UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**GEOQUÍMICA DA CONTAMINAÇÃO INDUSTRIAL
DO SOLO E DO SUBSOLO POR METAIS PESADOS
NA REGIÃO DE SUZANO-SP**

Rivaldo França de Mello Junior

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO
1998

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**GEOQUÍMICA DA CONTAMINAÇÃO INDUSTRIAL DO
SOLO E DO SUBSOLO POR METAIS PESADOS NA
REGIÃO DE SUZANO-SP**

RIVALDO FRANÇA DE MELLO JUNIOR

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

Nome

Assinatura

Presidente: Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo

Examinadores: Prof. Dr. Adilson Carvalho

Prof. Dr. Rolf Roland Weber

Joel Sígolo
Adilson Carvalho
Rolf Roland Weber

SÃO PAULO
1998

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**GEOQUÍMICA DA CONTAMINAÇÃO INDUSTRIAL
DO SOLO E DO SUBSOLO POR METAIS PESADOS
NA REGIÃO DE SUZANO-SP**

Rivaldo França de Mello Junior

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005537

SÃO PAULO
1998

Dedico esta dissertação aos meus pais,
pela formação e
à Virginia e ao Ernesto,
pela inspiração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço sinceramente a todos que tornaram possível a realização deste trabalho, em particular às seguintes pessoas:

Prof. Dr. *Joel B. Sígolo* pela orientação eficiente e compromissada com resultados;

Rosângela, que abriu as portas da indústria química, onde foram coletados os dados para elaboração da presente dissertação;

Samuel (Samuca) pela atuação nos trabalhos de campo e preparação das amostras;

Mauro Yamamoto, que colocou a disposição a estrutura do Laboratório Nornus e orientou na seleção das aberturas químicas;

Helder, pelo esforço e dedicação nas análises micromorfológicas realizadas no NUPEGEL;

José Carlos Assunção pela paciente revisão dos originais, assim como pela profficas discussões e sábias sugestões;

D. Maire, Horácio e Adriana pelo inestimável apoio na montagem dos volumes e

Edemir, o gráfico que tornou possível a impressão em tempo hábil desta dissertação.

Agradeço ainda as instituições que financiaram o projeto:

FAPESP , através do projeto nº 94/2142-4 e

CAPES, pela bolsa de estudos.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	II
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XV
 1. INTRODUÇÃO	 01
1.1 Atividade industrial	02
1.2 Órgão ambiental controlador	06
 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE O TEMA.....	 08
2.1 Metais pesados no solo	11
2.1.1 Cádmio.....	11
2.1.2 Chumbo	12
2.1.3 Manganês	13
2.1.4 Cobre	13
2.1.5 Zinco	14
2.1.6 Cromo	15
2.2 Trabalhos anteriores executados na área	16
 3. MEIO FÍSICO	 19
3.1 Caracterização regional	19
3.1.1 Geologia regional	19
3.1.2 Clima	22
3.1.3 Geomorfologia	22
3.2 Geologia local	22
 4. MATERIAIS E MÉTODOS	 26
4.1 Levantamentos de campo	26
4.2 Ensaio de Laboratório	28
4.2.1 Ensaio granulométrico	30
4.2.2 Análises químicas	31
4.2.3 Análises micromorfológicas	32
4.2.3.1 Lâminas de amostras indeformadas de solo	32
4.2.3.2 Fragmentos de solo	34
 5. CARACTERIZAÇÃO DA SEÇÃO (TN) LOCALIZADA NA ÁREA NÃO CONTAMINADA (BACKGROUND)	 35
5.1 Descrição macroscópica	35

5.2 Classificação granulométrica	37
5.3 Análises químicas	39
5.4 Análises micromorfológicas: microscopia ótica, microscópio eletrônico de varredura (MEV) e determinações EDS	48
5.4.1. Microscopia ótica	48
5.4.2 Análises ao microscópio eletrônico de varredura e determinações <i>Energy Dispersive Scan</i> (EDS)	51
5.4.2.1 Unidade Colúvio	52
5.4.2.2 Unidade Sedimento areno-siltoso	54
5.4.2.3 Unidade Isalterita	56
5.5 Discussão dos resultados obtidos na área não contaminada (perfil TN)	59
6. CARACTERIZAÇÃO DAS SEÇÕES (TC E TCC) LOCALIZADAS NA ÁREA CONTAMINADA	62
6.1 Descrição macroscópica	62
6.2 Classificação granulométrica	66
6.3 Análises químicas	70
6.4 Análises micromorfológicas: microscopia ótica, microscópio eletrônica de varredura (MEV) e determinações EDS	76
6.4.1 Microscopia ótica	76
6.4.1.1 Metais Pesados	85
6.4.2 Análises ao microscópio eletrônico de varredura e determinações <i>energy dispersive scan</i> (EDS)	87
6.4.2.1 Unidade Aterro+colúvio+isalterita	87
6.4.2.2 Unidade Concentração de resíduos	92
6.4.2.3 Unidade Sedimento areno-siltoso (sotoposta ao aterro contaminado)	94
6.4.2.4 Unidade Isalterita (sotoposta ao aterro contaminado)	96
6.5 Discussão dos resultados obtidos na área contaminada	97
7. DISCUSSÕES	101
7.1 Metodologia adotada e seus efeitos	101
7.2 Análise comparada dos perfis de solo TN, TC e TCC	102
7.3 Ocorrência e distribuição de metais pesados no perfil de solo	103
8. CONCLUSÕES	105
8.1 Específicas para o local pesquisado	105
8.2 Considerações gerais	107
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

ANEXOS

1 - Descrições macroscópicas

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Localização da área de estudo	03
Figura 3.1 - Mapa geológico regional	20
Figura 3.2 - Mapa geológico local	24
Figura 4.1 - Mapa de localização dos perfis	27
Figura 5.1 - Seção geológica do perfil não contaminado (TN)	36
Figura 5.2 - Distribuição granulométrica no perfil não contaminado (TN)	38
Figura 5.3 - Teor de metais X profundidade na sondagem TN-01	42
Figura 5.4 - Teor de metais X profundidade na sondagem TN-02	43
Figura 5.5 - Teor de metais X profundidade na sondagem TN-03	44
Figura 5.6 - Teor de metais X profundidade na sondagem TN-04	45
Figura 6.1 - Seção geológica do perfil contaminado (TC)	63
Figura 6.2 - Seção geológica do perfil contaminado (TCC)	64
Figura 6.3 - Distribuição granulométrica no perfil contaminado (TC)	67
Figura 6.4 - Distribuição granulométrica no perfil contaminado (TCC)	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Análises de água superficial	07
Tabela 2.1 - Valores máximos permitidos de Cromo em solos do Reino Unido ...	15
Tabela 2.2 - Análises químicas do solo do aterro contaminado	17
Tabela 2.3 - Análises físico-químicas da água subterrânea no aterro contaminado	17
Tabela 5.1 - Duplicatas de quarteamento (verificação do Lab. de Preparação) ...	39
Tabela 5.2 - Amostras em duplicata (verificação do Lab. de Análises Químicas)	40
Tabela 5.3 - Análises químicas no perfil não contaminado (TN)	41
Tabela 5.4 - Comparação entre os valores médios obtidos (AAF) e a Lista Holandesa	47
Tabela 6.1 - Duplicatas de quarteamento (verificação do Lab. de Preparação) ...	70
Tabela 6.2 - Amostras em duplicata (verificação do Lab. de Análises Químicas)	71
Tabela 6.3 - Análises químicas em seção contaminada (TC)	72
Tabela 6.4 - Análises químicas no perfil não contaminado (TCC)	73
Tabela 6.5 - Teor médio dos metais pesados (<i>mg/Kg</i>) nas seções em solo natural e no aterro contaminado.....	74
Tabela 6.6 - Comparação entre os teores médios obtidos (AAF) e a Lista Holandesa	75
Tabela 6.7 - Relação teor médio da Un. Conc. de resíduos/T-value (Lista Holandesa)	98
Tabela 6.8 - Composição química média (qualitativa) e principais minerais identificados, por Unidade, através de análises MEV/EDS	100

FOTOMICROGRAFIAS

- Fotomicrografia 01 - (luz polarizada) Aspecto da cobertura coluvionar. Esqueleto formado por grãos de quartzo subangulares, com duas granulometrias predominantes e esparsas micas aciculares; o plasma de coloração escura, é constituído predominantemente por óxidos e hidróxidos de Fe (goethita). Campo das fotos: 5,3 mm na borda maior. 49
- Fotomicrografia 02 - (luz polarizada) Concreção de hidróxido de Fe (goethita). Nota-se diferenciação de tonalidade, clara no centor e escura na borda. No entorno, esqueleto constituído por quartzo e feldspato e matriz de óxido e hidróxido de Fe. Campo das fotos: 5,3 mm na borda maior. 50
- Fotomicrografia 03 - (luz polarizada) Na porção direita da foto, Ferrigibbsan, sendo a parte externa constituída por óxido de Ferro. Campo das fotos: 5,3 mm na borda maior. 51
- Fotomicrografia 04 - (luz normal) Aspecto geral do plasma na unidade Aterro+colúvio+isalterita. Observa-se, no lado direito da foto, esqueleto constituído por quartzo de granulometria fina e do lado direito, grãos grosseiros de quartzo com menor presença de óxidos/hidróxidos de fe no plasma. Campo das fotos: 5,3 mm na borda maior. .. 77
- Fotomicrografia 05 - (luz normal) No centro da foto mineral, opaco com 0,5 mm de comprimento. Em torno, opacos confundem-se com o plasma goethítico. No canto inferior direito, fragmento de rocha exibindo bandejamento original. Campo das fotos: 5,3 mm na borda maior. 78
- Fotomicrografia 06 - (luz polarizada) Cristal de mica em decomposição. Observa-se estágio mais avançado de alteração para caolinita na porção à direita da foto, onde ocorre quebra de lamelas, sanfonamento e descoloração da mica. Campo das fotos: 1,39 mm na borda maior. 79
- Fotomicrografia 07 - (luz polarizada) Cristal de mica no centro da foto, onde é nítida a presença de hidroóxido de ferro entre as lamelas. Observa-se ainda matriz goethítico e esqueleto constituído predominantemente por grãos de quartzo. Campo das fotos: 1,39 mm na borda maior. 79
- Fotomicrografia 08 - (luz polarizada) Cristal de caolinita em processo de oxidação, através do preenchimento do espaço interlamelar. Campo da foto: 1,39 mm na borda maior. .. 80
- Fotomicrografia 09 - (luz polarizada) Cristal de tremolita em estágio inicial de alteração, através da oxidação das bordas. Campo das fotos: 0,69 mm na borda maior. 81
- Fotomicrografia 10 - (luz polarizada) Cristal de piroxênio imerso em plasma constituído predominantemente por óxidos e hidróxidos de Fe, apresentando processo de oxidação das bordas para o centro. Campo das fotos: 1,39 mm na borda maior. 81
- Fotomicrografia 11 - (luz normal) Pseudomorfo, provavelmente de piroxênio, com estrutura reliquiar (esquerda da foto) e substituição por hidróxido de ferro. Campo das fotos: 5,3 mm na borda maior. 82
- Fotomicrografia 12 - (luz polarizada) Nódulo em formação de goethita, a partir de provável pseudomorfo de piroxênio/anfibólio. Campo das fotos: 1,39 mm na borda maior. 82

Fotomicrografia 13 - (luz polarizada) Pseudomorfo de granada, sustentado por hidróxido de ferro remobilizado da matriz. Campo da foto: 5,3 mm na borda maior.	83
Fotomicrografia 14 - (luz polarizada) Detalhe da Fotomicrografia 13, onde nota-se deposição concêntrica de hidróxido de ferro, exibindo diversas tonalidades de castanho. Campo da foto: 1,39 mm na borda maior.	84
Fotomicrografia 15 - (luz polarizada) Material verde, identificado a princípio como mineral de Cu, apresenta os seguintes elementos: Mn, Fe, Ca e Ba. Campo da foto: 5,3 mm na borda maior.	85
Fotomicrografia 16 - (luz natural) Concentração de metais opacos (Mn ?) invadindo a matriz goethítica e envolvendo os grãos de quartzo que formam o esqueleto. Campo da foto: 5,3 mm na borda maior.	86
Fotomicrografia 17 - (luz polarizada) Bandas plano- paralelas de opacos, alternando hidróxidos/óxidos de ferro e manganês. Campo das fctos: 1,39 mm na borda maior.	86

DIAGRAMAS ESPECTRAIS QUÍMICOS (EDS)

Diagrama 01 - Análise EDS global de fragmento da cobertura coluvionar.	52
Diagrama 02 - Composição da imagem 1: barita/apatita com presença de Mn.	53
Diagrama 03 - Composição da imagem 2: a análise no ponto focal revela predomínio de Ti em relação ao Fe.	53
Diagrama 04 - Composição da imagem 3, ressaltando os metais pesados Fe, Cr e Ni.	54
Diagrama 05 - Composição média do sedimento areno siltoso.	54
Diagrama 06 - Composição do Zr: tomada no centro da imagem.	55
Diagrama 07 - Composição do fragmento de fosfato da imagem 5.	55
Diagrama 08 - Composição do bastonete da imagem 06.	56
Diagrama 09 - Composição da imagem 07, evidenciando a presença apenas de Si.	56
Diagrama 10 - Composição da imagem 08: Si (quartzo) e Fe (goethita).	57
Diagrama 11 - Composição da imagem 9, ressaltando o Fe como elemento predominante.	57
Diagrama 12 - Composição da imagem 10, ressaltando o Fe como elemento predominante. ...	57
Diagrama 13 - Composição da imagem 12.	58
Diagrama 14 - Composição do mineral no centro da imagem 13. A composição global do entorno apresenta apenas Si, Al e Fe, elementos típicos de solos ferralíticos. ..	88
Diagrama 15 - Composição do grão maciço na porção centro-superior da imagem 14. A presença de Cu, Zn e S, permite supor a ocorrência dos MP na forma de sulfatos.	89
Diagrama 16 - Presença de Cu e Zn na forma de sais de sulfatos, fosfatos e cloretos.	89
Diagrama 17 - Composição da matriz no entorno do agregado metálico exposto no centro da imagem 16. Nota-se a ausência de MP.	89
Diagrama 18 - Composição global do agregado da imagem 16, notando-se a presença de prováveis sulfatos de Cu e Zn.	90
Diagrama 19 - Composição da imagem 18. A presença de Fe e Ti, indica a presença de magnetita e ilmenita.	90
Diagrama 20 - Composto com Zn (sulfato de Zn) contido no retículo da imagem 19. Destaca-se ainda a presença de Cr e Fe.	91
Diagrama 21 - Compostos contendo: Zn, Sn, Fe e Ni retidos em uma cavidade. O sulfato de Zn é predominante.	91
Diagrama 22 - Composição global de um fragmento da imagem 21. Expressiva a presença de sulfatos, Fe e Mn.	91

Diagrama 23 - Composição de fragmento, onde ressalta-se a presença de sulfato de Mn e Ca.	92
Diagrama 24 - Composição do cristal de gipsita na imagem 22.	93
Diagrama 25 - Composição geral de fragmento da zona de concentração de resíduos, exibindo picos significativos de S, P, Cu e Zn, ao lado de Si e Al.	93
Diagrama 26 - Composição do cristal contido no retículo da imagem 24, revelando apenas Pb.	94
Diagrama 27 - Composição global de fragmento representativo do sedimento sotoposto ao aterro contaminado.	95
Diagrama 28 - Composição do fragmento da imagem 25, contendo essencialmente Pb e algum Cu.	95
Diagrama 29 - Composição do cristal da imagem 25, notando-se a presença de Pb.	96
Diagrama 30 - Composição do fragmento da imagem 27.	96
Diagrama 31- Composição de agregado metálico associado a mineral (neoformado?) de apatita, evidenciando um mecanismo de aprisionamento de MP.	97

IMAGENS DO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

Imagem 01 (<i>split</i> - ERD/LN) - Fragmento de barita/apatita apresenta brilho metálico (ERD) e exibe hábito botroidal (LN). Aumento 1.500X.	53
Imagem 02 (ERD) - Fragmento de ilmenita em processo de alteração para anatásio. O EDS no ponto focal revela predomínio de Ti. Aumento 750X.	53
Imagem 03 (ERD) - Nódulo metálico. Aumento 5.000X.	54
Imagem 04 (<i>split</i> - ERD/LN) - Grão de zircão realçado em ERD (imagem esquerda).	55
Imagem 05 (ERD) - Fragmento de fosfato de Ce e Ca. Aumento de 3.500X.	55
Imagem 06 (LN) - Bastonete constituído por Si e Al. Aumento de 1000X.	56
Imagem 07 (LN) - Grão de quartzo, com cavidades formadas por dissolução de Si.	56
Imagem 08 (LN) - Óxidos e hidróxidos de Fe sobre grão de quartzo, exibindo formato de pétalas. Aumento 7.500X.	57
Imagem 09 (LN) - Óxidos e hidróxidos de Fe em hábito esferoidal. Aumento 2.000X.	57
Imagem 10 (LN) - Óxidos e hidróxidos de Fe em forma de anéis. Aumento 3.500X.	57
Imagem 11 (LN) - Cristais de anatásio em forma de cruz. Aumento 5.000X.	58
Imagem 12 (LN) - Estrutura esférica com cavidades. Aumento 5.000X.	58
Imagem 13 (<i>split</i> - ERD/LN) - Fragmento de fosfato de TR (neoformado ?). Aumento de 1000X.	88
Imagem 14 (<i>split</i> - ERD/LN) - Fragmento contendo Cu e Zn. Observa-se o brilho metálico uniforme (grão maciço). Aumento de 1.500 X.	89
Imagem 15 (ERD) - Agregado com pontos brilhantes (metálicos) constituídos por MP. Aumento de 2.000 X.	89
Imagem 16 (<i>split</i> - ERD/LN) - Na imagem à esquerda agregado metálico sobre matriz argilosa. Na imagem à direita (LN), não se observa o agregado que se confunde com a matriz. Aumento 350 X.	89
Imagem 17 (<i>split</i> - ERD/LN) - Detalhe do agregado com pontos claros (metálicos), exibido na imagem 16. Aumento de 3.500 X.	90
Imagem 18 (ERD) - Estrutura de MO com inúmeras cavidades preenchidas por MP (pontos claros). Aumento de 500X.	90
Imagem 19 (ERD) - Matéria orgânica em formato esférico, com cavidades ocupadas por MP. Aumento de 1.500X.	91
Imagem 20 (ERD) - Detalhe da estrutura esférica de MO, contendo metais nas cavidades. ..	91
Imagem 21 (ERD) - Vista geral de fragmentos de matéria orgânica de formato esférico.	91
Imagem 22 (LN) - Cristal prismático de gipsita, com presença de Mn, provavelmente como interferência de fundo. Aumento 3.500X.	93

Imagem 23 (<i>split</i> - ERD/LN) - Agregado metálico. O fragmento maior à esquerda, apresenta diagrama contendo apenas Pb, o que sugere a presença de cerussita (PbCO_3). No fragmento superior à direita, identificou-se Cu e S, enquanto nos dois outros fragmentos ocorrem Cu e Zn na forma de sulfatos e fosfatos. Aumento 3.500 X.	94
Imagem 24 (ERD) - Presença de mineral de chumbo (cerussita?), com hábito tabular, no centro da imagem. Aumento 1.000X.	94
Imagem 25 (<i>split</i> - ERD/LN) - Fragmento contendo essencialmente Pb, envolto em matriz sílico argilosa. Aumento de 1.500 X.	95
Imagem 26 (<i>split</i> - ERD/LN) - Cristal tabular de Barita, mais evidente na imagem à esquerda (ERD). Aumento de 1.500 X.	96
Imagem 27 (<i>split</i> -ERD/LN) - Fragmento (cristal?) tabular de cromita. Aumento de 3.500 X. ...	96

RESUMO

Esta dissertação analisa o comportamento geoquímico de metais pesados no solo e subsolo, submetidos à disposição inadequada de resíduos de origem industrial, na forma de aterros não controlados, em um caso prático nos arredores de uma indústria de insumos para fertilizantes, no município de Suzano - SP. Com base em estudos anteriores, centrados na contaminação das águas superficial e subterrânea do local, selecionou-se para investigação os seguintes metais pesados: Cd, Pb, Mn, Cu, Zn e Cr. O método escolhido para a abordagem da questão foi a obtenção de dados a partir da execução de três seções geológicas. A primeira foi locada em terreno natural, e as outras duas em local sabidamente contaminado por metais, em função da disposição de resíduos. Foram coletadas 115 amostras, através de sondagem a trado manual, a cada 0,25 m, nos três perfis estudados. Realizou-se 12 determinações de metais por amostra, sendo uma metade com abertura por ácidos fortes (AAF) e outra com abertura por EDTA (ácido Etileno Diamino Tetra Acético), totalizando 1380 determinações por Absorção Atômica.

Confrontando os resultados obtidos, com as duas aberturas concluiu-se que, pelo menos neste caso específico a abertura por EDTA mostrou-se mais adequada para a caracterização dos intervalos contaminados.

No perfil executado na área não contaminada buscou-se determinar o *background* regional e caracterizar o comportamento dos referidos metais em função da profundidade. Os perfis localizados na área contaminada revelaram, através das análises químicas, teores médio de Cu, Zn, Pb, Cd, Mn e Cr cerca de 900, 400, 90, 50, 20 e 5 vezes, respectivamente, o *background* regional, fato que caracteriza uma expressiva carga contaminante imposta ao solo. Identificou-se em um horizonte, denominado unidade de Concentração de resíduos, intervalo com 56% de Cu e 23% de Zn, apresentando também significativas concentrações dos demais metais pesquisados.

Nas quatro sondagens que constituíram a seção não contaminada (TN) observou-se, mais nitidamente nas análises químicas com abertura EDTA, um incremento de Mn, Zn e Cu, nos primeiros 0,50 m do perfil de solo, o que sugere contaminação por particulados aéreos.

A caracterização do comportamento de metais pesados em solos contaminados foi realizada com a utilização de ferramentas clássicas da geoquímica de superfície, como microscopia ótica de amostras indeformadas e análise de fragmentos de solo em microscópio eletrônico de varredura (MEV) com sistema "Energy Dispersive Scan" (EDS) acoplado. Os resultados obtidos mostraram a eficácia do uso destas técnicas em estudos ambientais. Foi possível visualizar a retenção de compostos metálicos de origem natural e antrópica em estruturas orgânicas complexas e a presença de sais solúveis no perfil. Finalmente, foram identificados metais contaminantes dentro de minerais neoformados como barita e gipsita.

ABSTRACT

This paper analyses the geochemical behavior of heavy metals in the soil and subsoil, as they were exposed to the inadequate disposal of industrial wastes, in non controlled landfills, considering as practical case the neighboring areas of a manufacturer of products for fertilizers in the district of Suzano, S. Paulo State, Brazil. Drawing on previous studies, focusing on the contamination of surface and underground waters, the following heavy metals were selected for this search: Cd, Pb, Mn, Cu, Zn and Cr. The procedure chosen for investigation was the collection of data after determining three geological sections. The first one was located on natural soil site, and the other two were located at the site where the wastes were disposed of, to contaminated by metals. 115 samples were collected, by means of drilling, at each 0.25 m deep layer, in the three situations studied. 12 metal determination by sample were carried out, half of which being by means of strong acids digestion (AAF), and the other half with Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) digestion, with a total of 1380 determinations by atomic absorption.

Confronting the results obtained by using the two types of sample digestion, it was concluded that, at least in this specific case, the EDTA digestion proved to be more adequate in characterizing the contaminated intervals.

In the profile obtained from the non-contaminated area, it was attempted to determine the regional background, as well as to characterize the behavior of the metals referred to above in terms of depth. Chemical analyses of the profiles obtained in the contaminated areas showed an average content of Cu, Zn, Pb, Mn, and Cr displaying values about 900, 400, 90, 50, 20 and 5 times, respectively, the regional background. This characterizes a very heavy contaminating polluting load on the soil. In a horizon denominated unit of Wastes concentration, an interval of 56% of Cu and 23% of Zn was identified, displaying also significant concentrations of other metals investigated.

In the four borings making up the non-contaminated area (TN), it was observed, more clearly in the chemical analyses with EDTA digestion, an increase of Mn, Zn and Cu, in the first 0.50 m of the soil profile, what suggests contamination by means of air particles.

The heavy metals behavior in contaminated soils were characterized by the means of classical tools of surface geochemical science, as following: optical microscopie of undeformed samples and analyses of soil fragments with screenig eletronic microscope (MEV) with Energy Dispersive Scan (EDS) coupled. The obtained results showed the effectiveness of the use of these thechniques in environmental studies. It was possible to visualize the retention of metalic compounds of natural and antropic origin inside complex organic strutures and the presence of soluble salts in the profile. Finally, contaminant metals were identified inside minerals as barita and gipsita.

1. INTRODUÇÃO

A pesquisa desenvolveu-se em área utilizada por uma indústria química (**Foto 1**), localizada no município de Suzano, Estado de São Paulo, instalada na região desde 1965. A **Figura 1.1** mostra a localização geográfica e as principais vias de acesso à área de estudo.

Como somente a partir da década de 80 é que se intensificaram as preocupações com a preservação ambiental, durante duas décadas a indústria funcionou sem qualquer plano de conservação ambiental. As matérias primas utilizadas pela indústria eram armazenadas em contato direto com o solo, muitas vezes ao ar livre (**Foto 2**), assim como os próprios resíduos gerados pelas atividades industriais, que não sofriam qualquer tipo de tratamento. Chegou-se ao ponto, de em obras civis como construção de aterros e de estabilização de encostas (**Foto 3**), utilizar-se descartes industriais (resíduos), como material incorporado ao solo.

Em função da ausência de controle ambiental a indústria provocou a contaminação do curso de águas superficiais que atravessa o empreendimento (córrego das Jaboticabeiras), do solo e das águas subterrâneas. A partir de 1990, a empresa, por exigência da CETESB, executou diversos estudos hidrogeológicos, cujo principal objetivo era investigar a contaminação das águas subterrâneas no interior e adjacências da área ocupada pela indústria. A questão da contaminação do solo sempre careceu de um arcabouço técnico e legal que orientasse as ações dos envolvidos na questão, a saber: o órgão ambiental, a indústria e os consultores.

As investigações desta pesquisa centraram-se no estudo do comportamento geoquímico do solo em resposta a presença de uma carga contaminante de resíduos compostos por sais de metais pesados, principalmente Cu, Zn e Mn. A metodologia adotada foi desenvolvida pelo próprio autor com base em trabalhos anteriores executados na área e em uma tentativa de utilizar os conceitos clássicos da investigação geoquímica, como o levantamento de seções e análise micromorfológica através de microscopia ótica e eletrônica de varredura (MEV/EDS). Procurou-se a resposta para as seguintes questões: Existe significativa diferença de resultados utilizando-se aberturas distintas (ácidos fortes ou EDTA) na análise química? O intervalo vertical de amostragem adotado (0,25 m) é adequado para gerar amostras

representativas dos perfis estudados? Ocorrem processos geoquímicos no interior do perfil de solo capazes de aprisionar metais? Compostos solúveis como sais dos metais pesados (MP) permanecem no perfil de alteração, mesmo submetido a processo de intenso intemperismo? A presença de matéria orgânica atua no mecanismo de retenção de MP?

No aterro onde houve incorporação de resíduos ao solo foram executadas duas seções (**Foto 4**). A terceira seção foi realizada em terreno natural, não contaminado, de maneira a determinar o *background* regional. Os trabalhos de campo, incluindo as sondagens e coleta de amostras, foram realizados ao longo do ano de 1994. No ano seguinte as amostras foram submetidas à análises químicas (Laboratório Nomos) e ensaios granulométricos (IGUSP). Entre 1996 e 97 realizou-se a preparação de amostras para microscopia ótica (amostras indeformadas) e MEV/EDS (lâminas e fragmentos) e análise das mesmas.

1.1 Atividade Industrial

A empresa, que à época do desenvolvimento dos trabalhos de campo, empregava 450 funcionários, dedica-se a fabricação de produtos minerais destinados a suplementação de rações animais, fertilizantes, produtos para o tratamento de água e indústria química em geral. Os principais derivados químicos produzidos são: óxidos, sulfatos, carbonatos, fosfatos e cloretos de cálcio, magnésio, ferro, sódio, potássio, **zinco**, boro, **manganês** e **cobre**. A produção no ano de 1994 era de aproximadamente 2.000 ton/mês, o que a tornava o maior produtor nacional destes sais e óxidos inorgânicos.

As matérias primas utilizadas para a fabricação destes produtos são principalmente: compostos minerais, escórias e cinzas provenientes de indústrias metalúrgicas e químicas. Desta forma, pode-se caracterizar a indústria como de reciclagem, pois transforma resíduos de outras indústrias em novos produtos.

Figura 1. 1. - LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDOS

Foto 1 - Vista das instalações industriais, situadas nas nascentes do córrego das Jaboticabeiras

Foto 2 - Vista das instalações. Observa-se ao centro área de estocagem a céu aberto de matéria prima (óxido de Mn)

Foto 3 - Aterro, situado a jusante da indústria, constituído por solo+resíduos. Na porção inferior da foto observa-se a canalização do córrego das Jaboticabeiras.

Foto 4 - Encosta onde foram levantadas as topossequências TC e TCC. A direita poço de bombeamento do freático contaminado.

1.2 Órgão ambiental controlador

A CETESB, no período de 1990 a 1995, vinha atuando na fiscalização das emissões realizadas pela empresa no córrego que corta a propriedade, através de análises químicas periódicas. Os resultados das análises são confrontados com os padrões de potabilidade, conforme definido pela Portaria 36 do Ministério da Saúde. Verificou-se que dentre os diversos parâmetros analisados, alguns apresentavam teores muitas vezes superiores ao máximo permitido pela legislação. Os parâmetros analisados e os teores encontrados estão expostos na **Tabela 1.1.** .

O resultado das análises da água do córrego determinaram um rígido controle na emissão direta dos efluentes da indústria e ainda a determinação por parte do órgão ambiental, para a empresa executar investigação do solo e do lençol freático, com o objetivo de verificar a ocorrência de contaminação, sua intensidade e extensão. Os metais pesados realçados em negrito apresentaram os maiores desvios em relação a normalidade, portanto foram selecionados como parâmetros da contaminação do solo no presente estudo. Com efeito, na **Tabela 1.1.** pode-se observar oscilações desde o mínimo de 1,8 vezes o Valor Máximo de Potabilidade no caso do Cromo, até 10.000 vezes para o Manganês.

Tabela 1.1 - Análises de água superficial na área estudada*

Parâmetros	Unidades	Valores Obtidos (VO)	Potabilidade (VMP)	Relação VO/VMP
Cor	mg pt/l	400	5-30	-
pH	-	5,3	4-10	-
Turbidez	UNT	135	5-10	-
Alcal. bicarbon.	mg/l	0	250	-
Alcal. carbonatos	mg/l	0	120	-
Alcal. hidrox.	mg/l	0	0	-
Arsênio	mg/l	ND	0,05	-
Bário	mg/l	1,44	1,0	1,44
Cádmio	mg/l	0,25	0,01	25
Chumbo	mg/l	1,8	0,05	36
Cianeto	mg/l	0,033	0,3	-
Cloretos	mg/l	108	100-250	-
Cobre	mg/l	21	1	21
Cr ⁺⁶	mg/l	ND	0,05	-
Cr total	mg/l	0,09	0,05	1,8
Dureza	mg/l	315	100-300	-
Fenóis	mg/l	0,004	0,001	4
Ferro	mg/l	0,70	0,30	2,3
Fluoreto	mg/l	0,15	0,6-1,7	-
Manganês	mg/l	500	0,05	10.000
Mercurio	mg/l	0,005	0,002	2,5
N albuminóide	mg/l	1,6	0,08-0,15	10,7
N amoniacal	mg/l	130	0,05-0,08	1625
N nitrato	mg/l	12,2	1-10	1,2
N nitrito	mg/l	0,22	ausente	-
Oxigênio consum.	mg/l	6	2-3,5	-
Prata	mg/l	0,03	0,05	-
Selênio	mg/l	ND	0,01	-
Sólidos totais	mg/l	6030	500	1206
Sulfato	mg/l	2100	250	8,4
Surfactantes	mg/l	0,43	0,2	2,2
Zinco	mg/l	408	5,0	81,6

* Dados fornecidos pela CETESB

** Em negrito metais pesados selecionados para análise no presente trabalho

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE O TEMA

O estudo da presença de metais pesados no solo, como contaminantes, pode ser considerado relativamente recente. A bibliografia consultada sobre o assunto demonstra que os primeiros trabalhos sobre o tema são da segunda metade da década de 70.

Na década de 80 são comuns experiências laboratoriais, utilizando-se colunas de solo, denominadas lisímetros, percoladas por soluções com pH e concentração de metais controlados. O lixiviado e o solo são analisados, calculando-se a capacidade de retenção do solo, trocas catiônicas, profundidade atingida pela contaminação e neoformação de minerais, para diversos teores de metal e de pH da solução inicial.

NEWMAN & ROSS (1985) apresentam um extenso estudo relativo às modificações mineralógicas e geoquímicas observadas em lisímetros preenchidos por material arenoso e carbonático, submetidos a uma carga orgânica, rica em metais pesados (solução lixiviante), durante 5 a 10 anos, simulando o lixiviado proveniente de aterros sanitários. Os estudos concluíram que os quatro sedimentos pesquisados são eficientes na retenção dos metais pesados em geral, sendo que abaixo de 1 m de profundidade a concentração dos metais, à exceção do Ni, estava ao nível do background.

Seguindo a mesma linha laboratorial, ANGINO & WILBUR (1989), submeteram dois tipos de folhelhos, um rico e outro pobre em matéria orgânica, a soluções enriquecidas em Cd^{+2} , Pb^{+2} e Zn^{+2} . Concluiu que ambos são bons retentores destes metais, sendo que o folhelho pobre em matéria orgânica reteve 100% dos metais, enquanto o outro de 66 a 100%, associando a concentração inicial de metal das soluções à capacidade de retenção dos sedimentos.

Os trabalhos de laboratório, como os desenvolvidos pelos autores acima, revelam-se importantes para a compreensão dos mecanismos que controlam a mobilidade dos metais pesados no solo. No entanto, a complexidade dos ambientes naturais e sua interação com a influência antrópica, não é facilmente simulável em laboratório. As pesquisas de campo, por outro lado, são influenciadas por uma infinidade de variáveis, o que torna muito difícil isolá-las e quantificá-las. Os trabalhos mais recentes como de SAMANTA et al (1995), MERRINGTON & ALLOWAY (1994),

MOGOLLON & BIFANO (1993) e (1994), utilizam o método de coleta de amostras em campo e sua análise em laboratório.

CHERTOV et al (1985) promovem este tipo de abordagem quando analisam a mobilidade dos metais pesados em solos podzólicos iluviais húmicos. Os autores comparam a concentração total de Ni, Fe, Cu e Mn em diversas distâncias da área fonte de contaminação. Demonstram que o Cu e o Ni apresentam um corte significativo nos valores medidos a partir de 10 Km da área fonte, enquanto o Fe e o Mn apresentam comportamento irregular. Os autores utilizaram o material de cobertura (até 10 cm de profundidade), constituído por solo e matéria orgânica, para as análises químicas, pois afirmam que a cobertura florestal absorve a maior parte dos contaminantes, que são trazidos pelo vento, na forma de poeiras (particulados). No horizonte de acúmulo de húmus, situado logo abaixo, as diferenças de concentração de metais pesados entre áreas não contaminadas e contaminadas é pequena e torna-se insignificante nos horizontes mais profundos.

Seguindo a mesma linha de investigação, ou seja, distribuição horizontal de metais pesados no solo, SAMANTA et al (1995) analisam um caso em área urbana, na cidade de Calcutá, Índia, onde concluem não haver um comportamento homogêneo dos metais (Pb, As, Cd, Cu, Zn e Hg) no solo, conforme a distância da fonte. Notam contudo, a diminuição abrupta dos teores, na maior parte dos casos, a partir de 100 m da fonte.

MERRINGTON & ALLOWAY (1994) consideram a variável temporal na contaminação do solo em áreas em torno de minas de minérios metálicos desativadas, no Reino Unido. Os autores evidenciam que mesmo após 100 anos do encerramento das atividades destas minas, ainda ocorre o transporte de grandes quantidades de Cd, Pb, Zn, e Cu, presentes em finas partículas nos rejeitos das minas, para o solo e sistema fluvial, carreadas pelo vento e sistemas de drenagem dos sítios contaminados.

Na América Latina, em países de clima tropical, muitos dos quais em desenvolvimento, deve haver grande potencialidade de contaminação do solo. No entanto, como afirmam MOGOLLON et al (1990) e MIGUEL (1991) existe uma lacuna no conhecimento do comportamento geoquímico dos metais em sistemas tropicais. MOGOLLON et al (1990) examinaram o solo, sedimentos fluviais e lacustres em uma

área montanhosa e em outra baixa (bacia lacustre), em uma região de forte ocupação humana e industrial na Venezuela. Desenvolveram o conceito "*labile fraction (LF)*", que representa a porcentagem de metal extraída por um ácido fraco, HNO_3 (1N), em relação a concentração total (extração por $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{Hfconc}$). A amostragem é horizontal, estando restrita a profundidade máxima de 10 cm. O autor afirma que "a despeito do clima tropical, os processos pedogênicos não causam movimentação ("*translocation*") no interior do perfil do solo". Segundo MOGOLLON & BIFANO (1993) isto é demonstrado pela distribuição constante dos metais nas diversas frações granulométricas e também pela constância no LF e nas concentrações.

Em trabalho mais recente sobre o comportamento dos metais pesados em ambiente tropical, MOGOLLON & BIFANO (1994), apresentam o conceito denominado EF ("*enrichment factors*"), que relaciona topografia, intemperismo e atividade humana. Calcula-se o EF como sendo a concentração do metal em determinado ambiente pelo valor de *background*, que pode ser de outro ambiente, não contaminado. Os autores procuraram eliminar os fatores de enriquecimento não natural através do controle granulométrico e dos teores de Fe e Al.

Um novo conceito está sendo desenvolvido por pesquisadores de diversas partes do mundo (ASTM, 1995; SWARTJES, 1997 e THELLEN & NIJHOF, 1996), que pode ser resumido pelo termo "*risk assessment*". Segundo este conceito a contaminação do solo, assim como das águas, deve ser definida de acordo com o potencial de risco aos seres humanos e ao meio ambiente. A indústria de petróleo norte-americana patrocinou uma recente publicação de norma técnica intitulada "*Risk-based corrective action*" (ASTM, 1995), que define os parâmetros e as equações de cunho toxicológico, que norteiam uma análise de risco ("*risk assesment*"). THEELEN & NIJHOF (1996) e SWARTJES (1997) também utilizam o mesmo conceito, tendo como base a denominada Lista Holandesa, usada internacionalmente como referência para solos e águas contaminados. No Brasil, CUNHA (1997) realizou estudo pioneiro de análise de risco em áreas contaminadas por indústrias desativadas.

2.1 Metais pesados no solo

Na presente dissertação investigou-se o comportamento geoquímico no solo, em uma região específica submetida ao clima tropical, dos metais: Cd, Pb, Mn, Cu, Zn e Cr. Em seguida apresenta-se de forma sintética uma abordagem sobre o comportamento destes metais, fundamentada em ALLOWAY (1990 e 1995) e KABATA PENDIAS & PENDIAS (1992).

2.1.1 Cádmio

É um metal pouco abundante e não exerce função biológica essencial, sendo altamente tóxico para plantas e animais. Ao contrário de metais como chumbo e cobre, que são conhecidos e utilizados pelo homem há séculos, o cádmio tornou-se amplamente utilizado apenas nos últimos 25 anos deste século. O cádmio é empregado em: indústria do aço, diversas ligas metálicas, pigmentos, indústria plástica, baterias, etc.

O cádmio está fortemente associado com o Zn, mas possui maior afinidade pelo sulfeto do que este metal. A principal fonte de cádmio é como subproduto de minério de Zn, pois ocorre em substituição ao mesmo.

As rochas sedimentares apresentam as maiores concentrações de cádmio, particularmente fosforitos e folhelhos escuros de origem marinha, ricos em matéria orgânica.

No solo a concentração média de Cd pode ser estimada como $< 1 \text{ mg/Kg}$ (ALLOWAY, 1995). Diversos estudos, principalmente nos Estados Unidos e Inglaterra, apresentam intervalos de 0,1 a 10,0 mg/kg de ocorrência de cádmio no solo, com média em torno de 1 mg/Kg .

No perfil de solo o Cd tende a concentrar-se no horizonte superficial, principalmente devido a adsorção pela matéria orgânica. No entanto, ao contrário do Cu e do Pb, acompanha o Zn na tendência de aprofundar-se no perfil. KABATA PENDIAS & PENDIAS (1992) afirmam que a extensão e velocidade deste processo depende de vários fatores do solo e do local.

2.1.2 Chumbo

Este elemento não é considerado essencial para plantas ou animais. A presença de chumbo no solo pode ser fonte de contaminação em crianças (ALLOAWAY, 1995).

A concentração média em solos não contaminados é $< 20 \text{ mg/Kg}$. Em solos contaminados, no entanto, este valor pode ser muitas vezes maior, com o agravante do metal tender a se acumular no solo, devido à baixa solubilidade de seus compostos e à resistência à degradação por microorganismos.

O chumbo é estável nos estados de oxidação Pb^{+4} e Pb^{+2} , sendo o ultimo o mais comum. O uso do metal remonta às sociedades primitivas, devido às suas características físicas: baixo ponto de fusão e alta maleabilidade. Atualmente é empregado em diversos setores, tais como: baterias, soldas, tintas, etc.

Nas rochas ígneas há uma correlação entre conteúdo de sílica e concentração de chumbo, de forma que as rochas ígneas ácidas, como os granitos apresentam os teores mais elevados ($22,7 \text{ mg/Kg}$), de acordo com cálculos efetuados por Nriagu (apud ALLOWAY, 1995).

As rochas sedimentares apresentam teores mais elevados do metal, principalmente folhelhos orgânicos (23 mg/Kg) e rochas carbonáticas (71 mg/Kg), conforme Meyers et al (apud ALLOWAY, 1995).

A concentração média do metal no solo, estudada por diversos autores , apresenta resultados díspares, oscilando entre 17 e 106 mg/Kg . Davies et al e Dudka (apud ALLOWAY, 1995) apresentam dados estatísticos em suporte a tese de que grande parte do chumbo presente nos solos é proveniente de emissões antropogênicas. ALLOWAY, op cit, acredita que em áreas virgens o teor do metal é $< 20 \text{ mg/Kg}$, porém existe um nível de contaminação generalizado elevando o teor para 30 a 100 mg/Kg . Deve-se ressaltar a ausência de estudos em ambiente tropical.

Segundo diversos autores o chumbo tende a acumular-se nos horizontes superiores do solo, devido a baixa capacidade de solubilização e retenção pela porção orgânica do solo.

2.1.3 Manganês

Este metal ocorre em abundância na natureza, sendo explorado em grandes quantidades. É utilizado em diversos produtos industriais e na composição de adubos, como micronutriente. O Mn está largamente distribuído por todos os tipos de rocha, constituindo-se no metal pesado mais abundante, após o Ferro. Os solos, produtos de alteração de rochas ígneas básicas como basaltos e gabros, apresentam concentrações de até 7000 *mg/Kg* (AUBERT & PINTA, 1977). Em quartzo-mica-xistos ("till") estes autores citam a concentração total de Mn em solo podzólico, francamente drenado, em 3000 *mg/Kg*.

PONNAMPERUMA et al (1969) afirmam que o Mn ocorre no solo principalmente como óxido (não estequiométrico), de valência mista, proveniente da oxidação do Mn(II) ou da redução do Mn(IV).

2.1.4 Cobre

Pode ser considerado como elemento essencial para plantas e animais. Em solos, a concentração média, citada na bibliografia mais recente, reporta valores de 30 *mg/Kg*. O cobre está associado a matéria orgânica do solo, óxidos de ferro e manganês e silicatos de argila. Em solos dentro de uma faixa normal de pH, a espécie Cu^{2+} é a mais comum.

As rochas ígneas básicas, como basalto e gabros e folhelhos ricos em matéria orgânica são as rochas com maior teor em cobre, atingindo concentrações de até 200 *mg/Kg*. ALLOAWAY (1995) apresenta concentrações típicas do elemento no solo, de acordo com a rocha matriz. Em solos desenvolvidos sobre basaltos, a concentração de Cu ocorre no intervalo de 40 a 150 *mg/Kg*. Em seguida, aparecem os solos tropicais (Ferrasols) que apresentam concentrações no intervalo de 8 a 128 *mg/Kg*. ALLOWAY, op cit, afirma que a perda de cobre por lixiviação no solo pode ser considerada como muito pequena. O autor cita áreas próximas a minas, onde o cobre é depositado, em que solo apresenta até 1000 *mg/Kg* do metal. A dispersão atmosférica a partir de fundições é considerada um importante mecanismo de transporte do metal, cujos teores diminuem de forma exponencial com a distância da fonte.

2.1.5 Zinco

Constitui-se também em elemento traço essencial para os seres humanos e plantas superiores. As rochas graníticas (100 *mg/Kg*), os folhelhos e sedimentos argilosos (80 a 120 *mg/Kg*) são as principais fontes do metal no solo, de acordo com KABATA PENDIAS & PENDIAS (1992) e LINDSAY (1991). A faixa normal de ocorrência de Zn nos solos estende-se de 10 a 300 *mg/Kg*, podendo-se considerar como valor médio cerca de 50 *mg/Kg* (ALLOWAY, 1995).

Em solos do estado de São Paulo, VALADARES (1975) observa variações dos teores de Zn em função do material de origem, com teores médios de 87 a 315 *mg/Kg* para solos derivados de rochas básicas, de 53 a 84 *mg/Kg* em aluvios e colúvios, de 29 a 65 *mg/Kg* em sedimentos modernos (quaternários?), de 16 a 30 *mg/Kg* no arenito Bauru e de 1 a 17 *mg/Kg* nos sedimentos arenosos modernos. Estes valores contrastam com o estudo de KABATA & PENDIAS, op cit, em solos da zona temperada úmida da Europa, que apresentam valores (28 a 58 *mg/Kg*) uniformes e em média inferiores à aqueles observados no Estado de São Paulo (zona tropical).

O Zn é adsorvido pelo solo por minerais de argila, óxidos metálicos hidratados e pela matéria orgânica. O mecanismo de adsorção do íon Zn^{+2} consiste na atração do metal pela fase coloidal do solo que está carregada com carga negativa. Neste processo ocorre a desorção de quantidade equivalente de outros cátions da fase sólida para a solução do solo. Este processo é conhecido como troca iônica ou adsorção equivalente.

ALLOWAY (1995) cita solos contaminados por indústrias de processamento do metal na Polónia, que atingem valores de 1665 a 4245 *mg/Kg*.

2.1.6 Cromo

A utilização do metal em ligas de aço é reportada desde o final do século passado. Ocorre na natureza nos estados de oxidação +3 e +6, sendo mais comum o Cr^{+3} .

A única fonte comercial de cromo é o minério cromita, cuja fórmula geral é $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, com quantidades variáveis de Mg a Al. As rochas ultramáficas são ricas em cromo, pois a cromita é mineral constituinte destas rochas. CANNON (1978) estima concentração média de 1800 mg/Kg de Cr em rochas ígneas ultramáficas, contra apenas 20 mg/Kg em rochas ígneas graníticas e dentro do intervalo de 10 a 120 mg/Kg em sedimentos.

ALLOWAY (1995) afirma que a concentração média do metal no solo é provavelmente em torno de 20 mg/Kg. URE & BERROW (1982), em pesquisa de literatura publicada sobre o metal, alcançaram o valor médio 84 mg/Kg, enquanto McGRATH & LOVELAND (1992) encontraram a média de 34 mg/Kg, no universo formado por quase 6000 amostras da porção superior do solo na Inglaterra e País de Gales. Neste mesmo estudo demonstra-se que solos argilosos apresentam valores médios de Cr superiores a média.

No Reino Unido o conceito de contaminação de solo está associado ao uso do mesmo, no caso do cromo adota-se os valores da **Tabela 2.1**. Em relação ao Cr^{+6} , reconhecido como mais tóxico, o valor máximo aceitável é de 25 mg/Kg, para qualquer utilização prevista para o solo. As normas britânicas estão de acordo com o conceito de "risk assesment" desenvolvido pelos holandeses, conforme explicitado em SWARTJES (1997).

Tabela 2.1 - Valores máximos permitidos de Cr em solos do Reino Unido

Utilização do solo	Concentração Máxima (mg/Kg)
Campo para agricultura	70
Jardins domésticos e loteamentos	600
Parques, áreas de lazer e espaços abertos	1000

2.2 Trabalhos anteriores executados na área

A área objeto desta dissertação vem sendo monitorada pela CETESB, órgão ambiental do Estado de São Paulo, desde de 1990. A indústria responsável pelo descarte dos resíduos contratou consultores, que desenvolveram diversos trabalhos no local, a maior parte solicitados pela CETESB.

O primeiro estudo sobre a área aparece na forma de relatório (CETESB,1991). Neste são apresentados: o mapeamento geológico local, o mapeamento geofísico da pluma de poluição (sondagens elétricas e caminhamento eletromagnético) e análise química das águas. Em seguida, propõe medidas mitigadoras e um plano de recuperação da área.

Em 1992 foram executados dois trabalhos CETESB (1992 a) e CETESB (1992 b). O primeiro apresenta uma malha de sondagem executada ao longo de todo o aterro contaminado, totalizando 14 furos, com o objetivo de proceder a descrição litológica do solo, coletar amostras de solo para análises químicas e medir a cota do nível d'água, de modo a permitir a confecção de um mapa potenciométrico.

O segundo estudo, CETESB (1992 b), apresenta um teste de bombeamento, realizado em um poço tipo cacimba e acompanhado em 3 piezômetros locados ao redor, um mapa potenciométrico sazonal, que mostrou-se concordante com o anterior e algumas análises do solo e da água para os seguintes elementos: Zn, Mn e Cu. Determinou-se ainda, valores de pH nas amostras de água.

Inicialmente, coletou-se amostras de água nos 14 furos a trado previamente executados, para análise de Zn, Mn e Cu. No local que apresentou os maiores valores de contaminação da água, coletou-se amostras duas amostras de solo: uma superficial (0,0 a 1,0 m) e outra entre 3,0 e 4,0 m. Estas foram submetidas a duas aberturas (preparação para análise química), uma utilizando água pura e a outra água régia. Os resultados mostraram valores uniformes de Zn e Mn nas análises realizadas com os dois tipos de abertura, enquanto o Cu apresentou variação significativa (**Tabela 2.2**), com teores muito superiores, quando utilizado o ataque com água régia.

Tabela 2.2 - Análises químicas do solo do aterro contaminado

Elementos (mg/Kg)	AMOSTRA 1 (prof. 0,0-1,0 m)		AMOSTRA 2 (prof. 3,0-4,0 m)	
	Solúvel em água	Solúvel em água régia	Solúvel em água	Solúvel em água régia
Zn	450	471	610	688
Cu	20	257	20	96
Mn	310	442	390	289

As análises da água subterrânea (**Tabela 2.3**) mostraram valores significativos de Zn e Mn, e abaixo do limite de detecção para o Cu. Estes resultados mostram a tendência do Zn e Mn se apresentarem em forma solúvel, enquanto o Cu encontra-se retido no solo, libertando-se apenas com ataque forte, utilizando solução de água régia.

Tabela 2.3 - Análises físico-químicas da água subterrânea do aterro contaminado

Poços de coleta	ELEMENTOS (mg/kg)			pH
	Zn	Mn	Cu	
Poço (PC)	235	50	<1	5,5
PO1	250	90	<1	4,1
PO2	275	50	<1	4,8
PO3	205	80	<1	5,5

O trabalho desenvolvido em seqüência, CETESB (1993a) apresenta uma síntese de todos os levantamentos anteriores. Foram coletadas amostras dos poços de monitoramento, divididas em duas alíquotas, água bruta e filtrada, e posteriormente analisadas por absorção atômica, para os seguintes metais: Ca, Mg, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mo, Sn e Pb. Mediu-se neste trabalho também o pH. Os resultados das análises de água bruta, quando comparados com os de água filtrada mostram coincidência de valores indicativos de contaminação, no entanto os valores medidos nas amostras de água bruta são sempre superiores.

Amostras de solo foram coletadas e também divididas em duas alíquotas total e lixiviável, analisadas para os seguintes metais: Pb, Ni, Ba, Cr, Fe, Hg, Cd, Zn, Mn e Cu. O teor de metais lixiviáveis foi obtido utilizando-se o método de extração recomendado pela NBR 10005, com análise por ICP.

Nas análises de solo constatou-se discrepância entre os dados obtidos com digestão por ácidos fortes (abertura total), em comparação à aqueles determinados pelo método de lixiviação. A contaminação do solo, em relação a uma amostra definida

pela CETESB como *background*, é mais evidente quando se utilizou a abertura por ácidos fortes, onde os valores de Zn, Mn, Cu, Ba e Cr apresentaram-se superiores ao do *background*, enquanto pelo método da lixiviação apenas Zn e Mn mostraram-se discrepantes.

O relatório CETESB (1993 b) apresenta as seguintes informações: ensaios de permeabilidade, análises de CTC (capacidade de troca catiônica) e análise química das águas nos 5 poços de monitoramento instalados, no poço de bombeamento e nas águas do riacho. Apresenta ainda a ampliação do levantamento eletromagnético (CETESB, 1991) realizado anteriormente. Os poços que apresentaram maiores contaminações por metais, o PM-05 e o PM-6, localizam-se respectivamente em uma das anomalias eletromagnéticas, e logo a jusante de outra anomalia. Em todas as análises de água os teores mais significativos de contaminação foram de Mn e Zn, seguidos em escala menor pelo Cu.

O último relatório apresentado, CETESB (1994), apresenta um novo ponto de coleta de amostra para se estabelecer o *background* regional do solo. Apresenta ainda uma tabela compilada de ALLOWAY (1990), comparando o *background* obtido (Pb, Cr, Mn, Hg, Ni e Cd) com concentrações médias destes metais na natureza, segundo diversos autores. Constata-se significativa diferença entre as concentrações médias citadas, de forma que os valores de *background* obtidos são sempre inferiores aos máximos citados. No desenvolvimento deste trabalho e no contato com estas informações adicionais tornou-se evidente a falta de parâmetros para o estabelecimento dos valores de *background* em uma área contaminada por metais pesados. Adotando os valores médios citados na literatura, corre-se o risco de sub ou sobre avaliação do valor local, portanto dificultando a própria caracterização do solo contaminado. O tipo de abertura escolhido para efetuar as análises químicas para metais pesados em solos, conforme salientado por MELLO Jr. (1994), ALTAFINI et al (1994) e SÍGOLO & MELLO Jr. (1994 e 1995), é outro fator fundamental. Estes autores, em publicações com resultados preliminares dos dados levantados para a presente dissertação, mostraram a discrepância dos valores obtidos, utilizando EDTA e ácidos fortes.

3. MEIO FÍSICO

3.1 Caracterização Regional

3.1.1 Geologia Regional

A área pesquisada encontra-se sobre o embasamento cristalino, próximo a borda sudeste da Bacia de São Paulo. De acordo com o mapeamento realizado por SÃO PAULO (1990), ocorrem duas suítes de rochas no local, em contato gradacional, atribuídas ao complexo Embu. A **Figura 3.1** apresenta o mapa geológico regional.

O Complexo Embu é descrito como uma unidade com características plataformais. São individualizados onze conjuntos lito-metamórficos-estruturais, submetidos a metamorfismo fácies anfibolito, com grau crescente de migmatização.

Na primeira suíte descreve-se “muscovita-biotita-quartzo xistos com abundantes porfiroblastos de sillimanita e cianita, localmente feldspáticos e migmatizados. Associam-se pegmatitos”. Formam relevo bastante acidentado, com manto de alteração muito desenvolvido e rochas parcial a totalmente alteradas, conferindo tonalidades arroxeadas e/ou avermelhadas. Nos afloramentos distingui-se o bandejamento composicional, lenticularizado, com alto mergulho, principalmente próximo às zonas de cisalhamento transcorrentes. A mineralogia apresenta: feldspato, sillimanita alterada sericitizada e transformada em caulinita (cinza azulada) semelhante a feldspato.

A segunda suíte apresenta “migmatitos resultantes da fusão parcial de seqüências supracrustais, incluindo paleossoma de xistos com sillimanita, pegmatóides, metabásicas, prováveis cálcio-silicatadas e lentes de gnaisses ortoderivados”. O manto de alteração é bastante desenvolvido, resultado do profundo grau de alteração dos litotipos. A mineralogia é composta por: plagioclásio, quartzo e biotita e os acessórios muscovita e granada.

A área de pesquisa situa-se no domínio da segunda suíte (migmatitos), no entanto as observações de campo revelaram litologia (mica-xistos) que se enquadra na descrição da primeira suíte.

Figura 3. 1. - MAPA GEOLÓGICO REGIONAL

Fonte: Mapa Geológico - Projeto Santa Isabel / Mogi das Cruzes / Mauá. Governo do Estado de São Paulo, convênio SCTDE - CPRM, relatório final, volume I, Outubro 1990.

LEGENDA

Quaternário

Qha Aluvião quaternário recente.

Terciário

Tsap Formação São Paulo.

Pré-Cambriano

pCe6 Biotita-muscovita-quartzo, xistos ricos em granada. Associam-se a grande quantidade de corpos migmatitos.

pCe7 Muscovita, biotita, quartzo xistos com abundantes porfiroblastos de silimanita e cianita, localmente feldspáticos e migmatizados, associam-se pigmatitos.

pCe9 Migmatitos, incluindo paleossoma de xistos com silimanita, pigmatóides, metabásicas e lentes de gnaisses

● Área das instalações da indústria

Escala ?

Estruturalmente, duas falhas trancorrentes, de caráter regional, delimitam a área, a falha de Cubatão, 9 Km a SE e uma outra falha, de menor extensão, margeando um corpo granítico, 4 Km a NW, ambas orientadas para NE.

O mapeamento da área elaborado por SÃO PAULO (1990), apresenta em planta a xistosidade das rochas e um eixo de dobra, exatamente no local das instalações industriais. A direção regional da xistosidade é para NE (56 a 66°) com mergulho para SE (57 a 74°). No ponto onde se localiza a indústria observa-se uma inversão na direção e mergulho da xistosidade que apresenta as seguintes medidas: N37W, 33SW e N30E/72NW. Estas medidas são indicativas de flancos de um dobramento cujo eixo apresenta caimento de 25° para SW.

Os sedimentos Terciários, descritos na região, foram depositados em ambiente fluvial meandrante, com a presença das seguintes litofácies: arenito fino, por vezes conglomerático, com estratificação cruzada acanalada; siltito/argilito maciço, eventualmente exibindo granodecrescência para o topo; e siltito fino, por vezes conglomerático, com estratificação cruzada acanalada. A espessura média relatada para estas litofácies é de 1 metro.

As principais drenagens formam amplas várzeas e baixos terraços, pouco acima do nível de base atual. O rio Taiaçupeba Mirim é o mais importante curso de água no local da área de estudos e encontra-se encaixado ao longo do contato (direção NE) de uma intrusão granítica e rochas migmatíticas pertencentes ao Complexo Embu,

Pinto et al (apud SÃO PAULO, 1990), executaram perfis de sondagem em Jundiapéba, nestes sedimentos, relatando espessura média de 6 m e constituição litológica variando de conglomerado fino a areia na base, até argila preta, muitas vezes turfácea no topo. Em cavas de areia, observou-se argilas cinzas, siltes, areias e, subordinadamente cascalhos pouco ou nada consolidados.

3.1.2 Clima

Segundo o IBGE (1977), o clima da região pode ser classificado como Mesotérmico Brando, variedade superúmido sem seca. Caracteriza-se por temperaturas amenas, com médias anuais de 19 a 18°C. No verão a média do mês mais quente é inferior a 22°C, com predomínio entre 18° e 20°C; no inverno as mínimas oscilam entre 8° e 6°C. O índice pluviométrico é alto com valor médio entre 1300 e 1400 mm/ano. O período de chuvas mais intensas ocorre de Dezembro a Fevereiro, e o período de seca concentra-se no mês de Junho.

A Serra do Mar exerce importante papel na definição do clima local, uma vez que atua como uma barreira de contenção para os ventos de quadrante SE, predominantes na região, oriundos do oceano Atlântico. Desta forma, explica-se os altos índices pluviométricos medidos na região.

3.1.3 Geomorfologia

Conforme a divisão geomorfológica do relevo paulista, definida pelo IPT (1981), a área situa-se nos domínios da Província Atlântica, ou Planalto Atlântico, na zona do Planalto Paulistano, subzona Morraria do Embú. Apresenta relevo de degradação, em planaltos dissecados, constituindo morros paralelos, com topos arredondados, vertentes com perfis retilíneos a convexos. O padrão de drenagem é descrito como em treliça, localmente subdendrítico. Forma vales fechados a abertos e planícies interiores restritas. Predominam declividades acima de 15% e amplitudes locais de 100 a 300 m.

3.2 Geologia Local

A geologia da área onde situa-se a indústria compreende o aterro formado por resíduos e materiais naturais, e o entorno imediato.

A área onde encontram-se as instalações da indústria apresenta-se próxima à nascente do córrego das Jaboticabeiras, ocupando um anfiteatro delimitado por xistos pertencentes ao Complexo Embú. O topo rochoso representa o divisor de águas entre

a bacia do Tietê e a vertente para o oceano Atlântico. A declividade é acentuada, porém encontra-se modificada pela ação antrópica.

O mapa geológico da área objeto deste estudo, representado na **Figura 3.2**, abrange um quadrilátero de 700x200 m, ou seja 140.000 m². O aterro onde foram levantadas duas seções, ocupa aproximadamente 22.000 m², e está situado a jusante das instalações industriais.

Foram identificadas as seguintes unidades naturais: Colúvio, Sedimentos inconsolidados (Quaternários), Sedimentos consolidados (Terciários), solo de alteração de mica-xisto (Isalterita) e mica-xistos. A porção ocupada pelo aterro foi subdividida, de acordo com dados obtidos nas seções A-A' (TCC) e B-B' (TC), em cinco unidades de acordo com a preponderância do material natural misturado ao aterro. A descrição detalhada das seções A-A', B-B' e C-C', estão nos capítulos 5 e 6 e no Anexo 1.

A cobertura coluvionar apresenta-se com espessura constante, entre 1 e 2 metros, ocorrendo na maior parte da área natural investigada. O material foi classificado, de acordo com o método de Shepard, ⁽¹⁹⁵²⁾ como areia argilosa. Apresenta-se em tons predominantemente castanhos e subordinadamente amarelo-avermelhados. O material predominante é o quartzo, que forma areia mal selecionada, com grãos finos a grossos, subangulares. Placas milimétricas de muscovita também podem ser identificadas macroscopicamente. É comum a presença de torrões de material cinza escuro, friável, rico em matéria orgânica.

A área em estudo localiza-se ao longo de uma drenagem, córrego das Jaboticabeiras, desde sua nascente. Este córrego formou um *flat* aluvionar, preenchido por sedimentos inconsolidados, cuja largura alcança até 30 m. A espessura do pacote sedimentar, no local selecionado para a seção C-C' (TN), atinge no máximo 3 m, na sondagem TN-1, locada à 12 m do leito do rio.

Na região ocupada pelo aterro identificou-se a presença de sedimentos consolidados, provavelmente relacionados à Bacia de São Paulo (Terciários), conforme já identificado por AMARANTE (1997), em pesquisa em área contígua. Ocupam uma faixa de aproximadamente 150 m de extensão, por 10 m de largura.

Figura 3. 2. - MAPA GEOLÓGICO LOCAL

O embasamento é constituído principalmente por mica-xistos que se apresentam em diversos estágios de alteração. No presente estudo adotou-se a denominação isalterita para referir-se ao produto de alteração das rochas que constituem o embasamento, mas que ainda conservam estruturas reliquias. Este material apresenta coloração em tons vermelhos, com manchas brancas (caolim) e composição mineralógica provável constituída por quartzo, sericita, biotita e feldspato (caolinizados nas porções mais alteradas).

Medidas estruturais efetuadas nas porções menos alteradas do mica-xisto mostraram xistosidade com direção NE (25 a 80°) e mergulho constante de 50° SE, o que está de acordo com dados obtidos na literatura (SÃO PAULO, 1990).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para alcançar o objetivo proposto, de caracterizar do ponto de vista geoquímico a contaminação do solo por metais pesados, foram executados levantamentos de campo, coleta de amostras e envio para laboratório, onde realizou-se as seguintes determinações: ensaios granulométricos, análises químicas (Cd, Pb, Mn, Cu, Zn e Cr) com aberturas total (ácidos fortes) e parcial (EDTA) e preparo para análises micromorfológicas. A metodologia adotada baseia-se no conceito de comparação dos dados (granulométricos, químicos e micromorfológicos) obtidos em uma área contaminada, em relação ao *background* local, conforme descrita por SÍGOLO & MELLO Jr.(1994) e adotada por AMARANTE (1997) na mesma área de estudos da presente dissertação.

4.1 Levantamentos de campo

Os trabalhos de campo iniciaram-se com a seleção de uma das encostas do aterro e de solo natural (margem esquerda do córrego das Jaboticabeiras) para levantar os perfis de solo, conforme ilustrado na **Figura 4.1**. Em seguida realizou-se sondagens, utilizando trado 4", ao longo dos perfis, permitindo definir suas seções geológicas, em detalhe. Em cada sondagem foram coletadas amostras a cada 0,25 m de profundidade e enviadas para análise química, com o objetivo de determinar a concentração dos metais no perfil vertical do solo e nos diversos compartimentos da encosta (base, meio e topo).

Na primeira fase foram escolhidos dois locais para o levantamento dos perfis: um localizado fora do local contaminado (TN) e outro no aterro contaminado (TC). No perfil TN foram executadas 4 sondagens (TN-01, TN-02, TN-03 e TN-04), adotando-se como limite de profundidade o topo da rocha alterada (isalterita), quando possível atingi-la. A profundidade média dos furos é de 4,75 m, alcançando o máximo de 5,00 m (TN-01, TN-03 e TN-04) e o mínimo de 4,00 m (TN-02). O nível d'água somente foi atingido no TN-01, a 4,35 m de profundidade.

No perfil TC também foram efetuadas 4 sondagens. O limite de profundidade estipulado foi a base do aterro contaminado, penetrando o solo natural (sedimento ou

Figura 4. 1. - MAPA DE LOCALIZAÇÃO DOS PERFIS

isalterita). As sondagens atingiram a profundidade média de 4,40 m, sendo a mínima de 2,80 m (TC-01) e a máxima 5,50 m (TC-02 e TC-04). O nível d'água foi alcançado nas sondagens TC-01, em 1,45 m e na TC-02, em 4,25 m. Nos furos TC-03 e TC-04 identificou-se concentração de resíduos subaflorante e no intervalo de 2,00 e 3,00 m, respectivamente.

A partir dos resultados iniciais optou-se pela realização de um terceiro perfil (TCC), no aterro contaminado. Executou-se 3 sondagens (TCC-01, TCC-02 e TCC-03), com profundidade média de 4,70, atingindo o valor máximo de 5,75 m (TCC-03) e mínimo de 3,50 m (TCC-02). O nível d'água só foi alcançado no TCC-01, a 1,25 m de profundidade. A sondagem TCC-03 (**Foto 5**) revelou a existência de uma camada de resíduos, contendo principalmente Cu, Zn e Mn, no intervalo de 1,40 a 2,80 m.

A 2ª etapa de campo consistiu na abertura de poços e trincheiras, localizados na **Figura 4.1**, para coleta de amostras indeformadas, utilizadas na confecção de lâminas para posterior análise micromorfológica. Uma trincheira foi escavada paralelamente (4 m de distância) ao perfil TC, com largura média de 0,80 m. Ao longo da trincheira foram perfurados quatro patamares distantes aproximadamente 4 m (medidos ao longo da encosta) entre si, de modo que a base do primeiro furo coincidissem com o topo do segundo patamar e assim sucessivamente. Foram coletadas 21 amostras indeformadas, através do "método da saboneteira". Este método consiste na introdução manual de um artefato plástico, que pode ser uma saboneteira comum, na parede da trincheira, e em seguida remoção do mesmo, com o material retido no seu interior, através do uso cuidadoso de uma espátula.

No perfil TCC foi locado o poço PCC, entre os furos TCC-01 e TCC-02, com 2,5 m de profundidade, profundidade limitada pelo nível d'água, onde foram coletadas 4 amostras indeformadas. No perfil de solo natural TN, foi escavado o poço PN, entre as sondagens TN-01 e TN-04, com 2,40 m de profundidade, de onde retirou-se 4 amostras indeformadas.

4.2 Ensaios de Laboratório

As amostras coletadas na primeira etapa dos trabalhos de campo foram novamente descritas em laboratório, quando estabeleceu-se as unidades geológicas e

Foto 5 - Perfil da sondagem TCC-03, onde observa-se acúmulo de resíduos (material escuro) com altos teores de Cu, Mn, Pb, Zn e Cd. Na porção inferior do perfil (topo da foto) predomina material isalterítico, coloração avermelhada. Capeia o intervalo de resíduos material coluvionar, de cor castanho-amarelado.

de origem antrópica presentes na área de estudo. Em seguida procedeu-se à seleção de amostras representativas das unidades identificadas, para envio aos laboratórios de análise granulométrica e química. As análises micromorfológicas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), efetuadas na fase final da dissertação, também foram realizadas com fragmentos selecionados de amostras coletadas, através da sondagem, na primeira fase de campo.

Os trabalhos da segunda etapa de campo, confecção de trincheira e poços, objetivaram coleta de amostra indeformadas, em locais definidos pela etapa anterior. As amostras foram descritas novamente em laboratório e em seguida enviadas para preparação e confecção de lâminas. As lâminas foram analisadas em microscópio ótico e selecionadas aquelas com feições propícias às análises em MEV/EDS.

4.2.1 Ensaios granulométricos

As sondagens executadas em cada perfil foram descritas em campo de modo a permitir traçar a seção geológica de cada furo. As amostras enviadas para análise granulométrica foram selecionadas de forma a representar todas as unidades geológicas descritas macroscopicamente. Nas 11 sondagens realizadas efetuou-se 84 análises granulométricas, utilizando-se o diagrama de Shepard (SHEPARD, 1954) para classificar as amostras representativas das unidades. Algumas amostras com significativas concentrações de resíduos, não puderam ser analisadas, uma vez que os métodos de análise granulométrica estão concebidos para materiais naturais. A apresentação dos resultados, plotados em diagramas de Shepard, possibilitou a classificação do material analisado em classes homogêneas.

As amostras coletadas em campo foram inicialmente enviadas para o laboratório de preparação do IG/DGG-USP. Procedeu-se então à secagem a temperatura ambiente e, posteriormente, quarteamento em duas alíquotas, uma para análise química e outra para análise granulométrica. O método utilizado na análise granulométrica é o denominado pipeta de *Robson*, que pode ser sintetizado da seguinte forma :

1. Pesa-se 10 g do material, solo natural, ou solo com resíduos, seco ao ar e peneirado a 2 mm. Em seguida adiciona-se água oxigenada até a completa destruição da matéria orgânica.
2. Após a eliminação da matéria orgânica, através de fervura, coloca-se solução de pirofosfato de sódio para promover a dispersão do material.
3. As frações de 0 a 0,002 mm (argila) e de 0,002 a 0,02 mm (silte fino) são determinadas pela pipeta de *Robson*, após um tempo de sedimentação segundo a lei de *Stokes*.
4. As frações de 0,02 a 0,05 mm (silte grosso), de 0,05 a 0,2 mm (areia fina) e >0,2 mm (areia grossa) são determinadas por peneiramento a seco.

4.2.2 Análises químicas

Foram coletadas 114 amostras de solo para dosagem, por Absorção Atômica, dos seguintes metais: Cd, Pb, Mn, Cu, Zn e Cr. As amostras foram acondicionadas em embalagem plástica e enviadas para o laboratório de preparação de amostras do IG/DGG-USP.

No referido laboratório procedeu-se à secagem ao natural do material coletado. Em seguida o mesmo foi peneirado, separando-se o passante em 32 # (0,5 mm). O material não passante foi levado ao almofariz e desagregado, utilizando pistilo de borracha, até que toda a amostra passasse pela peneira de 32 #.

As amostras foram então quarteadas em alíquotas de aproximadamente 50g e enviadas para o laboratório Nomos, no Rio de Janeiro. Dentre as 114 amostras enviadas, 10 foram duplicatas, para verificação do laboratório de análises e 11 de outra alíquota do quarteamento, para verificar a preparação e representatividade da amostra.

Os métodos de abertura (ataque químico) adotados contemplaram duas situações distintas: abertura total, utilizando-se ácidos fortes a quente e abertura parcial, com EDTA (ácido Etileno Diamino Tetra Acético). O ataque com ácidos fortes (abertura total) determina a disponibilização da maior parte do conteúdo metálico presente no solo, enquanto o ataque com EDTA visa dosar a quantidade de metais

pesados, no caso Cd, Pb, Mn, Cu, Zn, e Cr, passível de ser removida do solo, através de processos naturais (YU & KLARUP, 1994).

No método selecionado para obtenção da abertura total, a amostra (alíquota de 2,00g) é submetida ao ataque com água régia ($3\text{HCl} : 1\text{HNO}_3$), aquecida sob refluxo, posteriormente diluída com acetato de amônia e filtrada. Os metais em solução são medidos por Absorção Atômica. Por ser um ataque oxidante, é menos efetivo na abertura de óxidos refratários, sendo contudo bastante eficaz na dissolução da maioria dos metais na forma de sulfetos, carbonatos e alguns óxidos. Os seguintes minerais não são quantitativamente solubilizados por este tipo de ataque: bauxita, cromita, ilmenita, sheelita, turmalina, cassiterita, magnetita e (outros) espinélios. Os limites de detecção fornecidos pelo laboratório são: 1 ppm (mg/Kg) para o Cu, Pb e Zn, 10 ppm (mg/Kg) para Cr e Mn e 0,1 ppm (mg/Kg) para o Cd.

Na abertura parcial submete-se a amostra (alíquota de 1,0g) ao ataque a frio, com EDTA (ácido Etileno Diamino Tetraacético) 0,25 M, homogeneizada em *shaker* e posteriormente centrifugada. Os metais em solução são dosados por Absorção Atômica. Os limites de detecção são :1 ppm (mg/Kg) para Cu, Pb e Zn e 0,1 ppm (mg/Kg) para Cd e Mn.

4.2.3 Análises micromorfológicas

O material para as análises micromorfológicas foi obtido através de duas metodologias distintas: lâminas de amostras indeformadas de solo e fragmentos de amostras de trado (deformados).

4.2.3.1 Lâminas de amostras indeformadas de solo

A coleta de amostras indeformadas de solo exigiu a abertura de dois poços de 1,0 x 1,0 m e de uma trincheira horizontal, de aproximadamente 30 m de extensão, com três sondagens espaçadas a cada 4 m, na forma de cachimbo. Ambas as técnicas foram utilizadas na segunda etapa dos trabalhos de campo.

Nos perfis TCC (contaminado) e TN (não contaminado) foram cavados poços, até 2,5 m de profundidade, possibilitando a coleta de quatro amostras indeformadas em cada poço.

No poço do perfil TCC coletou-se três amostras do aterro contaminado e uma na base, em solo natural, com o objetivo de estudar a migração vertical dos metais pesados do aterro contaminado para o sedimento sotoposto.

O poço escavado no perfil natural PN permitiu a coleta de quatro amostras, sendo três da cobertura coluvionar do terreno e uma do sedimento sotoposto.

No perfil TC optou-se pela abertura de uma trincheira ao longo da encosta, entre as sondagens TC-2 e TC-4. Foram coletadas dezoito amostras indeformadas do aterro contaminado, sendo que duas, entre 1,5 e 1,9 m de profundidade, correspondem a unidade de concentração de resíduos.

O método de coleta consiste na introdução de um amostrador (foram utilizadas saboneteiras comuns de plástico) na parede exposta do poço ou do cachimbo escavado na trincheira. A amostra, após preencher totalmente a tampa da saboneteira, é retirada com o auxílio de uma espátula e fechada com base da mesma. Foram coletadas através deste método 26 amostras.

Em seguida, estas amostras foram enviadas para o Laboratório de Impregnação de Amostras do DGG/IGUSP, onde procedeu-se a impregnação das mesmas com resina. Os blocos de solo resinado foram serrados em fragmentos de aproximadamente 5 cm² de área e 0,5 cm de espessura e encaminhados para o processo tradicional de laminação de rochas, na Seção de Laminação do IGUSP. Deste processo resultaram 30 lâminas, que foram investigadas ao microscópio ótico, com os seguintes objetivos: caracterizar a micromorfologia do aterro contaminado e do solo natural, identificar estruturas que possam atuar na retenção dos MP e verificar possíveis minerais neoformados, devido à contribuição antrópica.

Em seguida selecionou-se 17 lâminas para microfotografias, enfocando a mineralogia, estruturas, relação plasma/esqueleto, concentração de opacos (possíveis MP).

As lâminas (13 unidades) com as feições mais significativas, das principais unidades identificadas, foram preparadas para análise no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura). O preparo das lâminas consistiu em metalizar as mesmas através do

equipamento *Sputter Coater S150B*, que emite feixe de elétrons de carbono à amostra submetida a um vácuo de 10^{-1} mbar. O processo de metalização utilizando carbono não atingiu os resultados esperados, de forma que a análise micromorfológica em MEV/EDS fundamentou-se nas amostras de fragmentos de solo (deformadas).

4.2.3.2 Fragmentos de solo

Realizou-se uma triagem nas 196 amostras coletadas através da sondagem a trado, de forma a obter fragmentos representativos das unidades descritas no perfil natural e nos dois perfis contaminados. Foram separados fragmentos das seguintes sondagens: TN-01 (3 amostras, representando o Colúvio, Sedimento areno-siltoso e Isalterita), TC-04 (4 amostras, da unidade Aterro+colúvio+isalterita, unidade Concentração de resíduos e Isalterita, na base) e TCC-02 (3 intervalos, compreendendo a unidade Aterro+colúvio+isalterita, unidade de Concentração de resíduos e a unidade basal de Sedimentos areno-siltosos).

A preparação para análise ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) iniciou-se pela seleção de 3 grãos de cada uma das unidades acima descritas, com aproximadamente 1 mm de diâmetro, utilizando-se uma lupa. No laboratório do NUPEGEO (Núcleo de Pesquisas da Geoesfera), pertencente ao IAG (Instituto Astronômico e Geofísico da USP), os fragmentos foram colados em placas de vidro, utilizando uma cola a base de carbono (semi-condutora). Em seguida os grãos foram desenhados, utilizando o apoio de uma lupa, antes de proceder o processo de metalização. O equipamento utilizado foi o mesmo já citado na metalização das lâminas.

Após o processo de metalização as amostras foram analisadas no MEV, sendo utilizado o equipamento *Energy Dispersive Scan* (EDS) para determinar qualitativamente os principais elementos constituintes de minerais ou estruturas identificadas, em diversos aumentos. Através deste método pode-se inferir a composição mineralógica dos materiais pesquisados.

5. CARACTERIZAÇÃO DA SEÇÃO (TN) LOCALIZADA NA ÁREA NÃO CONTAMINADA (*BACKGROUND*)

5.1 Descrição macroscópica

Foram executadas quatro sondagens (TN-01, TN-02, TN-03 e TN-04), adotando-se como limite de profundidade o topo da rocha alterada (isalterita). A **Figura 5.1** exibe o perfil TN, onde se observa a seguinte seqüência litológica (do topo para a base): colúvio, sedimento areno-siltoso interdigitado com sedimento argilo-arenoso, sobrepostos à rocha alterada (isalterita). As descrições macroscópicas das sondagens estão nas **Tabelas 1 a 5 do Anexo 1**.

A sondagem TN-01, localizada na base do perfil, foi a única que alcançou o nível freático, a 4,35 m de profundidade. Capeando todo o perfil ocorre uma camada de colúvio, que foi descrito como um silte argiloso, castanho amarelo-avermelhado, quartzoso (presença de grãos finos a grânulos), micromicáceo a micáceo, com fragmentos escuros de matéria orgânica (milimétricos a centimétricos), friável. A espessura desta unidade pode ser considerada uniforme oscilando entre 0,75 e 1,50 m. Assenta-se sobre sedimentos Quaternários nos furos TN-01 e TN-04, situados na base do perfil e diretamente sobre o embasamento cristalino alterado (isalterita) nas sondagens TN-02 e TN-03, localizadas a meia encosta e próximo ao topo, respectivamente.

O pacote sedimentar está claramente relacionado ao córrego das Jaboticabeiras, capeia o embasamento na base do perfil (TN-01 e TN-04) e apresenta-se mais espesso na sondagem TN-01, localizada mais próxima ao talvegue. Como a origem destes sedimentos está relacionada à dinâmica deposicional, ainda atuante, do referido córrego, atribui-se a idade Quaternária. Na descrição de campo distinguiu-se duas unidades sedimentares:

- sedimento areno-siltoso, cinza claro-amarelado, localmente bandado, muito friável, com presença de sericita (?), turmalina e minerais escuros indeterminados, presença de fragmentos orgânicos.
- sedimento argilo-arenoso, ocorrendo eventualmente seixos subangulares de quartzo (~3 cm), plástico.

Figura 5.1 - SEÇÃO GEOLÓGICA DO PERFIL NÃO CONTAMINADO (TN)

As quatro sondagens realizadas atingiram o embasamento, constituído por mica-xisto alterado, apresentando estruturas reliquias preservadas, por isso denominado isalterita. Na descrição de campo foi classificado como silte argilo-arenoso, vermelho hematita com porções brancas (caolim), micromicáceo, com grãos finos a grossos de quartzo, caolínico, presença de minerais máficos e de matéria orgânica, exibe bandeamento da rocha matriz preservado, friável.

5.2 Classificação granulométrica

Selecionou-se amostras em intervalos regulares ao longo das sondagens, buscando representar as diferentes litologias descritas macroscopicamente. Os resultados obtidos foram lançados no diagrama de Shepard, possibilitando a classificação granulométrica das unidades.

Na **Figura 5.2** apresenta-se quatro diagramas, fundamentados no diagrama de *Shepard*, representativos das sondagens que compõe a seção TN. No diagrama da sondagem TN-01, nota-se dois campos distintos, um mais argiloso, que engloba as amostras da unidade Colúvio e outro areno-siltoso que contém amostras das unidades Isalterita e Sedimento areno-siltoso.

Apenas duas litologias foram identificadas no diagrama da sondagem TN-02: Colúvio e Isalterita. Os campos de concentração de cada uma estão bem definidos. O intervalo superior (Colúvio) apresenta-se mais argiloso do que o inferior (Isalterita).

A sondagem TN-03 apresenta distribuição litológica e granulométrica semelhante à observada no diagrama da sondagem TN-02: no topo, Colúvio composto por areia argilosa e na base Isalterita areno-siltosa.

A sondagem TN-04 mantém o mesmo padrão granulométrico do Colúvio e da Isalterita, exibindo também uma camada intermediária de sedimento argilo-arenoso.

Figura 5.2 - Distribuição granulométrica no perfil não consolidado (TN)

5.3 Análises Químicas

Foram realizadas 348 determinações de Cd, Pb, Mn, Cu, Zn e Cr, pelo método de absorção atômica, utilizando-se dois tipos de abertura : por ácidos fortes (AAF) e por EDTA. As amostras foram preparadas no Laboratório de Preparação do DGG-USP. No intuito de verificar a representatividade do quarteamento selecionou-se quatro intervalos, onde duas alíquotas do material quarteado foram enviadas para análises (48 determinações), conforme expresso na **Tabela 5.1**. Os resultados obtidos demonstram que as duplicatas apresentaram teores dos metais na mesma ordem de grandeza, de maneira que o quarteamento realizado pelo Laboratório de Preparação, gerou alíquotas representativas das amostras coletadas em campo.

Tabela 5.1 - Duplicatas de quarteamento (verificação do Lab. de Preparação)

		Teor dos elementos (mg/Kg)											
Furo	Prof. (m)	abertura por ácidos fortes (AAF)						abertura EDTA					
		Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cd
TN-01	0,25/0,50	0,50	26,00	60,00	33,00	107,00	33,00	0,20	16,40	16,30	23,00	72,60	0,60
Duplicata		0,40	33,00	50,00	61,00	114,00	50,00	0,10	13,20	18,00	26,80	25,70	0,90
TN-02	2,75/3,00	0,20	17,00	70,00	36,00	31,00	45,00	0,10	5,60	3,90	7,80	9,00	0,50
Duplicata		0,40	22,00	50,00	53,00	16,00	50,00	0,10	6,80	11,70	15,70	6,60	0,10
TN-03	4,75/6,00	0,10	125,00	1750,00	71,00	25,00	50,00	0,10	10,60	68,00	9,30	10,60	0,20
Duplicata		0,10	197,00	2570,00	101,00	15,00	52,00	0,10	12,60	106,00	16,80	9,20	0,10
TN-04	1,75/2,00	0,10	19,00	50,00	41,00	61,00	36,00	0,30	7,60	11,60	12,90	30,70	0,40
Duplicata		0,10	56,00	420,00	80,00	79,00	70,00	0,10	7,60	22,10	27,40	36,00	0,20

Outra preocupação foi verificar as análises executadas pelo Laboratório Nomos. Com este intuito, selecionou-se três intervalos em que as amostras após todo o processo de sucessivos quarteamentos, foram mais uma vez divididas em duas alíquotas. Realizou-se assim, 36 análises em duplicata, cujos resultados estão apresentados na **Tabela 5.2**. Os valores obtidos apresentam, como esperado, coincidência maior do que o observado na **Tabela 5.1**. Apesar de algumas diferenças significativas, os resultados são plenamente satisfatórios dentro do escopo da presente dissertação, que é o de caracterizar o *background* local e compará-lo com o aterro contaminado.

Tabela 5.2 - Amostras em duplicata (verificação do Lab. de análises químicas)

		Teor dos elementos (mg/Kg)											
		abertura por ácidos fortes (AAF)						abertura EDTA					
Furo	Prof. (m)	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cd
TN-02	0,25/0,50	0,30	30,0	160,0	64,0	82,0	40,0	0,10	8,4	65,2	20,2	42,6	0,80
Duplicata		0,10	27,0	100,0	65,0	88,0	45,0	0,10	10,2	63,0	22,2	44,1	0,50
TN-03	1,00/1,25	0,10	51,0	140,0	40,0	46,0	44,0	0,20	28,2	24,0	13,5	21,0	0,30
Duplicata		0,10	30,0	70,0	45,0	25,0	40,0	0,10	8,2	18,3	13,1	14,2	0,10
TN-04	0,00/0,25	0,30	28,0	230,0	67,0	127,0	33,0	0,70	10,2	98,6	32,8	70,9	1,50
Duplicata		0,10	24,0	160,0	77,0	112,0	31,0	0,70	10,6	101,6	35,8	74,4	0,70

Os resultados das análises químicas encontram-se sintetizados na **Tabela 5.3** e ilustrado nas **Figuras 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6**. A concentração média dos metais obtida com a abertura por ácidos fortes (AAF) apresenta, como se espera, valores superiores à aqueles obtidos com abertura por EDTA. O elemento Cd, considerando o valor de 5,4 *mg/kg* medido com abertura EDTA no intervalo de 1,75 a 2,00 m na sondagem TN-01, é a única exceção à regra.

O **Cd** apresenta concentrações baixas, uma vez que é um metal pouco abundante no solo natural. Os valores obtidos na presente dissertação (0,1 a 1,2 *mg/Kg*) estão concordantes com aqueles citados na literatura, como em ALLOWAY (1995), que afirma ser inferior a 1 *mg/Kg* a concentração média deste elemento no solo. As concentrações mais expressivas (1,2 *mg/Kg*, em EDTA) foram observadas no intervalo superior do perfil, até 0,50 m, refletindo uma possível contaminação por via aérea por particulados oriundos do funcionamento da indústria e da área contaminada. O resultado de 5,4 *mg/Kg*, em EDTA, obtido no furo TN-01, entre 1,75 e 2,00 m, deve ser descartado, pois não apresenta correspondência com o resultado do mesmo intervalo utilizando AAF.

Em relação ao **Pb** há uma distribuição mais homogênea ao longo do perfil, sendo que os valores mais significativos foram observados na base do furo TN-03, entre 4,25 e 4,75 m de profundidade (**Figura 5.5**), em solo alterado de mica-xisto (isalterita). Os valores encontrados (15 a 125 *mg/Kg*, em AAF e 4,8 a 28,2 *mg/Kg* em EDTA) encontram-se dentro de valores considerados normais, citados por diversos autores. ALLOWAY (1995) afirma que uma grande parte do chumbo presente nos solos é proveniente de emissões antropogênicas.

Tabela 5.3 - Análises Químicas na seção não contaminada - TN

POÇO	PROF.(m)	Teor dos elementos (mg/Kg)											
		Abertura por ácidos fortes						Abertura EDTA					
		Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr
TN-1	0.00/0.25	1,00	22,0	240,0	71,0	371,0	26,0	1,2	12,2	170,0	48,7	290,0	1,9
	0.25/0.50#	0,50	26,0	60,0	33,0	107,0	33,0	0,2	16,4	16,3	33,0	72,6	0,8
	0.50/0.75	0,10	23,0	160,0	44,0	138,0	38,0	0,1	9,6	41,4	18,8	66,2	0,4
	0.75/1.00	0,50	27,0	90,0	40,0	182,0	43,0	0,1	8,4	30,5	14,7	82,8	0,4
	1.75/2.00	0,20	20,0	10,0	20,0	24,0	25,0	5,4	5,4	2,1	9,7	14,2	0,5
	3.25/3.50	0,10	30,0	10,0	48,0	19,0	77,0	0,1	5,6	2,9	10,8	4,5	0,4
	4.50/4.75	0,50	20,0	60,0	42,0	37,0	32,0	0,1	4,8	10,5	9,1	13,1	0,3
TN-2	0.25/0.50*	0,30	30,0	160,0	64,0	82,0	40,0	0,1	8,4	65,2	20,2	42,6	0,8
	0.75/1.00	0,10	30,0	110,0	41,0	78,0	44,0	0,1	6,8	11,8	14,1	35,0	0,5
	1.25/1.50	0,30	25,0	140,0	35,0	58,0	44,0	0,1	6,2	11,5	11,1		
	2.75/3.00#	0,20	17,0	70,0	36,0	31,0	45,0	0,1	5,8	3,9	7,8	9,0	0,5
	3.75/4.00	0,40	22,0	240,0	33,0	23,0	52,0	0,2	6,0	13,2	9,1	6,6	0,5
TN-3	0.00/0.25	0,50	30,0	200,0	84,0	201,0	34,0	0,5	14,0	126,0	46,0	140,0	0,9
	0.25/0.50	0,10	24,0	110,0	46,0	88,0	35,0	0,3	9,2	20,0	18,5	42,1	0,8
	0.50/0.75	0,10	23,0	150,0	47,0	124,0	38,0	0,1	6,2	3,9	19,1	57,2	0,8
	0.75/1.00	0,40	26,0	110,0	41,0	111,0	39,0	0,2	9,0	10,8	15,8	58,0	0,5
	1.00/1.25*	0,10	51,0	140,0	40,0	46,0	44,0	0,2	28,2	24,0	13,5	21,0	0,3
	1.25/1.50	0,10	33,0	190,0	48,0	39,0	43,0	0,1	7,0	31,2	15,4	19,5	0,6
	2.00/2.25	0,20	21,0	60,0	30,0	15,0	31,0	0,1	7,6	5,0	9,4	5,5	0,4
	3.00/3.25	0,20	30,0	160,0	33,0	27,0	32,0	0,1	7,6	38,3	9,4	12,7	3,0
	4.25/4.50	0,10	94,0	870,0	50,0	21,0	51,0	0,3	10,6	40,7	8,8	11,9	0,1
	4.75/5.00#	0,10	125,0	1750,0	71,0	25,0	50,0	0,1	10,6	68,0	9,3	10,8	0,2
TN-4	0.00/0.25*	0,30	28,0	230,0	67,0	127,0	33,0	0,7	10,2	98,6	32,8	70,9	1,5
	0.25/0.50	0,50	21,0	130,0	54,0	62,0	35,0	0,1	7,2	16,7	20,0	30,6	0,9
	0.50/0.75	0,10	36,0	180,0	50,0	77,0	40,0	0,1	14,0	45,2	19,7	37,9	0,7
	0.75/1.00	0,20	25,0	70,0	50,0	111,0	37,0	0,1	8,4	21,1	18,0	53,0	0,6
	1.75/2.00#	0,10	19,00	50,0	41,0	61,0	36,0	0,3	7,6	11,6	12,9	30,7	0,4
	2.75/3.00	0,10	24,00	250,0	34,0	19,0	30,0	0,1	5,2	15,2	11,9	9,2	0,4
	3.75/4.00	0,10	15,00	210,0	47,0	25,0	41,0	0,1	6,0	21,1	15,2	13,3	0,3
Média:		0,26	31,62	214,14	46,21	80,24	39,59	0,39	9,11	33,68	17,34	45,03	0,69
Desvio padp:		0,21	22,59	326,73	13,83	73,95	9,77	0,97	4,59	38,41	10,24	56,09	0,58
Valor máx:		1,00	125,00	1750,00	84,00	371,00	77,00	5,40	28,20	170,00	48,70	290,00	3,00
Valor mín:		0,10	15,00	10,00	20,00	15,00	25,00	0,10	4,80	2,10	7,80	4,50	0,10

Duplicata Lab. de preparação

*Duplicata Lab. análise química

Figura 5.3 - Teor de metais X Profundidade na sondagem TN-01

Figura 5.4 - Teor de metais X Profundidade na sondagem TN-02

Figura 5.5 - Teor de metais X Profundidade na sondagem TN-03

Figura 5.6 - Teor de metais X Profundidade na sondagem TN-04

O **Mn**, dentre os seis metais analisados, é o que apresentou maior oscilação entre o valor mínimo (10 *mg/Kg*) e máximo (1750 *mg/Kg*), na abertura por ácidos fortes (**Figura 5.5**). Já na abertura por EDTA os resultados obtidos são bastante contrastantes, sendo o valor mínimo 2,10 *mg/Kg* e máximo de 170 *mg/Kg*. O Mn é, depois do Fe, o metal pesado mais abundante na crosta terrestre, de modo que é comum altas concentrações deste metal em solos naturais. Na literatura (ALLOWAY, 1990), cita-se valores de até 3.000 *mg/Kg* em solos derivados de mica-xistos, portanto os resultados obtidos nas análises químicas, inclusive de 1740 *mg/Kg*, estão em conformidade com o esperado. A indústria, objeto desta pesquisa, utiliza o Mn, assim como outros metais pesados, para a produção de sais, usados como micronutriente na composição de adubos. As análises com abertura por EDTA revelam concentrações mais expressivas do metal próximo a superfície, nos primeiros 0,25 m de solo. Nas análises com AAF também observa-se essa tendência, porém de forma menos nítida e com picos (250 a 1740 *mg/Kg*) no solo de alteração de mica-xisto, situado no intervalo de 4,75 a 5,00 m de profundidade.

O **Cu**, quando analisado via AAF, apresenta valores bastante homogêneos (20 a 84 *mg/Kg*) ao longo de todo o perfil de solo. Utilizando-se a abertura por EDTA observa-se comportamento semelhante à aquele do Mn, ou seja os maiores teores em cada sondagem correspondem aos primeiros 0,25 m de solo. ALLOWAY (1995) afirma que em solos tropicais as concentrações do metal situam-se entre 8 e 128 *mg/Kg*, que a dispersão atmosférica é importante mecanismo de transporte deste metal e que a perda do metal por lixiviação pode ser considerada muito pequena. Os dados obtidos na presente Dissertação e expressos na **Tabela 5.3** confirmam as três assertivas.

O **Zn** exibe comportamento semelhante em ambas as aberturas. As concentrações são maiores nos primeiros 0,25 m, porém ainda são altas até aproximadamente 1,0 m de profundidade, estabilizando-se a partir de então, o que indica contribuição de particulados atmosféricos. Os teores encontrados (15 a 371 *mg/Kg* em AAF) estão compatíveis com os valores citados na literatura internacional e com os enunciados por CUNHA (1989) para solos no Estado de São Paulo (1 a 315 *mg/kg*).

A diferença de resultados obtidos através das duas aberturas utilizadas na presente dissertação é bastante evidente na análise de **Cr**. Os teores do metal em

AAF são homogêneos, não evidenciando intervalos com concentrações mais expressivas de Cr. No entanto, utilizando a abertura EDTA, observa-se nas sondagens TN-01 e TN-04, situadas próximas a base da encosta, enriquecimento do metal nos primeiros 0,25 m. O valor médio obtido com AAF é 56 vezes superior ao calculado utilizando a abertura por EDTA. O valor médio de 39,59 mg/Kg determinado via AAF é bastante próximo do calculado por McGRATH et al (1992) em um universo de 6000 amostras de solo da Inglaterra e do País de Gales.

A média de teores nas quatro sondagens realizadas (TN-01, TN-02, TN-03 e TN-04), utilizando a abertura por ácidos fortes (AAF) estão na seguinte seqüência crescente: Cd<Pb<Cr<Cu<Zn<Mn. Utilizando EDTA a seqüência é a seguinte: Cd<Cr<Pb<Cu<Mn<Zn.

Comparando os valores obtidos com os fornecidos pela Lista Holandesa, (THEELEN & NIJHOF, 1996), conforme **Tabela 5.4**, conclui-se que a maioria dos metais apresenta concentrações inferiores ao *target value (C-value)*, que pode ser considerado como o *background*. As demais classes citadas na **Tabela 5.4** o *T-value* e o *I-value* são valores de referência internacionalmente aceitos para determinar a necessidade de intervenção, ou remediação de solos contaminados. Alcançar os valores da classe *T-value* implica em recomendação para maiores investigações da área. Caso as análises químicas do solo atinjam os valores da classe *I-value* recomenda-se intervenção através de um procedimento de descontaminação do solo.

Tabela 5.4- Comparação entre os valores médios obtidos (AAF) e a Lista Holandesa

Teor dos elementos em mg/Kg						
	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr
Valor médio obtido	0,26	31,62	214,14	46,21	80,24	39,59
target value (C-value)	0,8	85	*	36	140	100
Further invest. (T-value)	6,4	308	*	113	430	240
Intervention value (I-value)	12	530	*	190	720	380

As concentrações de metais utilizadas referem-se a uma tabela (STI-VALUES), considerando 10% de matéria orgânica e 25% de conteúdo de argila.

O Mn não é citado na Lista Holandesa, o Cu apresenta o valor médio ligeiramente superior ao *C-value*, porém bastante inferior ao *T-value*.

Os valores médios obtidos nas análises químicas correspondem a uma média das quatro sondagens realizadas entre 0,00 e 5,00 m, com amostras coletadas a cada 0,25 m.

5.4 Análises micromorfológicas: microscopia ótica, microscópio eletrônico de varredura (MEV) e determinações EDS

As análises MEV-EDS foram realizadas em fragmentos coletados na sondagem TN-01. As lâminas, utilizadas na microscopia ótica, foram feitas a partir de amostras indeformadas coletadas no poço PN, situado entre as sondagens TN-01 e TN-04.

5.4.1 Microscopia ótica

No poço PN, escavado até 2,50 m, coletou-se 4 amostras, as três primeiras correspondendo a cobertura coluvionar e a última ao sedimento areno-siltoso sotoposto.

A cobertura coluvionar do solo, na análise através da microscopia ótica, apresentou a seguinte composição: quartzo e raros feldspatos, formando o esqueleto e óxidos e hidróxidos de Fe (goethita)/caolinita formando o plasma, em proporções quase iguais, micas e acessórios (piroxênios/anfibólios e opacos). Na **Fotomicrografia 01** aspecto típico desta unidade.

Fotomicrografia 01 (luz polarizada) Aspecto da cobertura coluvionar. Esqueleto formado por grãos de quartzo subangulares com duas granulometrias predominantes, e esparsas micas aciculares; o plasma de coloração escura é constituído predominantemente por óxidos e hidróxidos de Fe (goethita). Campo das fotos: 5,3 mm na borda maior.

Os minerais de quartzo que sustentam o esqueleto apresentam duas classes granulométricas distintas. Uma, de granulação fina (submilimétricos), apresenta grãos subangulares, comumente fraturados. A outra, exhibe grãos submilimétricos a milimétricos, subangulares, por vezes fraturados, sendo as fraturas preenchidas por material do plasma (óxidos e hidróxidos de Fe).

As feições mais notáveis são as concreções (3 mm) de hidróxidos de Fe (**Fotomicrografia 02**) e ferrigibisan (**Fotomicrografia 03**).

Fotomicrografia 02 (luz polarizada) Concreção de hidróxido de Fe (goethita). Nota-se diferenciação de tonalidade, clara no centro e escura na borda. No entorno, esqueleto constituído por quartzo e feldspato e matriz de óxido e hidróxido de Fe. Campo das fotos: 5,3 mm na borda maior.

Fotomicrografia 03 (luz polarizada) Na porção direita da foto, ferrigibbsan, sendo a parte externa constituída por óxido de Ferro. Campo das fotos: 5,3 mm na borda maior.

O sedimento areno-siltoso sotoposto apresenta esqueleto formado por grãos de quartzo maiores (bordas não corroídas) e menores (bordas corroídas e arredondas). O plasma é constituído por material ferruginoso (goethita), opacos e caolinita (bastonetes). Ocorre goethita clástica (botrioidal) evidenciando material remobilizado.

5.4.2 Análises ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) e determinações *Energy Dispersive Scan* (EDS)

No perfil TN-01 foram selecionadas três profundidades para coleta de amostras abrangendo as seguintes unidades :

- Coluvio - (0,75 a 1,00 m)
- Sedimento areno-siltoso - (2,25 a 2,50 m)
- Isalterita - (4,50 a 4,75 m)

As amostras foram analisadas com emprego de elétrons retrodifusos (ERD) e/ou luz natural (LN). A primeira técnica permite realçar os elementos metálicos presentes

na amostra, enquanto a segunda a morfologia. Sempre que possível optou-se pelo uso do *split* que permite obter na mesma imagem uma banda em ERD e outra em LN.

5.4.2.1 Unidade Colúvio

Foram selecionados três fragmentos de amostras obtidas através de sondagens, representativos desta unidade. A análise dos mesmos por EDS (**Diagrama 01**) apresentou composição similar, predominando os seguintes elementos: Si, Al, Fe, K, Ti e Ca. O pico de Si sugere o quartzo como mineral mais abundante. Al, Ca e K são encontrados nas micas e nos raros feldspatos presentes. Fe e Ti constituem minerais acessórios, como: magnetita, ilmenita e anatásio (secundário). Descrição semelhante, realizada na cobertura coluvionar da mesma área, foi apresentada por AMARANTE (1997). A autora afirma que o material clástico é representado pelo quartzo, e a matriz constituída essencialmente por Fe, Al e Si, associada em alguns locais com K e Ti.

Diagrama 01 - Análise EDS global de fragmento da cobertura coluvionar

Outros minerais identificados foram: barita, apatita e fosfato de terras raras (neoformados), e zircão e cromita (minerais residuais). O metal **Mn** aparece associado a barita/apatita, conforme se observa no **Diagrama 02/ Imagem 01**, indicando remobilização natural do mesmo. AMARANTE, op cit cita a existência de Mn, associado com Fe, na forma de óxidos e hidróxidos pseudomorfisando fragmentos de origem vegetal (carvões e restos vegetais). A **imagem 01** foi fotografada em *split*, que permite a visualização de duas bandas simultâneas do mesmo campo. Do lado esquerdo utilizou-se o recurso denominado elétrons retrodifusos (ERD) que realça os

elementos metálicos. Do lado direito foi usada a iluminação padrão do equipamento (LN).

Imagem 01 (*split*- ERD/LN) - Fragmento de barita/apatita apresenta brilho metálico (ERD) e exibe hábito botroidal (LN). Aumento 1.500X

Diagrama 02 - Composição da imagem 1 barita/apatita com presença de Mn

Na **Imagem 02** observa-se um grão de ilmenita em processo de alteração para anatásio (foco). O **Diagrama 03** apresenta a composição no ponto focal, com destaque para os picos de Ti.

Imagem 02 (ERD) - Fragmento de ilmenita em processo de alteração para anatásio. O EDS no ponto focal revela predomínio de Ti.

Diagrama 03 - Composição da Imagem 2: A análise no ponto focal revela predomínio de Ti em relação ao Fe.

Nota-se ainda a presença de esparsos nódulos metálicos, imersos na matriz, como exibido na **Imagem 3/Diagrama 4**, onde ocorre: Fe, Cr e Ni.

Imagem 03 (ERD) Nódulo metálico. Aumento 5.000X.

Diagrama 04 Composição da Imagem 3, ressaltando se os metais pesados Fe, Cr e Ni.

5.4.2.2 Unidade Sedimento areno-siltoso

A composição mineralógica básica, dos três fragmentos analisados, é semelhante à observada na cobertura coluvionar: quartzo, minerais de Fe (goethita/magnetita/ilmenita e anatásio), mica, caolinita e opacos.

A análise geral dos fragmentos através do EDS permitiu a identificação dos seguintes elementos principais: Si, Al, Fe, Ti e K, conforme ilustrado no **Diagrama 5**.

Diagrama 05 - Composição média do sedimento areno-siltoso.

O zircão aparece como mineral acessório comum, exibe boa cristalização e bordas arredondadas. Na **Imagem 4/Diagrama 6** observa-se o mineral, que torna-se realçado com o emprego de ERD.

Imagem 04 (*split- ERD/LN*) - Grão de zircão realçado em ERD (imagem esquerda).

Diagrama 06 - Composição do Zr, tomada no centro da Imagem.

Minerais neoformados são comuns, predominando: Fosfatos (Ca e ETR) e caolinitas. A **Imagem 05/Diagrama 07** mostra grão de fosfato de Ce e Ca, realçado por ERD.

Imagem 05 (ERD) - Fragmento de fosfato de Ce e Ca. Aumento de 3.500X.

Diagrama 07 - Composição do fragmento de fosfato, Imagem 5.

Ocorrem estruturas que evidenciam processos de neoformação, como: bastonetes de Si e Al (**Imagem 06/Diagrama 08**) e dissolução de quartzo (**Imagem 07/Diagrama 09**). Estudo em área adjacente (AMARANTE,1997), permitiu a detecção e observação de reprecipitações de caolinita e goethita.

Imagem 06 (LN) - Bastonete constituído por Si e Al. Aumento de 1000X.

Diagrama 08 - Composição do bastonete da Imagem 06.

Imagem 07 (LN) - Grão de quartzo, com cavidades formadas por dissolução de Si

Diagrama 09 - Composição da Imagem 07, evidenciando apenas a presença de Si

Os metais pesados, presentes nesta formação sedimentar, ocorrem na composição de minerais individualizados como a cromita (**Cr**), e associados a minerais de Fe (**Zn**) e sulfato de Ba (**Pb**).

5.4.2.3 Unidade Isalterita

O produto da alteração das rochas do embasamento apresentou, em três fragmentos analisados, os seguintes elementos principais: Si, Al, Fe, K e Ti. O Fe é muito mais abundante do que nos intervalos superiores do perfil. Ocorre com frequência a alteração de ilmenita para anatásio, o que explica o Ti como um dos elementos principais.

O quartzo e a mica constituem o arcabouço do esqueleto. As micas apresentam por vezes macrocristais deformados, por processo de alteração intempérica. Óxidos e hidróxidos de Fe (goethita) e caolinita são os principais minerais neoformados. Os óxidos e hidróxidos de Fe exibem hábitos diversos como se verifica nos **Diagramas 10, 11 e 12** e respectivas **Imagens 08, 09 e 10**.

Imagem 08 (LN) - Óxido/hidróxido de Fe sobre grão de quartzo, exibindo formato de pétalas. Aumento 7.500X.

Diagrama 10 - Composição da Imagem 08: Si (quartzo) e Fe (goethita).

Imagem 09 (LN) - Óxido/hidróxido de Fe em hábito esferoidal. Aumento 2.000X.

Diagrama 11 - Composição da Imagem 9, ressaltando o Fe como elemento predominante.

Imagem 10 (LN) - Óxido/hidróxido de Fe em forma de anéis. Aumento 3.500X.

Diagrama 12 - Composição da Imagem 10, ressaltando o Fe como elemento predominante.

O anatásio, produto de alteração da ilmenita, constituiu-se no mineral acessório (neoformado?) mais freqüente. Na **Imagem 11**, observa-se o mineral, exibindo cristais em formato de cruz.

Imagem 11 (LN) - Cristais de Anatásio em forma de cruz. Aumento 5.000X.

A **Imagem 12/Diagrama 13** exibe uma estrutura esférica, com inúmeros cavidades, cuja composição obtida pelo EDS (Si, Al, K, Fe, Ti e S) não permite a identificação mineralógica conclusiva. Nos perfis contaminados **TC** e **TCC**, observou-se metais pesados associados a estruturas semelhantes, como será visto no capítulo 6.

Imagem 12 (LN) - Estrutura esférica com cavidades. Aumento 5.000X.

Diagrama 13 - Composição da Imagem 12.

5.5 Discussão dos resultados obtidos na área não contaminada (perfil TN)

Os resultados das análises granulométricas, químicas e micromorfológicas, somados às descrições de campo, determinaram quatro unidades distintas, compondo o perfil TN na área não contaminada : Colúvio, Sedimento (areno-siltoso e argilo-arenoso) e Isalterita de mica-xisto. 5.3 a 5.6

Os gráficos das Figuras 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10, representam a concentração dos metais no perfil de solo, nas quatro sondagens realizadas no terreno natural. A análise dos gráficos exhibe a tendência de concentração maior dos metais Zn, Mn e Cu nos primeiros 0.50 m, que corresponde ao intervalo de ocorrência do colúvio. O Mn, no entanto, apresenta um comportamento irregular ao longo do perfil, alcançando valores mais significativos (1800 mg/kg, AAF) em profundidade superior a 4 m (Figura 5.9), que corresponde ao intervalo de isalterita. O Zn apresenta picos na unidade sedimento, detectada nas sondagens TN-01 e TN-04. O Pb, Cd e Cr mostram comportamento uniforme e baixos teores nas quatro sondagens estudadas.

As curvas de resultados obtidos por AAF ou por EDTA, são semelhantes para os metais analisados, sendo o Mn a exceção. Nas Figuras 5.8 (TN-02), 5.9 (TN-03) e 5.10 (TN-04) o metal apresenta concentrações bastante distintas de acordo com a abertura utilizada. Os valores obtidos com abertura EDTA são em geral menores, apresentam melhor visualização do comportamento dos metais em cada profundidade (unidade) e inibem distorções como o pico 1800 mg/Kg de Mn.

Os elementos Zn e Mn são os mais abundantes no perfil natural, enquanto o Cd apresenta as menores concentrações. Os metais Pb, Cu e Cr apresentam concentração intermediária condicionada pelo tipo de abertura utilizado. Os valores obtidos estão de acordo com médias de concentração destes elementos, citadas na literatura. A maior concentração de Zn, Mn e Cu, principalmente nos primeiros 0,25 m da unidade Colúvio, pode ser explicada pela contribuição de particulados aéreos, gerados pela própria indústria.

A distribuição granulométrica das amostras coletadas no perfil natural revelou-se de grande utilidade na classificação das unidades que compõe o perfil. A unidade Colúvio, que capeia todo o perfil e a unidade Isalterita, que constitui o embasamento apresentam-se dentro de intervalos granulométricos específicos, areia argilosa e areia

siltosa respectivamente, como pode-se observar nos diagramas (fundamentados em Shepard) da **Figura 5.2**. As unidades Sedimento areno-siltoso e argilo-arenoso foram definidas em função da granulometria.

As análises micromorfológicas revelaram-se como importante ferramenta na determinação mineralógica e morfológica das unidades estudadas. Através da microscopia ótica foi possível estabelecer a seguinte composição mineralógica da unidade colúvio: esqueleto formado por quartzo, raros feldspatos, mica e acessórios (piroxênios/anfibólios e opacos) e matriz goethítica/caolinítica. As estruturas mais nítidas passíveis de observação foram concreções de goethita, algumas apresentando gerações distintas de óxido de ferro. As unidades sedimentares e o embasamento isalterítico não foram alcançados pelo poço PN, onde coletou-se as amostra indeformadas para confecção de lâminas.

As análises ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com o *Energy Dispersive Scan* acoplado, permitiram a caracterização micromorfológica de todas as unidades que compõe o perfil TN. Os elementos maiores, detectados através do EDS, foram praticamente os mesmos, em proporções variáveis, para as três unidades: Si, Al, Fe, K e Ti. Na unidade colúvio ocorre também o Ca. Nas unidades superiores do perfil, colúvio e sedimento areno-siltoso, observou-se a presença dos seguintes minerais neoformados: apatita, barita e fosfatos de terras raras. Estruturas em forma de bastonetes, compostas por silício ou alumínio, foram descritas na unidade sedimentar, evidenciando a remobilização destes elementos. Em relação ao metais pesados em estudo observou-se o seguinte:

- **Mn** associado aos minerais neoformados barita e apatita, conforme exposto na **Imagem 1/Diagrama 2**;
- Barita com presença de **Pb**;
- Nódulos metálicos contendo Fe, **Cr** e **Ni**, evidenciando a mobilidade e capacidade de associação destes metais (**Imagem 3/Diagrama 4**);
- Minerais de Ferro com **Zn** associado e
- Presença de cromita, responsável pela existência do metal **Cr** no perfil natural.

Na unidade Isalterita identificou-se óxidos e hidróxidos de Fe (goethita) e caolinita como os principais minerais neoformados. Constatou-se ainda, a presença de interessante estrutura de forma esférica, com inúmeros cavidades, provavelmente de origem orgânica (**Imagem 12/Diagrama 13**), que nos perfis contaminados revelou-se uma armadilha para metais, conforme exposto no capítulo 6.

6. CARACTERIZAÇÃO DOS PERFIS (TC E TCC) LOCALIZADOS NA ÁREA CONTAMINADA

Foram executadas duas seções na área contaminada denominadas TC e TCC. A seção TC foi levantada a partir das sondagens TC-01, TC-02, TC-03 e TC-04, conforme representado na **Figura 6.1**. A seção TCC é o resultado da interpolação das sondagens TCC-01, TCC-02 e TCC-03, conforme pode ser visualizado na **Figura 6.2**.

Recobrimos ambos os perfis ocorre espessa camada de aterro, que oscila entre 1,0 m na base até mais de 6,0 m, na meia encosta. O solo original é composto por isalterita de mica-xisto, sobreposto, nas porções mais deprimidas, por sedimentos recentes. A área sofreu intensa movimentação de origem antrópica, responsável pela disposição do aterro contaminado por metais pesados.

6.1 Descrição Macroscópica

A descrição macroscópica de campo, possibilitou diferenciar claramente os horizontes de origem natural, do aterro sobreposto. O aterro é composto pela mistura de resíduos industriais com os diversos materiais (diferentes horizontes de solos e sedimentos) do local. Assim, de acordo com a preponderância do tipo de material, procedeu-se a seguinte classificação: Aterro+colúvio, Aterro+isalterita, Aterro+colúvio+isalterita e Aterro+sedimento. No topo dos perfis identificou-se uma camada de grande concentração de resíduos. As unidades *in situ*, recobertas pelo aterro contaminado são: sedimentos Terciários e Quaternários (foram definidos cinco estratos) e solo de alteração de mica-xisto (Isalterita).

No perfil TC realizou-se quatro sondagens, cujas descrições estão resumidas nas **Tabelas 5,6, 7 e 8 do Anexo 1**.

A sondagem TC-01 foi locada na porção mais baixa do perfil, alcançando o *flat* aluvionar formado pelo córrego das Jaboticabeiras. Da superfície do terreno até 1.25 m, ocorre aterro constituído principalmente por material coluvionar, sotoposto por Sedimento areno-argiloso. O NA foi medido a 1.50m.

O perfil da sondagem TC-02 situa-se integralmente no interior do aterro, onde o mesmo alcança sua maior expressão em espessura e diversidade de materiais

Figura 6.1 - SEÇÃO GEOLÓGICA DO PERFIL CONTAMINADO (TC)

Figura 6.2 - SEÇÃO GEOLÓGICA DO PERFIL CONTAMINADO (TCC)

constituintes, atravessando as unidades: Aterro+isalterita, Aterro+colúvio, Aterro+sedimento. Na base alcança a unidade Aterro+colúvio+isalterita.

As sondagens TC-03 e TC-04, locadas no topo da encosta, possibilitaram a identificação de um nível de **Concentração de resíduos**, entre 0,10 m e 3,20 m de profundidade, com elevados teores de metais pesados, particularmente Mn, Zn, Cu e Cd. A descrição macroscópica deste material está resumida nas **Tabelas 7 e 8 do Anexo 1**.

O perfil TCC está localizado na mesma encosta que o TC, porém em cota mais baixa, e com relevo mais suave. As descrições de campo estão expressas nas **Tabelas 9, 10 e 11 do Anexo 1**.

A sondagem TCC-01, situada na porção inferior do perfil, apresenta aterro assentado sobre sedimentos fluvio-lacustres, de idade Terciária/Quaternária, com estratificação bem definida. O nível freático está aproximadamente no contato aterro/sedimento. A descrição de campo revela a diversidade granulométrica dos sedimentos. As unidades descritas da base para o topo são: arenoso, argila orgânica, argilo-arenoso e areno-siltoso.

A sondagem TCC-02 situa-se a meia encosta, apresentando composição litológica semelhante a observada na TCC-01, não ocorrendo, no entanto as camadas de argila orgânica e de areia sotoposta.

A seção TCC completa-se com a sondagem TCC-03 locada no topo da encosta, onde registram-se as maiores espessuras de aterro contaminado por metais pesados. Ressalta-se, assim como observado no perfil TC, a presença de camada de **Concentração de resíduos**, com 1.30 m de espessura, conforme descrição na **Tabela 11 do Anexo 1**.

6.2 Classificação granulométrica

Os resultados obtidos através da análise granulométrica foram plotados em diagramas de Shepard (PETTIJOHN et al, 1989 e SHEPARD, 1954). As **Figuras 6.3 e 6.4** exibem diagramas, fundamentados em Shepard, onde os materiais pesquisados são agrupados em campos, destacando-se as seguintes unidades: Aterro+colúvio, Aterro+sedimento, Aterro+colúvio+isalterita, Aterro+isalterita, Sedimento areno-siltoso, Sedimento argilo-arenoso, Argila orgânica e Isalterita. Nota-se uma dispersão maior de pontos no solo de origem antrópica (aterros), do que nos materiais naturais (isalterita e sedimentos).

Na sondagem TC-01 (**Figura 6.3**) foram selecionadas seis amostras para análise granulométrica. Os resultados obtidos, quando lançados em diagrama de Shepard, revelaram a presença de dois campos distintos. O primeiro, até 1,25 m de profundidade, representa a unidade Aterro+colúvio, classificada como areia siltico-argilosa. O segundo, sedimento sotoposto (até 2,50 m), classificado como areia argilosa.

O furo TC-02 foi totalmente realizado no interior do Aterro, onde o mesmo apresenta-se mais espesso. Os resultados lançados em diagrama de Shepard, exibem a individualização de dois grupos : o primeiro, no intervalo de 0,25 a 4,75 m de profundidade, descrito como Aterro+colúvio e Aterro+sedimento, classificado predominantemente como areia argilosa. O segundo grupo une uma amostra do topo (0,00 a 0,25 m) e uma da base (5,25 a 5,50 m) da sondagem, classificadas como areia siltosa, o que reflete porções do aterro com predomínio de material de origem isalterítica.

A sondagem TC-03 foi inteiramente executada na unidade Aterro+colúvio+isalterita , atravessando a unidade de concentração de resíduos. Dentre as seis amostras plotadas no diagrama de Shepard, quatro foram classificadas como areia argilosa e duas como areia siltico-argilosa. As amostras coletadas na unidade de Concentração de resíduos não puderam ser analisadas devido suas características próprias, pois floculavam na pipeta de *Robson*. A sondagem TC-04 atravessa a mesma unidade citada no furo TC-03. As cinco amostras coletadas nesta unidade foram também classificadas como areia siltico-argilosa e areia argilosa.

Figura 6.3 - Distribuição granulométrica no perfil contaminado (TC)

Figura 6.4 - Distribuição granulométrica no perfil contaminado (TCC)

No entanto, a dispersão dos pontos no diagrama, não permitiu que campos distintos pudessem ser individualizados. A base do furo (5,00 a 5,50 m) alcança a unidade isalterita (natural), classificada como areia argilosa, não apresentando a granulometria silte, como nas outras amostras analisadas desta unidade.

Nas amostras do perfil TCC (**Figura 6.4**) observa-se em cada sondagem um comportamento granulométrico distinto das unidades. Na sondagem TCC-01 visualiza-se dois campos distintos. O primeiro, da superfície até 2,00 m de profundidade, engloba as unidades Aterro+colúvio+isalterita e Sedimento areno siltoso, classificadas como areia siltico-argilosa. O segundo representa as unidades Argila orgânica e Sedimento argilo-arenoso, classificadas como argila arenosa e argila siltico-arenosa, respectivamente. Na sondagem TCC-02 as unidades apresentam-se com granulometria distintas e individualizadas. A unidade superior Aterro+colúvio+isalterita é classificada como argila arenosa, o sedimento sotoposto como areia siltosa e o embasamento isalterítico como silte arenoso. Também no furo TCC-03 observa-se diferenciação entre as unidades, o intervalo superior (Aterro+colúvio+isalterita) é constituído por areia siltosa, enquanto o sedimento sotoposto por areia argilosa.

Do acima exposto conclui-se que a distribuição granulométrica auxilia na identificação das unidades que compõe o perfil, porém apresenta para a mesma unidade, às vezes significativas variações entre diferentes sondagens. A unidade isalterita (natural) apresenta comportamento uniforme situando-se entre os campos areia siltosa (TC-04) e silte arenoso (TCC-02). A unidade Aterro+colúvio+isalterita, pode ser classificada desde areia siltosa (TC-02 e TCC-03), quando predomina a contribuição de material isalterítico, até argila arenosa (TCC-02) onde prevalece material coluvionar. A unidade Aterro+colúvio apresenta-se homogênea, recebendo a classificação de areia siltico-argilosa no TC-01 e areia argilosa no TC-02. As unidades sedimentares e Aterro+sedimento, refletem a heterogeneidade dos depósitos fluviais, ocorrendo desde argila siltico-arenosa (TCC-01) até areia siltosa (TCC-03).

6.3 Análises Químicas

Utilizando o mesmo procedimento adotado no perfil não contaminado (TN), realizaram-se amostragens a cada 0,25 m para envio à análise química. Os elementos analisados (Cd, Pb, Mn, Cu, Zn e Cr), os métodos de abertura utilizados (AAF e EDTA) e a verificação dos laboratórios de preparação e análise também seguiram o mesmo padrão.

Foram realizadas 468 determinações no perfil TC, sendo 48 duplicatas do laboratório de preparação (DGG) e 48 duplicatas do laboratório de análise (Nomos). No perfil TCC analisou-se 312 amostras, das quais 36 duplicatas do laboratório de preparação e 36 do laboratório de análise. Na **Tabela 6.1** são apresentados os resultados comparativos das duplicatas do laboratório de preparação.

Tabela 6.1 - Duplicatas de quarteamento (verificação do Lab. de Preparação)

		Teor dos elementos (mg/kg)											
		abertura por ácidos fortes (AAF)						abertura EDTA					
Furo	Prof. (m)	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cd _{IV}
TC-01	1,00/1,25	0,9	240,0	1900,0	1080,0	1310,0	58,0	1,9	183,0	717,0	900,0	1070,0	5,8
Duplicata		0,9	271,0	820,0	1240,0	1750,0	65,0	1,3	178,0	689,0	891,0	1160,0	2,8
TC-02	4,50/4,75	0,3	34,0	1420,0	70,0	115,0	11,0	0,2	10,8	546,0	2,2	57,8	0,3
Duplicata		0,1	41,0	1090,0	79,0	111,0	10,0	0,1	11,2	533,0	29,8	65,2	0,2
TC-03	0,60/1,00	0,7	52,0	2220,0	174,0	227,0	82,0	0,8	19,2	2390,0	128,8	190,0	0,7
Duplicata		0,1	61,0	2760,0	215,0	237,0	73,0	0,7	20,4	2300,0	135,0	190,0	0,4
TC-04	3,25/3,50	0,9	36,0	5900,0	56,0	142,0	68,0	1,0	12,2	7300,0	44,0	88,0	0,3
Duplicata		0,3	54,0	5400,0	77,0	147,0	70,0	1,1	12,0	7900,0	38,7	63,7	0,4
TCC-1	0,75/1,00	0,6	87,0	1930,0	300,0	440,0	84,0	0,2	15,8	220,0	107,7	299,0	0,2
Duplicata		0,1	67,0	940,0	249,0	400,0	84,0	0,6	15,0	155,0	125,0	240,0	0,2
TCC-2	3,00/3,25	1,3	33,0	160,0	210,0	2440,0	86,0	1,5	9,8	173,0	44,4	1400,0	0,2
Duplicata		0,9	32,0	120,0	209,0	1930,0	90,0	1,5	8,4	170,0	43,2	1300,0	0,1
TCC-3	1,25/1,50	33,1	17400,0	2500,0	136000	75000,0	88,0	31,0	6460	2680	116400	147000	25,8
Duplicata		31,7	14400,0	2100,0	162000	130000	88,0	32,3	6010	2900	98800	214000	25,4

A análise da **Tabela 6.1** mostra que o quarteamento realizado foi representativo, pois observa-se boa coincidência entre as amostras analisadas e suas respectivas duplicatas. O Cd, em abertura AAF, foi o metal que apresentou maiores discrepâncias, conforme assinalado em negrito na referida tabela.

Tabela 6.2 - Amostras em duplicata (verificação do laboratório de análise)

		Teor dos elementos (mg/Kg)											
		abertura por ácidos fortes (AAF)						abertura EDTA					
Furo	Prof. (m)	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr
TC-01	2,50/2,80	0,1	24,0	170,0	100,0	410,0	28,0	0,4	12,0	104,0	47,9	280,0	0,5
Duplicata		0,1	27,0	90,0	118,0	580,0	30,0	0,3	10,6	108,0	45,4	280,0	0,2
TC-02	1,75/2,00	0,1	30,0	2080,0	55,0	273,0	46,0	0,3	10,0	1960,0	3,1	180,0	0,8
Duplicata		0,1	34,0	1560,0	66,0	256,0	50,0	0,4	12,4	1780,0	26,0	150,0	0,9
TC-03	0,100/0,25	8,4	250,0	71000,0	820,0	2670,0	40,0	14,6	207,0	83000,0	1012,0	3170,0	5,1
Duplicata		9,1	265,0	99000,0	940,0	3240,0	47,0	8,9	157,0	75000,0	614,0	2110,0	5,0
TC-04	2,50/2,75	10,9	154,0	7200,0	660,0	1450,0	35,0	9,2	8,4	82000,0	436,0	1480,0	4,6
Duplicata		9,2	113,0	149000,0	590,0	2200,0	31,0	8,1	64,0	74000,0	346,0	1290,0	4,0
TCC-1	1,75/2,00	0,7	27,0	600,0	68,0	347,0	35,0	0,5	12,0	369,0	28,3	210,0	1,0
Duplicata		0,9	31,0	600,0	74,0	313,0	40,0	0,5	9,0	730,0	28,1	200,0	0,7
TCC-2	0,500/0,75	2,2	34,0	340,0	71,0	8100,0	52,0	2,9	17,8	423,0	65,0	2700,0	0,5
Duplicata		2,0	46,0	350,0	73,0	4300,0	50,0	3,2	88,6	407,0	35,0	2780,0	0,5
TCC-3	4,00/4,25	4,8	130,0	1680,0	770,0	5700,0	53,0	6,2	46,6	249,0	497,0	3150,0	0,3
Duplicata		4,7	109,0	1500,0	740,0	4600,0	50,0	6,3	49,0	250,0	468,0	2770,0	0,3

A verificação do laboratório de análises (**Tabela 6.2**) também apresentou boa coincidência entre os valores das amostras e suas duplicatas. Em quatro, das 84 determinações, houve contudo, significativa variação, conforme realçado em **negrito** na tabela. Como a oscilação dos teores é muito grande e é possível a ocorrência do efeito pepita, pode-se afirmar que os resultados obtidos expressam a realidade de campo e realçam nitidamente os intervalos contaminados.

Os resultados das análises químicas das amostras coletadas nos perfis TC e TCC estão respectivamente nas **Tabelas 6.3 e 6.4**. De maneira geral, observa-se, como no perfil TN, que os valores obtidos utilizando abertura por ácidos fortes (AAF) são muito superiores à aqueles com abertura EDTA. A exceção, média dos teores no perfil TC, são os metais Mn e Cd, este último repetindo o comportamento notado no perfil TN.

Deve-se ressaltar a presença de um intervalo na sondagem TCC-03 (**Tabela 6.4**) onde ocorre intensa contaminação do solo (unidade de Concentração de resíduos), formado basicamente por resíduos contendo Cu, Zn, Pb e Mn. Neste intervalo Cd e Cr também apresentam concentração muito superior ao restante do perfil.

Tabela 6.3 - Análises Químicas em seção contaminada (TC)

		Teor dos elementos (mg/Kg)												
		Abertura por ácidos fortes (AAF)						Abertura EDTA						
FURO	PROF.(m)	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr	
TC-1	0.00/0.25	2.1	650.0	1170.0	3750.0	2830.0	55.0	3.4	500.0	840.0	2100.0	2140.0	7.0	
	0.25/0.50	1.9	390.0	1720.0	1900.0	1790.0	50.0	2.3	280.0	1000.0	1250.0	1240.0	3.4	
	0.50/0.75	1.6	440.0	1090.0	2090.0	1990.0	50.0	2.6	309.0	801.0	1770.0	2020.0	4.3	
	0.75/1.00	1.6	150.0	1650.0	790.0	1190.0	44.0	2.1	117.0	1100.0	562.0	970.0	2.4	
	1.00/1.25#	0.9	240.0	1900.0	1080.0	1310.0	58.0	1.9	183.0	717.0	900.0	1070.0	5.8	
	1.25/1.50	0.7	93.0	550.0	388.0	540.0	50.0	0.9	53.2	332.0	246.0	390.0	2.7	
	2.00/2.50	0.4	42.0	240.0	168.0	430.0	20.0	0.4	21.2	180.0	104.0	320.0	1.3	
	2.50/2.80*	0.1	24.0	170.0	100.0	410.0	28.0	0.4	12.0	104.0	47.9	290.0	0.5	
TC-2	0.00/0.25	5.2	550.0	9200.0	2840.0	4300.0	57.0	7.2	370.0	8200.0	2610.0	3440.0	8.6	
	0.25/0.50	2.0	122.0	3750.0	700.0	1560.0	51.0	3.0	109.0	3300.0	583.0	1280.0	2.2	
	0.50/0.75	1.2	27.0	1670.0	86.0	890.0	44.0	1.6	12.0	1600.0	79.0	700.0	0.9	
	0.75/1.00	1.2	33.0	1740.0	60.0	930.0	45.0	1.9	10.4	1550.0	30.9	730.0	0.2	
	1.25/1.50	1.1	30.0	2030.0	137.0	1070.0	37.0	1.6	11.6	1800.0	48.1	730.0	0.2	
	1.75/2.00*	0.1	30.0	2080.0	55.0	273.0	46.0	0.3	10.0	1960.0	3.1	160.0	0.6	
	2.25/2.50	0.1	30.0	440.0	62.0	178.0	44.0	0.2	8.8	306.0	20.3	68.4	0.6	
	2.50/2.75	0.2	43.0	160.0	68.0	71.0	28.0	0.2	7.4	88.4	20.9	40.0	0.2	
	3.00/3.25	0.2	17.0	60.0	35.0	23.0	8.0	0.1	5.8	24.6	15.9	11.5	0.4	
	3.75/4.00	0.1	22.0	550.0	71.0	95.0	22.0	0.1	6.0	395.0	16.3	44.0	0.4	
	4.50/4.75#	0.3	34.0	1420.0	70.0	115.0	11.0	0.2	10.8	546.0	2.2	57.8	0.3	
	5.25/5.50	0.1	38.0	1000.0	88.0	79.0	30.0	0.1	11.0	376.0	25.0	27.8	0.4	
	TC-3	0.10/0.25*	8.4	250.0	71000.0	820.0	2670.0	40.0	14.6	207.0	83000.0	1012.0	3170.0	5.1
		0.50/0.60	0.6	47.0	2480.0	140.0	182.0	75.0	0.4	12.6	3430.0	82.4	150.0	0.3
0.60/1.00#		0.7	52.0	2220.0	174.0	227.0	62.0	0.6	19.2	2390.0	128.8	190.0	0.7	
1.00/1.50		0.2	48.0	1380.0	46.0	97.0	91.0	0.2	8.8	1780.0	24.0	50.0	0.6	
2.00/2.50		0.1	29.0	1670.0	44.0	84.0	78.0	0.3	6.8	1260.0	17.9	43.3	0.2	
2.50/3.00		0.4	28.0	1400.0	40.0	94.0	64.0	0.5	6.4	1470.0	18.1	35.4	0.2	
3.00/3.50		0.3	21.0	1300.0	51.0	53.0	52.0	0.2	6.0	1200.0	20.1	22.4	0.1	
TC-4	0.00/0.25	1.4	187.0	1170.0	340.0	1560.0	67.0	1.8	92.4	1900.0	282.0	1460.0	1.0	
	0.25/0.50	0.8	60.0	1360.0	65.0	460.0	70.0	0.7	10.6	419.0	27.7	290.0	0.6	
	0.50/0.75	1.2	90.0	1440.0	220.0	980.0	68.0	1.1	32.8	558.0	133.0	630.0	1.0	
	1.00/1.50	0.4	57.0	810.0	80.0	329.0	76.0	0.4	10.2	179.0	31.1	220.0	0.2	
	1.75/2.00	0.3	44.0	2240.0	66.0	264.0	65.0	0.2	9.2	112.0	42.2	170.0	0.4	
	2.25/3.00	1.1	54.0	2260.0	98.0	1620.0	70.0	0.8	21.6	1570.0	54.6	1330.0	0.3	
	2.50/2.75*	10.9	154.0	7200.0	680.0	1450.0	35.0	9.2	8.4	82000.0	436.0	1490.0	4.6	
	3.00/3.25	1.0	50.0	9400.0	100.0	203.0	70.0	1.7	15.4	10600.0	59.3	180.0	0.8	
	3.25/3.50#	0.9	36.0	5900.0	56.0	142.0	68.0	1.0	12.2	7300.0	44.0	68.0	0.3	
	3.75/4.00	0.7	32.0	5000.0	45.0	121.0	66.0	0.3	12.4	5900.0	47.0	74.5	0.5	
	4.75/5.00	0.2	21.0	2960.0	40.0	40.0	16.0	0.1	6.2	2540.0	14.8	17.0	0.1	
	5.00/5.25	0.3	20.0	3100.0	40.0	56.0	15.0	0.3	6.4	2840.0	17.2	36.2	0.2	
	MÉDIA		1,3	109,9	4022,6	452,9	787,3	49,4	1,7	65,5	6042,8	331,5	650,2	1,5
	Desvio Padp		2,2	149,5	11085,4	816,6	940,2	20,4	2,8	114,5	17925,4	610,5	847,9	2,1
Valor Máx		10,9	650,0	71000,0	3750,0	4300,0	91,0	14,6	500,0	83000,0	2610,0	3440,0	8,6	
Valor Mín		0,1	17,0	60,0	35,0	23,0	8,0	0,1	5,8	24,6	2,2	11,5	0,1	

Duplicata Lab. de preparação

* Duplicata Lab. análise química

Tabela 6.4 - Análises Químicas em seção contaminada (TCC)

POÇO	PROF.(m)	Teor dos elementos (mg/Kg)											
		Abertura por ácidos fortes						Abertura EDTA					
		Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr
TCC-1	0.00/0.25	1,4	74,0	1420,0	324,0	990,0	53,0	1,8	24,2	642,0	197,1	870,0	0,8
	0.75/1.00#	0,5	87,0	1930,0	300,0	440,0	64,0	0,2	15,6	220,0	107,7	280,0	0,2
	1.25/1.50	0,8	73,0	760,0	310,0	530,0	70,0	0,4	19,4	345,0	124,3	300,0	0,6
	1.75/2.00*	0,7	27,0	500,0	68,0	347,0	35,0	0,5	12,0	369,0	29,3	210,0	1,0
	2.75/3.00	0,5	33,0	100,0	88,0	420,0	54,0	0,3	12,6	58,8	45,1	300,0	0,7
	3.75/4.00	0,8	31,0	100,0	180,0	600,0	50,0	0,8	10,4	53,3	80,3	350,0	1,8
TCC-2	0.00/0.25	2,5	560,0	540,0	2820,0	4100,0	58,0	3,3	356,0	304,0	24700,0	3060,0	2,8
	0.25/0.50	1,7	110,0	290,0	640,0	4600,0	56,0	2,6	55,4	224,0	381,0	1980,0	0,7
	0.50/0.75*	2,2	34,0	340,0	71,0	8100,0	52,0	2,9	17,6	423,0	55,0	2700,0	0,5
	0.75/1.00	1,9	31,0	340,0	65,0	4500,0	50,0	2,5	11,8	424,0	29,8	2860,0	0,5
	1.25/1.50	1,2	60,0	240,0	68,0	2420,0	16,0	1,3	37,2	320,0	61,0	1710,0	0,4
	2.25/2.50	0,6	57,0	100,0	189,0	1750,0	54,0	1,1	21,2	138,0	62,2	2270,0	0,2
	3.00/3.25#	1,3	33,0	160,0	210,0	2440,0	86,0	1,5	9,6	173,0	44,4	1430,0	0,2
TCC-3	0.00/0.25	0,6	52,0	1330,0	152,0	590,0	50,0	0,5	14,6	45,7	92,4	450,0	0,5
	0.25/0.50	0,2	60,0	910,0	143,0	200,0	60,0	0,2	16,6	82,6	93,3	140,0	0,4
	0.50/0.75	0,4	85,0	1050,0	191,0	373,0	63,0	0,3	20,6	80,2	92,2	290,0	0,7
	0.75/1.00	0,6	165,0	490,0	550,0	580,0	54,0	0,6	133,0	52,0	585,6	670,0	0,9
	1.00/1.25	0,5	76,0	1600,0	212,0	450,0	68,0	0,2	21,6	142,0	100,9	380,0	0,7
	1.25/1.50#	33,1	17400,0	2500,0	136000,0	75000,0	86,0	31,0	6460,0	2680,0	115500,0	147000,0	26,8
	1.75/2.00	93,0	24000,0	1330,0	199000,0	148000,0	83,0	42,1	8140,0	1340,0	130400,0	9400,0	6,8
	2.00/2.25	94,0	13000,0	4900,0	160000,0	233000,0	86,0	41,8	2980,0	5210,0	86000,0	118000,0	13,5
	2.50/2.75	86,0	9000,0	6600,0	560000,0	230000,0	92,0	42,0	3530,0	10110,0	41200,0	183000,0	28,9
	3.00/3.25	4,5	366,0	970,0	2680,0	9900,0	72,0	4,6	210,0	307,0	22800,0	4660,0	1,0
	4.00/4.25*	4,8	130,0	1680,0	770,0	5700,0	53,0	6,2	46,6	249,0	497,0	3150,0	0,3
	4.50/4.75	7,0	53,0	200,0	500,0	7700,0	53,0	10,2	26,0	267,0	333,0	4500,0	0,8
	5.00/5.50	3,2	39,0	90,0	159,0	3900,0	40,0	4,7	19,2	139,0	130,0	2500,0	0,6
MEDIA		1,7	101,6	688,2	485,9	2755,9	55,0	7,8	854,7	938,4	16297,8	18940,8	3,6
DESVIO PADRÃO		28,8	6087,9	1486,9	116624,6	66107,2	17,0	13,7	2061,9	2122,2	35982,2	47991,1	7,5
VALOR MÁXIMO		7,0	24000,0	6600,0	560000,0	233000,0	92,0	42,1	8140,0	10110,0	130400,0	183000,0	28,9
VALOR MÍNIMO		0,2	27,0	90,0	65,0	200,0	16,0	0,2	9,6	45,7	29,3	140,0	0,2

Duplicata Lab. de preparação

*Duplicata Lab. análise química

Tabela 6.5 - Teor médio dos metais pesados (mg/Kg) nas seções em solo natural e no aterro contaminado

Seção	Parâmetros Estatísticos	Abertura por ácidos fortes (AAF)						Abertura por EDTA					
		Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr
Seção TN (Solo não contaminado)	Média:	0,26	31,62	214,14	46,21	80,24	39,59	0,39	9,11	33,68	17,34	45,03	0,69
	Valor máx:	1,00	125,00	1750,00	84,00	371,00	77,00	5,40	28,20	170,00	48,70	290,00	3,00
	Valor mín:	0,10	15,00	10,00	20,00	15,00	25,00	0,10	4,80	2,10	7,80	4,50	0,10
Seção TC (Aterro contaminado)	Média:	1,31	109,87	4022,56	452,90	787,33	49,38	1,66	65,46	6042,77	331,50	650,16	1,53
	Rel. val. ref.	<u>5,06</u>	<u>3,47</u>	<u>18,78</u>	<u>9,80</u>	<u>9,81</u>	<u>1,25</u>	<u>4,27</u>	<u>7,18</u>	<u>179,42</u>	<u>19,12</u>	<u>14,44</u>	<u>2,21</u>
	Valor máx:	10,90	650,00	71000,00	3750,00	4300,00	91,00	14,60	500,00	83000,00	2610,00	3440,00	8,60
	Valor mín:	0,10	17,00	60,00	35,00	23,00	8,00	0,10	5,80	24,60	2,20	11,50	0,10
Seção TCC (Aterro contaminado)	Média:	13,23	2524,46	1171,92	40988,08	28716,54	59,92	7,83	854,66	938,41	16297,75	18940,77	3,55
	Rel. val. ref.	<u>51,16</u>	<u>79,84</u>	<u>5,47</u>	<u>887,06</u>	<u>357,88</u>	<u>1,51</u>	<u>20,10</u>	<u>93,81</u>	<u>27,86</u>	<u>940,01</u>	<u>420,61</u>	<u>5,12</u>
	Valor máx:	94,00	24000,00	6600,00	560000,00	233000,00	92,00	42,10	8140,00	10110,00	130400,00	183000,00	28,90
	Valor mín:	0,20	27,00	90,00	65,00	200,00	16,00	0,20	9,60	45,70	29,30	140,00	0,20

Na **Tabela 6.5** realizou-se a confrontação dos dados obtidos no perfil natural (TN) em relação aos perfis contaminados TC e TCC. A relação teor médio dos metais no perfil TC/teor médio de metais no perfil TN oscila entre o mínimo de 1,3 (Cr - AAF) e o máximo de 179,4 (Mn - EDTA). Comparando estes valores com os exibidos em THEELEN & NIJHOF(1995), na Lista Holandesa (**Tabela 6.6**) conclui-se que apenas Cu e Zn apresentam teores médios, onde se recomenda mais investigações (*T-value*). Nenhum dos metais atingiu valores (*I-value*) em que se recomenda saneamento da área, de acordo com a mesma tabela. O Mn não é citado na tabela.

A relação teor médio dos metais no perfil TCC/ teor médio dos metais no perfil TN apresenta valores muito superiores aos obtidos na seção TC, oscilando entre 1,5 (Cr - AAF) até 940 (Cu - EDTA). A comparação dos teores médios com a Lista Holandesa demonstra necessidade de intervenção na área para todos os metais a exceção do Cr. O teor de Cu (AAF), por exemplo, é 215 vezes maior do que o limite (*intervention value*) a partir do qual se requer o saneamento do solo (**Tabela 6.6**).

Tabela 6.6- Comparação entre os valores médios obtidos (AAF) e a lista Holandesa

	Teor dos elementos em mg/Kg					
	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr
Valor médio obtido TC	1,66 ¹	109,87	6.042,77 ¹	452,90	787,33	49,38
Valor médio obtido TCC	13,23	2.524,46	1.171,92	40.988,08	28.716,54	59,92
target value (C-value)	0,8	85	*	36	140	100
Further invest. (T-value)	6,4	308	*	113	430	240
Intervention value (I-value)	12	530	*	190	720	380

¹ Utilizado o valor obtido com abertura EDTA, pois apresentou-se maior do que com AAF

* O Mn não é citado na Lista Holandesa

6.4 Análises micromorfológicas: microscopia ótica , microscópio eletrônico de varredura (MEV) e determinações EDS

A caracterização micromorfológica das seções (TC e TCC), levantadas no interior do aterro contaminado por metais pesados, foi realizada da seguinte maneira:

- Coleta de 22 amostras indeformadas, utilizando-se de trincheira e poços de grande diâmetro (1x1 m). O método de escavação permitiu obter amostras da unidade Aterro+colúvio+isalterita e da base do aterro contaminado, unidade Sedimento areno-siltoso. As amostras indeformadas foram resinadas, laminadas e analisadas ao microscópio ótico, sendo algumas posteriormente selecionadas para análise em MEV/EDS.
- Selecionou-se fragmentos de amostras de sondagem, representativos das principais unidades descritas nas seções TC e TCC. Os fragmentos foram metalizados no Laboratório NUPEGEL e analisados em MEV/EDS.

6.4.1 Microscopia ótica

A análise ao microscópio ótico das lâminas de amostras indeformadas de solo, revelou composição mineralógica relativamente homogênea do aterro: quartzo (50 a 70%), micas (7 a 15%), plasma predominantemente goethítico (20 a 40%), piroxênios/anfibólios/tremolita (TR a 5%) e opacos (TR a 2%).

No primeiro furo de sondagem executado na trincheira paralela ao perfil TC (**Figura 4.1**), no intervalo de 0,9 a 1,9 m de profundidade, identificou-se a unidade a de **Concentração de resíduos**, que expressa continuidade lateral do mesmo material descrito macroscopicamente nas sondagens TC-03 (sub-aflorante) e TC-04 (2,50 a 3,00 m). A composição mineralógica deste intervalo apresenta concentrações, principalmente de quartzo (35%) e opacos, bastante distintas do restante do perfil. Os minerais opacos apresentam-se integrados no plasma, predominantemente goethítico, tornando-se difícil a distinção entre ambos.

O plasma apresenta-se essencialmente constituído por óxidos e hidróxidos de Fe (goethita), envolvendo grãos de quartzo e opacos, conforme pode-se visualizar na **Fotomicrografia 04**.

Fotomicrografia 04 - (luz normal) Aspecto geral do plasma na unidade Aterro+coluvio+isalterita. Observa-se, no lado esquerdo da foto, esqueleto constituído por quartzo de granulometria fina e do lado direito, grãos grosseiros de quartzo com menor presença de óxidos/hidróxidos de Fe no plasma. Campo das fotos: 5,3 mm na borda maior.

Os opacos, muitas vezes contaminantes contendo metais pesados, formam indivíduos do tamanho dos grãos de quartzo que constituem o esqueleto, ou aparecem disseminados na matriz, envoltos por goethita. A **Fotomicrografia 05** ilustra esta situação.

Fotomicrografia 05 - (luz normal) No centro da foto mineral opaco com 0,5 mm de comprimento. Em torno, opacos confundem-se com o plasma goethítico. No canto inferior direito, fragmento de rocha exibindo bandejamento original. Campo das fotos: 5,3 mm na borda maior.

Os grãos de quartzo formam em geral duas gerações, uma constituída por minerais pequenos e maciços e outra por indivíduos maiores (submilimétricos), freqüentemente microfraturados (**Fotomicrografia 04**).

As micas ocorrem como fenocristais submilimétricos até milimétricos, finamente laminados, freqüentemente em associação com óxidos e hidróxidos de ferro desorganizando as lamelas. É freqüente alteração para caolinita, que por sua vez também sofre o processo de goethitização. É comum ainda a presença de mica em diminutos cristais aciculares, parte deles fruto da desagregação de cristais maiores. A **Fotomicrografia 06** exhibe um fenocristal de mica em processo de transformação para caolinita.

Fotomicrografia 06 (luz polarizada) Cristal de mica em decomposição. Observa-se estágio mais avançado de alteração para caolinita na porção a direita da foto, onde ocorre quebra de lamelas, sanfonamento e descoloração da mica. Campo das fotos: 1,39 mm na borda maior.

O processo de quebra de lamelas de um cristal de mica e entrada de óxido de ferro, remobilizado a partir da matriz, é bastante nítido na **Fotomicrografia 07**.

Fotomicrografia 07 - (luz polarizada) Cristal de mica no centro da foto, onde é nítida a presença de hidróxido de ferro entre as lamelas. Observa-se ainda plasma goethítico e esqueleto constituído predominantemente por grãos de quartzo. Campo das fotos: 1,39 mm na borda maior.

A caolinita, produto de alteração da mica, também sofre processo de desorganização de lamelas pela entrada de óxidos e hidróxidos de Fe, conforme se observa na **Fotomicrografia 08**.

Fotomicrografia 08 - (luz polarizada) Cristal de caolinita em processo de oxidação, através do preenchimento do espaço interlamelar. Campo da foto: 1,39 mm na borda maior.

Os piroxênios e anfibólios ocorrem como fenocristais, com dimensões submilimétricas, na maior parte das vezes sofrendo oxidação, em processo semelhante ao que ocorre com as micas. Na seqüência de **Microfotografias 9, 10, 11** e **12** observa-se os estágios progressivos deste processo, que inicia-se pelas bordas, forma pseudomorfos com estruturas reliquiares e finalmente exhibe aspecto de nódulo.

Fotomicrografia 09 - (luz polarizada) Cristal de tremolita em estágio inicial de alteração, através da oxidação das bordas. Campo das fotos: 0,69 mm na borda maior.

Fotomicrografia 10 - (luz polarizada) Cristal de piroxênio imerso em plasma constituído predominantemente por óxidos e hidróxidos de Fe, apresentando processo de oxidação das bordas para o centro. Campo das fotos: 1,39 mm na borda maior.

Microfotografia 11 - (luz normal) Pseudomorfo, provavelmente de piroxênio, com estrutura reliquiar (esquerda da foto) e substituição por hidróxido de ferro. Campo das fotos: 5,3 mm na borda maior.

Fotomicrografia 12 - (luz polarizada) Nódulo em formação, provavelmente de goethita, a partir de pseudomorfo de piroxênio/anfibólio. Nota-se o preenchimento dos planos de clivagem por hidróxidos de Fe. Campo das fotos: 1,39 mm na borda maior.

As estruturas micromorfológicas, passíveis de observação ao microscópio ótico, mais freqüentes em toda a área pesquisada, são nódulos e concreções goethíticas, ocorrendo também cutanes. Não se observou associação entre processos de nodulação e concentração de metais pesados. Os nódulos e concreções desenvolvem-se a partir de minerais como piroxênios, anfibólios e granadas (**Fotomicrografia 13**). Observando-se em detalhe é possível notar em alguns casos deposições concêntricas de hidróxido de ferro (**Fotomicrografia 14**).

Fotomicrografia 13 - (luz polarizada) Pseudomorfo de granada, sustentado por hidróxido de ferro remobilizado da matriz e do próprio mineral. Campo da foto: 5,3 mm na borda maior.

Fotomicrografia 14 - (luz polarizada) Detalhe da Fotomicrografia 13, onde nota-se deposição concêntrica de hidróxidos de ferro, exibindo diversas fases deposicionais. Campo da foto: 1,39 mm na borda maior.

6.4.1.1 Metais Pesados

As estruturas provavelmente relacionadas a contaminação por metais pesados, identificados através da microscopia ótica, foram: material de coloração verde, (provável resíduo de Cu), disseminado na matriz; material de coloração escura (provável resíduo de Mn), imerso na matriz; bandas de opacos (prováveis óxidos/hidróxidos de Fe e Mn).

Na **Fotomicrografia 15** é possível observar o material de coloração verde, apresentando diferentes variações de coloração, provavelmente devido a modificações na composição química, impostas pelo meio. Em análise MEV/EDS constatou-se ausência de Cu e presença de Mn, Fe, Ca e Ba. A coloração verde pode ser explicada pela presença do Ca e Ba.

Fotomicrografia 15 - (luz polarizada) Material verde, identificado a princípio como mineral de Cu, apresenta os seguintes elementos: Mn, Fe, Ca e Ba. Campo da foto: 5,3 mm na borda maior.

Resíduos de coloração escura são comuns ao longo de todo o perfil contaminado. Na análise ao microscópio ótico nada distingue os resíduos de Mn dos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês naturais do perfil. As feições observadas na **Microfotografia 16** são, no entanto, sugestivas de concentração de resíduos. Infelizmente, as análises ao MEV/EDS não foram conclusivas.

Fotomicrografia 16 - (luz natural) Concentração de opacos (Mn ?) invadindo a matriz goethítica e envolvendo os grãos de quartzo que formam o esqueleto. Campo da foto: 5,3 mm na borda maior.

Observou-se ainda a concentração de metais em bandas, como ilustrado na **Fotomicrografia 17**. Em análise MEV/EDS constatou-se alternância de bandas de hidróxidos/óxidos de ferro e manganês.

Fotomicrografia 17 - (luz polarizada) Bandas plano-paralelas de opacos alternando hidróxidos/óxidos de ferro e manganês. Campo das fotos: 1,39 mm na borda maior.

6.4.2 Análises ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) e determinações *energy dispersive scan* (EDS)

Foram selecionados, nas duas seções contaminadas TC (furo TC-04) e TCC (furos TCC-02 e TCC-03), amostras indeformadas e fragmentos, representativos das unidades mapeadas.

O furo TC-04 situa-se no topo do aterro, com 5,5 m de profundidade, atravessa toda a unidade denominada Aterro+colúvio+isalterita. Entre 2 e 3 m de profundidade foi descrita uma zona de Concentração de resíduos, com altos valores de Mn, Cu e Zn, confirmado por análises químicas. A partir de 5,0 m de profundidade entra-se em terreno constituído por material natural, unidade Isalterita.

No furo TCC-02, situado a meia encosta, foram coletadas 2 amostras de fragmentos representativas da unidade Aterro+colúvio+isalterita e do Sedimento areno-siltoso, sotoposto. A amostra coletada no furo TCC-03 apresenta os mais altos valores de MP da área pesquisada.

A análise MEV/EDS dos fragmentos amostrados teve por objetivo a caracterização micromorfológica das seguintes unidades :

- Aterro+colúvio+isalterita
- Concentração de resíduos
- Sedimento areno siltoso (sotoposto ao aterro contaminado)
- Isalterita (sotoposta ao aterro contaminado)

6.4.2.1 Unidade Aterro+colúvio+isalterita

A composição básica, detectada em EDS, revela os seguintes elementos: Al, Si, S, Fe, K e Ti. Pode ainda ocorrer a presença de Ca. No furo TC-04 nota-se

A composição básica, detectada em EDS , revela os seguintes elementos: Al, Si, S, Fe, K e Ti. Pode ainda ocorrer a presença de Ca. No furo TC-04 nota-se constante presença de Mn, o que o diferencia dos diagramas obtidos no perfil não contaminado (TN). No topo do perfil, os metais pesados encontram-se sobretudo na forma de sais, enquanto na base ocorre também o aprisionamento dos MP em estruturas complexas, de provável origem orgânica, por vezes pseudomorfisando minerais.

Os minerais opacos, identificados na microscopia ótica, constituem-se predominantemente por ilmenita e anatásio.

Os minerais neoformados cristalizam-se como sulfatos, fosfatos e cloretos, provavelmente solúveis , que muitas vezes retêm metais pesados, como Cu, Zn, Pb e Sn. Os sais mais freqüentes são sulfatos de Cu e Zn, ocorrendo ainda sulfatos de Pb e Sn, e cloretos e fosfatos de Cu , Zn e TR.

Deve ser salientado que os sulfatos, fosfatos e cloretos detectados podem ter sido depositados como tal, uma vez que estão presentes nos produtos fabricados pela indústria, assim como em seus resíduos descartados. É interessante contudo, notar a estabilidade destes compostos sob a ação de condições tropicais. Observou-se também a presença de Al (gibbsita?) e Cu metálico. Nas **Imagens 13 a 17** e respectivos **Diagramas 14 a 18**, observam-se os aspectos morfológicos e a composição qualitativa dos sais encontrados ao longo do perfil.

Imagem 13 (split - ERD/LN) - Fragmento de fosfato de TR (neoformado ?). Aumento de 1000X.

Diagrama 14 - Composição do mineral no centro da imagem 13. A composição global do entorno apresenta apenas Si, Al e Fe, elementos típicos de solos ferralíticos.

Imagem 14 (split - ERD/LN) - Fragmento contendo Cu e Zn. Observa-se o brilho metálico uniforme (grão maciço). Aumento de 1.500 X.

Diagrama 15 - Composição do grão maciço na porção centro-superior da imagem 14. A presença de Cu, Zn e S permite supor a ocorrência dos MP na forma de sulfatos.

Imagem 15 (ERD) - Agregado apresentando pontos brilhantes (metálicos) constituídos por MP. Aumento de 2.000 X.

Diagrama 16 - Presença de Cu e Zn na forma de sais de S, P e Cl (sulfatos, fosfatos e cloretos).

Imagem 16 (split - ERD/LN) - Na Imagem à esquerda, agregado metálico sobre matriz argilosa. Na imagem à direita (LN) não se observa o agregado, que se confunde com a matriz. Aumento 350 X.

Diagrama 17 - Composição da matriz, ao redor do agregado metálico, exposto no centro da Imagem 16. Nota-se a ausência de MP.

Na porção basal do aterro, abaixo de 3,0 m de profundidade, detectou-se estruturas orgânicas complexas, por vezes formando pseudomorfos de minerais como a granada. Estas estruturas aprisionam metais em seu interior (cavidades, vazios, etc). Ocorrem minerais acessórios como ilmenita e magnetita, assim como sais (sulfatos ?) de Cu e Zn. Identificou-se ainda a presença de Mn, Cr e Sn. As **Imagens 18 a 21** e os **Diagramas 19 a 22** ilustram respectivamente a morfologia e a composição química dos fragmentos de matéria orgânica (MO), onde verifica-se inúmeras cavidades preenchidas por materiais contendo MP.

Imagem 19 (ERD) - Matéria orgânica em formato esférico, com cavidades ocupadas por MP. Aumento de 1.500X

Diagrama 20 - Composto com Zn (sulfato de Zn ?) contido no retículo da Imagem 19. Destaca-se ainda a presença de Cr e Fe

Imagem 20 (ERD) - Detalhe da estrutura esférica de MO, contendo metais pesados nas cavidades.

Diagrama 21 - Compostos contendo: Zn, Sn, Fe e Ni, retidos em uma cavidade. O sulfato de Zn é predominante.

Imagem 21 (ERD) - Vista geral de fragmentos de matéria orgânica de formato esférico.

Diagrama 22 - Composição global de um fragmento da imagem 21. Expressiva a presença de sulfatos, Fe e Mn.

6.4.2.2 Unidade de Concentração de Resíduos

Esta unidade foi definida por diferentes inspeções executadas a partir de trabalhos de campo. Apresenta coloração predominantemente escura, com tons esverdeados e avermelhados. No perfil TC, foi identificada nas sondagens TC-03 (subaflorante) e TC-04 (2,0 a 3,0 m de profundidade), executadas no topo da encosta. No perfil TCC, a mesma camada foi detectada no furo TCC-03 (1,5 a 2,5 m de profundidade), também situado no topo da encosta.

Os teores dos MP, obtidos através da análise química, revelaram expressiva concentração de todos os metais pesquisados, particularmente nas amostras situadas no intervalo de 1,25 a 2,75 m de profundidade na sondagem TCC-03.

Foram selecionadas duas amostras de fragmentos para a análise micromorfológica desta unidade: TCC-03 (1,75 a 2,00 m) e TC-04 (2,50 a 2,75 m).

Na sondagem TC-04 o único MP detectado foi o Mn, disseminado na matriz argilosa e sob a forma de sulfatos. Observou-se minerais neoformados como gipsita, barita e minerais de TR, aparentemente com Mn associado. A presença do Mn, conforme pode-se visualizar no **Diagrama 23**, é constante por todo o fragmento, e assim, ao realizar a análises pontuais EDS pontual em um determinado mineral, é possível que o Mn detectado seja apenas interferência de fundo (**Imagem 22** e **Diagrama 24**).

Diagrama 23 - Composição de fragmento, onde resalta-se a presença de sulfato de Mn e Ca.

Imagem 22 - (LN) - Cristal prismático de gipsita, com presença de Mn, provavelmente como interferência de fundo. Aumento 3.500X.

Diagrama 24 - Composição do cristal de gipsita na imagem 22.

No perfil TCC foram registrados as maiores concentrações de MP na área estudada. As análises químicas (AAF) revelaram teores de Cu, Zn e Pb, no intervalo de 1,25 a 2,75 m, com valores respectivamente de 12.000, 2.900 e 750 vezes os teores médios obtidos no perfil natural (TN). O **Diagrama 25** ilustra esta situação, mostrando picos significativos de S, P, Cu e Zn, o que sugere a ocorrência destes metais sob a forma de sulfatos e fosfatos.

Diagrama 25 - Composição geral de fragmento da zona de concentração de resíduos, exibindo picos significativos de S, P, Cu e Zn, ao lado de Si e Al.

Os metais Cu e Zn encontram-se disseminados na amostra, por vezes formando agregados, como na **Imagem 23**, onde foram identificados quatro indivíduos contendo os cátions metálicos: Pb, Cu e Cu/Zn (2 grãos). O Pb aparece em grãos maiores do que os demais metais, muitas vezes com hábito tabular (**Imagem 24**). A ausência de ânions (**Diagrama 26**) e o hábito de ocorrência sugere tratar-se do mineral cerussita

(PbCO_3) neoformado, uma vez que carbono e oxigênio não são detectados pelo EDS. Os metais Cu e Zn, que ocorrem na forma de sulfatos e fosfatos, não apresentam hábito cristalino, sendo provavelmente, o resultado de reações químicas ocorridas nos processos utilizados pela empresa.

Imagem 23 (split - ERD/LN) - Agregado metálico. O fragmento maior à esquerda, apresenta diagrama contendo apenas Pb, o que sugere a presença de cerussita (PbCO_3). No fragmento superior à direita, identificou-se Cu e S, enquanto nos dois outros fragmentos ocorre Cu e Zn, na forma de sulfatos e fosfatos. Aumento 3.500 X.

Imagem 24 (ERD) - Presença de mineral de chumbo (cerussita?), com hábito tabular, no centro da imagem. Aumento 1.000X

Diagrama 26 - Composição do cristal contido no retículo da imagem 24, revelando apenas Pb.

6.4.2.3 Unidade Sedimento areno-siltoso (sotoposta ao aterro contaminado)

O sedimento sotoposto ao aterro contaminado, no perfil TCC, apresenta em sua composição (**Diagrama 27**) basicamente Si e Al, além de algum Ti, refletindo a

predominância de grãos de quartzo envoltos por matriz argilosa, assim como a presença de minerais de Ti (possível anatásio).

Diagrama 27 - Composição global de fragmento representativo do sedimento sotoposto ao aterro contaminado.

Os minerais opacos mais abundantes são ilmenita e anatásio, ocorrendo ainda magnetita, identificados através de dezenas de determinações pontuais. A presença dos minerais titaníferos é suficiente para a formação de um pico de Ti (**Diagrama 27**) na composição geral da amostra. Outro mineral residual bastante comum na amostra é o zircão, também identificado por determinações pontuais.

Metais pesados não são freqüentes, sendo contudo identificados: Pb, Cu, e Cr. O Pb, por vezes associado ao Cu, ocorre em fragmentos individualizados (**Imagem 25/Diagrama 28**) e aprisionado na estrutura de minerais neoformados, como a barita, (**Imagem 26/Diagrama 29**), indicando a mobilidade deste elemento em direção ao solo natural, sotoposto ao aterro contaminado.

Imagem 25 (*split-ERD/LN*) - Fragmento contendo essencialmente Pb, envolto em matriz sílica argilosa. Aumento de 1.500 X.

Diagrama 28 - Composição do fragmento da imagem 25, contendo essencialmente Pb e algum Cu.

Imagem 26 (split - ERD/LN) - Cristal tabular de Barita, mais evidenciado na imagem esquerda (ERD). Aumento de 1.500 X.

Diagrama 29 - Composição do cristal da imagem 25, notando-se a presença de Pb.

O metal cromo aparece como constituinte em um possível fragmento de cromita (Imagem 27/Diagrama 30), provavelmente mineral residual, proveniente do intemperismo de rochas básicas do embasamento cristalino. O hábito tabular, observado na Imagem 27, não é, contudo, compatível com o sistema de cristalização isométrico da cromita (?).

Imagem 27 (split -ERD/LN) - Fragmento (cristal?) tabular de cromita. Aumento de 3.500 X.

Diagrama 30 - Composição do fragmento da imagem 27.

6.4.2.4 Unidade Isalterita (sotoposta ao aterro contaminado)

A composição geral dos fragmentos representativos desta unidade revela os seguintes elementos: Al, Si, Fe, Mn e K. Em relação a composição observada no perfil

não contaminado, verifica-se a substituição de Ti por Mn, nos elementos predominantes na amostra. O mineral opaco mais freqüente é a magnetita. São freqüentes ainda placas de caolinita.

Os MP não são comuns, no entanto, identificou-se associação entre apatita (neoformada), cristais de cromita e agregados metálicos contendo Cu, Zn e Mn, entre outros (**Diagrama 31**), indicando a mobilidade destes elementos, desde o aterro contaminado .

Diagrama 31 - Composição de agregado metálico associado a mineral (neoformado?) de apatita, evidenciando um mecanismo de aprisionamento de MP.

6.4.5 Discussão dos resultados obtidos na área contaminada (Perfis TC e TCC)

Os resultados das análises granulométricas, químicas e micromorfológicas, subsidiando as descrições de campo, permitiram estabelecer as seguintes unidades na área contaminada: Aterro+isalterita, Aterro+colúvio, Aterro+sedimento, Aterro+colúvio+isalterita e Concentração de resíduos. Estas unidades estão sobre substrato constituído por Isalterita ou Sedimento areno-siltoso, descritos na seção TN.

A distribuição granulométrica das unidades de aterro, apresentaram, como esperado, resultados díspares nas diversas sondagens realizadas, enquanto as amostras do substrato comportaram-se de forma homogênea, semelhante ao observado no perfil TN. O critério granulométrico deve ser utilizado com cautela na definição de unidades em ambiente sob influência antrópica, devido à heterogeneidade do material e às descontinuidades lateral e vertical das camadas.

No entanto, no presente estudo, mostrou-se útil a subdivisão do aterro em camadas com base no predomínio de determinado material natural, como: sedimento, colúvio ou isalterita. Na Unidade de Concentração de resíduos a proporção resíduos/material natural é tão alta, que o método adotado para análise granulométrica, não gerou resultados precisos.

Os metais pesados pré-selecionados para análises químicas (**Tabelas 6.3 e 6.4**) exibiram, em ambos os perfis (TC e TCC), intervalos com altíssimas concentrações, quando comparados tanto ao *background* regional (**Tabela 6.5**) como às tabelas de referência internacional, como a Lista Holandesa (THEELEN & NIJHOF, 1995). A exceção é o Cr, cujos teores estão compatíveis com *background* regional e abaixo do limite de intervenção da Lista holandesa apresentada em THEELEN & NIJHOF op cit. A escolha do intervalo de amostragem a cada 0,25 m foi fundamental para identificar e caracterizar estes intervalos, como por exemplo a Unidade de Concentração de resíduos. Para realçar o nível de contaminação alcançado na unidade de Concentração de resíduos, sondagem TCC-03, profundidade 1,25 a 2,75 m, elaborou-se a seguinte relação: teor médio (AAF) da unidade/*T-value* (Lista Holandesa), sendo os resultados apresentados na **Tabela 6.7**.

Tabela 6.7 - Relação teor médio da Un. Conc. de resíduos/*T-value* (Lista Holandesa)

Parâmetro	Cd	Pb	Cu	Zn
Média (mg/Kg)	76,5	15.850	263.750	171.500
<i>T-value</i> (mg/Kg)	6,4	308	113	430
fator	11,9	51	2.334	398

Os fatores obtidos na **Tabela 6.7** indicam significativa contaminação de Cu, Zn, Pb e Cd, na unidade de Concentração de resíduos, quando comparados ao *T-value*, valor utilizado internacionalmente como *background*. A amostra TCC-03, entre 1,25 e 3,25m por exemplo, contém 56% de Cu e 23% de Zn.

As análises utilizando a abertura por ácidos fortes (AAF) apresentaram teores dos MP maiores do que aquelas com EDTA. A exceção, assim como observado no perfil em terreno natural, é o Cd. Estabelecendo o critério de média das sondagens

realizadas em cada perfil (TC e TCC), os metais que apresentaram maior concentração, em ordem decrescente foram : Cu> Zn> Mn> Pb> Cr> Cd.

A análise micromorfológica, através do microscópio ótico, permitiu estabelecer a composição mineralógica do aterro, que revelou-se relativamente homogênea e semelhante à unidade Colúvio, analisada no perfil TN. O esqueleto é constituído principalmente por quartzo (predominante), micas e caolinita, ocorrendo também piroxênios/anfibólios/tremolita e opacos, enquanto o plasma apresenta-se principalmente goethítico, com presença de opacos. As principais estruturas identificadas foram : nódulos, concreções, pseudomorfoses.

Os metais pesados não se apresentaram associados às estruturas observadas, concentrando-se em manchas, bandas e disseminados na matriz. Através da análise ao microscópio ótico selecionou-se lâminas para investigação ao MEV/EDS. O processo de metalização para estas amostras revelou-se , no entanto , inadequado, de forma que poucas informações puderam ser coletadas. Ainda assim, identificou-se a presença de bandas alternadas de Fe e Mn. Já em relação às manchas esverdeadas, que haviam sido a principio associadas ao Cu, revelou-se ausência deste metal e presença de Ba e Ca.

A análise micromorfológica ao MEV/EDS, particularmente de fragmentos de solo, mostrou-se uma ferramenta importante na caracterização dos seguintes elementos: composição química qualitativa das principais unidades que compõe os perfis contaminados, minerais opacos, minerais neoformados, forma química (sulfatos, fosfatos, cloretos, etc.) de ocorrência dos MP e **presença de armadilhas para metais**.

A composição química qualitativa, obtida através do EDS, das Unidades Aterro+colúvio+isalterita, Concentração de resíduos, Sedimento areno-siltoso e Isalterita, revelou heterogeneidade entre as unidades. Na **Tabela 6.8** apresenta-se a composição média e os minerais residuais e neoformados identificados nos fragmentos analisados.

Tabela 6.8 - Composição química média (qualitativa) e principais minerais identificados por Unidade, através de análises MEV/EDS.

Unidade	Composição média do fragmento analisado por EDS	Minerais residuais	Minerais neoformados (?)
Aterro+colúvio+isalterita	Si, Al, S, Fe, K e Ti	ilmenita, magnetita	Sulfato de Cu, Zn, Pb e Sn; Cloretos e Fosfatos de Cu, Zn e TR
Concentração de resíduos	Si, Al, S, P, Zn e Cu (Mn)		Sulfatos e Fosfatos de Cu e Zn, cerussita (?), gipsita, barita e minerais de TR
Sedimento areno-siltoso	Si, Al e Ti	ilmenita, magnetita, cromita (?)	barita com Pb, Cu e Cr associados
Isalterita	Si, Al, Fe, Mn e K	magnetita	caolinita, apatita com MP associados

Através da análise MEV/EDS constatou-se que os metais pesados ocorrem no perfil nas seguintes formas: Sais (sulfatos, fosfatos, cloretos, etc), agregados metálicos e fragmentos metálicos individualizados. Apresentam-se dispersos no solo, aprisionados por minerais neoformados ou por complexas estruturas de provável origem orgânica, que exibem os mais diversos formatos (**Imagens 18 a 21 e Diagramas 19 a 22**).

A presença de agregados metálicos de Cu, Zn e Mn (**Diagrama 31**) na Unidade Isalterita, e de Pb aprisionado na estrutura de barita neoformada (**Imagem 26/Diagrama 29**) na unidade Sedimento areno-siltoso, demonstra a migração destes metais para níveis inferiores do perfil.

7. DISCUSSÕES

7.1 Metodologia e seus efeitos

A metodologia de investigação adotada mostrou-se eficaz na classificação das unidades, assim como na identificação e qualificação do solo contaminado por metais pesados.

A classificação granulométrica dos materiais concordou com a descrição macroscópica de campo. No perfil TN observou-se que colúvio, sedimento e isalterita apresentam distribuição granulométrica característica e individualizada. Nos perfis na área contaminada (TC e TCC) a distinção entre as unidades não se mostrou tão evidente, porém foi possível estabelecer diferenças entre as mesmas.

Os resultados das análises químicas revelaram, como esperado, significativa diferença nos valores obtidos com abertura total da amostra (AAF) e com abertura EDTA. Todos os metais pesados investigados (Pb, Mn, Cu, Zn e Cr) a exceção do Cd, apresentaram teores maiores na abertura total na grande maioria das análises.

As análises micromorfológicas, realizadas através de microscópio ótico, são classicamente utilizadas na determinação mineralógica e na identificação de processos de alteração. No presente estudo, além do uso citado, evidenciou-se a importância desta ferramenta na determinação morfológica das ocorrências dos MP. Identificou-se, por exemplo, intervalos onde os MP constituem a maior parte da amostra, outros em que estão disseminados na matriz goethítica, ou ainda formando bandas plano-paralelas.

O MEV/EDS mostrou-se uma ferramenta de grande utilidade na determinação morfológica das ocorrências dos MP, em escala muito mais detalhada que em microscópio ótico, assim como na determinação da composição química qualitativa dos solos natural e contaminado por MP. O presente estudo vem corroborar trabalhos anteriores, como o de ASSUNÇÃO (1996), que associa a presença de MP no solo em decorrência com disposição dos lodos gerados na ETE de Barueri e de AMARANTE (1997), que levantou o comportamento geoquímico dos MP em sedimentos argilosos, na mesma área de pesquisa desta dissertação.

O intervalo escolhido para amostragem, a cada 0,25 m, gerou um número significativo de amostras, porém permitiu um rastreamento intensivo do perfil de solo, que possibilitou identificar e estabelecer os limites dos intervalos mais contaminados, como a unidade de Concentração de resíduos.

O custo da investigação pode ser amplamente compensado na diminuição do custo de eventual tratamento da área contaminada. De acordo com a metodologia holandesa THELLEN & NIJHOF (1996) e SWARTJES (1997), em sintonia com a análise de risco (ASTM, 1995), desenvolvida pela indústria petrolífera americana, a remediação do sítio contaminado deverá ser avaliada caso a caso e priorizada de acordo com risco às pessoas ou ao meio ambiente. Esta metodologia, baseada em parâmetros toxicológicos, foi recentemente testada no Brasil, em uma área industrial (Indústria Matarazzo) abandonada, no município de São Caetano do Sul, SP, por CUNHA (1997).

7.2 Análise comparada dos perfis de solo TN, TC e TCC

O perfil TN, escolhido como *background*, efetivamente apresentou teores de metais compatíveis com valores médios obtidos na literatura: PINTA (1977) KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1984), ADRIANO (1986) e ALLOWAY (1995). No entanto, no intervalo mais superficial (0,00 a 0,25 m) detectou-se um incremento nos teores, evidenciando que a suspensão de partículas no ar atmosférico constitui um provável mecanismo de transporte de MP, conforme já evidenciado em trabalhos como de SÍGOLO & MELLO Jr (1994) na mesma área e de SAMANTA et al (1995), realizado na área urbana de Calcutá. As análises químicas ao longo do perfil TN, demonstraram pouca ou nenhuma mobilidade dos MP depositados superficialmente, o que está de acordo com as observações de MOGOLON & BIFANO (1993). Estes autores, em trabalhos realizados na Venezuela, não identificaram movimentação vertical de MP no solo, a despeito dos processos pedogênicos inerentes ao clima tropical.

Identificou-se na área contaminada (perfis TC e TCC) intervalos com altíssimas concentrações de MP, como na unidade de Concentração de resíduos. O contato, mapeado por análises químicas, do aterro contaminado com o solo sotoposto, assim

como entre as unidades que compõe o aterro contaminado, é geralmente brusco, o que indica baixa mobilidade dos MP ao longo do perfil.

As unidades colúvio, sedimento e isalterita, que constituem o perfil natural, apresentam composição homogênea dos elementos maiores, onde destaca-se: Si, Al, Fe, Ti e K. Estes elementos determinam a seguinte mineralogia (observada ao microscópio ótico): esqueleto constituído predominantemente por de grãos quartzo (Si), micas/caolinitas (Al, K e Ca) e opacos (óxidos de Fe e Ti), e plasma goethítico (Fe).

As unidades naturais, sotopostas ao aterro contaminado, mantêm composição semelhante à observada no intervalo natural. A unidade isalterita, no entanto, apresenta o Mn como um dos elementos maiores, o que pode indicar a mobilidade vertical deste metal, ao longo do perfil de solo.

Nos perfis levantados na área contaminada (TC e TCC) destaca-se a presença de S, que na maior parte das vezes aparece na forma de sulfato, formando sais com Ca, Cu e Zn. Cristais neoformados de barita (sulfato de bário) e gipsita (sulfato de cálcio), bem formados, ocorrem em todo o perfil, tanto na área contaminada como na natural. Estruturas de dissolução e reprecipitação de sílica também indicam a mobilidade deste elemento.

A presença de sais solúveis, instáveis em clima tropical, particularmente na região que apresenta alto índice pluviométrico (1.300 a 1.400 mm/ano) conforme SÃO PAULO (1990), indica supersaturação dos mesmos, ou a existência de condições naturais de confinamento, que permitam a estabilização dos sais em condições tão adversas.

7.3 Ocorrência e distribuição de metais pesados no perfil de solo

Na área pesquisada, os perfis TC e TCC apresentaram significativa contaminação do solo por todos os metais pesados pesquisados. O Cr apresentou os menores valores (<6 vezes) da relação Teor médio perfil contaminado/teor médio perfil natural, enquanto Cu e Zn apresentam valores de até aproximadamente 1.000 vezes. Mn, Pb e Cd exibem teores altos, com valores intermediários. A contaminação não está uniformemente distribuída ao longo dos perfis, apresentando intervalos onde

ocorre presença maciça de MP, como no furo TCC-03, entre 1,25 e 3,25m, que exhibe concentração de 56% de Cu e 23% de Zn.

As análises de amostras de solo natural, sotoposto ao aterro contaminado, expõem concentrações anômalas, principalmente de Cu, Zn e Mn, o que indica a mobilidade dos mesmos em direção a níveis mais profundos do perfil. Amostras superficiais no perfil TN (até 0,50 m de profundidade) também indicaram valores acima do *background* de Mn, Zn e Cu, evidenciando a dispersão atmosférica como mecanismo de transporte de metais para o solo superficial.

Os metais **Cu**, **Zn** e **Mn** ocorrem principalmente como sulfatos, muitas vezes associados a minerais neoformados como barita (BaSO_4) e gipsita (CaSO_4). No processo de cristalização de minerais neoformados é comum ocorrer o aprisionamento dos metais acima citados, como também de Pb e Sn. Em alguns espectros EDS observou-se a presença de cloretos, sais extremamente solúveis em clima tropical úmido.

Na porção basal do aterro contaminado, abaixo de 3,0 m de profundidade, identificou-se através do MEV, estruturas orgânicas complexas, que aprisionam metais em suas inúmeras cavidades. Ocorrem minerais acessórios comuns como ilmenita e magenetita, sais de Cu e Zn e metais como Mn, Cr e Sn.

O Mn, depois do Cu e Zn é o metal que apresenta os maiores teores. Ao contrário destes metais, no entanto, detectou-se teores anômalos de Mn (1750 mg/Kg - AAF) no perfil natural, no furo TN-03, entre 4,25 e 5,00 m de profundidade. Deve-se salientar que no mesmo intervalo, utilizando abertura EDTA, não se constatou qualquer anomalia (68 mg/Kg). Como nesta última abertura não ocorre ataque ao óxidos, supõe-se que o Mn esteja nesta forma. Em lâminas de amostras da unidade Aterro+colúvio+isalterita no perfil contaminado, observou-se a presença do metal, na forma de óxidos e hidróxidos, disseminado na matriz e em bandas plano paralelas, alternadas com óxidos e hidróxidos de Fe. A identificação foi realizada através do EDS.

O **Pb** foi identificado na forma de sulfato e na forma de cristais tabulares, bem desenvolvidos, cuja provável composição é PbCO_3 (cerussita).

O **Cr** e o **Cd** só apresentaram concentração expressiva no intervalo de concentração de resíduos detectado no furo TCC-03, entre 1,25 e 2,75 m de

profundidade. A contaminação por **Cr** só foi detectada através das análises com abertura EDTA, conforme pode-se visualizar na **Tabela 6.4**. O cromo aparece tanto no perfil natural, como no contaminado na forma de cromita.

8. CONCLUSÕES

A análise da contaminação do solo por metais pesados é um procedimento complexo que exige a utilização de diversas técnicas de amostragem e análise. No presente estudo foi testada a eficácia do uso de ferramentas usualmente empregadas na geoquímica de superfície clássica, para caracterizar o comportamento de metais pesados no solo e subsolo.

Os resultados obtidos permitiram estabelecer conclusões específicas para o local pesquisado e algumas considerações de caráter genérico.

8.1 Conclusões específicas para o local pesquisado

Os estudos e análises realizados permitem estabelecer as seguintes conclusões :

- I. Houve importante contaminação do solo e do subsolo, por resíduos ricos em metais pesados, dispostos de forma desordenada, na forma de aterro, ao longo do curso superior do córrego das Jaboticabeiras, que nasce no interior do estabelecimento industrial. Na presente dissertação objetivou-se o estudo em detalhe de três seções e não a determinação da extensão total da contaminação.
- II. Ocorreu impacto (presença de metais pesados em teores superiores ao *background*) no solo sotoposto. O lençol freático, assim como a drenagem superficial também apresentam valores anômalos dos metais pesquisados.
- III. O transporte atmosférico de particulados provenientes da indústria, atingiu áreas (seção TN) que não haviam sido contaminadas pela disposição direta de resíduos sobre o solo. Tal fato se reflete nos valores mais altos dos metais, principalmente Cu, Zn e Mn nos primeiros 0,50 m do perfil de solo.
- IV. Todos os metais pesados estudados apresentaram teores nos perfis contaminados (TC e TCC) muito superiores aos registrados no *background* (perfil TN).

Comparando-se com os valores da Lista holandesa (THEELEN & NIJHOF, 1996), verifica-se que **Cu, Pb e Zn** exibem teores médios muitas vezes superiores ao máximo (*intervention value*) permissível, o que exige uma intervenção para a remediação do solo contaminado. As análises químicas revelaram alguns intervalos específicos (Concentração de resíduos), de poucos metros de espessura, com altíssimas concentrações (AAF) dos metais Cu (56 %), Zn (23%) e Pb

V. A abertura das amostras com EDTA revelou-se, principalmente nos intervalos de teores mais baixos, instrumento mais adequado para detectar intervalos contaminados, do que a abertura total por ácidos fortes (AAF). A detecção da contaminação aérea no perfil TN, por exemplo, é muito mais evidente na análises com abertura EDTA. A utilização de dois tipos de abertura mostrou-se interessante, pois permite comparar resultados e contribui para estabelecer a forma química de ocorrência dos metais e consequentemente a disponibilização dos mesmos nos solos.

VI. O **Cd, Pb e Cr**, metais pesados que podem apresentar alta toxicidade, são o subproduto do processo de extração dos metais usados como micronutrientes (Mn, Cu e Zn). Dentre estes apenas o Cr não apresentou teores significativos de contaminação. O Pb foi identificado, provavelmente na forma de cerussita e associado, juntamente com o Cr, com minerais neoformados de barita.

VII. O **Mn**, na forma de óxido, foi identificado formando bandas plano-paralelas alternadas com óxidos/hidróxido de ferro. Os significativos valores deste metal encontrados no perfil TC, em análise EDTA, superiores inclusive ao obtido com AAF, sugerem a ocorrência do metal na forma de sais. No perfil não contaminado o Mn aparece associado a minerais neoformados como barita e apatita.

VIII. Os metais **Cu e Zn**, que apresentaram os mais significativos teores, ocorrem principalmente na forma de sulfatos (solúveis) e aparecem associados a minerais neoformados como barita e gipsita.

IX. Principalmente através da análise MEV/EDS identificou-se como os MP ocorrem no solo: Sais (sulfatos, fosfatos, cloretos, etc.), agregados metálicos, fragmentos metálicos individualizados. Os MP apresentam-se dispersos no solo, aprisionados por minerais neoformados e por complexas estruturas de provável origem orgânica.

X. Os métodos adotados na presente dissertação servem como estudo piloto para a caracterização da área contaminada, que irá estabelecer o método mais adequado para a remediação do solo contaminado na área de estudo .

8.2 Considerações Finais

A conclusão sobre o fato de uma determinada área estar ou não contaminada por metais exige, além de um levantamento bibliográfico, o estabelecimento de valores locais de background. Portanto, a execução de uma malha regular (horizontal e vertical) de amostragem é fundamental.

A legislação brasileira é omissa na definição de parâmetros que determinem o que seja um solo contaminado. Por isso o presente estudo balizou-se em valores utilizados por países, como Holanda, Canadá e EUA, que estão sujeitos a condições climáticas e conseqüentemente processos geoquímicos muito diferentes dos que usualmente ocorrem no Brasil.

A intervenção para a recuperação de solos contaminados passa atualmente por profundas alterações de concepção. Um importante conceito vem sendo aplicado com freqüência no exterior: o da análise de risco. Segundo este conceito a decisão sobre a necessidade de intervenção em uma área contaminada será função do risco à exposição humana, dos danos ao meio ambiente e da possibilidade de migração dos contaminantes. Este conceito é de fundamental importância e privilegia a fase de investigação, com forte suporte em trabalhos de caracterização química. Neste sentido esta dissertação teve o intuito de contribuir para o estabelecimento de uma base para a definição e aprimoramento de métodos de caracterização de sítios contaminados.

Além disso procedimentos como microscopia ótica e microscópio eletrônico de varredura (MEV), com sistema EDS acoplado, possibilitaram estabelecer a morfologia e composição dos minerais formadores do solo e a sua relação com a carga contaminante de metais pesados.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRIANO, D.C. (1986) **Trace elements in the terrestrial environment**. New York, Springer Verlag, 532p.
- ALLOWAY, B. J. (1990) **Heavy metals in soils**. Glasgow, Blakie Academic. 339p.
- ALLOWAY, B. J. (1995) **Heavy metals in soils**. 2.ed. Glasgow, Blakie Academic. 368p.
- ALTAFINI, M.; MELLO Jr., R.F.; SÍGOLO, J.B.(1994) Caracterização do comportamento geoquímico de metais poluentes no manto de alteração na região de Suzano-SP. In: SIMPÓSIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2., São Paulo, 1994. **Programa e Resumos**. São Paulo, USP. p. OMO3.
- AMARANTE, A. (1997) **Comportamento geoquímico de metais pesados em sedimentos argilosos da bacia de São Paulo, Suzano - SP**. São Paulo, 98p. (Dissertação - Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 98 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM (1995). **Standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites**. Barr Harbor, ASTM. 51p. (ASTM E 1739-95).
- ANGINO, E. E.; WILBUR, C.K. (1989) Retention of Cd, Pb and Zn by fractured shale units, simulation of reactivity in unconsolidated zone. In: INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, 28., Washington, 1989. **Abstrats**. Washington, AGU. v.1, p 47-48.

- ASSUNÇÃO, J.C.B. de (1996) **Análise mineralógica, geoquímica e textural de lodos gerados e dispostos pela ETE de Barueri-SP: associações com metais pesados e seus efeitos no solo.** São Paulo, 120 p. (Dissertação - Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- AUBERT, H.; PINTA, M. (1977) **Trace elements in soils.** Amsterdam, Elsevier. 395p.
- CANNON, H.L. (1978) Rocks; the geologic source of most trace elements. In: CANNON, H. L.; CONNALLY, G G ; EPSTEIN, J.B. ; PARKER, J.G.; THORNTON, I. ; WIXSON, B.G. **Geochemistry and the environment.** Washington, Natural Academic Science. v.3, p.17-31.
- CETESB (1991) **Diagnóstico ambiental para a avaliação de contaminação do subsolo.** São Paulo, CETESB. 19 p.(Relatório Interno 26/00001/91).
- CETESB (1992a) **Diagnóstico ambiental do aterro contaminado.** São Paulo, CETESB. 9p. (Relatório Interno 26/00001/91).
- CETESB (1992 b) **Avaliação e saneamento de contaminação do solo e água.** São Paulo, CETESB. 20p. (Relatório Interno 26/00001/91).
- CETESB (1993 a) **Relatório integrado de avaliação ambiental do subsolo e de medidas saneadoras.** São Paulo, CETESB. 95p. (Relatório Interno 26/00001/91).
- CETESB (1993 b) **Relatório complementar de análises químicas em cinco poços adicionais.** São Paulo, CETESB. 24p. (Relatório Interno 26/00001/91).
- CETESB (1994) **Background regional do solo para os elementos: chumbo, cromo, manganês, mercúrio, níquel e cádmio.** São Paulo, CETESB. 19 p. (Relatório Interno 26/00001/91).

- CHERTOV, O. G.; LYANGUZOVA, I. V.; KORDYUKOVA, Ye., V. (1985) Mobility of heavy metals in polluted humus illuvial podzolic soil. **Soviet Soil Science**, v.17 n.3, p. 55-62.
- CUNHA, R. C. A. (1989) **Retenção e movimento de zinco em solos do Estado de São Paulo**. Piracicaba, 114p. (Dissertação - Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.
- CUNHA, R.C.A. (1997) **Avaliação de riscos em áreas contaminadas por fontes industriais desativadas. Estudos de casos**. São Paulo, 152p. (Tese - Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE (1977) **Geografia do Brasil** - região sudeste. Rio de Janeiro, IBGE. v.3
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT (1981). **Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo**: escala 1: 1.000.000. São Paulo, IPT. 2v.
- KABATA-PENDIAS, A. ; PENDIAS, H. (1992) **Trace elements in soils and plants**. 2.ed. Flórida, Lewis Publication. 315p.
- LINDSAY, W.L. ; EL-FALAKY, A. A. ; ALBOULROOS, S. A. (1991) Measurement of cadmium activities in slightly acidic to alkaline soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.55, n4, p.974-979.
- MELLO Jr., R.F. (1994) Geoquímica da contaminação industrial do solo e subsolo por metais pesados, na região de Suzano-SP. In: WORKSHOP CIENTÍFICO DE PÓS-GRADUAÇÃO DO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS DA USP 1., São Paulo, 1994. São Paulo, IG-USP. p.43-44.

- MERRINGTON, G.; ALLOWAY, B.J. (1994) The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine sites in the U.K. **Applied Geochemistry**, v.9, p 677-687.
- McGRATH, S.P.; LOVELAND, P.J. (1992) **The soil geochemical atlas of England and Wales**. London, Blackie Academic. 101p.
- MIGUEL, A.H. (1991) Environmental pollution research in South América. **Environmental Science Technology**, v.35, p. 590-594.
- MOGOLLÓN, J.L.; BIFANO, C. (1993) Mobil metallic elements in a urbanized tropical catchment, Lake Valencia, Venezuela. **Chemical Geology**, v.107, p. 431-434.
- MOGOLLÓN, J.L. ; BIFANO, C. (1994) Topography, weather and human activity effects on the behavior of metallic elements in a tropical cathment. **Chemical Geology**, v.114, p. 69-82.
- MOGOLLÓN, J.L., RAMIREZ, A., GUILLEN, R. ; BIFANO, C. (1990) Heavy metals and organic carbon in sediments from the Tuy river basin, Venezuela. **Environmental Geochemistry Health**, v.12, p. 277-287.
- NEWMAN, J.R.; ROSS, C.A.M. (1985) **Mineralogical and geochemical controls on heavy metal pollution in monolith lysimeters**. Keyworth, British Geological Survey. p.1-128. (Report FLPV 85-5).
- PETTIJOHN, F.J.; POTTER, P.E.; SIEVER, R. (1987) Introduction and source materials. In: _____. **Sand and sandstone**. 2.ed. New York, Springer-Verlag. p.1-12.
- PONNAMPERUMA, F.N.; LOY, T.A.; TIANCO, E.M. (1969). Redox equilibra in flooded soils - (pt 2), the manganese oxide systems. **Soil Science**, v. 108, p48-57.

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. **Environmental Technology**, v.16, n. 3, p.223-231.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico (1990). In: **PROJETO SANTA IZABEL/ MOGI DAS CRUZES/ MAUÁ: Relatório final**. São Paulo, Pró-Minério. v.1.

SHEPARD, F.P. (1954) Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. **Journal of Sedimentary Petrology**, v 24, n 3, p.151-158.

SÍGOLO, J.B.; MELLO Jr., R.F.(1994) O uso da geoquímica na caracterização da contaminação industrial do solo por metais pesados. Um caso prático. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38., Camboriú, 1994. **Boletim de Resumos Expandidos**. Camboriu, SBG. v. 1, pg 63-64.

SÍGOLO, J.B.; MELLO Jr. R.F.(1995) Comportamento geoquímico de metais pesados no meio não saturado: um exemplo. CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 5., / CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LINGUA PORTUGUESA, 3. , Niterói, 1995. **Anais**. Niteroi, SBGQ. (CD Room).

SÍGOLO, J.B.; ASSUNÇÃO, J.C.B. (1995) Concentração e dispersão de metais pesados associados a rejeitos urbanos da ETE-Barueri-SP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA , 5., / CONGRESSO GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LINGUA PORTUGUESA, 3., Niterói, 1995. **Anais**. Niterói, SBGQ. (CD Room).

- * SWARTJES, F.A. (1997) Assessment of soil and groundwater quality in the Netherlands : criteria and remediation priority. In: **WASTE TECH SYMPOSIUM, Melbourn, Australia, 1997.** Melbourne, Waste Management of Australia and Australian Waste Water Association. 14 p.

- * THEELEN, R.M.C. ; NIJHOF, A.G. (1996) Dutch methodology of risk assessment of contaminated soil : human health and ecosystem. In: **WORKSHOP "PADRÕES DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS - QUALIDADE E REMEDIAÇÃO,** São Paulo, 1996. São Paulo, CETESB. 18 p.

- URE, A.M.; BERROW, M.L. (1982) In: **Environmental chemistry.** London, Royal Society of Chemistry. capítulo 3 .

- VALADARES, J. M.A.S. (1975) Zinco em solos do Estado de São Paulo: I. Zinco total. **Bragantia, Campinas,** v. 34, n. 5, p. 133-139.

- YU, J. ; KLAROUN, D. (1994) Extraction kinetics of copper, zinc, iron and manganese from contaminated sediments using EDTA. **Water, Air and Soil Pollution,** v. 75, p. 205-225.

ANEXO 1

Descrições Macroscópicas

1. Descrições macroscópicas das sondagens realizadas no perfil TN

Tabela 1 - Descrição macroscópica da sondagem TN-1.

Prof.(m)	Descrição de campo	Classificação
0.00/1.00	Silte argiloso, castanho amarelado, quartzoso (grãos mm, angulosos, micáceo, torrões pretos de matéria orgânica (mm a cm), friável.	Colúvio
1.00/1.25	Silte argiloso, castanho amarelo claro, grãos de quartzo (mm a cm, angulosos), manchas esbranquiçadas (caolim?)	Colúvio
1.25/1.50	Silte arenoso, castanho, esbranquiçado, pouco argiloso, presença de sericita (?), turmalina e pesados (escuros), bastante friável	Sedimento areno-siltoso
1.50/2.25	Silte arenoso, cinza claro amarelado, tendendo para argila arenosa em direção a base, fragmentos orgânicos escuros (carbonizados)	Sedimento areno-siltoso
2.25/4.50	Silte argiloso, amarelo esbranquiçado, micáceo, estruturas bandada (camadas claras e ocre). Entre 3.00 e 3.25m, silte arenoso, ocre, friável.	Sedimento areno-siltoso
4.50/5.00	Silte argilo-arenoso, roxo (vermelho hematita), com porções esbranquiçadas, bandado, aparência de xisto.	Isalterita

Tabela 2 - Descrição macroscópica da sondagem TN-02

Prof.(m)	Descrição de campo	Classificação
0,00 - 0,90	Silte argiloso, castanho tendendo a castanho avermelhado em direção a base, grãos finos a médios de quartzo, fragmentos de matéria orgânica	Colúvio
0,90 - 4,00	Silte argiloso, roxo (vermelho hematita) com pintas brancas, manchas ocre, quartzoso, presença de máficos e caolinita (manchas brancas), friável. A partir de 2,25 m concreções ocre-esbranquiçadas emersas em silte roxo Presença de mineral arredondado e esférico (granada, quartzo ?)	Isalterita

Tabela 3 - Descrição macroscópica da sondagem TN-03

Prof.(m)	Descrição de campo	Classificação
0,00 - 1,00	Argila arenosa, castanho avermelhada, micromicácea, grãos finos a médios de quartzo, fragmentos de matéria orgânica.	Coluvio
1,00 - 1,50	Argila arenosa, castanho avermelhada, micromicácea, em transição gradual para isalterita abaixo.	Coluvio
1,50 - 5,00	Silte argiloso, castanho avermelhado, micromicáceo, arenoso, grãos médios a grossos de quartzo, com fragmentos de matéria orgânica. A partir de 2,00 m, cor roxa, com pintas e manchas esbranquiçadas de caolinita, micáceo, friável. No intervalo de 3,00 a 3,25 torna-se castanho amarelado, com ausência de caolinita, refletindo possivelmente litoestrutura. A partir de 3,25 m torna a apresentar coloração roxo esbranquiçado, as estruturas da rocha matriz (bandeamento) são mais evidentes, concentrações de máficos. De 4,25 a 4,50 intercalações de material castanho e roxo, semelhante a concreções. De 4,75 a 5,00 material semi-consolidado, alteração de mica xisto, roxo acinzentado, com porções castanhas, associações de máficos.	Isalterita

Tabela 4 - Descrição macroscópica da sondagem TN-04

Prof.(m)	Descrição de campo	Classificação
0,00 - 0,25	Argila arenosa, castanha, micromicácea, com matéria orgânica.	Coluvio
0,25 - 0,75	Argila arenosa, ocre, micromicácea, grãos de quartzo mal selecionados e subangulares de granulometria média a grossa, fragmentos de matéria orgânica.	Coluvio
0,75 - 2,25	Argila, plástica, pouco arenosa, dificultando a manobra do trado. Presença de seixo subangular de quartzo (~3 cm).	Sedimento argilo-arenoso
2,25 - 2,50	Transição descontínua sedimento/isalterita, ocorrendo porções ocre e siltico-argilosas, avermelhadas.	Isalterita
2,50 - 4,00	Silte argiloso, roxo com pintas e manchas esbranquiçadas, caolinizado, micáceo, quartzoso e friável. No intervalo de 3,25 a 3,50 m as estruturas da rocha matriz (mica xisto) são mais evidentes, ocorrendo manchas centimétricas de caolim e presença de minerais máficos. De 3,50 a 4,00 m coloração roxa, as porções mais claras estão ausentes, micromicáceo e microcaolínico (litologia reliquiar)	Isalterita

2- Descrição macroscópica dos perfis TC e TCC, localizados na área contaminada

Tabela 5 - Descrição macroscópica da sondagem TC-1

Prof. (m)	Descrição de campo	Classificação
0.00/1.25	Argila arenosa, castanho amarelada, porções avermelhadas (produto de alteração de mica-xisto), micácea, presença de material cinza escuro de tamanho mm a cm e caolim.	Aterro + Colúvio
1.25/3.00	Areia cinza clara, fina no topo (até 1.45 m), mal selecionada, micácea, grãos esparsos de feldspato, presença de máficos, argilosa, caolinítica. Na base do perfil, areia cinza clara, c/a, com tonalidades avermelhadas e esverdeadas, intercalada por argila arenosa, castanho amarelada, micácea. Esta camada pode ser considerada impermeável em relação a sobrejacente. O nível d'água situa-se próximo ao contato aterro/sedimento	Sedimento areno-argiloso

Tabela 6 - Descrição macroscópica da sondagem TC-2

Prof. (m)	Descrição de campo	Classificação
0.00/0.25	Areia siltosa, castanho avermelhada (produto de alteração de mica xisto), fragmentos cinza escuro de Mn(?), micáceo, pouco caolinítica, friável	Aterro + Isalterita
0.25/2.50	Argila arenosa, castanho amarelada, compacta. No intervalo 1.00/1.25 m areia argilosa, cinza escura. A partir de 2.00 até 2.50 argila arenosa, cinza escura.	Aterro + Colúvio
2.50/5.30	Argila siltosa, cinza rósea, micácea, quartzosa. No intervalo de 2.75 a 3.50 m areia argilosa, cinza clara, fina, bem selecionada, quartzosa, grãos de feldspato alterado (caolinizados), friável. A partir de 3.50 m argila arenosa, ocre, com manchas avermelhadas, concreções de Mn de até 0.5 cm, grãos de quartzo angulares (0.5 cm), pouco plástica. Entre 4.00/4.25 m óxido/hidróxido de Mn, em filmes. De 4.25 a 4.75 m argila arenosa variegada, com porções centimétricas de Mn.	Aterro + Sedimento areno-argiloso
5.30/5.50	Material arenoso, castanho avermelhado, micáceo, permeado por hidróxido de Fe	Aterro + Colúvio + Isalterita

Tabela 7 - Descrição macroscópica da sondagem TC-3

Prof. (m)	Descrição de campo	Classificação
0.00/0.10	Horizonte avermelhado	Aterro+ Colúvio + Isalterita
0.10/0.50	Torta de Mn, cinza escura, micácea, friável	Concentração de Resíduos
0.50/0.60	Produto de alteração de mica-xisto, avermelhado e castanho amarelado, arenoso, micáceo, coberto por material cinza escuro (Mn ?), compacto. Presença de matéria orgânica	Aterro+Colúvio+ Isalterita
0.60/1.00	Areia siltosa, cinza média, em parte castanha, matéria orgânica, porções centimétricas de carvão e Mn (?), pouco compacta, semelhante ao colúvio	
1.00/3.00	Produto de alteração, areno argiloso, amarelo avermelhado, tendendo a argilo arenoso, vermelho alaranjado, na base, micáceo (placas centimétricas), presença de turmalina e grãos de quartzo angulosos (até 3 cm). Ocorre material escuro, provável resíduo de Mn, em manchas centimétricas.	
3.00/3.75	Produto de alteração amarelo- esbranquiçado, siltico- arenoso, quartzoso, caolínítico, micáceo, friável, com estruturas preservadas. O Mn se concentra em faixas	

Tabela 8 - Descrição macroscópica da sondagem TC-4

Prof. (m)	Descrição de campo	Classificação
0.00/0.50	Areia argilosa, vermelho esbranquiçada, com porções ocre, caolínica, micácea, bastante friável (produto de alteração de mica-xisto)	Aterro+Colúvio+ Isalterita
0.50/2.50	Argila arenosa, ocre, mesclada com areia argilosa, vermelho esbranquiçada, micácea, fragmentos de material escuro (Mn e restos orgânicos), pouco plástica	
2.50/3.20	Torta de Mn (?), cinza escura, micácea, friável. Até 3.00 m 100% torta, de 3.00 a 3.20 intercala com argila arenosa	Concentração de Resíduos
3.20/5.00	Argila arenosa, ocre, mesclada com areia fina, castanha, quartzosa, grãos centimétricos angulares de quartzo, plástica, permeada por manchas, pintas e filmes de Mn e matéria orgânica. No intervalo de 3.50 a 3.75 m predomina areia fina, castanha, friável.	Aterro+Colúvio+ Isalterita
5.00/5.50	Produto de alteração arenoso, pouco argiloso, amarelo esbranquiçado rosado, grânulos de quartzo e placas de mica centimétricos (aspecto pegmatóide), friável.	Isalterita

Tabela 9 - Descrição macroscópica da sondagem TCC-1

Prof. (m)	Descrição de campo	Classificação
0.00/0.25	Areia argilosa, vermelha esbranquiçada, caolínica, quartzosa, friável (solos de alteração de mica-xisto transportado)	Aterro+Colúvio+Isalterita
0.25/0.50	Areia argilosa c/a, intercalada com silte castanho, friável.	
0.50/1.50	Argila arenosa, vermelho esbranquiçada , caolínica , quartzosa, pouco plástica, intercalada com silte ocre a castanho, porções centimétricas de material escuro (Mn ?). O nível freático situa-se em 1.25 m .	
1.50/2.50	Silte, cinza esverdeado, arenoso, rico em matéria orgânica, restos vegetais conservados, friável. Em direção a base, a partir de 1.75 m, torna-se mais argiloso e plástico.	Sedimento areno-siltoso
2.50/3.20	Argila arenosa, ocre, plástica, com matéria orgânica.	Sedimento argilo-arenoso
3.20/4.70	Argila turfosa, cinza escura, ausência de quartzo, muito plástica.	Argila orgânica
4.70/4.80	Areia cinza clara, mal selecionada, grã fina a grossa, caolínica, grãos subangulares de quartzo.	Sedimento arenoso

Tabela 10 - Descrição macroscópica da sondagem TCC-2

Prof. (m)	Descrição de campo	Classificação
0.00/1.10	Argila arenosa, castanho amarelada, micromicácea, grânulos de quartzo, com porções cinza clara (arenosas e caoliníticas), intercalada por areia argilosa, avermelhada, micácea. Material cinza escuro (Mn ?) ocorre ao longo do intervalo. De 0.00 a 0.25 m predomina a fração arenosa avermelhada, passando a argilosa, castanho, em direção a base.	Aterro + Colúvio + Isalterita
1.10/1.80	Areia fina, esbranquiçada, com porções amareladas, matriz caolinítica, presença de fragmentos de quartzo de até 3 cm, bastante friável.	Sedimento areno-siltoso
1.80/2.80	Silte amarelo-alaranjado, quartzoso, caolinítico, oxidado, presença de fragmentos centimétricos de hidróxido de Fe, tende a se tornar mais alaranjado em direção a base.	
2.80/3.25	Argila, castanho alaranjada, arenosa, porções caolinizadas, grãos endurecidos (hidróxido de Fe ou fragmentos de mica-xisto), pouco plástica.	Sedimento areno-argiloso
3.25/3.50	Areia argilosa, presença de biotita, muscovita e feldspato, fragmentos de mica-xisto.	Isalterita

Tabela 11 - Descrição macroscópica da sondagem TCC-3

Prof. (m)	Descrição de campo	Classificação
0.00/1.40	Silte, vermelho esbranquiçado, presença de material preto centimétrico (Mn ?), bastante friável. Corresponde ao produto de alteração do mica- xisto.	Aterro + Colúvio + Isalterita
1.40/2.75	Intervalo com aproximadamente 1.40 m de espessura, onde se alternam camadas com tortas de Cu+Mn, Mn, Cu+Mn+Zn (?). O Mn apresenta coloração cinza média a escuro e é friável. O Cu verde claro, consistência argilosa. O Zn, avermelhado, textura argilosa, em volume mais reduzido.	Concentração de resíduos
2.75/4.00	Mescla de material proveniente de solo de alteração de Mica-xisto, siltico, vermelho esbranquiçado, micáceo e de colúvio, argilo arenoso, castanho amarelado	Aterro + Colúvio + Isalterita
4.00/4.25	Silte como no intervalo inicial (0.00 a 1.40m).	
4.25/5.00	Argila arenosa, castanho amarelada, quartzosa, apresenta coloração escura no topo do intervalo (4.25 a 4.50 m).	
5.00/5.50	Areia, cinza clara, em parte amarelada, granulação fina, presença de máficos (centimétricos) e grãos de quartzo médios a grossos, cimentada por argila caolinítica.	Sedimento areno-siltoso