: Massas e aportes de Zn, Cu, Pb, Ni, Mg e Mn antropogênicos na parcela e massa total no resíduo.

	Ma (kg)	Aa (kg/ano)	Md (kg)
Zn	124.72	41.6	1700
Cu	12.24	4.1	1020
Pb	7.28	2.4	272
Ni	0.695	0.23	1.2
Mg	749.25	250	12512
Mn	183.1	61	2584
Soma	1077	359	18089, sejat 27% do resíduo

Ma = Massa do elemento antropogenico na parcela, Aa = Aporte anual antropogênico na parcela e Md = massa do elemento no resíduo.

Os aportes anuais dos elementos contaminantes na área considerada são muito elevados; da ordem de muitos quilogramas por ano, exceto para o níquel. Estes aportes

mostram bem o papel das entradas antropogênicas como agente contaminador na zona sob influência do resíduo.

O balanço das transferências na parcela é esquematizado na Figura IV.3.1, tomando-se o zinco e o magnésio como exemplo.

Para calcular a taxa de erosão do resíduo, é necessário avaliar sua massa total. Tomando-se como superfície 100m^2 e como espessura da camada 20cm , isto é um volume de 20m^3 , para uma densidade de $3,4\text{ kg/t}$, obtém-se uma massa total, **Mtd, de 68t, para o resíduo compactado.**

Da mesma maneira que para o horizonte do solo, pode-se calcular a massa total de Zn, Cu, Pb, Mg e Mn no resíduo ($M_d = C_d \times M_{td}$). A Tabela IV.3.3 mostra que, no resíduo, a massa representada por esses elementos corresponde a 27% do peso total. Guardando-se esta relação, deduz-se que a soma destes elementos para a parcela de solo corresponde a uma massa de 4t de resíduo, ou seja, um volume de $1,18\text{m}^3$.

Sendo a superfície do depósito do resíduo de cerca de 100 m^2 , a massa transportada por coluvionamento no horizonte de superfície da zona a jusante mais contaminada corresponde a uma camada de resíduo de $1,18\text{ cm}$ de espessura. Nos 3 anos durante os quais a área da vertente foi submetida à influência do resíduo, a taxa de erosão do resíduo foi de $0,39\text{ cm/ano}$.

Esta taxa de erosão foi calculada para uma parcela ideal, sem levar em conta migração vertical, nem as zonas de vertente menos contaminadas. Isto significa que a taxa de erosão calculada é uma taxa mínima. No entanto, esta taxa de $0,39\text{ cm/ano}$ é perfeitamente coerente com a taxa de erosão mecânica medida para solos e corresponde a uma erosão normal.

Figura V.1: Balanço das transferências em uma parcela de 100m² de solo laterítico sob influência do resíduo compactado.

IV.4 Síntese

No conjunto da área analisada, o estudo de impacto mostrou que existem duas situações de contaminação distintas.

A montante, no local do depósito compactado, onde os valores de Zn, Mn, Cu e Pb são da ordem dos porcentos, os horizontes ferralíticos subjacentes não apresentam traços detectáveis de qualquer contaminação devido à presença de resíduo.

Na vertente localizada a jusante do depósito compactado, o estudo dos perfis mostra, por um lado, que uma grande área de solo apresenta-se contaminada na superfície, devido a presença de horizontes coluvionares, ricos em Zn, Cu, Mn e Pb superpostos ao perfil laterítico habitual, e por outro lado, que existe uma contaminação em profundidade, pela migração vertical dos elementos do colúvio em direção aos horizontes lateríticos subjacentes.

Os resultados da identificação mineralógica e, sobretudo, as observações micromorfológicas realizadas a partir do estudo de lâminas delgadas das amostras coletadas nos perfis da vertente confirmam a natureza coluvionar dos horizontes de superfície. A alternância dos diferentes tipos de colúvio é bem nítida e testemunha um grande aporte da zona montante, ao longo do tempo, com variações de intensidade de lixiviação. O fato dos mesmos metais serem encontrados a jusante e a montante, mas, principalmente a existência de numerosos cristais e partículas características do resíduo compactado (magnesita e talco) nestes colúvios, identifica-se o resíduo compactado como fonte da contaminação. De acordo com o balanço das transferências no sítio estudado, há um aporte de mais de uma tonelada por ano do resíduo na vertente, o que corresponde a uma taxa de erosão mecânica do resíduo de 0,39 cm/ano.

Nestes horizontes coluvionares, todos os metais estudados são correlacionados à fração arenosa, pois estão presentes na forma de partículas, provenientes do resíduo a jusante e transportados por coluvionamento. Entre os três horizontes coluvionares identificados nos perfis da vertente (colúvio argiloso, colúvio arenoso e colúvio de superfície), nota-se que, principalmente, o colúvio argiloso representa uma importante fonte de metais pesados. O colúvio arenoso, ao contrário, está, por sua composição mineralógica e granulométrica, muito próximo de um horizonte laterítico autóctone.

No entanto, a diferença observada quando da comparação entre as relações das concentrações para o resíduo e para os horizontes coluvionares da vertente, pressupõe-se que o material do resíduo bruto transportado nos colúvios não corresponde mais exatamente ao material inicial. As extrações seletivas por EDTA- Na_2 mostraram que o Zn, Cu e Pb no

colúvio encontravam-se ligados às fases sólidas por fenômenos diferentes daqueles do resíduo. O manganês e o níquel, ao contrário, encontram-se sob forma idêntica no resíduo compactado e nos colúvios. Entre as hipóteses formuladas, a "diluição" das partículas do resíduo por um transporte de material laterítico na composição dos colúvios, não permite explicar este fenômeno, sendo os teores de metais muito baixos, nos horizontes lateríticos. A hipótese mais provável reside na diferenciação do material durante o transporte, ligado ou não a uma mudança nas condições físico-químicas. O fato deles reagirem diferentemente à extração por EDTA- Na_2 traduz a existência, no resíduo, de fases minerais portadoras de natureza mineral variada, e, portanto, diferentemente sensíveis à alteração durante o transporte. Mesmo colocando-se em evidência a importância da saída dos elementos do resíduo na forma particulada e as águas de escoamento muito pobres em metais dissolvidos, a entrada de uma parte dos elementos na forma dissolvida nos perfis da vertente não deve ser inteiramente negligenciada. Efetivamente, as águas foram coletadas perto do resíduo compactado e não é impossível que, durante o transporte, as partículas liberem seus elementos por dissolução ou desorção. Coletas de água de escoamento, a nível dos perfis da vertente, permitiram evidenciar e avaliar este fenômeno.

Se examinarmos a extensão espacial desta contaminação, o fato dos perfis mais distantes do centro da vertente serem pouco contaminados indica que o fluxo na superfície das águas de escoamento da zona de depósito está limitado lateralmente sobre a zona da vertente. Ao contrário, o fato das amostras do perfil X13, localizado a cerca de 20m do depósito, exprimirem, ainda, uma forte contaminação, reflete a importância do fenômeno de coluvionamento como dispersante dos elementos contaminantes do resíduo.

No que se refere à migração vertical nos perfis, a não contaminação do solo sob o resíduo compactado explica-se facilmente pelo efeito conjugado do papel impermeabilizante da camada que constitui o resíduo e pela perda da porosidade do solo laterítico, devido à compactação pelo uso de máquinas.

No caso dos perfis da zona da vertente, o cálculo dos fatores de enriquecimento das amostras de solo dos perfis, em relação ao fundo pedológico, testemunha, desta vez, uma real contaminação destes últimos por elementos do resíduo e pelo zinco, em particular. Como não se encontram partículas, ou cristais ou ainda resíduo nos horizontes lateríticos, supõe-se que estes componentes, transportados por coluvionamento, dissolvem-se ou microdividem-se. Na forma dissolvida ou microparticulada, os elementos contaminantes migrarão em direção aos horizontes de profundidade.

A diminuição regular dos fatores de enriquecimento com a profundidade sugere uma migração progressiva e a ausência de horizontes de acúmulo no solo. O que é corroborado pela existência de um grupo de amostras de transição entre o pólo natural e o pólo contaminado, evidenciado durante o tratamento estatístico dos dados.

Em relação aos diferentes casos encontrados na literatura, o fenômeno da migração é, aqui, muito importante: encontram-se fatores de enriquecimento significativos até 100cm de profundidade para os metais. Depois de 13 anos de aplicação de sulfatos de cobre e zinco, Mullins *et al.* (1982) observam uma migração destes dois metais até 23cm somente, em um solo rico em argilas. Entretanto, nos perfis contaminados, a curva de concentrações apresenta, freqüentemente, um aspecto similar, seja após aplicação de resíduos de mineração (Ulrich *et al.*, 1999) ou de lodos da estação de depuração (Miller & Mc Fee, 1983; Chang *et al.*, 1984). O fato dos horizontes superiores apresentarem as concentrações mais elevadas, em geral, traduz um efeito tampão do solo.

Os testes de reatividade efetuados em laboratório, realizados nas amostras do resíduo compactado, trituradas a 2 mm e em condições normalmente mais agressivas que as naturais (temperatura bem mais elevada, lixiviação importante e contínua), levaram à conclusão que os metais eram relativamente pouco lixiviados do resíduo. Para justificar a migração vertical, o fenômeno de diferenciação do material inicial durante o transporte citado anteriormente é primordial. Supõe-se que as partículas arrancadas do resíduo, já de pequeno tamanho com base no estudo do material particulado das águas de escoamento, serão submetidas a uma forte alteração mecânica durante o transporte até a vertente. Este fenômeno conduzirá uma desagregação de diferentes componentes do resíduo e uma dispersão destes, tornando-os bem mais sensíveis à alteração química do que eles eram na camada compacta e impermeável original.

Da mesma maneira, o fato dos metais do resíduo serem relativamente pouco mobilizados durante os testes de reatividade, mostra a importância do efeito mecânico na fragilização das partículas nos horizontes de superfície dos perfis da vertente. O material utilizado é, certamente, do resíduo triturado, mas que não sofre nenhum movimento durante a experiência. Além disso, as condições físico-químicas às quais estas partículas são expostas diferem bastante das condições em Soxhlet. Nos diferentes testes, o pH das águas, tamponado pela presença dos carbonatos do resíduo, era superior a 9 e o potencial redox mais redutor, enquanto as águas da chuva e as águas do solo apresentam um pH de 4,7 e 5,5, respectivamente, e um Eh de ~150 e ~100 mV. Diversos trabalhos mostraram, efetivamente, a importância de condições ácidas na mobilidade dos metais nos solos, que se traduz pela acidez das águas da chuva (Gong & Donahoe, 1997; Merino & Garcia-

Rodeia, 1997; Barrow & Whelan, 1998) ou das águas de percolação do solo (Saeed & Fox, 1977; Greter-Domergue & Vedy, 1989).

Para explicar a mobilização dos metais das fases sólidas nos colúvios, não se deve negligenciar o papel dos microorganismos, presentes no solo, ou das plantas, abundantes na vertente e ausentes no depósito do resíduo. Na realidade, sabe-se, agora, que, na rizosfera, o pH do solo pode ser mais ácido que o pH do solo circunvizinho, devido à presença de numerosos exsudatos racinais. A diferença pode ser notável, pois, às vezes, ultrapassa a unidade pH (Barber, 1984).

No que se refere aos mecanismos de transferência de Zn, Cu, Mn, Pb e Ni nos perfis, sua localização no solo contaminado permite esclarecer o problema. O estudo das frações granulométricas das amostras e as extrações seletivas por EDTA- Na_2 colocou em evidência a diferença de comportamento de acordo com o metal pesado considerado, tanto pela sua distribuição nas diferentes frações do solo como por sua mobilização face um reagente específico. Entretanto, é certo que os metais encontram-se, principalmente, na forma particulada nos colúvios da vertente, contidos nas frações arenosa e siltosa. O fato de se observar um aumento de importância da fração argilosa na distribuição dos metais nos horizontes lateríticos subjacentes testemunha uma diminuição do tamanho das fases portadoras, seja por dissolução ou por microdivisão.

A observação de diferentes frações e de lâminas delgadas destes horizontes ao MEB não mostraram, no entanto, material particulado, onde se concentrariam os metais, nem zona de preenchimento ou de acúmulo de micropartículas. Parece que a hipótese da microdivisão das partículas portadoras dos metais nos colúvios não foi comprovada, mas sobretudo sua dissolução.

Se examinarmos os componentes do solo sobre os quais os metais fixar-se-ão, estes últimos mostram, em geral, mais afinidades para as frações granulométricas finas (<20 μm e 20-50 μm). Nos fenômenos de retenção dos metais pesados, a importância das frações finas do solo já foi observada por Wu *et al.* (1999), no caso dos horizontes lateríticos pouco ricos em matéria orgânica. Ao contrário, o fato de não existir correlação direta entre a distribuição de uma fração e as variações dos teores em metais no perfil traduz maior afinidade para os componentes das frações que um simples efeito de superfície, devido ao tamanho das partículas.

De fato, como mostrado recentemente por Wu *et al.* (1999), a retenção dos metais nas diferentes frações das amostras é muito variável de acordo, obviamente, com a natureza do

elemento, mas depende, igualmente, da presença de certos compostos, como a matéria orgânica ou os óxi-hidróxidos de ferro, cujo efeito fixador difere de uma fração à outra (MacLaren e Crawford, 1973; Matt, 1974).

Os resultados das diferentes correlações calculadas entre elementos mostraram que o ferro apresentava uma boa correlação com os metais, mas apenas quando o conjunto das amostras era levado em conta. Ao contrário, no caso das amostras dos horizontes lateríticos contaminados, esta correlação desaparece. Isto leva a pensar que os metais presentes naturalmente no perfil são, provavelmente, ligados aos óxidos de ferro, enquanto os metais alóctones fixar-se-ão, preferencialmente, sobre outros componentes do solo. Da mesma maneira, parece que as principais fases portadoras dos metais antropogênicos não estão igualmente ligadas a matéria orgânica nos perfis lateríticos, nas condições físico-químicas do estudo, apesar de diversos autores terem mostrado a importância do papel da matéria orgânica ou do ferro na mobilidade dos metais pesados (Barrow *et al.*, 1989; Oden *et al.*, 1993). Além do mais, se observarmos a existência dos óxi-hidróxidos de manganês nos colúvios, assim como no resíduo bruto, as extrações seletivas evidenciam sua dissolução entre colúvios e horizontes lateríticos subjacentes. O papel dos óxidos de manganês como fase portadora móvel para outros metais é, então, ela mesma excluída (Zasoski *et al.*, 1988).

O fato do manganês ser correlacionado ao zinco e ao cobre, nos horizontes lateríticos contaminados, indica, no entanto, que os fenômenos de fixação envolvidos são semelhantes. Os resultados das extrações corroboram este resultado: os três são facilmente extraídos. O que subentende que o zinco, o cobre e o manganês estão, principalmente, envolvidos nos fenômenos de adsorção ou de complexação não específicas a nível das superfícies dos minerais do solo. Isto é possível quando a presença dos metais não está particularmente correlacionada com a presença de ferro ou de matéria orgânica (Miller & Mc Fee, 1983). O chumbo é ligado nos fenômenos de superfície, originando seja uma fase portadora principal diferente daquela do zinco, cobre e manganês ou então diversas fases, se referirmo-nos aos resultados dos tratamentos estatísticos. Trabalhos recentes acentuaram a existência de especiações múltiplas dos metais pesados nos solos contaminados (Juillot, 1998; Branvold *et al.*, 1995). O níquel, ao contrário, é muito pouco extraído por EDTA- Na_2 , seja a partir dos horizontes coluvionares ou dos horizontes subjacentes. Como os horizontes lateríticos apresentam, no entanto, enriquecimentos em níquel, isto sugere que ele migra no perfil na forma microparticulada, à qual ele é fortemente ligado inicialmente. Estes enriquecimentos e as concentrações em níquel sendo fracas, estas partículas não serão detectadas ao MEB (limite de detecção 1000 ppm mínimo).

As duas frações argilosa e siltosa, onde se localizam, preferencialmente, os metais, sendo constituídas predominantemente de caolinita, pode-se pensar que a principal fase portadora para o zinco, o cobre e o manganês seja este argilomineral (McBride, 1976). O papel das caolinitas para a fixação dos metais nos solos é freqüentemente considerado como pouco importante em comparação com os dos óxidos de ferro ou de alumínio; entretanto, alguns autores (Benyahya, 1997; Benyahya *et al.*, 1999; Chorover & Sposito, 1995; Tiller *et al.*, 1984) indicam sua importância, que pode mesma predominar sobre àquele de uma argila do tipo 2:1 (Puls & Bohn, 1988). As caolinitas dos solos, devido apresentarem estruturas mais desordenadas e irregulares, têm uma superfície reagente muito mais importante que uma caolinita sintética, que é freqüentemente considerada nos estudos de adsorção (Singh e Gilkes, 1992). Estes três metais seriam então adsorvidos nas superfícies das caolinitas.

Nas águas de percolação do solo não contaminado, colocou-se em evidência, por um lado, o fato da caolinita ser o principal mineral da fração particulada destas águas compreendida entre 0,22 e 0,45 μm e, por outro, que se o cobre estava essencialmente dissolvido, o zinco e o manganês repartiriam-se entre as duas frações, dissolvida e particulada. A concentração das águas de percolação certamente será diferente entre um horizonte contaminado e um horizonte natural, mas a possibilidade da migração vertical destes elementos dar-se conjuntamente na forma dissolvida e na forma particulada, depois da fixação na caolinita, existe.

De fato, entre dois tipos de solo diferentes, os contrastes de especiação dos metais são importantes. O solo é um meio complexo, onde seus componentes possuem características físico-químicas bem distintas e é, portanto, improvável ter em vista explicar a fixação dos metais no solo por uma só e única especiação.

Parte V. Conclusão Geral

O trabalho de pesquisa realizado na região de Suzano (São Paulo, Brasil) enfoca o estudo da contaminação global de um local impactado pela deposição de um resíduo industrial, rico em Mg, Zn, Cu, Mn e Pb e submetido a ação de condições tropicais úmidas. Teve como principal objetivo determinar o impacto do resíduo sobre o meio natural, identificar os diferentes mecanismos de transferência envolvidos e compreendê-los, através da distribuição e da localização dos metais pesados nos solos contaminados.

Antes de abordar diretamente o impacto do resíduo sobre o meio, foi necessário, de um lado, caracterizar química e mineralogicamente o resíduo e, de outro, estudar o sistema sólido-líquido do meio referido para definir o fundo geoquímico local. O estudo geoquímico dos dois principais protagonistas deste trabalho foi realizado com a ajuda de técnicas clássicas da geologia, ou seja, graças à união de observações em diferentes escalas de observação. Macroscópica, realizada no campo, através do estudo de perfis de alteração, da análise topográfica e de coleta sistemática de amostras e microscópica, realizada no laboratório, por microscópio ótico e eletrônico de varredura, análise química e difração de raios-X. O estudo das frações granulométricas dos solos contaminados e as extrações seletivas por EDTA- Na_2 foram utensílios complementares para a localização dos metais.

Assim, observamos que o fato da região de estudo ser altamente industrializada determina características específicas nas precipitações. Estas últimas são caracterizadas por um pH ácido (inferior a 5), e altas concentrações em nitrato (2,2 mg/L), testemunhando o componente antropogênico das águas da chuva. Por comparação com outros locais, os valores em cloro, notadamente, mostram que à este componente antropogênico, junta-se um componente oceânico não desprezível.

No que se refere à distribuição dos elementos estudados, as entradas atmosféricas no local ocorrem, essencialmente, sob a forma dissolvida, em termos quantitativos. Em termo qualitativo, o estudo da fração particulada confirma uma importante erosão de substrato, pois além dos restos de vegetais, componentes predominantes desta fração, quartzo ou agregados de caolinita foram identificados no material particulado. Entretanto, o dado mais marcante obtido no estudo das entradas atmosféricas foi a existência de elevadas concentrações em Zn nas águas da chuva. O aporte contínuo desse elemento pelas precipitações é a origem de teores anormais encontrados nos primeiros centímetros dos perfis pedológicos situados fora da zona de influência do resíduo no local do estudo.

A cobertura pedológica da área de estudo é constituída de um solo ferralítico, vermelho-amarelo, onde predominam o quartzo, a caolinita e a muscovita. Em razão da existência de um pegmatito próximo, a fração arenosa ($>50\ \mu\text{m}$) é predominante neste solo, sendo constituída de grãos de quartzo milimétricos e plaquetas de muscovita de mais de 10

cm. A espessura do solo "senso stricto" é pequena, da ordem de 1 a 1,20 m. Na base deste solo, encontra-se uma alterita de cor vermelho-violácea, onde estão presentes fragmentos de saprólito com estrutura herdada da rocha-mãe (quartzito micáceo). O solo é muito poroso (~40%), com poros de grande diâmetros. Apesar disso, a circulação vertical dos fluidos de percolação se procede de maneira bastante lenta, em particular no início da estação chuvosa. No perfil de solo, os teores de metais pesados pedogênicos são pouco elevados, não ultrapassando 25 mg/kg para o Zn, Cu, Pb e Ni e, permanecem relativamente constantes em todo o perfil. Nas águas de percolação do solo, as concentrações são, ainda, bem menores, da ordem de $\mu\text{g/L}$. Ao contrário das águas da chuva, os elementos não se distribuem somente na fração dissolvida: o zinco e o manganês, por exemplo, se distribuem equitativamente entre frações dissolvida e particulada.

No que se refere ao impacto do resíduo sobre o meio natural, este estudo permitiu evidenciar dois tipos de contaminação bem distintos: um primeiro a montante, devido a presença da camada de resíduo e, um segundo a jusante, devido ao aporte de partículas do resíduo por fenômenos de coluvionamento.

A montante, a contaminação é "direta", representada pela existência do resíduo industrial, rico em elementos contaminantes. Este resíduo apresenta-se na forma de uma camada compacta e endurecida, de 20 a 25 cm de espessura e recobre uma área de cerca de 100m^2 . Sua estrutura é bastante heterogênea, constituída de diferentes fragmentos, de tamanho e cor variados, inclusos em uma matriz de textura fina. Posteriormente, rejeitos de resíduos (lodo), de menor importância, foram depositados sobre a camada de resíduo compactada; são lodos de aspecto morfológico diferentes, mas de natureza geoquímica muito semelhante. Além das concentrações de Zn, Cu, Mn e Pb da ordem dos porcentos, o estudo do resíduo evidenciou a presença predominante de magnésio, que serviu de elemento traçador do depósito. Do ponto de vista mineralógico, sua presença é expressa pela existência de diversas fases minerais (silicatos, hidróxido e carbonato).

O estudo mineralógico e microscópico (aliado à análise por sonda EDS) dos fragmentos permitiu identificar as fases portadoras de metais no resíduo. Por este estudo ficou evidenciado que os metais não se encontram associados aos minerais maiores e bem cristalizados, com exceção do mineral tipo talco (silicato de magnésio), que ocorre na matriz do resíduo e contém Zn, Cu ou Mn em quantidades suficientes para serem detectadas. Ao contrário, os metais ocorrem, principalmente, concentrados em zonas localizadas, sob a forma de óxidos, hidróxidos ou sulfatos. Mesmo ocorrendo neoformações "in situ", parece que os metais não se dispersam na matriz. O exame do perfil ferralítico subjacente, diretamente em contato com a camada, mostrou que não havia nenhum traço de contaminação química, devido ao resíduo.

Neste nível, a observação de um fluxo de águas de percolação quase nulo e de uma diminuição de porosidade de ~20% revelou uma circulação vertical de fluidos muito reduzida, traduzindo a compactação do solo e o papel impermeabilizante da camada do resíduo.

Como complemento ao estudo dos perfis localizados sob os depósitos de resíduos, o estudo de perfis pedológicos situados na vertente, em zona a jusante do resíduo compactado, demonstra, também, existência de uma contaminação do meio natural. Ao contrário, a contaminação atinge não somente os horizontes de superfície, mas, também, os horizontes ferralíticos, mais profundos. Os mecanismos de transferência dos metais pesados diferem nos dois casos. A contaminação de superfície explica-se pela existência de horizontes coluvionares ricos em elementos contaminantes no topo dos perfis ferralíticos. As diferentes análises realizadas nas amostras destes horizontes provaram que a contaminação da vertente era efetivamente devido à transferência lateral, na forma, essencialmente, particulada dos elementos do resíduo a montante, por fenômeno de coluvionamento. A extensão espacial da contaminação de superfície mostra a importância do fenômeno de coluvionamento como dispersante da contaminação no local.

No que se refere à migração vertical, observam-se perfis enriquecidos em zinco até cerca de 100 cm. Em relação aos dados encontrados na literatura concernente aos estudos da disposição de lodo de estações de depuração ou de outros resíduos em meio temperado, a profundidade da contaminação vertical é considerável em meio tropical, mesmo sendo as concentrações medidas nos horizontes ferralíticos pouco significativas do ponto de vista da toxicidade para os seres vivos. A transferência vertical dos metais pesados explica-se pela dissolução das partículas nos horizontes coluvionares, sob ação dos fluidos de alteração. Estes fluidos (águas de chuva e águas de percolação do solo) apresentam condições bem mais ácidas e mais oxidantes que as encontradas no resíduo (pH~9,5 e Eh negativo). Além disso, a comparação das condições naturais e as medidas durante os testes de reatividade praticados no resíduo evidenciaram a importância das condições de pH e de Eh, em relação à temperatura ou à lixiviação, para a mobilidade dos metais.

Após dissolução das partículas, o mecanismo de transferência vertical explicar-se-ia pela combinação entre metais na forma particulada e na forma dissolvida. No solo, os metais apresentam uma afinidade particular com a fração <20 μ m, mas nenhuma com os óxi-hidróxidos de ferro do solo, com os óxidos de manganês do resíduo ou com a matéria orgânica. Pelo contrário, o Zn, o Cu e o Mn antropogênicos estariam ligados à caolinita por fenômenos de superfície. Afim de estabelecer de maneira mais correta a localização dos metais nos solos ferralíticos, o emprego de técnicas, como por exemplo o XANES, seriam bem mais apropriadas.

Este trabalho mostrou que uma boa definição dos diferentes meios implicados, ou seja o contaminante (resíduo ou lodo) e o meio no qual ele é depositado, foi essencial para a compreensão dos mecanismos de transferência ocorridos, quando do estudo da contaminação global de um sítio. A importância do fenômeno de coluvionamento como dispersante da contaminação no sítio, demonstrou a necessidade de se analisar em uma grande superfície, levando-se em conta o estudo do relevo da zona e não se contentar apenas com a área restrita coberta pelo depósito.

Em relação às coberturas pedológicas de climas temperados, a profundidade atingida pela contaminação vertical mostra que os sistemas desenvolvidos em clima tropical são mais frágeis, em função das condições mais agressivas do meio, independentemente da natureza do resíduo implicado.

Os resultados referentes à impermeabilização do solo, diretamente subjacente ao resíduo compactado, são muito interessantes do ponto de vista da deposição de futuros resíduos do mesmo tipo (ou seja, pobres em matéria orgânica e/ou não radioativos). No Brasil, utiliza-se, comumente, a cal para constituir uma camada superior impermeável nos solos lateríticos, antes da deposição de um resíduo. Os resultados do presente trabalho sugerem, como alternativa a essa técnica, compactação do solo por rolo compressor e, para tornar ainda mais inerte o depósito, uma mistura do resíduo industrial com minerais magnesianos antes da deposição. Afim de limitar o efeito da erosão mecânica, o resíduo seria recoberto por uma camada de solo laterítico para permitir o desenvolvimento de uma vegetação adaptada (raízes pouco profundas).

Referências bibliográficas

- ❖ Adriano, D.C. 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag. Nova Iorque. 533p.
- ❖ Adriano, D.C.; Page, A.L.; Elseewi, A.A.; Chang, A.C. & Straughan, I. 1980. Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems: a review. *J. Environ. Qual.* 9: 333-344.
- ❖ Alloway, B.J. 1995. Heavy metals in soils: second edition. Blackie academic & professional. 596p.
- ❖ Amarante, A. 1997. Comportamento geoquímico de metais pesados em sedimentos argilosos da bacia de São Paulo, Suzano-SP. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências da USP. 96p.
- ❖ Anderson, A. & Nilson, K.O. 1972. Enrichment of trace elements from sewage sludge fertilizers in soils and plants. *Ambio* 1: 176-179.
- ❖ Anderson, S.J. & Sposito, G. 1992. Proton surface-charge density in soils with structural and pH-dependent charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 1437-1443.
- ❖ Astolfo, R. 2000. A influência da cobertura vegetal nos sedimentos em suspensão de uma pequena bacia hidrográfica no Nordeste da Amazônia. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências da USP. 63p.
- ❖ Barber, S.A. 1984. Soil nutrient availability. Jon Wiley & Sons. Nova Iorque. 398p.
- ❖ Barrow, N.J. & Whelan, B.R. 1998. Comparing the effect of pH on the sorption of metals by soil and goethite, and on uptake by plants. *European J. Soil Sci.* 49. 683-692.
- ❖ Barrow, N.J.; Gerth, J. & Brümmer, G.W. 1989. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. II. Modelling the extent and rate of reaction. *J. Soil Sci.* 40. 437-450.
- ❖ Benyahya, L & Garnier, J.-M. 1999. Effect of salicylic acid upon trace metal sorption (Cd, Zn, Co and Mn) onto alimina, silica and kaolinite as function of pH. *Environ. Sci. Technol.* 33. 1398-1407.
- ❖ Bittell, J.E. & Miller, R.J. 1974. Lead, cadmium, and calcium selectivity coefficients on montmorillonite, illite and kaolinite. *J. Environ. Qual.* 3: 250-253.
- ❖ Branvold, L.A.; McLemore, V.T.; O'Connor, C. and Branvold, D.K. 1995. Distribution and partitioning of copper, lead and zinc in stream sediments above and below an abandoned mining and milling area near Pecos, New Mexico, USA. *Analyst.* 120. 1485-1495.
- ❖ Braun, J.-J ; Pagel, M. & Herbillon, A. 1993. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syanitic lateritic profile: A mass balance study. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 57.

- ❖ Brindley, A. 1961. X-ray identification and structure of clay minerals. Brindley editor. Mineralogical Society. London. 352p.
- ❖ Cavallaro, N. & McBride, M.B. 1978. Cu and Cd adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 550-556.
- ❖ Cavallaro, N. & McBride, M.B. 1980. Activities of Cu and Cd in soils solutions as affected by pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 729-732.
- ❖ Cavallaro, N. & McBride, M.B. 1984. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: effect of selective dissolutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 1050-1054.
- ❖ Chang, A.C.; Page, A.L.; Warneke, J.E.; & Grgurevic, E. 1984. Sequentiel extraction of soil heavy metals following a sludge application. *J. Environ. Qual.* 13: 33-38.
- ❖ Chang, A.C.; Warneke, J.E.; Page, A.L. & Lund, L.J. 1984. Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *J. Environ. Qual.* 13: 87-91.
- ❖ Chassin, P.; Baize, D.; Cambier, P & Sterckeman, A. 1996. Les éléments traces métalliques et la qualité des sols. *Etude et gestion de sols.* 3. 297-306.
- ❖ Chlopecka, A.; Bacon, J.R.; Wilson, M.J. & Kay J. 1996. Forms of cadmium, lead and zinc in contaminated soils from southwest Poland. *J. Environ. Qual.* 25. 69-79.
- ❖ Chorover, J. & Sposito, G. 1994. Dissolution behaviour of kaolinitic tropical soils. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59: 875-884.
- ❖ Chorover, J. & Sposito, G. 1995. Surface charge characteristics of kaolinite tropical soils. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59: 875-884.
- ❖ Coppenet, M. 1970. Rappel chronologique des principaux travaux effectués en France. *Annales agronomiques.* 21. 469-482.
- ❖ Cornu, S.; Whitehead, P.; Neal, M.; Sigolo, J. & Vachier, P. 1999. The environmental impact of heavy metals from sewage sludge in ferralsols. Congress GES. Reykavik, Island.
- ❖ Cornu, S. 1996. Cycles biogéochimiques du silicium, du fer et de l'aluminium, en forêt Amazonienne. PhD of the University of Aix-Marseille 3. 265p.
- ❖ Coughtrey, P.J. & Martin, M.H. 1987. Pollutant transport and fate in ecosystems. Special publication N°6 of the British Ecological Society. Blackwell Scientific. Oxford.
- ❖ CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. 1990. Projeto Santa Isabel / Mogi das Cruzes / Mauá - Relatório Final. São Paulo, CPRM, V.1.
- ❖ Dauga, C.; Sigolo, J. B.; Melfi, A. J. 1997. Geoquímica dos rejeitos industriais sólidos ricos em metais pesados (Zn, Cu, Pb e Mn) depositados sobre cobertura laterítica. VI Cong. Bras. Geoquímica. Anais. vol I. 225-227. Salvador-BA.

- ❖ Dauga, C.; Sigolo, J. B.; Ambrosi, J.-P., Nahon, D. & Melfi, A. J. 1999. Contamination of ferrasols by heavy metal bearing industrial solid waste under tropical climate. Intern. Cong. Tropic. Count. Niteroi.
- ❖ Davies, B.E. 1983. A graphical estimation of the normal lead content of some british soils. *Geoderma* 29: 67-75.
- ❖ Davis, J.A. 1982. Adsorption of natural organic matter at the oxide/watter interface. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 46: 2381-2393.
- ❖ Davis, J.A. 1984. Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 48: 679-691.
- ❖ Delvigne, J. 1998. Atlas of micromorphology of mineral alteration and weathering. Eition The Canadian mineralogist.
- ❖ Departamento de Águas e Energia Elétrica da Secretaria de Serviços e obras do meio ambiente do estado de São Paulo - DAEE. 1975. Estado de águas subterrâneas, região administrativa 1, Grande São Paulo. Vol 1.
- ❖ Düker, A.; Ledin, A.; Karlsson, S. & Allard, B. 1994. Adsorption of zinc on colloidal (hydr)oxides of Si, Al and fe in the presence of a fulvic acid. *Appl. Geochim.* 10: 197-205.
- ❖ Elliott, H.A.; Liberari, M.R. & Huang, C.P. 1986. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *J. Environ. Qual.* 15: 214-219.
- ❖ Elrashidi, M.A. & O Connor, G.A. 1982. Influence of solution composition on sorption of zinc by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 1152-1157.
- ❖ Emmerich, W.E.; Lund, L.J.; Page, A.L. & Chang, A.C. 1982. Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *J. Environ. Qual.* 11: 178-181.
- ❖ EMPLASA - Empresa Metropolitana de Planejamento da Grande São Paulo S.A. 1992. Sumário de dados da Grande São Paulo. São Paulo. 1993. 240p.
- ❖ Fanfani, L.; Zuddas, P. & Chesa, A. 1997. Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. *J. Geochemical Explortion.* 58(2-3). 241-248.
- ❖ Gasser, U.G.; Walker, W.J.; Dahlgren, R.A.; Borch, R.S. & Bureau, R.G. 1996. Lead release from smelter and mine waste impacted materials under simulated gastric conditions and relation to speciation. *Environ. Sci. Technol.* 30. 761-769
- ❖ Geyler, S. 1992. Etude expérimentale de la fixation et de la mobilité des métaux lourds dans un sol pollué. DEA Géosciences de l'environnement. INPL Nancy. 34p.
- ❖ Gong, C. & Donahoe, R.J. 1997. An experimental study of heavy metal attenuation and mobility in sandy loam soils. *Appl. Geochem.* 12(3). 243-254.

- ❖ Greter-Domergue, F.L. & Vedy, J.C. 1989. Entrainement gravitaire de Cd, Cu, Zn dans des sols reconstitués avec des boues compostées. *Science du Sol*. 27. 227-242.
- ❖ Grice, J.D.; Szymanski, J.T. & Jambor, J.L. 1996. The crystal structure of clinoatacamite, a new polymorph of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. *Can. Mineralogist*. 34. 220-227.
- ❖ Grout, H. 1995. Mécanismes et bilans minéralogiques et cristallochimiques des transferts et des transformations de la charge solide et colloïdale de fleuves tropicaux. Application aux problèmes d'érosion mécanique et chimiques. PhD of the University of Aix-Marseille 3. 345p.
- ❖ Guieu, C. 1991. Apports atmosphériques à la méditerranée nord-occidentale. Thèse. 228p. Université Paris 6.
- ❖ Harter, R.D. 1979. Adsorption of copper and lead by Ap and B2 horizons of several northeastern United States soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43: 679-683.
- ❖ Harter, R.D. 1983. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 47-51.
- ❖ He, Y.; Schwab, A.P.; Banks, M.K. & Burckhard, S.R. 1997. Absorption and transport of Pb in soils as affected by organ ligands: batch and column study. Conference on hazardous waste research. Kansas State University. May 1997.
- ❖ Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT. 1981. Mapa geomorfológico do estado de São Paulo. escala 1: 1. 000. 000. SP, IPT. 2v.
- ❖ Iyengar, S.S.; Martens, D.C. & Miller, W.P. 1981. Distribution and plant availability of soil zinc fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45: 735-739.
- ❖ Jacinto, A.O.; Catani, R.A. & Pizzinatto, A. 1971. Extração e determinação do teor solúvel de Zn no solo. *An. Iuz. de Queiroz. (Piracicaba)*. 28: 275-286.
- ❖ Jambor, J.L.; Dutrizac, J.E.; Roberts, A.C.; Grice, J.D. & Szymanski, J.T. 1996. Clinoatacamite, a new polymorph of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, and its relationship to paratacamite and anarakite. *Can. Mineralogist*. 34. 543-549.
- ❖ Jemison, J.M. & Fox, R.H. 1992. Estimation of zero-tension pan lysimeter collection efficiency. *Soil Sci.* 154: 85-94.
- ❖ John, M.J. 1972. Lead availability related to soil properties and extractable lead. *J. Environ. Quality*. 1: 295-298.
- ❖ John, M.K. & Van Laerhoeven, C.J. 1976. Effects of sewage sludge composition, application rate and lime regime on plant availability of heavy metals. *J. Environ. Qual.* 5: 246-250.
- ❖ Juillot, F. 1998. Localisation et spéciation de l'arsenic, du plomb et du zinc dans des sites et sols contaminés. Comparaison avec un sol développé sur une anomalie géochimique naturelle en plomb. Thèse. 243p. Université Paris 7.

- ❖ Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. 1992. Trace elements in soils and plants. 2.ed. Florida. Lewis Publication. 315p.
- ❖ Kabata-Pendias, A. 1993. Behaviour properties of trace metals in soils. *Applied Geochim. Suppl.* Issue 2: 2-9.
- ❖ Kalbasi, M. & Racz, G.J. 1977. Association of zinc with oxides of iron and aluminium in some Manitoba soils. *Can. J. Soil Sci.* 58: 61-68.
- ❖ Kedziorek, M. A. M. 1996. Acidification and solubilisation of heavy metals from single and dual-component model solids. *Appl. Geochim.* 11 (1-2). 299-304.
- ❖ Kneale, W.R. 1985. Observations of the behaviour of large cores of soil during drainage and the calculation of hydraulic conductivity. *J. Soil. Sci.* 36: 163-171.
- ❖ Knezeck, B.D. & Ellis, B.G. 1980. Essential micronutrients. Em: Applied soil trace elements. Davies, B.E., ed. John Wiley & Sons. Nova Iorque. 482 p.
- ❖ Kuo, S. & Baker, A.S. 1980. Sorption of copper, zinc and cadmium by acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 969-972.
- ❖ Kuo, S. Heilman, P.E. & Baker, A.S. 1983. Adsorption of trace elements by soils. *Soil Sci.* 135: 101-109.
- ❖ Lagerweff, J.V.; Armiger, W.H. & Sprecht, A.W. 1973. Uptake of lead by alfalfa and corn from soil. *Soil Sci.* 115: 455-460.
- ❖ Lake, D.L.; Kirk, P.W.W. & Lester, J.N. 1984. Fractionation, characterisation, and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils: a review. *J. Environ. Qual.* 13: 175-183.
- ❖ Latrille, C. 1998. Localisation des éléments traces métalliques dans les sols: application au fond géochimique naturel. PhD of the University of Nancy. 264p.
- ❖ Lindsay, N.L. 1979. Chemical equilibria in soils. John Wiley & Sons. Nova Iorque. 398p.
- ❖ Losno, R. 1989. Chimie des éléments minéraux en trace dans les pluies méditerranéennes. Thèse de doctorat. Université Paris 7. 215p.
- ❖ Lucas, T. 1989. Systèmes pédologiques en Amazonie Brésilienne. Equilibres, déséquilibres et transformations. Thèse de doctorat. Université de Poitiers. 157p.
- ❖ Machado, R.D. & Pavan, M.A. 1987. Adsorção de Zn por alguns solos do Paraná. *R. Bras. Ci. Solo.* 11: 253-256.
- ❖ MacLean, A.J. 1974. Effects of soils properties and amendments on the availability of zinc in soils. *Can. J. Soil Sci.* 54: 369-378.

- ❖ Manceau, A.; Boisset M.C.; Sarret, G.; Hazemann, J.L.; Mench, M.; Cambier, P. & Prost, R. 1996. Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Envir. Sci. Technol.* 30. 1540-1552.
- ❖ Martin, F.; de PARSEVAL, Ph.; Micoud, P. & Ferret, J. 1999. Mössbauer study of chlorite and talc from the Trimouns deposit (Pyrénées, France): evidence for systematic presence of [4] Fe³⁺. *Can. J. Soil Sci.* (in press).
- ❖ Martin, F.; Micoud, P.; Delmotte, L.; Marechal, C.; Le Dred, R.; de Parseval, Ph.; Mari, A.; Fortune, J.P.; Salvi, S.; Beziat, D.; Grauby, O. & Ferret, J. 1999. Evidence for systematic tetrahedral and octahedral sheet substitutions in talc from Trimouns deposit (Pyrenees, France) : a local charge deficiency in tetrahedral sheet surface. *Can. Mineral.*, (submitted n° 2458).
- ❖ Mathieu D., Bernat M. & Nahon D. 1995. Short lived U and Th isotope distribution in a tropical laterite derived from granite (Pitinga riverbasin, Amazonia, Brazil): Application to assessment of weathering rate. *Earth and Planetary Science letter.* 136. 703-714.
- ❖ Matt, K.J. 1974. Extractable and plant-available zinc in horizons of several fraser river alluvial soils. *Can. J. Soil Sci.* 54: 125-132.
- ❖ Mattigod, S.V. & Sposito, G. 1997. Estimated association constants for some complexes of trace metals with inorganic ligands. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41: 1092-1097.
- ❖ Mc Bride, J.B. 1982. Cu²⁺ adsorption characteristics of aluminium hydroxide and oxyhydroxides. *Clay Clay Min.* 30. 21-28.
- ❖ McBride, M.B. & Blasiak, J.J. 1979. Zinc and copper solubility as a fonction of pH in an acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43: 866-870.
- ❖ McBride, M.B. 1976. Origin and position of exchange sites in kaolinite; an EPR study. *Clays Clay Mineral.* 24. 88-92.
- ❖ McBride, M.B. 1994. *Environmental geochemistry of soils.* New York. Oxford University Press. 406 p.
- ❖ McKenzie, R.M. 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Austr. J. Soil Res.* 18. 61-73.
- ❖ McLaren, R.G. and Crawford, D.V. 1973. Studies on soil copper, I : The fractionnation of Cu in soils. *J. of Soil Sci.* 27. 172-181.
- ❖ McLaren, R.G.; Williams, J.G. & Swift, R.S. 1983a. The adsorption of copper by soil samples from Scotland at low equilibrium solution concentrations. *Geoderma.* 31. 97-106.

- ❖ Medina, B.F. & Leite, J.A. 1985. Influencia de três sistemas de manejo e duas coberturas vegetais na infiltração de agua em um latossolo amarelo em Manaus. AM. Pesq. Agropec. Bras. Brasília. 20 (11). 1323-1331.
- ❖ Melfi, A.J. 1971. Influência da sílica na evolução dos geles amorfos de ferro (III): estudo experimental simulando condições tropicais umidas e bem drenadas. Tese de Livre-Docência. USP. 90p.
- ❖ Mello Jr., R. F. 1998. Geoquímica da contaminação industrial do solo e do subsolo por metais pesados na região de Suzano-SP. Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências da USP 113 pg. São Paulo-SP
- ❖ Merino, A. & Garcia-Rodeia, E. 1997. Heavy metal and aluminium mobilization in soils from Galicia (NW Spain) as a consequence of experimental acidification. Appl. Geochem. 12(2). 225-228.
- ❖ Merrington, G. & Alloway, B.J. 1994. The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from 2 historic metalliferous mine sites in the U.K. Applid Geochemistry. 9: 677-687.
- ❖ Miller, W.P. & McFee, W.W. 1983 Distribution of Cd, Zn, Cu, and Pb in soils of industrial northwestern Indiana. J. Environ. Qual. 12: 29-33.
- ❖ Moreira-Nodermann, L.M.; Forti, M.C.; de Andrade, F. & Orsini, C.M.Q. 1986. Composição ionica das chuvas da cidade de São Paulo. VI Simposio Hidrologia e Recursos Hidricos, São Paulo. Anais. 419-424.
- ❖ Mullins, G.L.; Martens, D.C.; Gettier, S.W. & Miller, W.P. 1982. Form and availability of Cu and Zn in a rhodic paleudult following long-term CuSO_4 and ZnSO_4 . J. Environ. Qual. 11: 573-577.
- ❖ Murphy, S.F.; Brantley, S.L.; Blum, A.E.; White, A.F. & Dong, H. 1998. Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: II. Rate and mechanism of biotite weathering. Geochem. Cosmo. Acta. 62(2). 227-243.
- ❖ Nalovic, L. 1977. Recherches géologiques sur les éléments de transition dans les sols. Etude expérimentale de l'influence des éléments traces sur le comportement du fer et l'évolution des composés ferriques au cours de la pédogénèse. Travaux et documents ORSTOM. 66. ORSTOM éditeur. Bondy. France. 235 p.
- ❖ Nimer, E. 1989. Climatologia do Brasil. IBGE-DERNA.
- ❖ Nriagu, J.O. 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. Nature. Vol. 338. 47-49.
- ❖ Oden, W.I.; Amy, G.L. & Conklin, M. 1993. Subsurface interactions of humic substances with Cu(II) in saturated media. Environ. Sci. Technol. 27.1043-1051.

- ❖ Oliva, P.; Viers, J.; Dupré, B.; Fortuné, J.-P.; Martin, F.; Braun, J.-J.; Nahon, D. & Robain, H. 1999. The effect of organic matter on chemical weathering: Study of a small tropical watershed: Nsimi-Zoétéélé site, Cameroon. *Geochem. Cosmo. Acta*. (In press).
- ❖ Page, A.L. & Chang, A.C. 1994. Overview of the past 25 years: technical perspective. In: *Sewage sludge: land utilisation and the environment*. SSSA Misc. Publication. C.E. Clapp, W.E. Larson and R.H. Dowdy. 3-14.
- ❖ Page, A.L. 1974. Fate and effects of trace elements in sewage sludge when applied to agricultural lands. A literature review study. *J. Environ. Prot. Tech. Ser. EPA-607/2-27-005*. 96p.
- ❖ Pedro, G. 1964. Contribution à l'étude expérimentale à l'altération géochimique des roches cristallines. *Ann. Agron.* 15(2, 3,4,5). 344p.
- ❖ Pedro, G.; Trocmé, S.; Betremieux, R. & Jamagne, M. 1968. La prospection géochimique des éléments traces dans les sols avec établissement de cartes géochimiques superficielles. Son utilisation en métallogénie et son intérêt en agronomie. Document INRA. France. 71p.
- ❖ Pellet, M. & Laville-Timsit, L. 1993. Echantillonnage de sols pour caractérisation d'une pollution : guide méthodologique. Rapport BRGM n°37865. BRGM éditeur. Orléans. France. 74p.
- ❖ Pierrisnard, F. 1996. Impact de l'amendement de boues résiduelles de la ville de Marseille sur des sols à vocation agricole. PhD of the University of Aix-Marseille 3. 504p.
- ❖ Puls, R.W. & Bohn, H. 1988. Sorption of cadmium, nickel, and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 1289-1292.
- ❖ Reaves, G.A. & Berrow, M.L. 1983. Total lead concentration in Scottish soils. *Geoderma* 32: 1-8.
- ❖ Robert, M. 1995. Connaissances spatiales et gestion des ressources en sols. Etat actuel du problème. In *Le sol, un interface de l'environnement*. Acad. Agric. Fr. 8. 1-196p.
- ❖ Robert, M. & Tessier, D. 1974. Méthodes de préparation des argiles des sols pour les études minéralogiques. *Annales agronomiques*. 85. 859-882.
- ❖ Ross, S.M. (Ed.). 1994. *Toxic metal in soil-plant systems*. John Wiley and Sons, INC. New York.
- ❖ Saeed, M. & Fox, R.L. 1977. Relations between suspension pH and zinc solubility in acid and calcareous soils. *Soil Sci.* 124: 198-204.
- ❖ Salomons, W. & Fostner, U. 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. Part II : Evaluation of environmental impact. *Env. Tech. Letters*. Vol.1. 506-517.
- ❖ Samanta, G.; Chatterjee, A.; Das, D.; Chowdhury, P.P.; Chanda, C.R. & Chakraborti, D. 1995. Calcutta pollution: part V. Lead and other heavy metal contamination in a residential area from factory producing lead-ingots and lead-alloys. *Environ. Tech.* 16 (3): 223-231.

- ❖ Santillan-Medrano, J. & Jurinak, J.J. 1975. The chemistry of lead and cadmium in soil: solid phase formation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39: 851-857.
- ❖ Schuman, L.M. 1977. Adsorption of Zn by Fe and Al hyrous oxides as influenced by aging and pH. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 41: 703-706.
- ❖ Schuman, L.M. 1988. Effect of removal of organic matter and iron or manganese oxides on zinc adsorption by soil. *Soil Sci.* 146. 248-254.
- ❖ Sigolo, J. B. 1998. Aplicação da geoquímica de superfície na análise da mobilidade e concentração de metais pesados em ambiente tropical. Tese (livre-docência). USP. 216p.
- ❖ Sims, J.L. & Patrick, W.H. 1978. The distribution of micronutrients cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 258-262.
- ❖ Singh, B. & Gilkes, R.J. 1992. Properties of soil kaolinites from south-western Australia. *J. Soil Sci.* 43. 645-667.
- ❖ Smal, H. & Misztal, M. 1996. Soil solution chemistry in the profiles of forest and arable light textured soil, S.E. Poland. *Appl. Geochem.* 11(1-2). 81-85p.
- ❖ Smith, S.R. 1994. Effect of soil pH on availability to crops of metals in sewage sludge treated soils. I. Ni, Cu and Zn uptake and toxicity to ryegrass. *Environ. Pollut.* 85 (3): 321-327.
- ❖ Sommers, L.E. 1977. Chemical composition of sewage sludges and analysis of their potential use as fertilizers. *J. Environ. Qual.* 6: 2225-232.
- ❖ Souza, C.G. 1989. Solos. In *Geografia do Brasil*. Vol. 3. Region Norte. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. IBGE. Rio de Janeiro. 123-136.
- ❖ Sterritt, R.M. & Lester, J.N. 1985. Aspects of the determination of complexation parameters for metal-particulate complexes in activated sludge. *Water Res.* 19: 315-321..
- ❖ Tavares, M.F.M.; Vieira, B.M. & Moreira-Nodermann, L.M. 1983. Análises química de íons de chuva de regiões naturais. Correlações com aerossóis atmosféricos. INPE-2856-PRE/395.
- ❖ Takahashi, Y; Minai, Y; Ambe, S.; Makide, Y. & Ambe, F. 1999. Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic acid using the multitracer technique. *Geoch. Cosmo. Acta.* 63(6). 815-836.
- ❖ Tessier, A. & Campbell, P. G. 1988. Comments on the testing of the accuracy of an extraction procedure for determinig the partionning of trace metals in sediments. *Analytical Chemistry.* 60(14). 1475-1476.
- ❖ Tiller, K. G.; Gerth, J. & Brümmer, G. 1984. The relative affinities of Cd, Ni, and Zn for different soil fractions and goethite. *Geoderma.* 34: 17-35.

- ❖ Ulrich, S.M.; Ramsey, M.H. & Helios-Rybicka, E. 1999. Total and exchangeable concentrations of heavy metals in soils near Bytom, an area of Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia, Poland. *Appl. Geochem.* 14(2). 187-196.
- ❖ Ure, A. M. 1991. Trace element speciation in soils, soils extracts and solution. *Microchim. Acta* [Wien]. II. 49-57.
- ❖ Valadares, J.M.A.S. & Cantini, R. A., (1975). Zinco em solos do Estado de São Paulo. I. Zinco total. *Campinas. Bragantia.* 34(5). 133-139.
- ❖ Valadares, J.M.A.S. 1975. Cobre em solos do estado de Sao-Paulo; I-Cobre total. *Bragantia.* 34: 125-132.
- ❖ Vedy, J. C. 1973. Relations entre le cycle biogéochimique des cations et l'humidification en milieu acide. Thèse Doct. Etat. Université Nancy 1. 116p.
- ❖ Whu, J.; Laird, D.A. & Thompson, M.L. 1999. Sorption and desorption of copper on soil clay components. *J. Environ. Qual.* 28. 334-338.
- ❖ Williams, D.E.; Vlamis, J.; Pukite, A.H. & Corey. 1984. Metal movement in sludge-treated soils after six years of sludge addition: Cd, Cu, Pb and Zn. *Soil Sci.* 137: 351-359.
- ❖ Xiao, C.; Ma, L.Q. & Sarigumba, T. 1999. Effects of soils on trace metals leachability from papermill ashes and sludge. *J. Environ. Qual.* 28. 312-333.
- ❖ Zasoski, R.J. & Burau, R.G. 1988. Sorption and sorptive interaction of cadmium and zinc on hydrous manganese oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 81-87.
- ❖ Zhu, D., Schwab, A.P. & Banks, M.K. 1997. Impact of vegetation on heavy metal movement. Conference on hazardous waste research. Kansas State University. May 1997.

Anexos

ANEXO I.1: Dissolução dos filtros

Para as análises químicas, alguns filtros usados foram solubilizados seguindo o método desenvolvido por Astolfo (2000), em meio ácido nítrico e ácido fluorídrico :

- os filtros foram colocados em cadinhos de TEFLON com tampa de rosca e em seguida, adicionou-se 3 ml de HNO_3 (HNO_3 16N - PA - Merck), fechou-se e levou-se à estufa por mais ou menos 15 horas a temperatura de 90°C ;

- após essas 15 horas, os cadinhos foram abertos para a adição de 6 ml de HF (HF 48% - Pa - CAAL) e retornados à estufa por mais de 15 horas a mesma temperatura;

- passadas essas horas, os cadinhos foram abertos novamente e levados à chapa aquecedora a uma temperatura de 70°C para a evaporação total dos ácidos;

- os procedimentos precedentes foram repetidos nos casos onde as amostras não foram totalmente solubilizados;

- atingida essa solubilização total, as amostras foram lavadas com água deionizada até a eliminação máxima dos ácidos e foram em seguida, recompostas com água deionizada a um volume final de 25 ml em balões volumétricos.

As soluções obtidas são analisadas da mesma maneira que as amostras das águas de chuva ou de lisímetros.

ANEXO I.2: Metodologia analítica para as amostras aquosas

A dosagem dos cátions, ânions e metais nas amostras aquosas (chuva e lisímetros) foram realizadas por cromatografia líquida de íons, no laboratório de Química de Águas do NUPEGEL/USP. O chumbo não é detectado.

A tabela seguinte exhibe as espécies químicas analisadas com seus respectivos métodos analíticos.

Tabela A1: Descrição dos métodos analíticos utilizadas para as análises químicas das águas.

Espécies químicas	Método analítico	Condições analíticas
Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+	cromatografia líquida de íons modelo DX500, marca Dionex	-volume injetado: 100 μl -coluna analítica: ion PAC CS12 -eluente: ácido metanosulfônico ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) 20mM -fluxo do eluente: 1ml/min -supressora: CSRS-I 4mm -detetor Eletroquímico modelo ED40
Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	cromatografia líquida de íons modelo DX500, marca Dionex	-volume injetado: 100 μl -coluna analítica: ion PAC AS4A-4mm -eluente: uma mistura de carbonato de sódio (NaCO_3) 1,8mM e bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 1,7mM -fluxo do eluente: 1ml/min -supressora: ASRS-I 4mm -detetor Eletroquímico modelo ED40
Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}	cromatografia líquida de íons modelo DX500, marca Dionex	-volume injetado: 400 μl -coluna analítica: METPAC CS5A -eluente: uma mistura de pyridine-2, 6-ácido dicarboxílico, de hidróxido de potássio, de sulfato de potássio e de ácido fórmico -fluxo do eluente: 1,2 ml/min -supressora : CSRS-I 4mm -detetor Absorbance modelo AD20

Tabela All.3.1: Composição química dos lixiviados dos testes de reatividade do resíduo.

Experiência com a solução acidificada com ácido acético a pH=4,5													
Tempo (h)	Na mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L	Fe µg/L	Cu µg/L	Zn µg/L	Mn µg/L	Cl mg/L	NO3 mg/L	SO4 mg/L	pH	Eh mV
9	35.8	24.6	863.8	31.4	15	51	35	0	1826.6	74.9	1040.4	9.30	55
33	7.1	9.8	218.8	17.3	6	44	0.1	0	265.7	12.6	404.0	9.37	67
98	10.1	8.9	116.4	34.6	5	46	6	0	109.0	11.2	349.3	9.55	55
148	10.9	10.5	29.3	21.0	5	18	5	0	28.4	2.3	88.0	9.23	72
200	21.5	7.4	13.4	21.4	9	18	8	0	17.1	3.6	63.8	8.54	156
274	32.9	9.5	4.9	29.2	9	6	7	0	18.5	1.9	65.1	8.45	128
333	10.1	5.5	2.8	18.7	25	7	11	0	9.1	0.8	32.8	8.45	168

Experiência com a água ultrapura													
Tempo (h)	Na mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L	Fe µg/L	Cu µg/L	Zn µg/L	Mn µg/L	Cl mg/L	NO3 mg/L	SO4 mg/L	pH	Eh
42.5	47.3	34.3	1145.3	84.3	20	102	6	0	1992.8	72.0	1663.2	8.6	-82
112	20.3	6.7	62.6	62.9	20	42	6.4	0	81.8	1.8	154.4	9.3	-124
161	16.7	3.8	7.7	33.2	28	12	6	0	26.5	0.6	55.3	9.2	-116
210	39.3	3.3	1.3	27.4	71	7	17	0	17.1	0.9	36.7	8.7	-89

Tabela All.3.2: Composição química do material particulado dos lixiviados dos testes de reatividade do resíduo

Experiência com a solução acidificada com ácido acético a pH=4,5									
Temps (h)	Na mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L	Fe µg/L	Cu µg/L	Zn µg/L	Mn µg/L	
9	7.4	7.5	37.9	1.7	75	299	74	64	
33	9.4	10.5	43.9	2.4	12	111	148.6	157	
98	3.2	3.3	41.1	1.0	6	46	54	68	
148	13.8	12.7	23.8	2.7	13	1	37	67	
200	4.1	3.7	46.6	2.1	6	0	6	90	
274	12.7	13.4	49.5	6.4	8	3	9	90	
333	8.6	10.1	33.6	3.8	246	161	109	79	

Experiência com a água ultrapura									
Temps (h)	Na mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L	Fe µg/L	Cu µg/L	Zn µg/L	Mn µg/L	
42.5	2.9	2.8	21.8	0.9	18	537	47	91	
112	0.2	0.3	32.1	0.8	140	139	142.2	173	
161	1.0	1.1	28.1	1.1	82	31	109	38	
210	1.6	1.7	21.7	1.7	199	29	87	20	

Tabela AIII.1.1: Densidades aparentes das amostras dos poços principais P1, P2, e P3.

principais P1, P2, e P3.				
Amostra	Densidade aparente (g/cm ³)	Amostra	Densidade aparente (g/cm ³)	
P1	1-1	1.45	2-B	1.69
	1-2	1.36	2-C	1.73
	1-3	1.33	2-D	1.69
	1-4	1.53	2-E	1.67
	1-5	1.5	P2	2-4
Média	1.43	2-5	1.6	
		2-6	1.48	
		2-7	1.54	
		2-8	1.45	
P3	3-1	1.49	2-9	1.68
	3-2	1.46		
	3-3	1.56	Média	1.62
	3-4	1.61		
	3-5	1.53	Média das	
Média	1.53	amostras 2-B à 2-4	1.69	

Tabela AIII.2.1: Dados químicos das águas meteóricas do local de estudo.

Amostra		Solução filtrada		Solução não filtrada		Carga particulada (g/L)	Altura de água (mm)	Cl (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Fe (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Mn (µg/L)
		pH	Eh (mV)	PH	Eh (mV)													
Chuva	6-déc-96	5.2	123	5.1	126	2.5	9.8	6.5	3.6	1.8	1.7	4.6	0.4	0.3	36	9	186	85
Chuva	13-déc-96	5.15	123	5.04	131	6.5	7.0	4.2	2.8	0.9	0.4	3.1	0.2	0.2	10	8	223	70
Chuva	20-déc-96	4.66	150	4.47	162	25.4	1.2	3.0	2.1	1.7	0.5	3.0	0.3	0.6	33	21	395	111
Chuva	26-déc-96	4.61	154	4.59	156	4.5	21.1	1.4	3.6	2.6	0.3	0.6	0.1	0.4	41	6	63	43
Chuva	3-janv-97	5.05	128	4.93	135	2.5	25.5	6.7	7.4	1.5	0.1	2.5	0.0	0.2	11	3	27	16
Chuva	10-janv-97	4.72	146	4.73	146	4.5	5.7	4.2	4.7	4.0	1.0	3.1	0.2	1.4	87	80	393	128
Chuva	17-janv-97	4.65	150	4.68	149	/	71.1	1.0	2.0	1.4	0.3	0.1	0.0	0.2	12	6	36	8
Chuva	24-janv-97	5.6	92	5.12	123	/	17.5	0.8	1.0	0.9	0.6	0.6	0.1	0.1	10	66	800	19
Chuva	31-janv-97	4.97	130	5.05	125	0.25	131.6	0.4	1.1	0.5	0.3	0.1	0.0	0.1	7	2	19	2
Chuva	7-févr-97	4.66	142	4.77	136	4.75	3.1	1.6	3.9	2.6	0.9	0.4	0.2	1.1	77	34	614	87
Chuva	14-févr-97	4.76	146	4.79	144	4.85	3.8	3.3	5.7	5.5	1.1	0.3	0.2	2.8	69	86	1030	227
Chuva	18-févr-97	5.82	75	5.22	123	1.55	92.5	0.6	1.1	0.7	0.3	0.1	0.0	0.1	7	4	40	15
Chuva	27-févr-97	5	145	5.12	135	2.7	9.0	1.6	3.8	2.7	0.7	0.7	0.2	1.0	51	25	117	56
Chuva	7-mars-97	5.22	123	6.12	81	1.9	19.1	1.5	1.7	1.3	0.8	0.5	0.1	0.4	21	57	430	24
Chuva	18-mars-97	4.48	162	4.63	161	3.7	76.4	1.3	3.9	1.9	0.4	0.2	0.0	0.5	47	36	267	36
Chuva	25-mars-97						0.0											
Chuva	11-avr-97	5.09	116	4.83	131	4	36.1	1.6	0.7	1.1	1.5	0.1	0.1	0.5	13	7	174	37
Chuva	26-avr-97	4.4	154	4.3	158	3.9	21.6	3.0	1.6	2.6	1.0	0.5	0.1	0.9	46	49	906	59
Chuva	12-mai-97	4.54	146	4.6	144	12.7	3.9	11.3	7.2	7.6	5.2	0.5	0.8	4.2	85	79	3094	306
Chuva	23-mai-97	4.78	133	4.82	132	15.9	3.5	4.6	3.1	9.0	3.0	0.4	0.6	3.7	64	128	2882	332

Tabela AIII.2.2 : Comparação entre precipitações mensais médias observadas e os dados do DAEE.

Mês	Pluviosidade mensal calculada (mm)	Mês	Pluviosidade mensal interanuais do DAEE (mm)
nov-96	0	Nov.	129
dec-96	39	Dec.	201
janv-97	251	Jan.	236
févr-97	240	Fevr.	190
mars-97	96	mars.	144
avr-97	58	Avr.	65
mai-97	7	Mai.	53
Total	691	Total	1018

Tabela AIII.2.3: Composição química do material particulado das águas de chuva.

Amostra		Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Fe (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Mn (µg/L)
Chuva	6-déc-96	0	4	3	0	21	1	1	0
Chuva	10-janv-97	0	31	17	2	61	3	2	0
Chuva	17-janv-97	0	0	3	0	39	0	2	0
Chuva	24-janv-97	0	3	1	0	3	4	6	0
Chuva	31-janv-97	0	0	11	0	0	3	2	0
Chuva	14-févr-97	0	16	11	6	119	4	7	0
Chuva	7-mars-97	0	38	14	25	25	1	6	0
Chuva	26-avr-97	0	0	1	0	0	0	5	0
Chuva	12-mai-97	0	13	21	7	52	1	0	0

Tabela AIII.2.4: Fatores de enriquecimento FE médios das águas meteóricas em relação ao ferro do fundo pedológico.

	Chuva		
	FE	erro inferior	erro superior
Na	3265	2509	3020
K	144	134	397
Mg	1974	1474	2827
Ca	130	111	146
Fe	1	0	0
Cu	1518	1370	5794
Zn	17970	17037	61634
Mn	4239	3992	13688

Com FE, o fator de enriquecimento

$$FE = (C(\text{dissol} + \text{part})_{\text{elt}} / C(\text{dissol} + \text{part})_{\text{Fe}}) / (C_{\text{chuva}}_{\text{elt}} / C_{\text{chuva}}_{\text{Fe}}).$$

Tabela AIII.3.1: Dados químicos das águas de percolação do solo laterítico.

Data	Solução filtrada		Solução não filtrada		Carga particulada (mg/L)	Altura de água (mm)	Cl (mg/L)	NO3 (mg/L)	SO4 (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Fe (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Mn (µg/L)
	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)													
L1P1 26-déc-97	5.18	120	4.98	133	142	8.1	3.1	2.0	15.3	2.6	0.5	2.4	5.6	460	29	70	58
L1P1 03-janv-97	5.88	80	5.5	101	85	9.9	9.2	0.8	12.5	2.4	3.8	2.7	6.4	439	40	70	37
L1P1 17-janv-97	5.6	94	5.6	94	98	10.3	4.1	1.5	8.3	1.7	2.4	1.8	4.0	213	11	37	26
L1P1 24-janv-97	6.15	61	5.52	100	131	10.1	4.4	1.0	8.2	1.7	2.9	1.7	4.2	199	17	53	26
L1P1 31-janv-97	5.97	73	5.5	96	19	10.7	2.1	1.1	8.1	2.6	0.7	1.7	4.1	67	13	63	22
L1P1 18-févr-97	5.92	75	5.82	81	30	22.9	1.1	0.3	5.9	1.4	0.7	1.5	3.4	162	7	33	12
L1P1 18-mar-97	5.52	60	5.69	63	22	18.6	2.3	0.9	5.7	1.1	0.4	1.6	3.5	115	36	80	48
L2P1 17-janv-97	5.59	95	5.62	94	172	9.2	24.5	0.8	10.8	1.5	2.6	1.4	4.4	178	3	66	47
L2P1 24-janv-97	5.28	112	4.99	130	19	2.4	8.6	0.7	28.9	1.4	9.4	2.4	10.7	18	6	121	193
L2P1 31-janv-97	5.22	115	5.02	126	17	2.2	4.5	0.5	23.4	1.7	1.5	2.7	10.3	27	3	61	79
L2P1 18-févr-97	4.94	135	4.74	144	27	2.9	2.7	0.7	28.1	1.1	1.8	2.6	11.1	0.01	0.01	0.01	0.01
L2P1 18-mar-97	6.15	30	6.28	58	164	2.4	8.2	1.6	19.0	2.6	4.6	2.4	6.4	61	6	19	45

Tabela AIII.3.2 : Composição química do material particulado das águas de percolação do solo laterítico.

Amostra	Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Fe (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Mn (µg/L)
L1P1 26-déc-97	0	1269	181	213	4127	0	63	28
L1P1 17-janv-97	0	381	68	73	2581	0	36	25
L1P1 24-janv-97	0	1039	180	233	5386	0	271	98
L1P1 31-janv-97	0	144	47	48	1947	0	35	51
L1P1 18-févr-97	0	291	52	56	2370	0	34	29
L2P1 17-janv-97	0	169	16	11	5890	0	69	77
L2P1 24-janv-97	0	35	5	7	1397	0	1104	7776
L2P1 31-janv-97	0		1		82	0	6	83

Tabela AIII.3.3: Fatores de enriquecimento médios das águas de percolação de solo em relação as águas metéóricas.

	L1P1			L2P1		
	FE	Erro inferior	Erro superior	FE	Erro inferior	Erro superior
Cl	7	3.2	7.6	8	6.5	9.3
NO ₃	3	1.8	2.2	0.5	0.4	0.7
SO ₄	28	19.9	10.2	31	27.4	46.1
Na	11	8.0	4.2	3	2.2	3.7
K	11	5.6	13.0	17	15.5	30.9
Mg	64	43.3	24.5	29	24.4	38.9
Ca	28	18.8	9.7	23	20.9	33.8
Fe	297	124.6	84.5	12	3.9	2.2
Cu	2	1.2	1.3	0.3	0.2	0.4
Zn	1	0.0	0.0	1	0.0	0.0
Mn	5	1.9	1.1	25	21.0	28.7

Com FE, o fator de enriquecimento. $FE = \frac{C(\text{dissol} + \text{part})_{\text{elt}} / C(\text{dissol} + \text{part})_{\text{Zn}}}{C(\text{chuva} + \text{part})_{\text{elt}} / C(\text{chuva} + \text{part})_{\text{Zn}}}$

Tabela AIV.1: Dados químicos das águas de lisímetros coletadas no perfil P2.

Data	Solução filtrada		Solução não filtrada		Carga particulada (mg/L)	Altura de água (mm)	Cl (mg/L)	NO3 (mg/L)	SO4 (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Fe (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Mn (µg/L)
	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)													
L1P2 06-déc-96	8.55	-77	8.65	-80	26.41	0.5	89.1	175.5	395.3	11.3	15.7	491.4	18.6	0	36	0	0
L1P2 13-déc-96	9.35	-130	9.13	-115	7.5	22.5	265.0	208.1	121.8	2.7	9.1	146.6	4.1	14	0	0	0
L1P2 20-déc-96	9.02	-104	8.88	-92	59.5	2.2	409.5	91.0	163.7	2.5	4.7	202.5	8.1	0	0	0	0
L1P2 17-janv-97	8.92	-98	9.06	-105	22	1.1	170.3	177.7	181.8	1.2	15.1	207.4	2.6	16	1	10	25
L1P2 24-janv-97	9.05	-106	9.2	-111	1.1	29.6	40.2	97.5	222.2	3.4	4.3	318.4	6.0	0	0	0	0
L4P2 06-déc-96	7.21	6	7.21	6	35.1	0.44	1173.9	98.3	342.6	6.7	9.5	488.2	15.2	28	1	26	1744
L4P2 26-déc-96	8	-45	7.95	-39	85	1.07	828.8	13.6	252.3	3.2	14.4	340.3	10.7	0	0	0	0
L4P2 17-janv-97	7.83	-34	7.81	-33	25	0.98	1007.9	0.0	299.4	5.1	28.6	415.3	11.2	0	0	0	0
L2P2 07-févr-97	7.74	-36	7.51	-23		0.32	2251.4	98.1	844.9	14.0	47.6	1191.2	20.9	0.01	0.01	0.01	0.01

Tabela AIV.3: Fatores de enriquecimento médios das concentrações das amostras sólidas do perfil em P2.

Amos.	Profund. (cm)	NMnO	NMgO	NCu	NPb	NZn	NNi
2-1	0-12	441	3245	5192	297	1130	87
2-2	12-22	548	229	2239	128	1196	103
2-C	23-26,5	1.0	3.3	15.0	0.9	1.4	20
2-D	26,5-29,5	2.0	2.9	8.0	0.5	1.0	20
2-E	29,5-32,5	1.0	2.9	10.0	0.6	1.0	31
2-F	32,5-35,5	1.0	2.7	11.0	0.6	1.0	20
2-4	33-43	2.0	2.9	15.0	0.9	1.5	16
2-5	50-60	1.0	2.7	18.0	1.0	1.4	14
2-6	70-80	2.0	2.6	18.0	1.0	2.0	17
2-7	85-95	4.0	3.6	32.0	1.8	2.4	15
2-8	130-140	2.0	3.1	25.0	1.4	1.6	15
2-9	160-170	3.0	2.4	15	1.4	1.4	15

Tabela AIV.2: Composição química do material particulado das águas dos lisímetros no perfil P2.

Data	Na µg/L	K µg/L	Mg µg/L	Ca µg/L	Fe µg/L	Cu µg/L	Zn µg/L	Mn µg/L
L1P2 06-déc-96	2	5	97	1	21	3	4	14
L1P2 24-janv-97	0	0	83	0	46	3	14	14
L4P2 06-déc-96	0	13	281	7	9235	0	25	0
L2P2 07-févr-97	0	15	104	2	2271	139	86	2

Tabela AIV.4: Composição química das amostras dos perfis da seção transversal.

Amostr a	Profund. cm	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	MgO %	Zn ppm	Ni ppm	Cr ppm	Cu ppm	Pb ppm	H ₂ O	LOI %
T1A	volume laranja	41.64	10.43	6.5	1.63	11.15	18256	62	82	1000	193	2.6	13.1
T1B	20	69.5	13.96	6.53	0.01	0.31	97	13	72	10	43	1.06	6.86
T2A	12.5	19.6	6.18	6.3	5.85	22.84	19354	72	60	3037	174	4.39	22.52
T2B	25	70.58	13.87	6.53	0.01	0.27	50	5	65	11	42	0.93	6.55
T2C	70	60.5	19.15	7.56	0.01	0.31	60	15	71	13	50	0.8	6.47
T3A	volume rose	10.64	2.22	3.9	2.66	40.25	9294	50	31	1222	37	3.72	29.25
T3B	25	65.13	17	7.42	0.03	0.49	165	14	71	19	48	0.98	7.57
T7A	volume verde	53.17	3.82	4.18	2.91	23.15	9363	106	82	383	68	2.1	4.75
T7B	lodo marrom-laranja	38.91	4.55	14.9	0.51	25.06	1542	48	10	44	77	5.86	8.48
T7C		70.45	14.76	5.97	0.01	0.28	82	26	84	9	40	0.21	6.42
T11A	Lodo marrom	47.96	10.02	10.07	3.14	11.63	6653	58	173	192	100	3.13	11.11
T11B	lodo marrom	32.95	7.5	15.11	2.65	19.08	12350	173	151	317	122	5.54	12.19
T11C	55	54.3	13.33	8.92	0.43	7.5	2146	23	68	47	56	2.09	10.06
T11D	60	62.27	18.9	7.5	0.01	0.37	51	10	67	9	46	0.7	7.58
T11E	110	68.48	15	6.62	0.01	0.23	41	8	77	38	42	0.41	5.77
T15A	Lodo preto	21.6	4.6	11.92	17.07	18.18	10940	116	405	845	130	5.51	18.55
T15B	40	62.85	16.91	7.4	0.08	0.71	142	13	69	10	45	1.25	8.32
T15C	100	60.36	18.92	7.8	0.01	0.46	38	17	70	15	48	1.43	8.3
T16A	5	60.61	17.57	7.66	0.02	0.23	88	13	64	12	46	1.34	9.7

Tabela AIV.5: Fatores de enriquecimento FE das concentrações das amostras solidas dos perfis da seção transversal

Amostra	Profun d.	MnO	MgO	Zn	Cu	Pb	Ni	Cr
T1A	10	163	101	830	47	11	4	1
T1B	20	1	3	4	0	2	1	1
T2A	12.5	585	208	880	142	10	5	1
T2B	27	1	2	2	1	2	0	1
T2C	72	1	3	3	1	3	1	1
T3A	10	266	366	422	57	2	3	0.4
T3B	25	3	4	8	1	3	1	1
T7A	10	291	210	426	18	4	7	1
T7B	15	51	228	70	2	4	3	0.1
T7C	65	1	3	4	0	2	2	1
T11A	7	314	106	302	9	6	4	2
T11B	30	265	173	561	15	7	11	2
T11C	52	43	68	98	2	3	2	1
T11D	57	1	3	2	0	3	1	1
T11E	110	1	2	2	2	2	1	1
T15A	7	1707	165	497	39	7	8	5
T15B	42	8	6	6	0	3	1	1
T15C	102	1	4	2	1	3	1	1
T16A	5	2	2	4	1	3	1	1

Com $FE = C/C_0$, C, a concentração medida e C_0 , a concentração do fundo pedológico.

Tabela AIV.6: Distribuições das frações granulométricas das amostras dos perfis X1, X2, X7 e X14 da vertente

Amos.	Profund. (cm)	Argilas	Siltos	Arena	Arg.+ Siltos
		<2µm	50-2µm	>50µm	<50µm
		%			
X10	1.5	6	42	52	
X11	4.5	24	23	53	
X12	8	12	49	39	
X13	12	16	28	56	
X1B	18	18	27	55	
X1C	38	22	23	54	
X1D	56	24	22	54	
X1E	72	26	20	54	
X1F	87	28	16	56	
X1G	98			55	45
X1H	126			53	47
X1I	138			47	53
X1J	176			58	42
X1K	188			55	45
X20	1.5	0	50	50	
X21	15	6	61	33	
X22	22	12	21	67	
X23	26	14	28	58	
X24	32	20	28	52	
X25	43	27	19	54	
X2F	69	26	19	55	
X2G	81	21	25	54	
X2H	93	24	21	55	
X2I	165			58	42
X70	1.5	0	30	65	
X71	6	15	13	66	
X72	9	28	6	60	
X73	15	26	18	49	
X74	20	21	10	65	
X75	25	19	16	53	
X14A	3	1	49	47	
X14B	10	14	11	72	
X14C	15	23	15	59	
X14D	21	20	19	58	
X14E	40	17	26	54	

Tabela AIV.7(1): Composição química das amostras dos perfis da vertente X1 à X6.

Amostra	Profun. (cm)	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	MgO %	Cu ppm	Zn ppm	Ni ppm	Pb ppm	Cr ppm	H ₂ O ppm	LOI %	C total %
X10	1.5	55.9	13.01	8.00	1.28	4.84	893	6776	45	505	160	2.47	11.07	1.64
X11	4.5	64.83	15.06	7.50	0.26	1.02	165	1592	25	79	107	1.57	9.27	1.58
X12	8	35.8	11.25	11.75	1.73	8.54	1093	12676	73	507	249	5.88	16.35	4.73
X13	12	64.64	13.17	6.50	0.19	1.33	100	1277	41	64	75	2.06	10.08	2.66
X1B	18	65.3	14.82	6.21	0.04	0.41	35	185	23	34	66	0.96	9.11	*
X1C	38	67.56	14.98	6.01	0.01	0.27	13	37	9	27	56	0.88	8.42	*
X1D	56	63.18	16.94	7.00	0.01	0.21	70	50	13	37	73	1.09	9.12	*
X1E	72	64.79	16.58	7.21	0.02	0.13	16	47	13	37	72	0.96	8.32	*
X1F	87	65.73	16.66	6.92	0.01	0.12	15	36	12	33	72	0.76	7.51	*
X1G	98	65.74	17.12	6.75	0.01	0.12	14	44	10	35	72	0.75	7.6	*
X1H	126	63.15	17.92	7.77	0.01	0.10	15	29	13	38	77	0.75	7.07	*
X1I	138	55.42	21.97	8.23	0.01	0.11	19	35	18	42	74	0.87	9.07	*
X1J	176	67.62	16.32	6.11	0.01	0.08	25	19	23	30	55	0.35	6.68	*
X1K	188	60.3	21.03	7.39	0.02	0.10	20	32	15	40	56	0.65	7.05	*
X20	1.5	40.94	9.68	9.50	1.79	12.28	961	14863	58	600	245	3.57	11.26	1.69
X21	15	41.15	9.19	11.90	2.05	11.38	760	16849	64	1910	211	5.44	10.58	1.33
X22	22	71.61	12.29	6.40	0.16	0.98	246	1588	18	80	82	1.39	7.36	1.01
X23	26	64.45	14.27	6.10	0.08	0.83	83	527	28	39	70	2.79	13.2	4.10
X24	32	63.22	16.24	6.70	0.03	0.60	32	151	14	20	75	2.42	12.74	3.66
X25	43	72.7	13.79	5.70	0.01	0.43	21	69	11	14	69	1.65	8.29	1.97
X2F	69	59.96	17.21	6.71	0.02	0.34	16	73	17	36	72	0.97	9.26	*
X2G	81	63.26	15.65	6.26	0.01	0.21	18	32	12	30	63	0.96	9.18	*
X2H	93	62.24	17.19	6.66	0.01	0.14	14	38	14	34	68	0.8	7.5	*
X2I	165	59.83	19.57	7.41	0.01	0.01	20	25	16	35	57	0.32	6.27	*
X30	2	47.6	10.10	9.60	1.70	10.10	1360	9191	54	639	326	4.49	10.84	1.65
X31	12	58.8	8.01	8.40	2.07	6.97	1477	10111	89	690	407	5.06	10.55	1.69
X32	22	68.4	13.76	6.06	0.09	0.76	151	354	23	57	77	1.9	9.06	2.95
X33	27	66.36	15.22	6.20	0.03	0.55	34	124	14	16	76	1.86	10.82	2.26
X3D	45	67.65	14.46	6.10	0.05	0.27	25	176	13	31	68	0.9	8.34	*
X3E	60	63.68	16.70	6.79	0.03	0.19	22	106	17	34	76	0.89	8.18	*
X3F	106	61.7	18.54	7.66	0.02	0.12	21	48	16	37	76	0.78	7.55	*
X3G	148	57.19	22.16	8.43	0.02	0.10	19	28	13	43	75	0.46	7.62	*
X40	1.5	70.9	13.05	5.60	0.03	0.23	45	105	20	14	68	1.49	9.19	3.25
x41	4.5	69.04	13.75	5.73	0.03	0.22	45	85	21	13	68	1.94	10.52	3.29
x42	8	65	15.41	6.30	0.01	0.21	29	45	16	14	73	1.74	10.45	2.59
X50	1.5	61.7	15.27	6.72	0.05	0.38	54	193	23	29	75	2	12.52	3.81
X51	4.5	66.8	14.55	6.10	0.02	0.25	178	118	21	23	69	1.66	10.48	3.02
X52	13	65.32	14.80	6.30	0.01	0.21	22	43	14	13	70	1.58	10.31	2.34
X53	22	68.76	16.90	7.08	0.01	0.23	17	28	13	12	84	1.32	9.71	1.74
X5B	170	58.68	21.31	8.05	0.01	0.12	21	28	87	43	140	0.42	6.5	*
X60	2.5	65.58	13.74	9.07	0.39	2.24	204	2193	28	125	104	1.77	9.21	1.80
X61	6	62.18	16.97	7.08	0.05	0.51	44	216	20	23	82	1.83	11.97	3.08
X62	12	68.83	15.01	6.50	0.02	0.30	99	91	17	18	79	1.55	10.35	2.65
X63	18	71.76	14.38	6.20	0.01	0.24	20	24	11	13	75	1.36	9.32	2.24
X64	22	71.34	14.60	7.18	0.01	0.22	19	21	12	12	83	1.3	9.46	1.91
X6E	52	62.4	18.46	7.66	0.01	0.22	35	36	14	45	68	1.3	7.65	*
X6G	147	61.63	19.69	7.58	0.01	0.21	35	26	19	45	70	0.75	6.82	*
X6F	passee sab.	71.43	13.50	5.74	0.45	0.15	64	28	23	66	39	0.7	5.41	*

Tabela AIV.7(2): Composição química das amostras dos perfis da vertente X7 à X15.

Amostra	Profund. (cm)	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	MgO %	Cu ppm	Zn ppm	Ni ppm	Pb ppm	Cr ppm	H ₂ O ppm	LOI %	C total %
X70	1.5	41.54	10.72	10.60	2.05	10.74	1087	13678	65	606	260	5.12	14.96	3.66
X71	6	76.89	11.59	6.30	0.14	1.17	126	803	15	61	82	0.83	5.68	0.83
X72	9	66.63	15.10	6.40	0.13	0.48	75	617	24	45	79	1.54	10.58	2.58
X73	15	66.18	14.83	7.05	0.04	0.84	35	157	14	18	63	2.12	10.31	2.90
X74	20	69.6	16.18	6.56	0.01	0.40	23	39	10	13	92	1.82	9.83	2.26
X75	25	69.51	16.12	6.86	0.01	0.28	19	31	10	12	81	1.85	9.91	1.97
X7D	57	64.85	15.77	7.24	0.01	0.25	35	39	9	44	75	1.18	8.02	*
X7E	146	61.72	19.73	7.61	0.01	0.23	37	41	12	46	78	0.64	7.27	*
X80	2	76.88	12.19	5.23	0.01	0.27	52	129	19	18	70	1.57	8.88	3.13
X81	8	74.38	14.28	5.82	0.03	0.24	27	52	14	15	74	1.69	9.67	2.57
X82	12	71.8	14.23	6.61	0.01	0.23	19	37	11	11	98	1.6	9.04	2.23
X83	18	68.35	16.16	7.18	0.01	0.23	145	68	12	15	95	1.6	9.08	2.00
X8A	23	67.51	14.23	6.15	0.01	0.20	31	27	10	38	66	1.2	8.22	*
X8B	37	65.38	15.26	6.74	0.01	0.21	34	29	13	42	67	1.41	8.4	*
X10A	2	60.08	13.42	7.24	0.81	2.72	264	3161	41	52	108	2.3	11.36	*
X10B	6	65.31	14.30	6.05	0.03	0.43	53	147	20	39	58	1.21	10.51	*
X10C	14	65.02	14.54	6.13	0.01	0.31	40	57	17	40	62	1.18	10.43	*
X10D	21	67.1	14.63	6.05	0.01	0.26	41	33	16	39	58	0.93	8.8	*
X10E	27	67.13	14.45	6.27	0.01	0.24	34	36	9	41	64	1.04	8.8	*
X10F	42	65.19	17.09	6.83	0.01	0.23	32	37	11	43	64	0.95	8.55	*
X11A	2	47.46	10.36	9.76	2.94	9.98	1037	9500	64	40	472	2.17	11.94	*
X11B	10	62.74	15.93	6.63	0.11	0.64	64	298	25	43	70	1.43	11.08	*
X11C	25	65.27	16.61	6.78	0.01	0.25	33	32	13	42	65	1.04	8.83	*
X11D	127	62.88	19.83	7.55	0.01	0.23	33	22	13	45	70	0.58	7.75	*
X11E	187	67.29	17.19	7.17	0.01	0.22	32	18	9	43	100	0.33	5.29	*
X12A	1	50.31	11.04	9.27	2.52	7.50	968	7357	104	111	339	2.44	14.55	*
X12B	5	50.1	14.62	8.21	1.09	3.10	422	3276	50	69	216	1.3	10.54	*
X12C	7	60.9	16.12	6.40	0.10	0.61	63	257	26	32	76	1.25	13.28	*
X13B	2	44.46	12.18	10.02	2.22	7.94	998	14273	62	108	174	1.42	16.71	*
X13C	6	73.5	13.45	6.48	0.25	1.40	176	1560	18	45	66	0.77	7.32	*
X13D	15	65.19	13.72	5.93	0.08	0.62	56	441	21	32	62	1.11	11.22	*
X13E	20	64.48	15.52	6.58	0.01	0.30	25	44	14	32	66	0.94	9.92	*
X13F	30	64.06	16.64	6.61	0.01	0.29	23	20	12	33	68	0.85	9.23	*
X13G	40	64.29	17.01	6.76	0.01	0.30	17	27	16	34	75	0.8	8.54	*
X14A	3	48.1	10.22	9.77	2.62	10.81	1614	17829	70	187	241	2.53	13.14	*
X14B	10	71.23	13.39	5.97	0.07	0.54	89	335	12	32	69	0.47	6.15	*
X14C	15	64.7	15.31	6.00	0.03	0.59	82	170	24	31	60	0.9	10.2	*
X14D	21	64.95	14.70	5.96	0.01	0.51	24	49	12	25	57	1.07	10.53	*
X14E	40	63	16.90	6.98	0.01	0.30	18	29	10	32	69	0.93	9.6	*
X15A	2	62.45	14.75	6.81	0.40	1.18	172	1877	31	40	115	1.34	10.71	*
X15B	7	62.8	16.28	6.65	0.03	0.41	37	125	14	33	72	1.08	10.44	*
X15C	12	63.38	16.44	6.60	0.02	0.34	33	94	17	33	74	0.97	9.98	*
X15D	22	64.76	15.75	6.39	0.01	0.30	20	43	12	32	70	0.86	9.63	*
X15E	37	65.84	15.89	7.05	0.01	0.30	16	23	10	34	72	0.88	8.45	*

* = não medida

Tabela AIV.8(1): Fatores de enriquecimento das concentrações das amostras dos perfis da vertente X1 à X6.

Amostra	Profund.							
	(cm)	NZn	NCu	NPb	NNi	NCr	NMnO	NMgO
X10	3	308.0	41.8	28.9	3.0	1.9	116.2	44.0
X11	6	72.4	7.7	4.5	1.7	1.3	23.3	9.3
X12	9	576.2	51.1	29.0	4.8	3.0	156.8	77.6
X13	15	58.0	4.7	3.7	2.7	0.9	17.6	12.1
X1B	20	8.4	1.6	1.9	1.5	0.8	3.6	3.7
X1C	38	1.7	0.6	1.5	0.6	0.7	0.9	2.5
X1D	56	2.3	3.3	2.1	0.9	0.9	0.9	1.9
X1E	72	2.1	0.7	2.1	0.9	0.9	1.8	1.2
X1F	87	1.6	0.7	1.9	0.8	0.9	0.9	1.1
X1G	98	2.0	0.7	2.0	0.7	0.9	0.9	1.1
X1H	126	1.3	0.7	2.2	0.9	0.9	0.9	0.9
X1I	138	1.6	0.9	2.4	1.2	0.9	0.9	1.0
X1J	176	0.9	1.2	1.7	1.5	0.7	0.9	0.7
X1K	188	1.5	0.9	2.3	1.0	0.7	1.8	0.9
X20	3	675.6	44.9	34.3	3.8	2.9	162.3	111.6
X21	15	765.9	35.5	109.1	4.2	2.5	186.5	103.5
X22	25	72.2	11.5	4.6	1.2	1.0	14.6	8.9
X23	28	24.0	3.9	2.2	1.9	0.8	6.9	7.5
X24	35	6.9	1.5	1.1	0.9	0.9	2.5	5.5
X25	45	3.1	1.0	0.8	0.7	0.8	1.4	3.9
X2F	69	3.3	0.7	2.1	1.1	0.9	1.8	3.1
X2G	81	1.5	0.8	1.7	0.8	0.8	0.9	1.9
X2H	93	1.7	0.7	1.9	0.9	0.8	0.9	1.3
X2I	165	1.1	0.9	2.0	1.1	0.7	0.9	0.8
X30	4	417.8	63.6	36.5	3.6	3.9	154.4	91.8
X31	15	459.6	69.1	39.4	5.9	4.9	187.7	63.4
X32	25	16.1	7.1	3.3	1.5	0.9	7.9	6.9
X33	30	5.6	1.6	0.9	0.9	0.9	2.5	5.0
X3D	45	8.0	1.2	1.8	0.9	0.8	4.5	2.5
X3E	60	4.8	1.0	1.9	1.1	0.9	2.7	1.7
X3F	106	2.2	1.0	2.1	1.1	0.9	1.8	1.1
X3G	148	1.3	0.9	2.5	0.9	0.9	1.8	0.9
X40	3	4.8	2.1	0.8	1.3	0.8	2.7	2.1
x41	6	3.9	2.1	0.7	1.4	0.8	2.4	2.0
x42	10	2.0	1.4	0.8	1.1	0.9	1.2	1.9
X50	3	8.8	2.5	1.7	1.5	0.9	4.1	3.5
X51	6	5.4	8.3	1.3	1.4	0.8	2.1	2.3
X52	15	2.0	1.0	0.7	0.9	0.8	1.1	1.9
X53	25	1.3	0.8	0.7	0.9	1.0	1.0	2.1
X5B	170	1.3	1.0	2.5	5.8	1.7	0.9	1.1
X60	3	99.7	9.5	7.1	1.9	1.2	35.5	20.4
X61	6	9.8	2.1	1.3	1.3	1.0	4.1	4.6
X62	12	4.1	4.6	1.0	1.1	0.9	1.5	2.7
X63	20	1.1	0.9	0.7	0.7	0.9	0.9	2.2
X64	25	1.0	0.9	0.7	0.8	1.0	0.9	2.0
X6E	52	1.6	1.6	2.6	0.9	0.8	0.9	1.9
X6G	147	1.2	1.6	2.6	1.3	0.8	0.9	1.9
X6F	Passe arenosa.	1.3	3.0	3.8	1.5	0.5	40.9	1.4

Tabela AIV.8(2): Fatores de enriquecimento das concentrações das amostras dos perfis da vertente X7 à X15.

Amostra	Profund. (cm)	NZn	NCu	NPb	NNi	NCr	NMnO	NMgO
X70	3.0	621.7	50.8	34.6	4.3	3.1	186.5	97.6
X71	6.0	36.5	5.9	3.5	1.0	1.0	12.9	10.6
X72	9.0	28.0	3.5	2.6	1.6	0.9	11.7	4.4
X73	15.0	7.1	1.6	1.0	0.9	0.8	3.5	7.6
X74	20.0	1.8	1.1	0.7	0.7	1.1	1.3	3.6
X75	25.0	1.4	0.9	0.7	0.7	1.0	1.1	2.5
X7D	57.0	1.8	1.6	2.5	0.6	0.9	0.9	2.3
X7E	146.0	1.9	1.7	2.6	0.8	0.9	0.9	2.1
X80	3.0	5.9	2.4	1.0	1.3	0.8	1.3	2.5
X81	10.0	2.4	1.3	0.9	0.9	0.9	2.9	2.2
X82	15.0	1.7	0.9	0.6	0.7	1.2	1.0	2.1
X83	20.0	3.1	6.8	0.9	0.8	1.1	0.9	2.1
X8A	23.0	1.2	1.4	2.2	0.7	0.8	0.9	1.8
X8B	37.0	1.3	1.6	2.4	0.9	0.8	0.9	1.9
X10A	2.0	143.7	12.3	3.0	2.7	1.3	73.6	24.7
X10B	6.0	6.7	2.5	2.2	1.3	0.7	2.7	3.9
X10C	14.0	2.6	1.9	2.3	1.1	0.7	0.9	2.8
X10D	21.0	1.5	1.9	2.2	1.1	0.7	0.9	2.4
X10E	27.0	1.6	1.6	2.3	0.6	0.8	0.9	2.2
X10F	42.0	1.7	1.5	2.5	0.7	0.8	0.9	2.1
X11A	2.0	431.8	48.5	2.3	4.2	5.6	267.3	90.7
X11B	10.0	13.5	3.0	2.5	1.7	0.8	10.0	5.8
X11C	25.0	1.5	1.5	2.4	0.9	0.8	0.9	2.3
X11D	127.0	1.0	1.5	2.6	0.9	0.8	0.9	2.1
X11E	187.0	0.8	1.5	2.5	0.6	1.2	0.9	2.0
X12A	1.0	334.4	45.3	6.3	6.9	4.0	229.1	68.2
X12B	5.0	148.9	19.7	3.9	3.3	2.6	99.1	28.2
X12C	7.0	11.7	2.9	1.8	1.7	0.9	9.1	5.5
X13B	2.0	648.8	46.7	6.2	4.1	2.1	201.8	72.2
X13C	6.0	70.9	8.2	2.6	1.2	0.8	22.7	12.7
X13D	15.0	20.0	2.6	1.8	1.4	0.7	7.3	5.6
X13E	20.0	2.0	1.2	1.8	0.9	0.8	0.9	2.7
X13F	30.0	0.9	1.1	1.9	0.8	0.8	0.9	2.6
X13G	40.0	1.2	0.8	1.9	1.1	0.9	0.9	2.7
X14A	3.0	810.4	75.5	10.7	4.6	2.9	238.2	98.3
X14B	10.0	15.2	1.5	5.1	0.8	0.8	6.4	4.9
X14C	15.0	7.7	1.4	4.7	1.6	0.7	2.7	5.4
X14D	21.0	2.2	1.2	1.4	0.8	0.7	0.9	4.6
X14E	40.0	1.3	1.5	1.0	0.7	0.8	0.9	2.7
X15A	2.0	85.3	1.9	9.8	2.0	1.4	36.4	10.7
X15B	7.0	5.7	1.5	2.1	0.9	0.9	2.7	3.7
X15C	12.0	4.3	1.5	1.9	1.1	0.9	1.8	3.1
X15D	22.0	2.0	1.5	1.1	0.8	0.8	0.9	2.7
X15E	37.0	1.0	1.6	0.9	0.7	0.9	0.9	2.7

Tabela AIV.9 Composição química das frações granulométricas das amostras dos perfis da vertente X1, X2, X7 e X14.

Amostra	MnO (%)				MgO (%)				Zn (mg/kg)				Ni (mg/kg)				Cu (mg/kg)				Pb (mg/kg)			
	A	L	S	(A+L)	A	L	S	(A+L)	A	L	S	(A+L)	A	L	S	(A+L)	A	L	S	(A+L)	A	L	S	(A+L)
X10	1.51	1.52	0.49		5.11	6.29	3.41		1674	5541	3964		41	59	26		752	767	511		62	96	37	
X11	0.32	0.29	0.04		1.37	1.78	0.43		1983	1610	834		34	36	18		206	198	54		55	60	12	
X12	2.76	2.59	0.55		8.65	12.17	4.57		16665	11209	9425		115	131	32		1157	988	846		116	110	37	
X13	0.34	0.40	0.03		1.60	2.83	0.27		2181	1460	204		78	83	22		150	174	30		45	53	14	
X1B	0.04	0.06	0.01		0.70	0.78	0.15		349	289	51		19	22	8		60	73	55		41	51	9	
X1C	0.01	0.02	0.01		0.50	0.40	0.14		82	978	30		30	13	8		75	39	24		39	45	9	
X1D	0.01	0.02	0.01		0.26	0.23	0.14		103	92	24		15	12	12		33	33	11		45	51	14	
X1E	0.01	0.02	0.01		0.17	0.18	0.11		84	84	20		13	21	5		34	32	12		43	47	11	
X1F	0.01	0.02	0.01		0.18	0.11	0.12		90	89	13		27	13	15		41	33	10		48	52	13	
X1G			0.01	0.02			0.12	0.16			8	86		6	29			9	33				9	47
X1H			0.01	0.01			0.11	0.10			8	57		11	12			10	27				11	54
X1I			0.01	0.01			0.11	0.10			9	38		13	14			14	38				7	50
X1J			0.01	0.01			0.10	0.07			42	37		13	32			16	43				9	46
X1K			0.01	0.02			0.12	0.07			29	17		15	16			33	41				13	45
X20		3.19	0.92			14.59	8.76			11335	8185		204	26			1100	922				118	47	
X21	5.23	3.75	0.67		11.10	13.95	12.72		28330	21353	4195		131	146	53		1492	1179	607		549	344	63	
X22	0.28	0.44	0.04		1.38	2.48	0.35		3961	2520	312		102	43	16		757	724	1207		68	68	16	
X23		0.07	0.02			0.81	0.33			388	56			46	13			95	41			40	12	
X24	0.03	0.04	0.02		0.68	0.69	0.25		252	239	102		32	35	10		58	60	321		41	51	10	
X25	0.02	0.02	0.10		0.56	0.47	0.16		131	117	57		24	34	11		31	40	28		41	54	11	
X2F	0.02	0.02	0.01		0.48	0.41	0.15		53	50	23		28	30	16		44	45	18		41	50	17	
X2G	0.01	0.02	0.01		0.31	0.26	0.13		113	94	4		54	34	8		32	32	34		43	50	10	
X2H	0.02	0.03	0.01		0.19	0.20	0.19		245	236	25		24	23	28		47	54	33		47	54	9	
X2I			0.01	0.02			0.11	0.10			4	31			16	37			23	48			10	48
X70		2.79	2			11.9	11.63			15900	10230		89	54			1333	1128				156	87	
X71	0.33	0.6	0.1		1.38	2.32	0.88		2698	2724	471		30	42	8		376	460	70		64	85	20	
X72	0.03	0.35	0.1		1.06	1.35	0.5		1168	953	245		44	48	11		135	161	32		45	54	20	
X73	0.05	0.07	0.02		0.7	0.48	0.3		233	187	48		24	26	8		56	58	16		41	59	18	
X74	0.02	0.02	0.01		0.53	0.38	0.26		58	67	26		22	33	8		35	20	15		39	56	18	
X75	0.01	0.02	0.02		0.3	0.15	0.21		16	14	23		18	34	5		29	24	11		39	46	16	
X14A		3.12	1.3			11.4	11.95			16039	10320		113	41			1753	933				157	83	
X14B	0.15	0.18	0.02		0.77	0.73	0.35		915	556	117		26	27	9		201	205	38		53	65	18	
X14C	0.06	0.07	0.02		0.82	0.71	0.34		341	137	68		40	37	12		105	114	68		41	51	15	
X14D	0.01	0.02	0.01		0.73	0.54	0.27		75	81	21		27	30	8		39	29	13		39	53	14	
X14E	0.01	0.02	0.01		0.26	0.12	0.21		47	39	14		21	31	5		29	16	10		42	43	15	

Tabela AIV.10: Distribuição dos teores de MnO, MgO, Zn, Cu, Ni e Pb das frações granulométricas das amostras dos perfis X1, X2, X7 e X14 da vertente.

Amostra	MnO			MgO			Zn			Ni			Cu			Pb		
	A	L	S	A	L	S	A	L	% S	A	L	S	A	L	S	A	L	S
X10	9	65	26	6	56	38	2	52	46	6	61	33	7	51	42	6	64	30
X11	47	40	13	34	42	24	37	29	34	31	32	37	40	37	23	40	41	19
X12	18	70	12	12	68	20	18	49	33	15	71	14	15	51	35	17	66	18
X13	30	61	9	21	66	13	40	47	13	26	48	26	27	54	19	24	50	26
X1B	25	56	19	30	50	20	37	46	17	25	43	32	18	32	50	28	53	19
X1C	18	38	44	40	33	27	7	87	6	47	21	31	43	23	34	36	44	20
X1D	20	36	44	33	27	40	43	35	22	28	21	51	38	34	28	37	38	26
X1E	22	33	45	32	26	43	44	34	22	33	41	26	41	29	30	42	35	22
X1F	24	28	48	37	13	50	54	30	16	42	12	47	51	24	25	46	29	25
X20	0	78	22	0	62	38	0	58	42	0	89	11	0	54	46	0	72	28
X21	11	81	8	5	64	31	11	81	9	7	78	15	9	71	20	12	80	8
X22	22	60	18	18	57	25	39	44	17	38	28	34	9	14	77	25	43	32
X23	0	63	37	0	54	46	0	77	23	0	63	37	0	53	47	0	62	38
X24	22	41	38	30	42	28	30	39	31	30	46	24	6	9	85	30	52	19
X25	9	6	85	46	27	26	40	25	35	34	34	31	27	24	49	41	38	22
X2F	36	26	38	44	27	29	38	26	35	33	26	40	38	29	33	36	32	32
X2G	17	40	43	33	32	35	48	48	4	47	35	18	20	24	56	34	46	20
X2H	29	38	33	24	22	54	48	41	11	22	19	59	28	28	45	41	41	18
X70	0	43	57	0	35	65	0	70	30	0	47	53	0	39	61	0	49	51
X71	21	48	31	17	36	48	12	79	9	25	45	30	30	46	25	25	41	34
X72	9	47	44	39	21	40	23	67	10	50	23	27	50	25	25	40	21	39
X73	34	41	25	41	26	33	23	69	9	38	38	24	40	38	21	32	42	26
X74	23	20	57	34	16	50	13	70	18	33	31	36	38	14	49	30	28	42
X75	16	34	50	28	19	53	11	48	42	23	60	17	31	36	32	26	44	30
X14A	0	72	28	0	51	49	0	63	37	0	75	25	0	67	33	0	67	33
X14B	36	39	25	24	21	55	45	25	29	27	26	47	35	33	33	26	29	45
X14C	37	32	31	37	24	39	55	17	28	41	28	31	29	23	48	35	33	33
X14D	19	31	50	35	28	37	34	39	27	33	39	28	36	29	35	29	42	29
X14E	14	44	42	23	18	59	30	41	28	24	58	18	34	30	36	26	44	30

Tabela AIV.11: Concentrações em elemento mobilizado por EDTA-Na₂ nas amostras dos perfis da vertente X1, X2, X7 e X14, do resíduo e das amostras T7B e T7C da seção transversal.

Concentração em elemento mobilizado (µg elemento/g amostra)						Concentração em elemento mobilizado (µg elemento/g amostra)					
Amostra*	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb	Amostra*	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb
X101	907	829	5628	5	244	X2G1	4	2	5	<1	3
X102	935	794	5418	5	239	X2G2	4	1	5	<1	2
X103	888	813	5535	5	236	X2G3	4	1	5	<1	2
X111	892	116	877	2	33	X2H1	4	1	6	<1	2
X112	885	119	915	2	45	X2H2	4	1	5	<1	2
X121	3423	493	8474	7	202	X2H3	4	1	5	<1	2
X122	2789	487	8662	8	204	X2I1	2	1	2	<1	<1
X123	5336	486	8675	8	210	X2I2	2	1	2	<1	1
X131	783	56	796	7	36	X2I3	2	0	2	<1	2
X132	788	52	790	7	36	X14A1	2595	1287	11846	8	426
X1B1	60	15	47	1	5	X14A2	2608	1312	11971	8	412
X1B2	59	23	49	1	14	X14A3	2623	1320	12359	8	429
X1B3	65	23	52	1	14	X14B1	143	41	126	1	11
X1C1	8	9	10	0	2	X14B2	148	41	123	1	11
X1C2	8	10	14	0	3	X14B3	148	41	124	1	11
X1C3	7	7	8	0	3	X14C1	48	18	46	2	8
X1D1	4	1	9	<1	2	X14C2	48	18	47	2	9
X1D2	4	1	10	<1	2	X14C3	50	19	48	2	8
X1D3	4	1	9	<1	2	X14D1	7	5	10	1	3
X1E1	6	1	3	<1	<1	X14D2	6	5	10	1	3
X1E2	5	2	8	<1	2	X14D3	6	5	11	1	3
X1F1	1	1	4	<1	<1	X14E1	6	1	6	1	9
X1F2	1	1	4	<1	<1	X14E2	6	1	6	1	4
X1F3	1	1	4	<1	2	X14E3	6	1	5	1	3
X1G1	8	1	7	<1	2	X701	1895	750	7389	6	324
X1G2	8	1	7	<1	2	X702	1913	777	7469	6	326
X1G3	8	2	7	<1	2	X703	1938	755	7472	6	329
X1H1	2	1	2	<1	2	X711	931	99	829	2	5
X1H2	2	3	3	<1	2	X712	922	99	825	2	5
X1H3	2	1	3	<1	2	X713	924	95	846	2	5
X1I1	2	1	1	<1	<1	X721	744	39	375	3	25
X1I2	1	1	1	<1	<1	X722	753	39	382	3	25
X1I3	1	1	1	<1	<1	X723	744	39	381	3	24
X1J1	1	1	1	<1	2	X731	57	9	44	1	6
X1J2	1	1	1	<1	<1	X732	60	12	46	1	6
X1J3	1	1	1	<1	<1	X733	56	17	45	1	11
X1K1	1	2	2	<1	1	X741	8	3	9	1	3
X1K2	1	1	2	<1	3	X742	8	4	8	1	4
X1K3	1	1	1	<1	2	X743	8	3	7	1	3
X201	1078	1018	9076	6	424	X751	8	1	8	1	3
X202	1220	937	8984	7	451	X752	8	2	7	1	3
X203	1156	973	9025	7	406	X753	8	3	8	1	3
X211	1848	476	10722	6	1299	X7D1	3	1	5	1	1
X212	1821	479	10488	7	1230	X7D2	3	1	5	1	1
X213	1828	490	10395	7	1243	X7D3	3	1	5	1	2
X221	539	163	1220	2	42	X7E1	5	1	8	1	2
X222	542	158	1193	2	39	X7E2	6	1	2	1	1
X223	552	155	1243	2	40	X7E3	7	1	3	1	1
X231	274	37	321	2	18						
X232	283	37	322	2	21	resíduo 1	816	9344	15117	17	1623
X233	281	36	322	2	18	resíduo 2	842	9921	16128	17	1647
X241	60	10	44	1	8	resíduo 3	774	9779	16056	17	1625
X242	50	9	41	1	7						
X243	52	10	39	1	6	T7B1	463	30	711	2	17
X251	24	5	22	<1	3	T7B2	506	32	668	3	18
X252	22	5	21	<1	5	T7B3	497	30	701	2	18
X253	30	3	25	<1	3	T7C1	19	2	56	<1	11
X2F1	16	1	20	<1	3	T7C2	20	2	62	<1	10
X2F2	17	2	19	<1	3	T7C3	19	2	64	<1	10
X2F3	17	1	20	<1	3						

Os números 1, 2 e 3 depois do nome da amostra corresponde ao número da repetição.

Lista das figuras

Figura I.3.1 : Mapa de localização da área estudada	13
Figura I.3.2 : Mapa topográfica do sítio estudado	15
Figura I.3.3: Mapa geológico regional da área estudada	18
Figura I.3.4: Localização de diferentes depósitos de resíduo no local da Produquímica	22
Figura I.5.1: Corta bidimensional da topossequência estudada, onde são apresentados os poços pedológicos principais e as instalações dos lisímetros	28
Figura I.5.2: Representação tridimensional da vertente e de seus locais de coleta	28
Figura I.7.1 : Protocolo geral aplicado as soluções aquosas	32
Figura I.7.2 : Protocolo geral aplicado as amostras solidas	33
Figura I.8.1 : Descrição dos perfis dos poços pedológicos principais P1, P2 e P3	38
Figura I.8.2: Esquema descritivo da seção transversal A) na zona do deposito (vista aeria) e B) dos perfis correspondentes	42
Figura I.8.3: Localização e descrição dos quatorze perfis da vertente	44
Figura II.1.1: Difratogramas de amostras coletadas no resíduo compactado	49
Figura II.1.3.1: Espectro EDS com os elementos identificados no conjunto da foto II.2.1	56
Figura II.1.3.2 : Espectro EDS com os elementos identificados no conjunto das fotos II.1.3.2 e II.1.3.3. Anota-se a presença de magnésio unicamente	57
Figura II.1.3.3: Espectro EDS com os elementos identificados nos botrioides (B) na foto II.1.3.6	59
Figura II.1.3.4: Espectro EDS com os elementos identificados nos nódulos (N) na foto II.1.3.6	59
Figura II.1.3.5: Espectro EDS. Composição média dos nódulos na fotografia II.2.7	60
Figura II.1.3.6: Espectro EDS correspondente à análise das plaquetas da fotografia II.2.8 e da fotografia II.2.9	61
Figura II.1.3.7 : Espectro EDS com os elementos identificados na foto II.2.8	62
Figura II.3.1 : Descrição do dispositivo experimental tipo soxhlet	68
Figura II.3.2: Difratogramas do resíduo antes e depois experiências	70
Figura II.3.3: pH medido nos lixiviados acumulados nos balões	70
Figura II.3.4: Massas de partículas coletadas nos lixiviados acumulados nos balões.	70
Figura II.3.5: Concentrações de Na, Ca, K e Mg dissolvidos dos lixiviados do teste de reatividade do resíduo	74
Figura II.3.6: Concentrações de Na, Ca, K e Mg particulados dos lixiviados dos testes de reatividade do resíduo	74

Figura II.3.7: Concentrações de Fe, Cu, Zn e Mn dissolvidos dos lixiviados dos testes de reatividade do resíduo	74
Figura II.3.8: Concentrações de Fe, Cu, Zn e Mn particulados dos lixiviados dos testes de reatividade do resíduo	75
Figura II.3.9: Concentrações de SO ₄ , NO ₃ e Cl dissolvidos dos lixiviados dos testes de reatividade do resíduo	75
Figura III.1.1: Descrição do horizonte A do perfil P1	82
Figura III.1.2: Descrição da parte superior do horizonte B do perfil P1	83
Figura III.1.3: Descrição da parte inferior do horizonte B do perfil P1	84
Figura III.1.4: Descrição do horizonte de transição B/C do perfil P1	85
Figura III.1.5: Descrição do horizonte C do perfil P1	86
Figura III.1.6: Representação gráfica dos elementos analisados em função dos Fator 1 e Fator 2 (ACP amostras de P1 e P3, menos 1-1 e 3-3)	91
Figura III.1.7: Representação gráfica dos elementos analisados em função dos Fator 1 e Fator 2 (ACP amostras de P1 e P3)	92
Figura III.2.1: Pluviometria observada no local de Suzano	95
Figura III.2.2: Comparação com os dados do DAEE	95
Figura III.2.3: Cargas particuladas das águas meteóricas do local de Suzano	97
Figura III.2.4: Concentrações de Ca, Mg e K particulados das águas de chuva	97
Figura III.2.5: Concentrações de Fe, Cu, Zn e Mn particulados das águas de chuva	97
Figura III.2.6: Concentrações de Cl, SO ₄ e NO ₃ dissolvidos das águas de chuva	99
Figura III.2.7: Concentrações de Ca, Na, K e Mg dissolvidos das águas de chuva	99
Figura III.2.8: Concentrações de Fe, Cu, Zn e Mn dissolvidos das águas de chuva	99
Figura III.2.9: Fatores de enriquecimento médios nas águas meteóricas	100
Figura III.3.1: Alturas de água coletada nos lisímetros do perfil P1 em função da pluviometria	106
Figura III.3.2: Cargas particuladas da água de percolação do perfil P1 em função da altura de água coletada	106
Figura III.3.3: Concentrações de Fe, Cu, Zn e Mn particulados das águas de percolação do solo laterítico	109
Figura III.3.4: Concentrações de K, Ca, Na e Mg particulados das águas de percolação do solo laterítico	109
Figura III.3.5: Concentrações de Cl, SO ₄ , et NO ₃ dissolvidos das águas de percolação do solo laterítico	110
Figura III.3.6: Concentrações de Ca, Na, K e Mg dissolvidos das águas de percolação do solo	110
Figura III.3.7: Concentrações de Fe, Cu, Zn e Mn dissolvidos das águas de percolação de solo	110
Figura III.3.8 : Fatores de enriquecimento médios nas águas de percolação do solo	111
Figura IV.1.1: Alturas de água coletadas nos lisímetros do perfil P2 em função da pluviometria	117
Figura IV.1.2: Cargas particuladas das águas dos lisímetros do perfil P2 em função da altura de água coletada	117

Figura IV.1.3: Difractogramas do material particulado das amostras de água coletadas nos lisímetros do perfil P2	119
Figura IV.1.4: Espectro EDS com os elementos identificados nos nódulos (N) da fotografia IV.1	119
Figura IV.1.5: Concentrações Cl, SO ₄ e NO ₃ dissolvidos nas águas dos lisímetros de P2	120
Figura IV.1.6: Concentrações Ca, Na, K e Mg dissolvidos nas águas dos lisímetros de P2	120
Figura IV.1.7: Concentrações Fe, Zn, Cu e Mn dissolvidos nas águas dos lisímetros de P2	120
Figura IV.1.8: Concentrações Ca, Na, K e Mg particulados nas águas dos lisímetros de P2	122
Figura IV.1.9: Concentrações Fe, Zn, Cu e Mn particulados nas águas dos lisímetros de P2	122
Figura IV.1.10: Concentrações de a) MnO e MgO; b) Cu, Zn, Pb e Ni nas amostras do perfil P2	127
Figura IV.1.11: Difractogramas das amostras 2B a 2E de solo do perfil P2	128
Figura IV.1.12: Difractogramas das amostras 24 a 29 de solo do perfil P2	128
Figura IV.1.13: Descrição dos horizontes lateríticos do perfil P2	129
Figura IV.1.14: Variações de pH das amostras lateríticas sob a camada de resíduo	130
Figura IV.1.15: Fatores de enriquecimento de a) MnO e MgO; b) Cu, Zn, Pb e Ni nas amostras do perfil P2	131
Figura IV.1.16: Concentrações de MnO e MgO das amostras dos perfis da seção transversal	134
Figura IV.1.17: Concentrações de Zn, Cu, Pb e Ni das amostras dos perfis da seção transversal	135
Figura IV.1.18: Fatores de enriquecimento de MnO e MgO das amostras dos perfis da seção transversal	136
Figura IV.1.19: Fatores de enriquecimento de Zn, Cu, Pb e Ni das amostras dos perfis da seção transversal	137
Figura III.2.20: Difractogramas das amostras dos perfis da seção transversal	138
Figura IV.2.1: Micromorfologia do horizonte coluvionar de superfície dos perfis da vertente	143
Figura IV.2.2: Micromorfologia das coluviões arenosa e argilosa e do horizonte orgânico dos perfis da vertente	144
Figura IV.2.3: Difractogramas das amostras dos diferentes horizontes do perfil X1.	145
Figura IV.2.4: Difractogramas das amostras coletadas nos colúvios de superfície dos diferentes perfis da vertente	145
Figura IV.2.5: Granulometria das amostras dos perfis da vertente X1, X2, X7 e X14	147
Figura IV.2.6: Difractogramas das frações argilosas das amostras dos perfis X1, X2, X7 e X14	149
Figura IV.2.7: Difractogramas das frações siltosas das amostras dos perfis X1, X2, X7 e X14	149
Figura IV.2.8: Difractogramas das frações arenosas das amostras dos perfis X1, X2, X7 e X14	150
Figura IV.2.9: Concentrações de MnO e MgO nas amostras dos perfis da vertente X1 a X7	152
Figura IV.2.10: Concentrações de MnO e MgO nas amostras dos perfis da vertente X8 a X15	153
Figura IV.2.11: Concentrações de Zn, Ni, Cu e Pb nas amostras dos perfis da vertente X1 a X7	154

Figura IV.2.12: Concentrações de Zn, Ni, Cu e Pb nas amostras dos perfis da vertente X8 a X15	155
Figura IV.2.13: Fatores de enriquecimento de MnO e MgO nas amostras dos perfis da vertente X1 a X7	157
Figura IV.2.14: Fatores de enriquecimento de MnO e MgO nas amostras dos perfis da vertente X8 a X15	158
Figura IV.2.15: Fatores de enriquecimento de Zn, Ni, Cu e Pb nas amostras dos perfis da vertente X1 a X7	159
Figura IV.2.16: Fatores de enriquecimento de Zn, Ni, Cu e Pb nas amostras dos perfis da vertente X8 a X15	160
Figura IV.2.17: Concentrações medidas nas frações granulométricas das amostras de solo dos perfis da vertente X1, X2, X7 e X14	161
Figura IV.2.18: Distribuição dos teores em relação a amostra total dos perfis da vertente X1, X2, X7 e X14 (MnO, MgO e Zn)	162
Figura IV.2.19: Distribuição dos teores em relação a amostra total dos perfis da vertente X1, X2, X7 e X14 (Cu, Ni e Pb)	163
Figura IV.2.20: Dispersão lateral da contaminação na vertente	167
Figura IV.2.21: Diagrama binário $Zn=f(MgO)$ para as amostras dos perfis da vertente	171
Figura IV.2.22: Representação gráfica dos elementos analisados em função dos fatores 1 e 2 (ACP com todas as amostras)	171
Figura IV.2.23: Representação gráfica das amostras dos perfis da vertente em função dos fatores 1 e 2 (ACP com todas as amostras)	171
Figura IV.2.24: Representação gráfica dos elementos analisados em função dos fatores 1 e 2 (ACP amostras contaminadas)	173
Figura IV.2.25: Diagramas binários Carbono total = $f(Zn)$ com (a): no conjunto da gama das concentrações e (b): detalhes	176
Figura V.1: Balanço das transferências em uma parcela de 100 m ² de solo laterítico sob influência do resíduo compactado	184

Lista das fotos

Foto I.3.1: Vista geral do 'anfiteatro', onde encontra-se a indústria	14
Foto I.5.1: Visualização do depósito de resíduo e do poço 2. A vegetação marca o limite do depósito e o início da vertente onde estão situados os perfis adicionais	26
Foto I.5.2: Vista lateral do poço 2. A esquerda e ao fundo da foto, diferentes colorações representam diferentes resíduos dispostos no local	26
Foto I.8.1: Vista do perfil pedológico de P1, similar ao do poço P3	39
Foto I.8.2: Vista do perfil do poço P2. Notar o contato brusco com parte do solo. São nítidos os diferentes fragmentos que constituem o resíduo, dando-lhe aspecto brechóide	39
Foto II.1 : Foto do resíduo onde distingue-se em baixo, o domínio azul, delimitado por uma franja laranja. Acima, zona de preenchimento entre os domínios constituídos de cristais de tamanho variado e de pequenos fragmentos de outros domínios	48
Foto II.2 : A direita, domínio preto, no qual estão incluídos grandes cristais brancos com franja laranja. No centro, cristalito romboédrico branco (magnesita) incluído no domínio branco	48
Foto II.3: Domínio branco constituído de um fundo de pequenos cristalitos brancos e cristalitos brunos, concêntricos, superimpostos	48
Foto II.4: Foto do resíduo onde distingue-se um domínio branco e um domínio preto. Este último é constituído de finas pontuações disseminadas numa matriz de cor acinzentada	51
Foto II.5: Foto do domínio azul, constituído de pequenos cristais escuros e opacos, estando a maioria das vezes cercados por um halo azul (dissolução dos cristais)	51
Foto II.6: Mesma foto que a precedente mas realizada em luz polarizada. Os limites do domínio azul sobressaem mais nitidamente, graças a sua cor vivo. Os cristais escuros aparecem levemente verde e seus limites difusos corroboram a dissolução	51
Foto II.1.3.1 : Micro agregados (néoformados ?), constituindo a matriz geral do resíduo e rico em numerosos elementos. Aumento de 2000X	56
Foto II.1.3.2: No centro da foto, micro-cristal de magnesita « primaria » em dissolução, coberta de cristais néoformados sob a forma de lentilhas (brucita), acima e abaixo. Na parte superior da foto, observa-se que as lentilhas parecem cimentadas, provavelmente por uma terceira geração de composto de Mg. Aumento de 2000X	57
Foto II.1.3.3 : Detalhes das lentilhas e das rosáceas de magnésio. Aumento de 2000X	58
Fotos II.1.3.4 e II.1.3.5 : Localização dos metais pesados e do ferro (zonas claras). Exame ao MEV à partir de lâminas delgadas (elétrons retroespalhados). Estas zonas são fragmentos ou preenchimentos de cavidades. Aumento de 1500X e 200X respectivamente	59
Foto II.1.3.6 : Fundo matricial no qual observa-se: (B)= botrioides constituídos de ferro; (N)= nódulos de manganês. Aumento de 3000X	59

- Foto II.1.3.7: Micro-nódulos concêntricos de Mn observados em elétrons rétroespalhados. Composição provável : óxidos e/ou hidróxidos de Mn. Aumento de 3500X 60
- Foto II.1.3.8: Pequenos cristálitos em plaquetas. Composição provável: polimorfo de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Aumento de 3500X 61
- Foto II.1.3.9: O cloro hidróxido sulfato de cobre e de zinco (massa escura abaixo na direita) esta se dissolvendo e é recoberto pelos cristais neofomados sob a forma de plaquetas lisas. Supõe-se que as plaquetas de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ se formam ao detrimento do sulfato. Aumento de 5000X 62
- Foto III.1: A esquerda, corta transversal de raiz. A direita, matriz argilo-ferruginosa de cor escura devido a presença de matéria organica. Distingue-se nitidamente a perturbação do solo laterítico devido a penetração da raiz (luz natural) 82
- Foto III.2: Relíquo de alteração (concêntrico), a direita (grenada). Os fragmentos pretos irregulares a esquerda correspondem a detritos de vegetais. Q=quartzo, P=porosidade, M=muscovita, m=matriz argilo-ferruginosa 82
- Foto III.3: Cristais de quartzo angulosos e pouco fraturados (Q) e de muscovita (M) na matriz ferruginosa. Distingue-se ainda detritos vegetais (fragmentos pretos). Foto em luz natural 83
- Foto III.4: Ao centro, nódulo ferruginoso, a esquerda, pequeno cristal de turmalina verde, incluídos na matriz ferruginosa. A porosidade (P) permanece larga mas a pedoturbação é menos importante que no horizonte precedente (luz natural) 83
- Foto III.5: A esquerda, vestígio de alteração concêntrico incluído numa matriz argilo-ferruginosa mais clara e a direita, cristal de muscovita em baguete milimétrica (luz natural) 84
- Foto III.6: Ao centro, outro vestígio de alteração (mas de forma nodular), os quais são numerosos na parte baixa do horizonte ocre (luz natural) 84
- Foto III.7: Cristais de quartzo pouco alterados (Q) na matriz ferruginosa (luz natural) 85
- Foto III.8: Mesma foto mas em luz polarizada. Distingue-se as finas baguetes de muscovita incluídas na matriz ferruginosa 85
- Foto III.9: A esquerda e mais no centro, cristais de quartzo fraturados e de muscovita milimétricos (luz natural) 86
- Foto III.10: Foto em luz polarizada onde apresentam-se, a esquerda, a laterita, reconhecível a sua matriz argilosa e a direita, o saprolito a estrutura conservada da rocha mae com seus isoquartzos 86
- Foto IV.1: Nódulos de manganês observados no material particulado dos lisímetros de P2 119
- Foto IV.1.13a: Parte de cima do horizonte B, diretamente abaixo da camada de residuo. Distingue-se os grandes cristais de quartzo fraturados, incluídos numa matriz argilo-ferruginosa fina. A macroporosidade é pequena, ou fechada (luz natural) 129
- Foto IV.1.13b: Parte baixa do horizonte B. Encontra-se os mesmos elementos que na foto precedente mas a macroporosidade é aqui facilmente observável, sendo mais importante e mais aberta 129
- Foto IV.1.13c: Horizonte C. Encontra-se as características de um horizonte laterítico, com os quartzos angulosos, pouco fraturados, alguns cristais de muscovita, incluídos numa matriz fina menos ferruginosa 129
- Foto IV.2.1: Dethales do horizonte coluvionar de superfície. Sua textura não parece como a de um horizonte laterítico, pois é constituída por numerosos pequenos cristais de magnesita (M) e de cristais arredondados com franja marrom (C) provenientes do residuo e trazidos por coluvionamento (luz natural) 143

Foto IV.2.2: Outra foto do horizonte de superfície, onde observa-se os mesmos pequenos cristais incluídos na matriz ferruginosa mas igualmente cristais maiores, da ordem de 50µm (luz natural) 143

Foto IV.2.3: Outra foto do horizonte de superfície, onde distingue-se uma sucessão de camadas transportadas de material de diferentes tamanhos, traduzindo a natureza coluvionar do horizonte (luz natural) 143

Foto IV.2.4: Transição entre colúvios arenoso e argiloso. A cima, o colúvio arenoso, reconhecível graças a seus grandes cristais e em baixo, o colúvio argiloso constituído de um material muito mais fino (luz natural) 144

Foto IV.2.5: Foto idêntica mas em luz polarizada; os cristais são mais visíveis, assim que a alternância das diferentes camadas de material 144

Foto IV.2.6: Acima, superposição do colúvio arenoso, de cor mais clara, constituído de grandes cristais e do colúvio argiloso, onde observa-se ainda pequenos cristais e finalmente, na parte inferior da lâmina, o horizonte orgânico, de cor mais escura, com matriz fina e cristais pouco visíveis nesta escala (luz natural, filtro azul) 144

Lista das tabelas

Tabela I.3.1: Precipitações médias mensuais anualizadas	17
Tabela I.8.1: Descrição dos fragmentos do resíduo	40
Tabela II.1.1: Tabela resumido os minerais identificados nos fragmentos tipo RIII , RV e RVIII	52
Tabela II.1.2: Tabela resumindo os minerais identificados nos fragmentos tipo RI, RVI e RVII	53
Tabela II.1.3: Resultados das análises químicas das amostras do resíduo	55
Tabela II.2.1: Descrição de diferentes amostras de resíduo da seção transversal	63
Tabela II.2.2: Análises químicas dos diferentes tipos de resíduo da seção transversal	64
Tabela II.3.1: Apresentação das diferentes amostras obtidas durante as experiências sobre a reatividade do resíduo	69
Tabela II.3.2: Características químicas e mineralógicas do resíduo antes e depois dos ensaios	71
Tabela II.3.3: Descrição do material particulado dos lixiviados das experiências de reatividade do resíduo	73
Tabela II.3.4: Matrizes de correlação das concentrações de elementos dissolvidos e particulados do teste de reatividade com o ácido acético	77
Tabela II.3.5: Matrizes de correlação das concentrações de elementos dissolvidos e particulados do teste de reatividade com a água ultrapura	77
Tabela II.3.6: Massas totais de elementos lixiviados durante os testes de reatividade do resíduo	77
Tabela II.3.7: Relações Ri e Rf das concentrações do resíduo bruto e das massas totais lixiviadas	78
Tabela III.1.1: Caracterização química das amostras dos perfis lateríticos P1 e P3	88
Tabela III.1.2: Valores de fator de enriquecimento FE calculados para as amostras dos perfis lateríticos P1 e P3	89
Tabela III.1.3: Valores próprios dos fatores resultando da ACP nas amostras de P1 e P3 a exceção de 1-1 e 3-1	91
Tabela III.1.4: Pesos dos fatores resultando da ACP nas amostras de P1 e P3 a exceção de 1-1 e 3-1 (Varim. Normalizada)	91
Tabela III.1.5: Valores próprios dos fatores resultando da ACP nas amostras de P1 e P3	92
Tabela III.1.6: Pesos dos fatores resultando da ACP nas amostras de P1 e P3 (Varim. Normalizada)	92
Tabela III.2.1: pH e Eh médios das águas meteóricas do local de Suzano	96

Tabela III.2.2: Porcentagens medias da fração dissolvida na águas meteóricas	98
Tabela III.2.3: Comparação das concentrações de elementos dissolvidos das precipitações para diferentes locais	102
Tabela III.2.4: Fluxos trazidos pelos depositos atmosfericos durante a coleta (7 meses) e durante o ano	103
Tabela III.3.1: pH e Eh médios das águas de percolação do solo	107
Tabela III.3.2: Porcentagens medias da fração dissolvida na água de percolação do solo	112
Tabela III.3.3: Fluxos 'médios' drenados pelo água de percolação do solo	113
Tabela IV.1.1: pH e Eh médios das águas dos lisímetros de P2	118
Tabela IV.1.2: Fluxos médios de elementos exportados pelas águas de escoamento sobre o deposito de resíduo	123
Tabela IV.1.3: Caracterização química das amostras do perfil P2	127
Tabela IV.2.1: Relação $R_i = C_{1i}/C_{2i}$ das concentrações do resíduo bruto	165
Tabela IV.2.2: Relação $R_f = C_{1f}/C_{2f}$ dos fatores de enriquecimento dos horizontes de superfície das amostras dos perfis da vertente	166
Tabela IV.2.3: Matriz de correlação dos elementos das amostras dos perfis da vertente	170
Tabela IV.2.4: Valores próprios dos fatores resultando da ACP nas amostras dos perfis da vertente	170
Tabela IV.2.5: Pesos dos fatores resultando da ACP nas amostras dos perfis da vertente (Varimax Normalizada)	170
Tabela IV.2.6: Matriz de correlação dos elementos das amostras contaminadas dos perfis da vertente	173
Tabela IV.2.7: Valores próprios dos fatores resultando da ACP nas amostras contaminadas dos perfis da vertente	173
Tabela IV.2.8: Pesos dos fatores resultando da de ACP nas amostras contaminadas dos perfis da vertente (Varimax Normalizada)	173
Tabela IV.2.9: Matriz de correlação das concentrações e do carbono total nas amostras dos perfis dos poços X1 a X8 da vertente	175
Tabela IV.2.10: Pesos dos fatores resultando da ACP nas amostras dos perfis dos poços X1 a X8 da vertente	175
Tabela IV.2.11: Valores próprios dos fatores resultando da ACP nas amostras dos perfis dos poços X1 a X8 da vertente	175
Tabela IV.2.12: Porcentagens* médias de elementos mobilizados por extração a EDTA- Na_2 , nas amostras dos perfis da vertente X1, X2, X7 e X14, do resíduo compactado e das amostras do transecto T7B e T7C	177
Tabela IV.3.1: Fluxos F médios de elementos trazidos ou exportados pelas diferentes fontes e as concentrações no resíduo compactado	181
Tabela IV.3.2: Aportes e exportações anuais numa porção de 100m^2	181
Tabela IV.3.3: Massas e aportes de Zn, Cu, Pb, Ni, Mg e Mn antropogenicos na porção e massa total no resíduo	182