UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**COMPORTAMENTO DE ÍONS METÁLICOS
ASSOCIADOS A REJEITOS DE INDÚSTRIA DE
REAPROVEITAMENTO DE ALUMÍNIO E LIGAS
METÁLICAS EM SOLOS/SEDIMENTOS E ÁGUAS**

Mirian Chieko Shinzato

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

SÃO PAULO
1999

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**COMPORTAMENTO DE ÍONS METÁLICOS ASSOCIADOS A
REJEITOS DE INDÚSTRIA DE REAPROVEITAMENTO DE
ALUMÍNIO E LIGAS METÁLICAS EM SOLOS/SEDIMENTOS E
ÁGUAS**

MIRIAN CHIEKO SHINZATO

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypólito

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO JULGADORA

	Nome	Assinatura
Presidente:	Prof. Dr. Raphael Hypólito	
Examinadores:	Dr ^a Déborah Inês Teixeira Fávaro	
	Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo	
	Prof. Dr. Jorge César Masini	
	Prof. Dr. Uriel Duarte	

**SÃO PAULO
1999**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005652

**COMPORTAMENTO DE ÍONS METÁLICOS
ASSOCIADOS A REJEITOS DE INDÚSTRIA DE
REAPROVEITAMENTO DE ALUMÍNIO E LIGAS
METÁLICAS EM SOLOS/SEDIMENTOS E ÁGUAS**

Mirian Chieko Shinzato

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

SÃO PAULO
1999

*Aos meus pais,
pela dedicação e,
aos meus irmãos,
pela confiança
depositada em mim*

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças à colaboração de muitas pessoas a quem a autora deseja expressar seus sinceros agradecimentos.

Ao Prof. Dr. Raphael Hypolito, credor do profundo reconhecimento da autora pela orientação segura, sugestões e críticas durante o desenvolvimento deste trabalho e, principalmente, pela amizade e incentivo, além de, pacientemente, corrigir e revisar os textos, a sincera gratidão.

Os agradecimentos são extensivos ao Prof. Dr. Uriel Duarte pela acolhida nas dependências do Laboratório de Hidroquímica do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS) do IG/USP, e à Prof^a. Dr^a Mária Szikszay pelas importantes sugestões nos trabalhos de campo.

À "RPN - Moagem de Resíduos Metálicos Ltda", em especial ao Sr. João dos Santos Tomé, por fornecer informações e permitir o desenvolvimento deste estudo na área da empresa.

À Engenheira Química Rosely A. L. Imbernom e ao Disque-Tecnologia da USP pela sugestão do tema deste trabalho e pelo apoio técnico.

Ao Prof. Dr. Vanderlei M. John do Departamento de Engenharia de Construção Civil da Escola Politécnica da USP pela caracterização física dos blocos confeccionados com os rejeitos.

Ao Prof. Dr. Henrique Khan e à Química Giuliana Ratti do Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP (Engenharia de Minas) pela realização das análises químicas por fluorescência de raios X das amostras.

Ao Prof. Dr. Thomas Rich Fairchild pelas sugestões e revisão do texto em inglês e ao Prof. Daniel Atencio pelas correções do texto.

Ao Geólogo Silvio Takashi Hiruma pelo incentivo, apoio e principalmente pela companhia durante todo o período deste trabalho.

A autora deseja destacar e agradecer imensamente as colaborações prestadas pela Química Maria Lúcia da Silva pelas análises químicas realizadas no Laboratório de Absorção Atômica do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas da USP.

À Física Célia Alves Surita e à Geóloga Ivone da Silva Silveira pelas sugestões e companhia durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Paleontologia e Estratigrafia do IG/USP, em especial ao Engenheiro Metalúrgico Isaac Sayeg, responsável pela obtenção de imagens e análises das amostras.

Ao Físico Flávio Machado de Souza Carvalho do Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Mineralogia e Petrologia da USP. Especial agradecimento ao Sr. João Baptista pelo auxílio na área de informática.

Aos colegas da pós-graduação do IG/USP, em especial ao Klaus pelas sugestões e auxílio na área de informática, Rosana, Gilson, Iede, Carmem, Annabel e Sandra, pelo apoio e companhia durante os anos de estudo.

Às geólogas Mika, Jeane e Cláudia, e à estagiária Janaína, que de uma maneira ou outra, prestigiaram a elaboração desta tese.

À equipe da gráfica, pela confecção final deste trabalho e à biblioteca do IG/USP, pelo eficiente atendimento.

Ao Tadeu e Denise da Secretaria do Departamento de Mineralogia e Petrologia, à Lourdes da Secretaria do Centro de Pesquisa de Águas Subterrâneas, à Ana Paula e Magali da Secretaria da Pós-Graduação, pelos serviços prestados e simpatia com que sempre atenderam.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão de recursos (Proc. 95-3744-0) que muito auxiliaram na realização deste trabalho.

RESUMO

No Município de Itaquaquecetuba (São Paulo, Brasil) encontra-se grande número de empresas que recuperam alumínio metálico a partir de escórias provenientes de indústrias de reciclagem (fundições). O processo é ainda muito rudimentar e consiste basicamente na moagem, lavagem e peneiramento da escória. Apesar de simples, durante o processamento das escórias podem ocorrer reações químicas bastante complexas produzindo gases tóxicos como metano e amônia, além de grande quantidade de resíduos líquidos e sólidos. Os efeitos causados pelas atividades destas pequenas empresas foram estudados visando determinar o comportamento dos principais constituintes químicos provenientes das escórias e dos resíduos que são liberados para o meio.

A empresa RPN – Moagem de Resíduos Metálicos Ltda., onde se desenvolveram os estudos, localiza-se próxima a uma lagoa da qual são retiradas águas utilizadas em seus processos de lavagem. Amostras representativas de solos, sedimentos, águas (da lagoa, zona saturada e de chuva) e materiais envolvidos no processo de reciclagem (escórias e rejeitos) foram coletadas e analisadas física, química e mineralogicamente.

As escórias são quimicamente constituídas por Al, Mg, Na e K, além de Cu, Pb, Zn, Ni e Mn em menores quantidades. Todos os metais presentes, exceto Al, Na e K são provenientes das ligas que originaram as sucatas de alumínio que são fundidas em fornos rotativos. O rejeito sólido produzido durante a lavagem da escória é composto predominantemente de óxidos de alumínio e magnésio, de hidróxidos de alumínio, além de metais-pesados em quantidade-traço.

O NaCl – presente em grande quantidade na escória - por tratar-se de composto muito solúvel, tem seus íons como principais componentes do rejeito líquido. Outros compostos solúveis acham-se na forma de complexos como $[Al(OH)_4]^-$, $[Pb(OH)_4]^{2-}$ etc.

Durante o processo de reciclagem ocorre intensa liberação de íons para o meio ambiente, uma vez que tanto a escória como os rejeitos são estocados a céu aberto e, por isso sofrem constantes lixiviações gerando soluções com mesma composição química do resíduo líquido e pH em torno de 10. Os íons lixiviados reagem sob novas condições do meio e dependendo de suas características algumas precipitam formando hidróxidos como $Al(OH)_3$. Outros como o Na^+ , por se encontrar em

elevadas concentrações, são adsorvidas pelas superfícies dos minerais, e acabam liberando íons originalmente presentes no meio, principalmente Al^{3+} e Fe^{2+} , cujas hidrólises promovem o aumento do conteúdo hidrogeniônico na solução e consequentemente a solubilização de íons como Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} .

A textura arenosa e os minerais como caulinita, quartzo, feldspatos e micas, predominantes no meio, pouco ou quase nada influi na retenção dos íons. Assim sendo, os elementos móveis atingem facilmente o aquífero freático cujas características acabam sendo alteradas, como composição química e pH.

As características químicas da lagoa, que recebe os rejeitos descartados pela empresa, também são modificadas pela entrada de novos elementos, principalmente nas regiões mais profundas onde se acumulam os rejeitos e, em consequência, há aumento nas concentrações em amônio, alumínio e alguns metais-pesados em forma de complexo. Estes elementos em solução são altamente tóxicos para a vida aquática.

Os dados obtidos levaram, além da detecção dos agentes poluidores gerados pela empresa, a apresentação de alternativas em suas técnicas a fim de minimizar a contaminação da área.

ABSTRACT

In Itaquaquecetuba municipality (São Paulo, Brazil) there are a great number of companies that recover metallic aluminum from dross produced in foundries of industries that recycle aluminum. The process is very rudimentary and consists basically of crushing, washing and sieving the dross. These simple processes produce complex chemical reactions that generate toxic gases, such as methane and ammonia, as well as a great amount of liquid and solid residues. This thesis examines the geochemical behaviour and effects of the principal elements released from the dross and the residues into the environment.

The RPN - Moagem de Resíduos Metálicos Ltda company, where this study was carried out, uses water from a nearby pond for washing the dross. Samples of soils, sediments, water (from the pond, saturated zone and rain) and materials involved in the recovery process (dross and residues) were collected for physical, chemical and mineralogical analyses.

The main metallic ions in the dross are Al, Mg, Na and K, with smaller amounts of Cu, Pb, Zn, Ni and Mn. All these constituents, except Al, Na and K, are derived from alloys in the scraps that are melted in the rotary foundries. The solid residue produced during washing consists predominantly of aluminum and magnesium oxides, aluminum hydroxides and heavy metals in trace concentrations.

NaCl is present in great amounts in the dross. Being quite soluble in water, it dominates the liquid residue. Other soluble components are complex forms, such as $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$, etc.

During the recovery process, ions are released into the environment because both the dross and the residues are stored openly above ground without any kind of protection. Consequently, they are constantly subjected to leaching by weathering, resulting in solutions with the same chemical composition as the liquid residue and a pH almost 10. When the leached ions reach new environments they react and some precipitate as hydroxides (for example, $\text{Al}(\text{OH})_3$). Others, like Na^+ , present in great amount in solution, may be adsorbed on mineral surfaces, displacing other ions, mainly Al^{3+} and Fe^{2+} which hydrolyze, thereby increasing the amount of hydrogen in solution which, in turn, increases the solubility of Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} .

Ion fixation is not favored by the sandy texture and mineral composition (predominantly kaolinite, quartz, feldspars and micas) in the local soils. Hence, the most mobile elements easily reach the phreatic aquifer and modify the chemical composition and pH of the immediate environment.

Likewise, the characteristics of the pond that receive the residues discharged by the company are modified by the introduction of new elements, especially in its deeper parts, where the residues accumulate and the concentration of the ammonium, aluminum and some heavy metals in complex forms increases. These elements in solution are very toxic for aquatic life.

Besides identifying the main pollutants generated by the aluminum recovery industry, this study also suggests several alternatives to present techniques that may help to diminish this sort of contamination.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	vi
I. INTRODUÇÃO.....	01
1. OBJETIVOS.....	03
2. LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	03
3. ASPECTOS GEOLÓGICOS.....	07
3.1. <i>Geologia Regional</i>	07
3.2. <i>Geologia Local</i>	09
II. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE OBTENÇÃO DO ALUMÍNIO.....	11
1. OBTENÇÃO PRIMÁRIA – A PARTIR DA BAUXITA	11
1.1. <i>Processo Bayer</i>	11
1.2. <i>Processo Hall-Hérault</i>	11
1.3. <i>Escória da indústria do alumínio</i>	14
2. OBTENÇÃO SECUNDÁRIA – ESCÓRIAS E SUCATAS.....	16
3. OBTENÇÃO TERCIÁRIA – LIXIVIAÇÃO DE ESCÓRIAS.....	16
4. RECICLAGEM DO ALUMÍNIO.....	18
III. A EMPRESA – SUA TÉCNICA.....	22
IV. METODOLOGIA.....	28
1. CAMPO.....	28
1.1. <i>Poços de monitoramento e amostragens de solos/sedimentos...</i>	30
1.2. <i>Amostragem de matéria-prima (escória)</i>	31
1.3. <i>Amostragem dos rejeitos sólido e líquido (efluente)</i>	31
1.4. <i>Amostragem de material acumulado nas tubulações de descarte de rejeitos (crosta)</i>	34
1.5. <i>Amostragem de águas da zona saturada</i>	34
1.6. <i>Amostragem de águas das chuvas</i>	34
1.7. <i>Amostragem de águas da lagoa</i>	35

2. LABORATÓRIO.....	37
2.1. <i>Fase Sólida</i>	37
2.1.1. Análise Mineralógica.....	38
2.1.2. Análise Granulométrica.....	38
2.1.3. Análise Micromorfológica.....	38
2.1.4. Determinação de pH em solos/sedimentos.....	39
2.1.5. Análise Química.....	40
2.2. <i>Fase Líquida</i>	42
2.2.1. Análises Químicas.....	42
V. RESULTADOS.....	44
1. FASE SÓLIDA.....	44
1.1. <i>Granulometria e matéria-orgânica</i>	44
1.1.2. Solos/Sedimentos.....	44
1.2. <i>Mineralogia e Micromorfologia</i>	48
1.2.1. Solos/Sedimentos.....	48
1.2.2. Matéria-prima, Rejeito sólido e Crosta.....	50
1.3. <i>Dados Químicos</i>	56
1.3.1. Solo/Sedimento.....	56
1.3.2. Matéria-prima, Rejeito sólido e Crosta.....	60
2. FASE LÍQUIDA.....	62
2.1. <i>Dados Químicos</i>	62
2.1.1. Efluente (rejeito líquido).....	62
2.1.2. Águas da zona saturada.....	63
2.1.3. Águas de chuva.....	71
2.1.4. Águas da lagoa.....	73

6- Produção e transformação do alumínio primário (Weingaertner & Schroeter, 1991).....	13
7- Esquema das principais etapas que envolvem as produções de alumínio, escórias e outros resíduos da indústria do alumínio.....	15
8- Esquema das etapas utilizadas pelas empresas terciárias que concentram o alumínio metálico a partir da lavagem das escórias.....	17
9- Propaganda veiculada pela Latasa para esquematizar o processo de reciclagem do alumínio (ABAL, 1992).....	19
10- Esboço da área de estudo indicando os itens que compõem a RPN e a localização dos poços de monitoramento.....	23
11- Área de estocagem da escória.....	24
12- Tanques de decantação que recebem os rejeitos.....	25
13- Lingotes de alumínio obtidos na fundição de sucatas de alumínio.....	27
14- Aspecto do local de estudo há cerca de 25 anos onde funcionou um porto de areia e em cuja cava central, atualmente, se encontra uma lagoa e, em uma de suas bordas, as instalações da RPN.....	29
15- Blocos métricos de escórias recém estocados no pátio da empresa RPN (a). Escórias alteradas pela ação intempérica (b).....	32
16- Rejeito sólido depositado sobre o terreno.....	33
17- Esboço da área de estudo mostrando a distribuição dos pontos de amostragens de águas realizadas na lagoa.....	36
18- Fluxograma das etapas laboratoriais das amostras sólidas.....	37
19- Fluxograma das etapas de preparação das amostras da fase líquida para análises instrumentais.....	42
20- Classificação textural das amostras de solos coletadas nos pontos PM1, PM2 e PM3 - diagrama triangular de Shepard.....	46
21- Gráficos mostrando a distribuição granulométrica (a- areia; b- silte; c- argila) dos solos/sedimentos nos perfis PM1, PM2 e PM3.....	47
22- Fotomicrografia (MEV) de fragmento da matéria-prima (escória) e análises por EDS em dois pontos.....	51
23- Fotomicrografias com detalhes da matéria-prima (escória).....	52

24-	Fotomicrografia da seção delgada de amostra de material (crosta) retirado das tubulações que despejam os rejeitos para o fundo da lagoa. A análise química semiquantitativa fornecida pelo EDS é dada para os compostos químicos identificados pelos correspondentes mineralógicos.....	54
25-	Fotomicrografias da crosta retirada da tubulação que despeja os rejeitos para o fundo da lagoa. Em detalhe a bayerita precipitada sobre os grãos.....	55
26-	Distribuição dos íons extraídos com HCl (0,1N) dos solos/sedimentos em profundidade. Estão indicados com traços os níveis d'água máximo (traço simples) e mínimo (duplo) medidos em PM1, PM2 e PM3.....	58
27-	Diagramas com os respectivos dados físicos-químicos e químicos das águas da zona saturada coletadas nos poços PM1, PM2 e PM3.....	64
28-	Precipitações acumuladas medidas em 5 períodos entre os meses de fevereiro a novembro de 1996 na área da empresa RPN.....	72
29-	Projeção dos dados de pH inicial e final das soluções preparadas com o rejeito de reciclagem de alumínio sob diferentes condições de pH.....	80
30-	Curvas cumulativas correspondentes ao somatório dos elementos lixiviados nas colunas A, B e C em função do tempo.....	83
31-	Projeção dos elementos lixiviados dos materiais contidos nas coluna A B e C.....	84
32-	Diagramas de eliminações e acúmulos relativos dos óxidos no rejeito sólido e na crosta (a). Em (b) escala amplificada para visualizar a intensidade da variação das frações molares de valores mais baixos. Valores positivos de ΔX indicam aumento relativo do elemento no material, e negativos, diminuição ou eliminação.....	89
33-	Diagramas de enriquecimento em escala log em diferentes profundidades dos pontos PM1 (a) e PM2 (b). Os valores maiores que a unidade representam acúmulo de elemento e os menores, diminuição (eliminação). Em tracejado são dados os valores dos níveis d'água máximo e mínimo medidos nos poços analisados(PM1 e PM2).....	94

34- Comportamento dos íons Mg, Ca, Sr e Mn nas águas de PM2, nos períodos analisados.....	96
35- Curvas cumulativas dos íons analisados em diferentes épocas nas águas das zonas saturadas dos poços PM1, PM2 e PM3 (a). Curvas cumulativas das mesmas águas sem considerar as concentrações de Na ⁺ (b).....	97

TABELAS

1- Métodos analíticos e equipamentos empregados na determinação químicas das amostras sólidas.....	41
2- Métodos analíticos e equipamentos empregados para a caracterização das amostras da fase líquida.....	43
3- Distribuição das frações granulométricas (areia, silte e argila), de conteúdo em matéria orgânica nos pontos analisados e respectiva classificação textural segundo Shepard (1954) - pontos PM1, PM2 e PM3.....	45
4- Composição mineralógica e capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos/sedimentos amostrados nas respectivas profundidades dos pontos PM1, PM2 e PM3.....	49
5- Composição da matéria-prima, do rejeito sólido e da crosta. Em parênteses são citadas as suas correspondências mineralógicas.....	50
6- Concentrações dos íons extraídos com solução de HCl (0,1N) das amostras de solos/sedimentos coletados em PM1, PM2 e PM3. São dados também os valores de pH obtidos em água e em solução de KCl (0,1M).....	57
7- Análises químicas da matéria prima (sem alumínio metálico), do rejeito sólido dos tanques de decantação e da crosta formada no fundo da lagoa.....	60
8- Teores (%) de C, H e N da matéria-prima.....	61
9- Dados analíticos da água captada da lagoa e utilizada no tambor rotativo e do efluente gerado e estocado em tanques de decantação.....	62

10- Parâmetros físico-químicos e químicos das águas de chuva coletadas entre os meses de março a novembro de 1996.....	71
11- Dados analíticos e valores de pH das águas coletadas na superfície da lagoa em oito pontos distintos (novembro de 1995).....	73
12- Dados analíticos das águas superficiais (S) e de fundo (F) da lagoa, coletadas em dezembro de 1996.....	74
13- Dados químicos dos constituintes metálicos, produtos da lixiviação do rejeito em extrator soxhlet.....	77
14- Valores de mobilidade relativa (MR) calculados a partir de dados normalizados (%) dos elementos encontrados no rejeito sólido e na solução de lixiviação.....	78
15- Valores aproximados de pH de precipitação dos íons metálicos em forma de hidróxidos.....	78
16- Resultados analíticos das soluções finais das misturas de rejeito em diferentes condições de pH.....	79
17- Resultado analítico das soluções em contato com os materiais das colunas A, B e C. As concentrações dos elementos acham-se em ppm	82
18- Concentrações dos principais óxidos da escória, do rejeito sólido e da crosta (normalizadas), suas respectivas frações molares (X) em % e as variações de X (ΔX) do rejeito sólido e da crosta.....	88
19- Valores da variação de pH (ΔpH) para os solos e sedimentos coletados dos pontos PM1, PM2 e PM3.....	91
20- Razões (E) entre os valores de concentrações de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} extraídos com HCl (0,1N) dos solos em PM1 e PM2, e os de referência (PM3).....	92

I. INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental, dada a gravidade de suas consequências, tem sido uma das grandes preocupações do meio científico e tecnológico. A prática constante de se descarregar dejetos domésticos e resíduos industriais nos solos e corpos d'água tem interferido e modificado, de forma agravante, as condições originais desses meios.

Assim sendo, torna-se imprescindível o estudo do comportamento geoquímico das principais substâncias envolvidas no processo industrial e conhecer a forma como estas podem agir quando liberadas no meio ambiente.

Este trabalho enfoca os problemas ambientais provocados pela indústria de reciclagem de alumínio que tem proliferado de forma desordenada, principalmente na região da Grande São Paulo. Seu objetivo principal é de estudar o comportamento geoquímico do alumínio e outros metais associados ao resíduo industrial, nos solos e nas águas (superficiais e do aquífero freático).

Um dos problemas causados pelas altas concentrações de alumínio em sistemas aquáticos, por exemplo, é a contínua diminuição de peixes (Baird, 1995). Ultimamente, têm-se discutido muito sua influência sobre a fisiologia humana, principalmente por associá-lo às doenças de Alzheimer e de insuficiência renal, entre outros (Fishbein, 1992).

O alumínio é, depois do ferro, o metal mais utilizado e reciclado atualmente e, por este motivo, mesmo as escórias produzidas durante sua obtenção a partir de tratamento da bauxita, são compradas por indústrias secundárias - que recuperam o metal através de fusão com cloreto de sódio. Em consequência desta reciclagem, novas escórias são geradas, porém com menor quantidade em alumínio metálico e que, mesmo assim, são compradas por outras micro-empresas. Estas micro-empresas recuperam a parte metálica da escória através de processos artesanais de moagem, lavagem e voltam a vendê-la para as empresas de fundição de metais. No final, gera-se um ciclo de reciclagem de resíduos industriais que, a princípio, parece beneficiar o meio ambiente, uma vez que o metal é sempre recuperado. No entanto, os resíduos finais que não contêm quantidades apreciáveis em alumínio metálico acabam não sendo reutilizados, e

por este motivo são descartados no próprio local de trabalho sem sofrer tratamento prévio algum.

Os resíduos gerados nos processos de reciclagem a base de moagem e lavagem são constituídos, de modo geral, por mistura bastante complexa contendo metais livres, óxidos metálicos, carbetos e nitretos, entre outros, que por hidrólise produzem gases tóxicos como acetileno (C_2H_2), metano (CH_4) e amônia (NH_3). A parte líquida deste resíduo (efluente), rica nos componentes solúveis da escória e com pH em torno de 10,0, é descartada para corpos d'água locais. O mesmo ocorre com o rejeito sólido, que fica disposto no próprio terreno onde funciona a empresa.

O presente trabalho desenvolveu-se na área de uma micro-empresa que recupera o alumínio a partir da moagem e lavagem de escórias, provenientes de fundições locais, e localizada às margens de uma lagoa que é sazonalmente ligada ao Rio Tietê, no Município de Itaquaquecetuba (SP). Esta empresa tem sido, como muitas outras, autuada pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) por dispor a matéria-prima de reciclagem (escória) e seus resíduos inadequadamente no local de trabalho.

O eventual fechamento destas pequenas empresas, no entanto, não implica numa forma definitiva de se solucionar o problema de poluição ambiental, uma vez que sem elas as fundições não teriam como repassar suas escórias e, conseqüentemente, quantidade significativa de alumínio recuperável seria desperdiçada. Por outro lado devido às vantagens encontradas neste tipo de atividade (matéria-prima e mão-de-obra barata e abundante), muitas pequenas empresas, mesmo sendo autuadas pelos órgãos de fiscalização ambiental, continuam funcionando na clandestinidade e sempre procurando novos locais com água disponível e gratuita até serem novamente descobertas pela fiscalização.

Deve-se ressaltar que, o reaproveitamento de escórias e de sucatas que gera o alumínio secundário trata-se de processo economicamente muito importante, uma vez que produz aproximadamente 25% do total de alumínio utilizado no mundo (Weingaertner & Schroeter, 1991) gastando-se apenas 5% de energia consumida pela indústria primária (ABAL, 1992).

1. OBJETIVOS

Detectar os agentes contaminantes gerados na recuperação de alumínio a partir de escórias de indústrias secundárias.

Estudar o comportamento dos íons contaminantes associados aos sistemas solo/sedimento e águas de superfície e da zona saturada.

Contribuir com a melhoria das técnicas utilizadas e estabelecer novas alternativas visando remediações e/ou minimizações em relação à poluição ambiental.

2. LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A empresa "RPN – Moagem de Resíduos Metálicos Ltda." localiza-se no Município de Itaquaquecetuba, SP (latitude 23°30'S e longitude 46°22'W), próxima às margens do Rio Tietê.

O local de estudo dista cerca de 40 km, em linha reta, à leste do centro da Cidade de São Paulo (Fig. 1) e o principal acesso à área é pela Rodovia Ayrton Senna (SP-70).

Cerca de 90% do Município de Itaquaquecetuba (83 km²) encontra-se na Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, local já bastante poluído, uma vez que o Rio Tietê tem servido de principal coletor dos despejos industriais e residenciais da região (DAEE, 1975).

A precipitação média anual é de cerca de 1400 mm sendo o período mais chuvoso de outubro a março (DAEE, 1975).

A precipitação anual medida no Município de Itaquaquecetuba em 1996 foi de 1538,8 mm. Nesse ano os meses mais chuvosos foram registrados em janeiro (353,5 mm) e março (249,8 mm), e os menos chuvosos em maio (24,1 mm) e julho (3,4 mm) (DAEE, 1998) (Fig. 2).

A temperatura média anual é de 18 °C, sendo janeiro o mês mais quente do ano (24 °C em média); a umidade relativa não é alta e os ventos em geral não são fortes; a evaporação potencial é avaliada entre 1000 mm e 1300 mm ao ano (DAEE, 1975).

FIGURA 1: Localização da empresa RPN no Município de Itaquaquecetuba na Grande São Paulo (Base cartográfica: IGC, 1992a e b).

FIGURA 2 - Projeção dos dados de precipitação mensal (mm) do ano de 1996, medidos na estação pluviométrica de Itaquaquecetuba, SP (DAEE, 1998).

A empresa RPN situa-se no local onde, há cerca de vinte anos, funcionou um porto de areia, cuja cava principal encontra-se totalmente preenchida de água formando uma lagoa que, sazonalmente, liga-se ao Rio Tietê (Fig. 3).

A área ao redor da cava encontra-se parcialmente aterrada com os materiais descartados (cascalho, argilas etc) durante a extração de areia.

As rochas que afloram na região pertencem à Formação Itaquaquecetuba e fornecem, ainda hoje, areia que sustenta a principal atividade econômica do local.

FIGURA 3 - Fotos aéreas do local de estudo em 1973 (a) e 1994 (b) (TERRAFOTO, 1973 e 1994).

3. ASPECTOS GEOLÓGICOS

3.1. Geologia Regional

A área de estudo pertence à Bacia Sedimentar de São Paulo que integra o Sistema de Rifts Continentais da Serra do Mar (Almeida, 1976), redenominado Rift Continental do Sudeste Brasileiro (Riccomini, 1989). Ela se desenvolveu sobre terrenos cristalinos de idade Brasiliana referentes ao Cinturão de Dobramentos Ribeira e, mais antiga (Hasui *et al.*, 1975).

A Bacia de São Paulo é um hemi-graben com basculamento para NNW preenchido com até 290 m de espessura de sedimentos (Almeida, 1955). Nela são reconhecidas duas unidades litoestratigráficas: formações São Paulo (Pissis, 1842 *in* Riccomini & Coimbra, 1992) e Itaquaquetuba (Coimbra *et al.*, 1983), respectivamente de idades oligocênica (Melo *et al.*, 1986) e cenozóica (de deposição incerta entre oligocênica e pleistocênica), além de sedimentos certamente pleistocênicos e holocênicos (Melo *et al.*, 1987) (Fig.4).

Na Formação São Paulo predominam argilas, siltes e areias finas argilosas, com raras estruturas primárias; as estruturas secundárias, mais proeminentes, são representadas pelas crostas limoníticas e pequenas falhas (Suguio, 1980).

A Formação Itaquaquetuba ocorre sob as planícies atuais dos rios Tietê e Pinheiros, e é formada por depósitos de leques aluviais com conglomerados a blocos e matacões em matriz arenosa sem lama, associados a planície aluvial do tipo "braided" com barras longitudinais de cascalhos e areias grossas, e barras com cristas transversais, provavelmente linguóides, com arenitos de dunas subaquosas (Coimbra *et al.*, 1983; Riccomini, 1989). Nos depósitos destacam-se quantidades significativas de minerais instáveis nos conteúdos pesado (granada) e leve (feldspatos); os níveis orgânicos são escassos e, na maioria das vezes, discretos, no entanto, são abundantes os troncos de madeira fossilizados, tidos como de gêneros de clima tropical úmido (Suguio, 1971; Suguio & Mussa, 1978).

FIGURA 4: Distribuição dos sedimentos terciários e falhas de reativação na área da Grande São Paulo (Melo *et al.*, 1986 *in* Melo *et al.*, 1989).

Localização da área de estudo indicada pela seta.

Em sua área-tipo, a Formação Itaquaquetuba encontra-se sobre unidades pré-cambrianas, estando os limites laterais das exposições de sedimentos em contato através de falhas normais com o embasamento, que é constituído por gnaisses oftalmíticos, gnaisses bandados com intercalações xistosas e graníticas, biotita gnaisses gradando a biotita xistos, gnaisses graníticos e mica-xistos com intercalações de meta-arenitos (Almeida *et al.*, 1984). Os sedimentos desta formação, segundo estes autores, são capeados por unidade aluvionar pouco espessa, atualmente em fase de entalhe pelo Rio Tietê e afluentes, com cascalho na base, areias apresentando estratificação cruzada na porção média e argila turfosa, passando a turfa, no topo.

3.2. *Geologia Local*

Os aspectos geológicos levantados neste estudo foram muito restritos, uma vez que na área de estudo todo o pacote sedimentar original foi retrabalhado devido a interferência do homem na exploração de areia.

Nos afloramentos disponíveis no local foram observados níveis arenosos de coloração avermelhada provavelmente devido à presença de óxido de ferro, com grãos pluriminerálicos, representando fragmentos de rochas do embasamento. O arenito apresenta-se heterogêneo quanto à granulação; os minerais principais são quartzo e feldspatos alcalinos, parcialmente alterado para caulinita e/ou produtos amorfos e, em quantidades menores, tem-se muscovita e plagioclásio, também alterados para caulinita.

Este pacote arenoso apresenta eventualmente camadas arenosas decimétricas contendo seixos esféricos de quartzo e quartzito, que chegam a medir até 10 cm de diâmetro maior. Outros níveis são encontrados intercalando o arenito, como os argilosos e também silticos, em profundidades maiores (Fig. 5).

FIGURA 5 - Distribuição dos sedimentos observados em barrancos localizados abaixo do nível do terreno estudado.

II. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE OBTENÇÃO DO ALUMÍNIO

1. OBTENÇÃO PRIMÁRIA – A PARTIR DA BAUXITA

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre, perdendo apenas para o oxigênio e silício; depois do ferro, constitui-se num dos metais de maior consumo e, de modo geral, é obtido de seu principal minério, a bauxita (mistura de óxidos de alumínio). Para obtenção de alumínio a bauxita é previamente tratada com hidróxido de sódio e calcinada (*Processo Bayer*), antes de ser submetida ao processo eletrolítico de *Hall-Hérault*.

A seguir são apresentados, de modo sintético, os principais métodos de obtenção de alumínio.

1.1. *Processo Bayer*

Neste processo, a bauxita pulverizada, em mistura com solução de soda cáustica, é aquecida a 170°C em autoclave sob pressão de 5-7 atm. O óxido de alumínio é solubilizado ($[Al(OH)_4]^-$), o ferro e a sílica precipitados.

O alumínio, na forma de complexo, é separado por filtração e, em seguida, é precipitado como $Al(OH)_3$. Este material com 99% de pureza, é seco em fornos a temperaturas superiores a 1000°C, estocado em silos e, posteriormente, transformado em metal em celas de redução (Weingaertner & Schroeter, 1991).

1.2. *Processo Hall-Hérault*

No processo eletrolítico o óxido de alumínio (p.f. 2000 °C) é dissolvido em criolita fundida (Na_3AlF_6) (fundente) e transformado em metal por eletrólise. Este processo de produção de alumínio primário foi patenteado há mais de cem anos e ainda é, praticamente, o único método utilizado em escala industrial (Colombrini & Spadaccia, 1989).

No ânodo, processa-se a oxidação do fluoreto e liberação de oxigênio:

O alumínio metálico é separado no cátodo:

O oxigênio formado combina-se com o carbono do ânodo dando CO, que é queimado produzindo CO₂. A medida que se dá a eletrólise, novas porções de Al₂O₃ vão sendo adicionadas à cela.

O alumínio metálico fundido, mais denso do que o banho, é sifonado periodicamente aos fornos de refusão para obtenção de ligas de cobre, magnésio, silício, zinco, manganês etc e, finalmente, é vazado na forma de lingotes, placas, tarugos ou vergalhão *Properzi* (Fig. 6), conforme a aplicação final do produto (Weingaertner & Schroeter, 1991).

Uma cela de redução pode produzir até 900 kg de alumínio (99,5% de pureza) a cada 24 horas, com gasto de, aproximadamente, 17.000 Kwh de eletricidade (ABAL, 1995).

FIGURA 6 - Produção e transformação do alumínio primário (Weingaertner & Schroeter, 1991).

1.3. Escória da indústria do alumínio

A indústria do alumínio gera, durante a fusão, escória constituída de mistura de partículas sólidas provenientes da oxidação do material do banho e de grande quantidade de alumínio líquido retido, devido ao efeito da capilaridade (ABAL, 1992).

Na indústria primária a geração de escória corresponde a aproximadamente 1% do metal produzido (Carvalho, 1991) e esta proporção, sem dúvida alguma, é muito maior na indústria secundária. Dependendo de sua origem, ela pode conter diferentes proporções de alumínio metálico ainda recuperável (Fig. 7).

A escória gerada na indústria primária (escória branca) pode conter entre 20 a 80% em alumínio metálico (Carvalho, 1991). Aquela com 5 a 20% de alumínio metálico é denominada de escória negra e de torta salina, quando o seu teor diminui para 5-10% (Gwinner, 1996). Nestes dois casos as escórias são geradas pelas indústrias secundárias de alumínio que utilizam quantidades significativas de fundentes salinos (NaCl ou KCl) para a sua refusão.

A formação do óxido de alumínio (Al_2O_3) é fortemente exotérmica e tanto a cinética de reação como a espessura da camada oxidada dependem da temperatura e da presença de certos elementos que influem na taxa de difusão do alumínio para a camada do óxido (Carvalho, 1991). Elementos como cobre, ferro, manganês e silício na mistura em fusão não influem muito na formação do óxido, mas zinco, magnésio, cálcio e sódio podem acelerar o processo de oxidação (Drouzy & Richard, 1974).

Normalmente a escória é composta por óxidos dos metais e componentes dos sais utilizados como fundentes. Entretanto, devido às reações que ocorrem na atmosfera do forno, muitas fases podem estar presentes como carbetos e nitretos (Filleti, 1996).

As escórias originadas a partir de refusões de escórias de alumínio com fluxos salinos de NaCl/KCl, além de concentrações significativas em alumina (Al_2O_3), apresentam espinélio (MgAl_2O_4) e, em quantidades menores, óxido de magnésio (MgO), quartzo (SiO_2), e os próprios constituintes dos sais (Tenório *et al.* 1995).

FIGURA 7 - Esquema das principais etapas que envolvem as produções de alumínio, escórias e outros resíduos da indústria do alumínio.

2. OBTENÇÃO SECUNDÁRIA – ESCÓRIAS E SUCATAS

Diante de escórias provenientes das indústrias primárias com quantidades apreciáveis em alumínio, muitas empresas de pequeno e médio porte sentem-se estimuladas a recuperar o metal através da fusão juntamente com outras sucatas como latas em geral, retalhos de processos de extrusão, laminação etc, e acabam gerando misturas com constituições químicas complexas.

O método convencional, empregado pela maioria das empresas que recuperam o alumínio a partir de escórias, consiste na fusão do material reciclado com fundentes, como NaCl, em fornos rotativos aquecidos pela queima de óleo combustível.

O fluxos de sal fundido, além de abaixar a temperatura, é utilizado com a finalidade de quebrar as camadas de alumina da escória e, conseqüentemente, promover o coalescimento das gotículas de alumínio retidas nas estruturas do óxido (Matsuda *et al.*, 1993). O alumínio fundido migra para baixo da camada de sal, que também age como barreira entre o metal e a atmosfera, prevenindo a formação de novos óxidos (Tenório *et al.*, 1995).

3. OBTENÇÃO TERCIÁRIA – LIXIVIAÇÃO DE ESCÓRIAS

Nos Estados Unidos da América aproximadamente 800.000 toneladas de escória negra e torta salina são produzidas anualmente e destinadas aos aterros, enquanto que na Europa, devido à elevada concentração de elementos solúveis, este tipo de escória não pode nem mesmo ser aterrado (Gwinner, 1996; Bodnar *et al.*, 1997).

No Brasil, essas escórias, pobres em alumínio metálico, têm sido processadas pelas empresas terceiristas que recuperam a fração metálica a partir da sua lixiviação com água, através de métodos bastante simples conforme pode ser visto no esquema da figura 8.

FIGURA 8 - Esquema das etapas utilizadas pelas empresas terciárias que concentram o alumínio metálico a partir da lavagem de escórias.

Iniciamente as empresas fragmentam a escória manualmente com marretas, para aumentar a sua superfície de contato; em seguida os fragmentos são introduzidos num tambor rotativo onde é lixiviado com água. Neste processo o alumínio se desprende facilmente da fase não-metálica da escória e, depois de separada manualmente, é vendida às empresas de fundição. A fase não-metálica juntamente com a água forma um resíduo cinza escuro e tem como destino os tanques de decantação; a fase líquida (efluente) separada é reutilizada no processo de lavagem até a sua saturação.

Devido ao elevado custo dos aterros disponíveis na região - cerca de US\$50/t (Filleti, 1995) - os resíduos sólidos retirados dos tanques são, na maioria das vezes, descartados no próprio local. O efluente líquido também é descartado em corpos d'água próximos, de onde normalmente provém a água que lixivia os fragmentos de escória dentro dos tambores rotativos.

Como a maioria dos países desenvolvidos destinam suas escórias (pobres em alumínio: *escória negra e torta salina*) para os aterros, eles já estão adotando técnicas para diminuir a quantidade de sais que são liberados desses rejeitos.

Com o intuito de se recuperarem os sais alguns métodos como da eletrodiálise estão sendo utilizados (Sreenivasarao *et al.*, 1997). Outros, como os descritos por Paget *et al.* (1997), Schirk (1997), Kos (1997) e Gripenberg & Müllerthann (1997) tentam ainda diminuir a geração de escórias a partir do processo de fusão desenvolvendo novos fornos que não necessitam de sais como fundentes e/ou mudando o sistema de aquecimento.

4. RECICLAGEM DO ALUMÍNIO

No Brasil, a atividade de reciclagem de alumínio foi estimulada e intensificada a partir de 1989, com o início da produção de latas para bebidas gaseificadas pela "Latas de Alumínio S.A" (LATASA) (Fig. 9.).

RECICLAGEM DE ALUMÍNIO

FIGURA 9 - Propaganda veiculada pela Latasa para esquematizar o processo de reciclagem do alumínio (ABAL, 1992).

Em 1995 o índice de reciclagem no país atingiu 63%, ultrapassando os Estados Unidos e vários países da Europa (ABAL, 1995). Devido às facilidades encontradas na atividade de recuperação de alumínio o número de empresas de reciclagem continua crescendo, principalmente próximo aos grandes centros urbanos.

A tecnologia utilizada pela maioria das empresas que fundem latas no Brasil é ainda precária e obsoleta, funcionando à base de fornos rotativos com sal de cobertura e sem promover qualquer tipo de tratamento para a retirada de tintas de impressão das latas (Filleti, 1996).

Os benefícios trazidos pela reciclagem de alumínio são vários e de grande importância como, geração de novos empregos, economia significativa de energia elétrica (da ordem de 95%) e diminuição no volume de lixo destinado aos aterros sanitários (ABAL, 1992). No entanto, sem as devidas precauções, esta atividade acaba gerando riscos ao meio ambiente por produzir novos poluentes.

Os poluentes gerados durante o processo de fusão são provenientes da queima de óleo combustível, da carga a ser fundida que contém compostos orgânicos voláteis presentes nas tintas, vernizes etc, da escória retirada dos fornos e do tratamento do metal líquido. Contribuem também os efluentes líquidos associados ao sistema de água de refrigeração dos moldes e o resíduo sólido representado pela escória.

Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) a escória de fundição de alumínio é classificada como resíduo não perigoso (categoria 2 e 3) entretanto, devido às emissões muito intensas de amônia e outros gases como metano e acetileno, pode passar para a categoria 1 (perigoso) (ABAL, 1992). Esses gases são gerados principalmente pelas reações de nitretos, carbetos etc, com a umidade do ar:

O nitreto de alumínio (AlN) é formado pela reação do nitrogênio atmosférico com o alumínio durante o processo de combustão, em altas temperaturas (superiores a 1500^o C) e é potencializado na incandescência da escória (Filleti,1995):

Os carbetos são gerados a partir do processo de aquecimento de óleos e graxas que reagem com o alumínio.

Graczyk *et al.* (1997) quantificaram o metano presente em tortas salinas provenientes de uma indústria de alumínio secundário dos Estados Unidos e chegou ao valor da ordem de 2,5 mL.g⁻¹. Eles também detectaram quantidades menores (aproximadamente 5 vezes a menos) de etano. Estes valores de hidrocarbonetos, por sua vez, permitiram aos autores determinarem a concentração de carbetos reativos, chegando ao valor aproximado de 0,1% em peso.

Muitos são os trabalhos que tratam dos problemas causados pela fundição direta da escória de alumínio e poucos são os que tratam daqueles causados pelo processamento desse material secundário pelas empresas terceiristas. Entre estes destaca-se o de Graczyk *et al.* (1997) que encontrou, entre os principais elementos constituintes do produto de lixiviação da torta salina, Al, Mg, Na, Si, Ca e Fe e concentrações-traços de Cu, Zn, Cu e Pb e Mn.

Os problemas inerentes ao descarte dos resíduos gerados pelas empresas terceiristas de recuperação de metais não foram ainda solucionados e estes acabam sempre nas mãos dos pequenos empresários - que são autuados pelos órgãos ambientais que chegam a fechar suas firmas. Cabe ressaltar que, por este motivo, as pequenas empresas não possuem local definido para a sua instalação e sempre se deslocam até serem "redescobertas" pelos mesmos órgãos de fiscalização ambiental.

Apesar da maioria das empresas de reciclagem funcionar na clandestinidade, as vantagens econômicas encontradas nesta atividade são muito grandes, uma vez que a escória é, em parte, doada e a água, retirada gratuitamente de córregos, lagoas, etc, sem falar da mão-de-obra barata, encontrada principalmente nas periferias das grandes cidades.

III. A EMPRESA – SUA TÉCNICA

A empresa “RPN-Moagem de Resíduos Metálicos Ltda” recupera o alumínio metálico de escórias das indústrias secundárias (fundições) a partir da moagem e lixiviação com água.

Na figura 10 tem-se, em esquema, a localização dos principais itens que compõem a firma.

A escória secundária processada pela RPN consiste de blocos (decimétricos a métricos) contendo pedaços de alumínio metálico disseminado em toda massa de coloração cinza escura. O material é transportado das fundições através de caminhões basculantes e na firma é armazenado a céu aberto (ponto D da figura 10; Fig.11).

No início deste trabalho os blocos eram quebrados manualmente com marretas. Alguns meses depois, foi sugerido a fragmentação por meio de moinho de marteletes improvisado e, evidentemente, com sensível aumento de rendimento. Uma vez fragmentada, a escória é transportada com carrinhos-de-mão até o tambor rotativo, que se encontra em um galpão (4x10) a aproximadamente seis metros da lagoa (ponto B da figura 10). O tambor, do tipo utilizado em postos de gasolina, possui 5 m de comprimento e 1,90 m de diâmetro, trabalha com certa inclinação ($\pm 45^\circ$) e é movimentado, com adaptações grosseiras, por meio de motor de caminhão a diesel. Em seu interior são colocadas cerca de 50 esferas de ferro com aproximadamente 15 cm de diâmetro e pesando cerca de 10 kg para auxiliar na moagem e produzir material com maior superfície de contato da escória e água.

A água de lavagem é proveniente da lagoa e durante o processo é recirculada até adquirir aspecto turvo, denso e consistente para então ser descartada na própria lagoa.

No tambor rotativo entram cerca de 40.000 litros de água e dele saem, aproximadamente, 50.000 litros de solução e sólidos a cada 10 horas. Cabe ressaltar que durante a lixiviação da escória, intensifica-se, em seu interior, a geração dos gases tóxicos e seu acúmulo chega a provocar, esporadicamente, pequenas explosões. A mistura que sai do tambor constitui o resíduo, ou seja, rejeito sólido+líquido, que é conduzida aos tanques de decantação (ponto C da figura 10; Fig. 12). Esses tanques são em número de quatro: os três primeiros com 4x5x1 m e o último com 1x5x1 m, de onde sai a água de volta para o tambor ou para a lagoa.

FIGURA 11 - Área de estocagem da escória.

FIGURA 12: Tanques de decantação que recebem os rejeitos provenientes do tambor rotativo.

Com o auxílio de enxadas, pás e carrinhos de mão, o rejeito é, de tempo em tempo, retirado dos tanques e descartado, em parte, no próprio terreno (ponto E da figura 10) e/ou diretamente na lagoa.

No tambor são tratadas diariamente cerca de 20t de escória e são recuperadas 4t de alumínio. O rejeito gerado, evidentemente, corresponde aproximadamente à diferença – 16t/d.

O alumínio recuperado é peneirado (malha de 20 meshes) e é, desta forma, dividido em duas frações:

a) fração menor que 20#

Pobre em alumínio, podendo conter aproximadamente 25% de Al_2O_3 , destinada a empresas especializadas em material isotérmico (ex: para o resfriamento de aços);

b) fração superior a 20#

Contém 60 a 80% de alumínio metálico e é destinada à fusão, juntamente com outras sucatas, em Ferraz de Vasconcelos (SP), onde são gerados lingotes do metal (Fig. 13) e novas escórias, que voltam ao processo de concentração por lavagem no tambor rotativo (em Itaquaquecetuba).

Em Ferraz de Vasconcelos, são fundidos diariamente cerca de 2 t da fração superior a malha 20 produzindo 1,5 t de lingotes de alumínio e mais de 0,5 t de escórias. Nesta fusão são utilizados 150 kg de NaCl como fundente.

Somente na região de Itaquaquecetuba (SP) são geradas cerca de 8 a 9 mil toneladas de resíduo/mês que são descartados diretamente no meio ambiente.

É necessário salientar ainda que a maioria das firmas de fundição trabalham produzindo duas “fornadas” diariamente com períodos de 12 horas cada uma, chegando a produzir mais de 1,2 t/dia de escória.

Os preços correspondentes ao mês de janeiro de 1998 dos materiais utilizados e produzidos na reciclagem de alumínio são:

- Escória – R\$14,00 a 20,00 (por tonelada);
- Alumínio recuperado na lixiviação da escória – R\$400,00 (por tonelada);
- Lingote (10 kg = R\$12,00) – R\$1200,00 (por tonelada) (obs: teor mínimo de alumínio no lingote aceito para compra é de 70%).

FIGURA 13 - Lingotes de alumínio obtidos na fundição de sucatas de alumínio.

IV. METODOLOGIA

Foram realizados trabalhos de campo para coletas de amostras de matéria-prima (escória) e dos rejeitos sólidos e líquidos gerados durante o processo de recuperação de alumínio.

Como o meio físico reúne os principais agentes responsáveis pelos fenômenos que auxiliam na retenção, precipitação e/ou mobilização dos elementos, torna-se imprescindível sua caracterização física e química. Portanto, para a análise do comportamento dos principais íons metálicos no meio ambiente foram coletadas, no local de estudo, amostras de solos/sedimentos, águas da zona saturada, de superfície e de chuva.

A etapa seguinte, de caracterização (química, física etc) das amostras, assim como de trabalhos experimentais, realizou-se em laboratório.

1. CAMPO

O fato da empresa RPN ocupar uma área onde, há mais de 25 anos foram instalados portos de areia (Fig. 14) com intensa extração e geração de rejeitos heterogêneos - constituídos essencialmente por cascalhos, seixos, areias e por materiais argilosos - é a razão da importância e do cuidado de se estabelecerem as atuais condições em que se encontra o local de estudo. Devido ao pouco tempo em que se estabeleceram as novas condições no terreno, a camada de solo apresenta-se muito incipiente (Fig. 5). Por esta razão, neste estudo, ele será analisado e caracterizado conjuntamente com os sedimentos.

Na fase de campo foram realizadas coletas de várias amostras (sólidas e líquidas) para a caracterização física, química e mineralógica.

Entre os materiais sólidos coletaram-se amostras de solos/sedimentos de três seções verticais, de escórias utilizadas como matéria-prima, dos rejeitos gerados na lixiviação das escórias e do material acumulado nas tubulações de descarte desses rejeitos.

As fases líquidas estudadas englobaram as soluções que são recicladas nos tanques de decantação (efluente), as águas da zona saturada, da lagoa e de chuvas.

FIGURA 14 - Aspecto do local de estudo há cerca de 25 anos onde funcionou um porto de areia e em cuja cava central, atualmente, se encontra uma lagoa e, em uma de suas bordas, as instalações da RPN.

A partir das características do terreno, observadas em superfície e através de escavações, constatou-se a inviabilidade da instalação de lisímetros ou cápsulas porosas e de tensiômetros, uma vez que o lençol freático encontra-se muito próximo da superfície - em alguns pontos chegando a menos de 50 cm no período mais chuvoso. Neste caso fica evidente que a zona capilar (região de transição entre as zonas saturada e não saturada) também estaria situada em profundidades muito rasas. Isto se deve ao fato do terreno se encontrar na várzea do Rio Tietê, onde o predomínio de camadas arenosas promove a formação de um nível d'água associado ao próprio nível do rio (Yassuda *et al.*, 1992).

Através das perfurações com trado, os solos/sedimentos foram amostrados e descritos em vários pontos da área. Estes furos serviram também para as instalações dos poços de monitoramento e para amostragens periódicas das águas do aquífero freático.

Os outros materiais (matéria-prima, rejeitos, águas da lagoa e das chuvas) foram amostrados diretamente no local de estudo e algumas medidas de parâmetros físico-químicos (condutividade, Eh) e químico (pH) foram, também, determinados no local.

Foram realizados, no período de outubro de 1995 a dezembro de 1996, 16 trabalhos de campo sendo 5 para estudos prévios e instalações de poços e o restante para medidas e coletas de amostras.

1.1. Poços de monitoramento e amostragens de solos/sedimentos

Foram escolhidos estrategicamente três pontos para perfurações e instalações de poços de monitoramento que receberam a denominação de PM1, PM2 e PM3 (Fig. 10). PM1 localiza-se ao lado do local de estocagem da matéria-prima e PM2 foi instalado próximo à área de disposição dos resíduos sólidos provenientes dos tanques de decantação. PM3 foi escolhido como referência (branco) e se encontra suficientemente afastado dos demais (aproximadamente 30 metros) e sem sofrer influência da atividade da empresa.

Os furos foram efetuados com trado manual de 3,5 polegadas de diâmetro e as amostras de solos/sedimentos, após quarteamento, foram guardadas em sacos plásticos (aproximadamente 2 kg). A amostragem foi efetuada a cada 50 cm ou quando se constatou mudança na litologia, e teve por finalidade a caracterização textural, mineralógica e química dos materiais sólidos.

Os pontos perfurados foram revestidos com tubos de PVC de 3 polegadas para a instalação dos poços de monitoramento, que foram confeccionados segundo as normas NBR-13895 (ABNT:PN 1:603.06003-1994).

1.2. Amostragem de matéria-prima (escória)

A maior parte da escória de alumínio é doada por fundições secundárias e armazenada diretamente sobre o terreno da empresa (Fig. 15 a), estando sujeita às ações intempéricas. Esta disposição é proposital, uma vez que auxilia na eliminação de gases e acelera a decomposição da escória que, por sua vez, facilita a posterior separação do alumínio metálico (Fig. 15 b).

Foram coletadas várias amostras de escórias diretamente das fundições fornecedoras, em três períodos diferentes, para se obter material mais representativo possível.

1.3. Amostragem dos rejeitos sólido e líquido (efluente)

No processo de lixiviação da matéria-prima com água tem-se a separação da porção metálica da não-metálica. Esta, por conter quantidades apreciáveis em sais solúveis, se dissolve parcialmente e é descartada em tanques de decantação.

O rejeito sólido, inicialmente decantado no fundo dos tanques e em seguida depositado sobre o terreno (Fig. 16), foi coletado e acondicionado em frascos plásticos. Foram efetuadas coletas em três períodos: janeiro, abril e junho de 1996.

A amostragem do efluente ocorreu em ocasiões em que, particularmente, ocorria a saturação das soluções nos tanques de decantação. As amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno após serem lidos os valores de pH, Eh e condutividade.

(a)

(b)

FIGURA 15 - Blocos métricos de escórias recém estocados no pátio da empresa RPN (a). Escórias alteradas pela ação intempérica (b).

FIGURA 16 - Rejeito sólido depositado sobre o terreno.

1.4. Amostragem de material acumulado nas tubulações de descarte de rejeitos (crosta)

Devido ao despejo contínuo de rejeitos durante anos consecutivos as tubulações e parte do fundo da lagoa, próximo do local de descarte, acham-se revestidos por uma crosta de espessura decimétrica, consistente e dura. Parte deste material foi fragmentado, quarteado e amostrado.

1.5. Amostragem de águas da zona saturada

Uma vez confeccionados os poços de monitoramento no terreno da empresa, foram efetuadas coletas periódicas de amostras de águas da zona saturada.

As amostras de água da zona saturada foram coletadas depois de se esgotarem os poços e, nestas ocasiões, também se mediu o nível d'água. Foram determinados os valores de pH, Eh e condutividade. Em seguida as águas analisadas foram filtradas (filtro de 0,45 μ m), acondicionadas em frascos de polietileno e aciduladas - com ácidos sulfúrico para determinações de Na⁺ e K⁺, e nítrico para leitura das concentrações dos demais cátions. Foram também reservadas amostras sem preservantes, como testemunho, e para a determinação de alguns ânions de interesse.

1.6. Amostragem de águas das chuvas

Com o auxílio de um pluviômetro, foram efetuadas leituras e amostragens das águas de chuva no período de fevereiro a novembro de 1996.

A aparelhagem consistiu de um galão de polietileno com capacidade para vinte litros, conectada em sua parte superior a um funil com 20 cm de diâmetro, cuja superfície de coleta foi revestida com tecido para evitar entrada de sujeira, insetos etc. O sistema foi munido de válvula, o que permitia saída de gases à medida que as águas fossem sendo armazenadas. O galão foi instalado ao abrigo

da luz e o funil de captação, no telhado do galpão (item A da figura 10). As águas das chuvas foram amostradas durante os trabalhos de campo e, no momento da coleta, foram medidos os valores de temperatura, pH, Eh e condutividade.

1.7. Amostragem de águas da lagoa

A empresa RPN encontra-se instalada ao lado de uma lagoa com aproximadamente 1300 m² de espelho d'água. A amostragem de águas dessa lagoa foi efetuada em duas ocasiões: a primeira durante os estudos prévios (11/95), quando foram coletadas amostras próximas à superfície em 8 pontos e a segunda, em 12/96, realizada em 5 pontos (Fig. 17), quando foram coletadas amostras em dois níveis: próximo à superfície e cerca de 50 cm do fundo da lagoa e efetuadas medidas de pH, Eh, condutividade e também de alcalinidade total (Hypolito, 1996).

Antes da coleta de água, no entanto, mediu-se a transparência ou o limite de visibilidade da lagoa utilizando-se o disco de Secchi, com a finalidade de se constatar se o despejo constante de rejeitos na lagoa interfere na penetração da luz solar que, por sua vez, pode afetar na produção de oxigênio fotossintético das plantas aquáticas. A partir desta medida pode-se estimar a profundidade em que se situa a zona eufótica, isto é, a zona de luz onde a fotossíntese é possível, e que corresponde a aproximadamente 3 vezes a profundidade de Secchi (Porto *et al.*, 1991).

Para obter o valor do índice eufótico, em vários pontos da lagoa, mediu-se a profundidade (em metros) em que o disco de Secchi desaparecia ao ser mergulhado. As medidas foram tomadas próximo ao meio dia (12:00h), ou seja, quando a incidência de raios solares sobre as águas da lagoa torna-se maior.

A profundidade de Secchi ou o índice eufótico ou ainda índice de transparência (Uhlmann, 1979) tem sido largamente adotado para comparar diferentes corpos d'água. Obviamente não se trata de uma medida real de penetração de luz, mas de uma técnica para se obter o índice de visibilidade sob condições previamente estabelecidas.

01 - 08 - pontos de coleta de água em superfície da lagoa em 11/95

01(S)- 05(S,F) - pontos de coleta em 12/96

S = superfície F = fundo

Profundidade (metros):	
1 = 0,31	2 = 4,65
3 = 17,70	4 = 17,00
5 = 21,00	

Figura 17: Esboço da área de estudo mostrando a distribuição dos pontos de amostragem de águas na lagoa.

2. LABORATÓRIO

Os trabalhos laboratoriais envolveram materiais de fases sólidas e líquidas.

2.1. Fase Sólida

Todas as etapas de tratamento que envolveram a caracterização das amostras sólidas encontram-se esquematizadas na figura 18.

FIGURA 18 - Fluxograma das etapas laboratoriais das amostras sólidas.

As amostras foram secas à temperatura ambiente e destorroadas, pesadas e armazenadas.

Uma porção representativa da fase correspondente ao alumínio metálico foi separada da matéria-prima por catação e peneiração e a matriz, depois de triturada a 200 mesh, foi destinada às análises químicas e mineralógicas.

Para a análise micromorfológica foram separadas amostras da matéria-prima e da crosta (material acumulado nas tubulações de descarte de rejeitos para o fundo da lagoa).

O rejeito sólido, proveniente dos tanques de decantação, assim como os fragmentos da crosta foram secos, triturados a 200 mesh, quarteados e também analisados química e mineralogicamente.

Os solos/sedimentos, depois de secos, foram quarteados e separados para as determinações mineralógicas, químicas e texturais.

2.1.1. Análise Mineralógica

Todas as determinações mineralógicas foram realizadas através de difração de raios X (D5000/SIEMENS) com radiação $\text{CuK}\alpha$. Os difratogramas obtidos para as amostras totais variaram de 3 a 65 graus, passo de $0,050^\circ$, contagem de 0,5 seg/ passo.

2.1.2. Análise Granulométrica

Para as análises granulométricas houve eliminação prévia de matéria orgânica (H_2O_2 10%). Nessa análise utilizou-se o método de peneiramento e pipetagem, onde os grãos de maiores dimensões (grânulos e areias) foram peneirados e os mais finos (silte e argila) separados por pipetagem.

2.1.3. Análise Micromorfológica

As análises micromorfológicas da matéria-prima e da crosta retirada das tubulações foram realizadas através de microscópio eletrônico de varredura (MEV). Ao aparelho da marca LEO - modelo 440i - acha-se acoplado o espectrômetro de energia dispersiva de Si-Li (EDS) da marca OXFORD, através do qual puderam ser

realizadas análises químicas qualitativas e semi-quantitativas para as amostras analisadas.

2.1.4. Determinação de pH em solos/sedimentos

A medida de pH representa a concentração do íon H^+ da solução que preenche os poros e que se acha em equilíbrio dinâmico com as superfícies de cargas negativas das partículas do solo (Alloway, 1990).

Através das medidas de pH realizadas em meio a água deionizada obtém-se os valores de acidez ativa (H^+ livres) e, em meio a solução de KCl, a acidez total, que corresponde ao H^+ livres somados àqueles dissociados pela hidrólise dos cátions trivalentes - deslocados pelo KCl das posições de troca dos minerais disponíveis no meio (Wutke, 1972). Por exemplo:

Para as leituras de pH dos solos/sedimentos utilizou-se eletrodo de vidro e combinado de prata/platina acoplado ao medidor de pH, após calibrações com tampões 4,00 e 7,00. O método adotado foi o mesmo do Instituto Agrônomo de Campinas (Camargo *et al.*, 1986), no qual se considera a relação solo : solução de 1 : 2,5.

Os solos/sedimentos, depois de secos e quarteados, foram peneirados a 2 mm e transferidos para 2 béqueres (A e B). No béquer A adicionaram-se 25 mL de água destilada (previamente fervida) e no béquer B, o mesmo volume de solução de KCl (0,1N). As misturas foram agitadas por 15 minutos e mantidas em repouso por 30 minutos. Em seguida, efetuaram-se leituras de pH nos dois sistemas (A e B).

2.1.5. Análise Química

Os solos/sedimentos foram tratados com HCl (0,1M) para extrair íons adsorvidos nas superfícies de minerais (Strickland & Parsons, 1960 in Dojlido & Best, 1993; Straton, 1966 in Campanella *et al.*, 1985; Schuman, 1979; Chao & Zhou, 1983).

Chao & Zhou (1983) utilizaram várias concentrações de HCl em minerais encontrados em solos e verificaram que pequena parcela da estrutura dos minerais estudados pode se dissolver e a ordem de dissolução encontrada foi: matéria amorfa > magnetita > goethita > hematita. Em trabalhos experimentais, utilizando também várias concentrações de HCl (0,1M; 0,2M; 1,0M e 5,0M) para a obtenção de vermiculitas com H⁺ interlamelar Shinzato (1995) observou destruição parcial da estrutura cristalina do argilomineral com aumento da concentração do ácido.

A decomposição em meio ácido dos argilominerais ocorre devido à capacidade dos íons hidrogênio em atingir a camada octaédrica e deslocar/substituir o alumínio de sua posição original, com desbalanceamento elétrico, que acaba promovendo desestabilidade em toda a estrutura do mineral (Tan, 1982; Taylor & Jenkins, 1988).

Assim, fica evidente que, além dos íons adsorvidos nos minerais, a solução de HCl (0,1M) pode deslocar parte daqueles pertencentes à estrutura cristalina e mobilizar metais-traços neles contidos (Beckett, 1989).

Foram tratadas com HCl 0,1M (100mL) a 40°C, durante cinco dias, 5,0000g de amostra de solo/sedimento, mantendo-se o volume do sistema constante. Após esse período, a solução foi separada por filtração, avolumada e os constituintes metálicos analisados por espectrofotometria de absorção atômica.

Os métodos analíticos utilizados para todas as amostras sólidas (solos/sedimentos, escória, rejeito e crosta) variaram desde os clássicos até os instrumentais conforme indica a tabela 1 .

TABELA 1 - Métodos analíticos e equipamentos empregados na determinação químicas das amostras sólidas.

Métodos analíticos (equipamento)	espécimes químicos
Gravimétrico	SiO_2 , H_2O^+ e H_2O^-
Volumétrico	Al_2O_3 , $Fe_2O_{3(l)}$, CaO e MgO
Espectrofotometria (B275II/Micronal)	MnO , TiO_2 e P_2O_5
Fotometria de chama (B262/Micronal)	K_2O e Na_2O
Absorção atômica (AA7000BC/CG)	Cr^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} etc.
Fluorescência de raios X (PW2400/Philips)	Óxidos e ânions

Para a matéria-prima, em especial, realizou-se a análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio através do aparelho da PERKIN-ELMER, modelo 2400CHN. Esta análise teve o objetivo de verificar a presença de nitretos e carbetos na fase não-metálica da escória, uma vez que ambos reagem com muita facilidade com água e até mesmo com a umidade do ar, provocando o desprendimento de gases e, conseqüentemente, sua diminuição na composição da escória.

Com a finalidade de se diminuir os erros sistemáticos de todas as análises, foram realizadas determinações em paralelo. A influência das impurezas dos reagentes, bem como das contaminações em geral, e os erros analíticos foram determinados pelo uso de brancos, os quais foram também tomados como padrões de comparação nas técnicas espectrofotométricas.

2.2. Fase Líquida

O fluxograma da figura 19 mostra a sequência de trabalhos que envolveram a coleta, preparação e análises químicas das amostras da fase líquida.

FIGURA 19 - Fluxograma das etapas de preparação das amostras da fase líquida para análises instrumentais.

2.2.1. Análises Químicas

Os principais elementos presentes nas águas da zona saturada, das chuvas, da lagoa e do efluente foram determinados através de métodos analíticos indicados na tabela 2.

TABELA 2 - Métodos analíticos e equipamentos empregados para a caracterização das amostras da fase líquida.

Métodos analíticos (equipamento)	espécimes químicos
Potenciômetro (DM-PV/DIGIMED)	<i>pH, Eh</i>
Condutivímetro (DMCM010/DIGIMED)	<i>Condutividade elétrica</i>
Fotometria de chama (B262/MICRONAL)	<i>K⁺ e Na⁺</i>
Absorção atômica (AA7000BC/CG)	<i>Al³⁺, Cr²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Mn²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺ etc</i>
Espectrofotometria (DR2000/HACH)	<i>S²⁻, SO₄²⁻, CN⁻, N-NH₃, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻</i>
Cromatografia (2010i/DIONEX)	<i>Cl⁻, Br⁻, F⁻</i>

V. RESULTADOS

As amostras estudadas foram agrupadas em fases sólida e líquida. As amostras sólidas foram caracterizadas granulométrica, mineralógica, micromorfológica e quimicamente e as da fase líquida apenas quimicamente.

1. FASE SÓLIDA

As amostras da fase sólida são compostas por solos/sedimentos (coletados nos pontos PM1, PM2 e PM3), escórias (matéria-prima do processo de reciclagem de alumínio), rejeito sólido (decantado nos tanques) e crosta (formada pelo descarte de resíduos nas tubulações e no fundo da lagoa), e os seus dados analíticos são, a seguir, apresentados.

1.1. Granulometria e Matéria-orgânica

1.1.2. Solos/Sedimentos

As amostras analisadas em perfil nos pontos PM1, PM2 e PM3 revelam, certa homogeneidade granulométrica, com predomínio da fração areia. Os dados granulométricos são apresentados em porcentagens (Tab. 3) e foram projetados, para a classificação textural de sedimentos clásticos, em diagrama triangular de Shepard (Fig. 20)

Os dados de granulometria revelam que a textura arenosa e suas derivadas siltica, siltico-argilosa e argilosa predominam nos perfis analisados.

A distribuição das texturas nos perfis analisados (PM1, PM2 e PM3) é também apresentada através de gráficos (Fig. 21)

TABELA 3 - Distribuição das frações granulométricas (areia, silte e argila), de conteúdo em matéria orgânica nos pontos analisados e respectiva classificação textural segundo Shepard (1954) - pontos PM1, PM2 e PM3.

Amostra		fração granulométrica (%)			Classificação de Shepard	Matéria orgânica (%)
Ponto	prof.(m)	areia	silte	argila		
PM1	~ 0,0-0,5	80,17	10,11	9,71	areia	11,60
	0,5-1,0	77,19	15,26	7,38	areia	6,80
	1,0-1,5	47,91	30,35	21,73	areia siltica	6,30
	1,5-2,0	63,55	26,35	10,09	areia siltica	6,70
	2,0-2,5	47,87	30,35	21,77	areia siltica	7,50
	≈ 2,5-3,0	40,25	32,70	27,04	areia siltico argilosa	8,87
	3,0-3,5	64,77	21,70	13,53	areia siltica	5,02
	3,5-4,0	49,88	27,41	22,70	areia siltica	6,00
PM2	~ 0,0-0,5	76,26	16,33	7,41	areia	6,30
	0,5-1,0	63,56	26,25	10,19	areia siltica	5,26
	1,0-1,5	62,46	27,32	10,20	areia siltica	3,54
	1,5-2,0	38,98	38,72	22,29	areia siltica	6,20
	≈ 2,0-2,5	53,85	33,52	12,62	areia siltica	6,39
	2,5-3,0	43,38	21,83	34,78	areia argilosa	3,99
	3,0-3,5	61,70	26,28	11,99	areia siltica	7,85
	3,5-4,0	42,98	29,50	27,51	areia siltico argilosa	5,89
	4,0-4,5	39,33	34,74	25,93	areia siltico argilosa	1,62
PM3	~ 0,0-0,5	76,26	16,33	7,41	areia	4,14
	0,5-1,0	84,93	8,35	6,72	areia	3,10
	1,0-1,5	54,97	28,58	16,44	areia siltica	2,40
	≈ 1,5-2,0	36,90	26,64	36,45	areia siltico argilosa	2,87
	2,0-2,5	43,96	27,15	28,88	areia siltico argilosa	3,00
	2,5-3,0	35,99	23,88	40,12	areia argilosa	2,62
	3,0-3,5	52,81	34,52	12,66	areia siltica	2,72
	3,5-4,0	35,68	26,50	37,81	argila siltico arenosa	4,41
	4,0-4,5	19,23	34,32	46,44	argila siltica	4,13

~ nível d'água máximo

≈ nível d'água mínimo

FIGURA 20 - Classificação textural das amostras de solos/sedimentos coletadas nos perfis PM1, PM2 e PM3 - diagrama triangular de Shepard.

FIGURA 21 - Gráficos mostrando a distribuição granulométrica (a- areia; b- silte; c- argila) dos solos/sedimentos nos perfis PM1, PM2 e PM3.

A distribuição granulométrica dos três pontos é muito semelhante. Verifica-se, de modo geral, predominância da fração areia nos primeiros 1,5 m de profundidade e, a partir deste ponto, aumento no conteúdo das frações silte e argila.

1.2. Mineralogia e Micromorfologia

O resultado da análise de difração de raios X permitiu a determinação da composição mineralógica dos solos/sedimentos estudados. Esta análise também revelou os principais compostos químicos presentes na escória, no rejeito sólido e na crosta (formada nas tubulações e fundo da lagoa).

A análise micromorfológica da escória e da crosta, por sua vez, possibilitou a observação das principais texturas e estruturas encontradas nestes materiais.

1.2.1. Solos/Sedimentos

A composição mineralógica dos solos/sedimentos dos perfis estudados (PM1, PM2 e PM3) é homogênea e se constitui essencialmente por quartzo, micas, feldspatos, caulinita e gibbsita. Devido ao baixo grau de cristalinidade dos óxidos de ferro e manganês, eles dificilmente são identificados pelo método da difração de raios X, e possivelmente participam da composição dessas amostras. Os dados mineralógicos associados aos locais de estudo compõem a tabela 4.

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada baseando-se no método convencional em que a amostra é saturada com solução contendo um cátion conhecido que, por sua vez, é deslocado por um outro, também de natureza conhecida. Neste método utilizaram-se soluções de acetato de sódio (N) e de cloreto de cálcio (N) em pH neutro (Shinzato, 1995). Os valores médios de cada ponto também são apresentados na tabela 4.

TABELA 4 - Composição mineralógica e capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos/sedimentos amostrados nas respectivas profundidades dos pontos PM1, PM2 e PM3.

Amostra		COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA	CTC
ponto	prof.(m)		
PM1	0,0-0,5	<i>quartzo, muscovita, feldspato, caulinita, gibbsita</i>	52,2
	0,5-1,0	<i>quartzo, flogopita, feldspato, caulinita, gibbsita</i>	
	1,0-1,5	<i>quartzo, flogopita, feldspato, caulinita, gibbsita</i>	
	1,5-2,0	<i>quartzo, muscovita, gibbsita, caulinita,</i>	
	2,0-2,5	<i>quartzo, flogopita, feldspato, caulinita, gibbsita</i>	
	2,5-3,0	<i>quartzo, illita, caulinita, gibbsita</i>	
	3,0-3,5	<i>quartzo, flogopita, feldspato, gibbsita, caulinita</i>	
	3,5-4,0	<i>quartzo, flogopita, feldspato, gibbsita, caulinita</i>	
PM2	0,0-0,5	<i>quartzo, muscovita, feldspato, caulinita, gibbsita</i>	26,2
	0,5-1,0	<i>quartzo, flogopita, feldspato, caulinita, gibbsita</i>	
	1,0-1,5	<i>quartzo, flogopita, feldspato, caulinita, gibbsita</i>	
	1,5-2,0	<i>quartzo, biotita, feldspato, caulinita, gibbsita</i>	
	2,0-2,5	<i>quartzo, illita, feldspato, caulinita, gibbsita</i>	
	2,5-3,0	<i>quartzo, illita, feldspato, caulinita, gibbsita</i>	
	3,0-3,5	<i>quartzo, illita, feldspato, caulinita, gibbsita</i>	
	3,5-4,0	<i>quartzo, illita, caulinita, gibbsita</i>	
	4,0-4,5	<i>quartzo, muscovita, feldspato, caulinita, gibbsita</i>	
PM3	0,0-0,5	<i>quartzo, flogopita, feldspato, caulinita, gibbsita</i>	22,38
	0,5-1,0	<i>quartzo, flogopita, feldspato, caulinita</i>	
	1,0-1,5	<i>quartzo, muscovita, feldspato, caulinita, gibbsita</i>	
	1,5-2,0	<i>quartzo, flogopita, feldspato, caulinita, gibbsita</i>	
	2,0-2,5	<i>quartzo, muscovita, feldspato, caulinita, gibbsita</i>	
	2,5-3,0	<i>quartzo, flogopita, feldspato, caulinita, gibbsita</i>	
	3,0-3,5	<i>quartzo, flogopita, feldspato, caulinita, gibbsita</i>	
	3,5-4,0	<i>quartzo, illita, feldspato, caulinita, gibbsita</i>	
	4,0-4,5	<i>quartzo, illita, feldspato, caulinita, gibbsita</i>	

1.2.2. Matéria-prima, Rejeito sólido e Crosta

Os resultados obtidos nas análises realizadas por difração de raios X da matéria-prima (escória), do rejeito sólido e da crosta estão listadas em ordem decrescente de volume composicional na tabela 5.

TABELA 5 - Composição da matéria-prima, do rejeito sólido e da crosta. Em parênteses são citadas as suas correspondências mineralógicas.

<i>Material</i>	[>] <i>composição</i> [<]			
Matéria-prima (escória)	NaCl (halita)	MgAl ₂ O ₄ (espinélio)	Al ₂ O ₃ (coríndon)	SiO ₂ (quartzo)
Rejeito sólido	MgAl ₂ O ₄ (espinélio)	Al ₂ O ₃ (coríndon)	Al(OH) ₃ (bayerita)	SiO ₂ (quartzo)
Crosta	Al(OH) ₃ (bayerita)	SiO ₂ (quartzo)	Al ₂ O ₃ (coríndon)	

A escória, utilizada como matéria-prima, é constituída, além do alumínio metálico, de uma matriz composta pelo sal utilizado na fusão, e pelas fases oxidadas dos metais presentes no material (Fig. 22).

A análise micromorfológica (Fig. 23) mostra que a escória é constituída de crostas de óxido que, por apresentarem menor ponto de fusão, envolvem o alumínio metálico mantendo-o no estado líquido até sua total solidificação em forma de esferas com tamanhos variados.

esfera de alumínio
metálico na escória:

EDS	Al -	66,38%
	Cl -	18,08%
	Na -	15,54%

fases oxidadas
cobertas de sal:

EDS	Cl -	33,70%
	Al -	24,84%
	Na -	15,65%
	O -	10,20%
	Mg -	8,36%
	Si -	3,55%
	Ca -	1,61%
	Fe -	1,20%
	K -	0,88%

FIGURA 22 - Fotomicrografia (MEV) de fragmento da matéria-prima (escória) e análises por EDS em dois pontos.

-esferas de alumínio metálico

-esferas de alumínio metálico encobertas de camada de óxidos

-fragmentos de óxidos

FIGURA 23 - Fotomicrografias com detalhes da matéria-prima (escória).

Além das fases oxidadas, na escória, encontram-se difundidos os íons metálicos sob a forma de carbetos e nitretos. A formação destas fases se dá durante a fusão da escória de alumínio em fornos rotativos alimentados por mistura de óleo combustível.

O carbeto de alumínio, por exemplo, se forma em temperaturas elevadas, e posteriormente pode ser decomposto pela água dando metano:

O carbeto de cálcio, por sua vez, reage com a água dando acetileno:

Os nitretos são formados a partir de reações do nitrogênio do ar atmosférico com os íons metálicos (Mg, Cu, Fe, Al etc) durante o processo de combustão, sob altas temperaturas ($> 1500^\circ\text{C}$). Em presença de água, o nitreto de alumínio, por exemplo, também produz hidróxido de alumínio e amônia:

Devido à reação com a água, até mesmo com a umidade do ar, os carbetos e nitretos dificilmente são detectados pela difração de raios X, por gerarem subprodutos gasosos como vistos acima.

Os compostos químicos do rejeito sólido assemelham-se muito com os da matéria-prima, no entanto, devido ao processo de lixiviação, elas facilmente são hidrolisadas e parcialmente solubilizadas. Por outro lado, devido às novas condições do meio (pH elevado - aproximadamente 10,00) uma nova fase surge a partir da hidratação e precipitação do alumínio - o hidróxido deste elemento, cuja estrutura assemelha-se à da bayerita:

Os compostos químicos presentes na crosta – formada nas tubulações e no fundo da lagoa próximo ao local de descarte dos rejeitos - estão intimamente relacionados ao ambiente em que se encontram. Eles representam as fases mais residuais de um processo em que predomina intensa lixiviação e posterior sobrecarga. Neste caso, a principal fase hidratada – de composição e estrutura semelhante à da bayerita – serve como cimento agregando grãos de quartzo e coríndon (Fig. 24).

FIGURA 24 - Fotomicrografia da seção delgada de amostra de material (crosta) retirado das tubulações que despejam os rejeitos para o fundo da lagoa. A análise química semiquantitativa fornecida pelo EDS é dada para os compostos químicos identificados pelos correspondentes mineralógicos.

A fotomicrografia de detalhe da crosta (Fig. 25) revela a forma acicular da bayerita, que se encontra precipitada sobre a superfície dos grãos cimentando-os.

FIGURA 25 - Fotomicrografias da crosta retirada da tubulação que despeja os rejeitos para o fundo da lagoa. Em detalhe a bayerita precipitada sobre os grãos.

1.3. Dados Químicos

1.3.1. Solo/Sedimento

Os valores de pH das amostras dos pontos PM1, PM2 e PM3 foram obtidos em água e em solução de KCl (0,1M) e revelaram caráter ácido (em torno de 6,0 - 4,5 em água; e 5,7 - 3,4 em KCl). A natureza ácida do solo ocorre principalmente devido à hidrólise dos elementos trocáveis como alumínio (Yuan, 1963; Couter, 1969), ferro, manganês etc.

Os constituintes metálicos (Al, Ca, Mg, Na, K, Mn, Cu, Pb, Ni e Zn) que se encontram fracamente ligados (adsorvidos) às estruturas dos minerais do solo/sedimento foram extraídos com HCl (0,1M) e dosados em espectrofotômetro de absorção atômica e fotômetro de chama.

As concentrações dos íons analisados encontram-se na tabela 6.

Uma vez que o comportamento dos íons depende das características do ambiente em que estes se encontram - como textura, composição mineralógica, teor de matéria orgânica, e principalmente pH e Eh (Adriano, 1986; Kabata-Pendias, 1991) que variam de acordo com as condições de saturação do meio - observa-se, de modo geral, que a concentração iônica nos perfis analisados variou em função da profundidade (Fig. 26).

As variações máxima e mínima do nível d'água medidas nos poços de monitoramento (PM1, PM2 e PM3) no período de janeiro a dezembro de 1996, encontram-se também indicadas nos gráficos da figura 26.

Observa-se que, nos níveis mais próximos à superfície, principalmente em PM1, a concentração dos íons Na, K, Ni, Cu, Pb e Zn é mais elevada (provavelmente provenientes dos materiais expostos em superfície), tendendo a diminuir com a profundidade. É muito comum também observar sobre o terreno da empresa eflorescências de NaCl.

A elevada concentração iônica próximo à superfície em PM1 deve-se à mobilização total ou parcial dos íons presentes nas soluções (de natureza alcalina) - provenientes da alteração da escória em superfície - que, ao alcançarem níveis com condições de pH mais baixos, como é o caso da zona não saturada, acabam precipitando e/ou sendo adsorvidos pelos minerais presentes.

TABELA 6 - Concentrações dos íons extraídos com solução de HCl (0,1N) das amostras de solos/sedimentos coletados em PM1, PM2 e PM3. São dados também os valores de pH obtidos em água e em solução de KCl (0,1M).

	prof. (m)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Al(ppm)	Ca(ppm)	Mg(ppm)	pH água	pH KCl
PM1	0,0-0,5	115,86	9,39	5,19	23,97	24,77	2716,74	363,56	1522,08	229,71	189,76	5,94	5,75
	0,5-1,0	35,74	9,18	1,99	10,98	18,57	529,15	153,75	1078,25	154,75	69,88	4,71	4,26
	1,0-1,5	8,18	10,18	0,80	13,97	19,76	155,72	105,81	3537,77	314,44	79,86	4,77	3,95
	1,5-2,0	2,59	10,96	0,60	12,75	35,26	151,42	107,59	4781,54	791,94	119,54	5,14	4,04
	2,0-2,5	0,79	8,08	0,98	4,52	4,33	200,71	84,61	8407,77	118,06	44,27	4,59	3,85
	2,5-3,0	0,79	6,49	1,18	3,15	5,11	324,48	88,49	8426,08	142,56	49,16	4,55	3,88
	3,0-3,5	4,33	9,64	0,78	8,85	5,90	297,07	104,27	4629,06	137,71	83,61	4,50	3,70
	prof. (m)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Al(ppm)	Ca(ppm)	Mg(ppm)	pH água	pH KCl
PM2	0,0-0,5	58,77	5,56	2,18	8,93	41,50	1757,35	148,93	5400,89	119,13	129,06	5,79	5,04
	0,5-1,0	0,59	3,92	0,78	4,52	16,70	500,98	127,70	6522,08	166,98	132,60	5,05	4,41
	1,0-1,5	0,79	5,95	0,79	3,37	8,33	172,48	65,42	7589,66	173,48	59,48	4,72	3,98
	1,5-2,0	0,59	4,51	0,78	2,36	5,49	52,99	72,62	7558,09	132,47	49,06	4,70	3,87
	2,0-2,5	1,79	3,98	2,39	6,76	20,68	125,30	125,30	7458,08	89,49	228,71	4,50	3,65
	2,5-3,0	0,99	4,36	1,78	6,93	10,50	47,54	47,54	7527,43	69,33	247,61	4,50	3,72
	3,0-3,5	4,51	7,26	1,18	7,65	28,26	168,76	168,79	6691,39	269,81	166,79	4,61	3,90
	3,5-4,0	0,59	5,15	0,99	5,35	22,77	128,74	124,78	6871,97	287,16	128,72	4,81	3,88
	4,0-4,5	6,38	10,97	1,99	9,17	18,75	149,61	149,61	5120,28	199,46	139,62	4,59	3,69
	prof. (m)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Al(ppm)	Ca(ppm)	Mg(ppm)	pH água	pH KCl
PM3	0,0-0,5	1,79	5,77	0,79	4,57	43,75	45,73	141,18	429,5	134,22	84,50	5,38	4,98
	0,5-1,0	1,76	2,94	0,39	3,53	16,67	41,19	160,85	515,84	98,07	53,94	5,47	4,68
	1,0-1,5	0,77	5,41	1,35	4,25	18,54	48,29	129,42	7143,27	294,58	96,58	4,79	3,93
	1,5-2,0	2,51	6,17	1,16	4,05	8,97	50,12	123,38	4326,53	139,78	86,76	4,74	3,86
	2,0-2,5	1,57	5,69	2,16	8,04	11,18	70,61	357	6258,82	83,36	299,11	5,35	4,07
	2,5-3,0	1,57	6,7	1,18	5,32	11,83	51,27	100,57	5227,87	167,62	73,95	4,77	3,90
	3,0-3,5	2,15	7,64	0,59	6,27	11,75	41,14	119,51	5359,87	186,11	93,05	4,70	3,89
	3,5-4,0	3,99	10,39	1,60	8,79	12,58	45,94	165,8	5090,19	189,78	149,83	4,68	3,88
	4,0-4,5	3,95	9,08	1,18	9,28	15,21	51,36	152,11	4901,61	197,56	128,42	4,51	3,77

FIGURA 26 (a-f): Distribuição dos íons extraídos com HCl (0,1N) dos solos/sedimentos em profundidade. Estão indicados com traços os níveis d'água máximo (traço simples) e mínimo (duplo) medidos em PM1, PM2 e PM3.

(continua)

(continuação)

FIGURA 26 (a-l): Distribuição dos íons extraídos com HCl (0,1N) dos solos/sedimentos em profundidade. Estão indicados com traços os níveis d'água máximo (traço simples) e mínimo (duplo) medidos em PM1, PM2 e PM3 (duplo).

O rejeito sólido, estocado próximo de PM2, representa a fase menos solubilizada da escória; ela é composta por constituintes menos móveis e, conseqüentemente, menor quantidade de íons metálicos provenientes da "alteração" em superfície deste material encontra-se adsorvida e/ou precipitada sobre os minerais dos solos/sedimentos a ele associado.

Devido à decomposição estrutural dos próprios minerais do solo durante a extração com solução ácida, as concentrações de K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} e Mn^{2+} encontram-se mais elevadas que as dos demais íons. O mesmo pode ser concluído para sódio que, apesar de seu elevado teor na composição das soluções lixiviantes, trata-se também de elemento muito comum na composição de algumas micas e feldspatos.

1.3.2. Matéria-prima, Rejeito sólido e Crosta

Os resultados das análises químicas da fração não-metálica da matéria-prima (escória), do rejeito decantado nos tanques e da crosta formada no fundo da lagoa encontram-se na tabela 7.

TABELA 7 - Análises químicas da matéria prima (sem alumínio metálico), do rejeito sólido dos tanques de decantação e da crosta formada no fundo da lagoa.

ÓXIDO	Matéria prima	Rejeito sólido	Crosta
<i>SiO₂</i>	2,230	13,000	20,900
<i>Al₂O₃</i>	11,100	68,000	69,800
<i>Fe₂O₃</i>	0,800	1,800	1,970
<i>CaO</i>	0,330	0,820	0,460
<i>MgO</i>	2,120	9,700	4,320
<i>MnO</i>	0,005	0,320	0,510
<i>Na₂O</i>	34,600	1,690	0,610
<i>K₂O</i>	0,180	0,520	0,380
<i>TiO₂</i>	0,190	0,610	0,340
<i>Cr₂O₃</i>	0,006	0,096	0,103
<i>CuO</i>	0,022	0,083	0,095
<i>ZnO</i>	0,006	0,025	0,032
<i>SrO</i>	0,002	0,007	0,004
<i>BaO</i>	0,200	0,044	0,024
<i>PbO</i>	n.d.	0,008	n.d.
<i>CoO</i>	n.d.	n.d.	0,003
<i>NiO</i>	n.d.	0,007	0,008

(nd= não detectado)

A fase não-metálica da matéria-prima é constituída, basicamente, por NaCl, MgO, Al₂O₃ e SiO₂, representando quase 98% de sua massa total; seu conteúdo em metais pesados é relativamente baixo.

Os teores de C, H e N foram analisadas somente para a matéria-prima (Tab. 8) e representam valores semiquantitativos, uma vez que variam com o tempo em que o material permanece exposto às condições ambientais (neste caso, 6 meses). Isto se deve à susceptibilidade das fases de carbeto (C) e nitreto (N) de reagirem rapidamente com a umidade do ar e se desprenderem do material em forma de gases.

TABELA 8 - Teores (%) de C, H e N da matéria-prima.

Matéria-prima	C	H	N
(%)	0,46	1,25	0,03

No rejeito sólido, os teores dos constituintes solúveis como Na⁺ e Cl⁻ diminuíram bastante, havendo aumento relativo de Al, Si e Mg, totalizando quase 91% de sua massa total; os metais pesados aparecem como elementos-traço, porém, em relação à matéria-prima, observa-se que houve um enriquecimento nestes elementos.

A crosta formada pelo descarte contínuo dos rejeitos na lagoa é composta principalmente por Al₂O₃, SiO₂, MgO e Fe₂O₃.

2. FASE LÍQUIDA

2.1. Dados Químicos

2.1.1. Efluente (rejeito líquido)

Os dados analíticos das águas captadas da lagoa (para suprir o tambor rotativo) e dos rejeitos líquidos retirados dos tanques de decantação (efluente) encontram-se na tabela 9.

TABELA 9 - Dados analíticos da água captada da lagoa e utilizada no tambor rotativo e do efluente gerado e estocado em tanques de decantação.

<i>Ions</i> (ppm)	<i>Água da lagoa</i> (entrada do tambor)	<i>Efluente</i> (saída do tambor)	<i>Efluente</i> (1º tanque)	<i>Efluente</i> (3º tanque)
<i>pH</i>	6,55	9,89	9,69	9,63
<i>Al³⁺</i>	<0,02	5,20	5,40	5,90
<i>Ca²⁺</i>	35,00	28,00	27,00	27,00
<i>Mg²⁺</i>	2,70	86,00	85,00	40,00
<i>Ba²⁺</i>	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
<i>Na⁺</i>	54,00	52,80	52,50	41,00
<i>K⁺</i>	6,90	9,00	8,99	6,33
<i>Mn_{total}</i>	0,01	4,09	1,20	0,60
<i>Fe_{total}</i>	2,00	4,21	2,10	2,10
<i>Sr²⁺</i>	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
<i>Pb²⁺</i>	0,01	0,72	4,10	3,20
<i>Cu²⁺</i>	0,01	0,11	0,20	0,20
<i>Ni²⁺</i>	<0,01	1,49	1,00	1,00
<i>Zn²⁺</i>	<0,02	0,13	0,10	0,10
<i>Cr_{total}</i>	<0,01	0,40	0,40	0,30
* <i>N-NH₃</i>	1,03	15,03	14,18	14,25

* N-NH₃

A composição do efluente, como era de se esperar, depende principalmente da natureza da escória. A presença de nitretos leva à formação de amônio, com elevação do pH da solução:

Com a elevação do pH, que se aproxima de 10,0, o teor de alumínio aumenta e se apresenta, principalmente, sob a forma de complexo: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$. Os demais íons, como Mg, Mn, Pb, Cu, Ni, Zn e Cr pertencem, originalmente, ao material reciclado sob forma de ligas. Assim sendo, os seus teores no efluente dependem da composição da escória utilizada como matéria-prima.

2.1.2. Águas da zona saturada

As águas da zona saturada foram amostradas nos poços de monitoramento depois de esgotados, isto é, num intervalo de aproximadamente 6 horas (tempo suficiente para preencher novamente os poços). A concentração dos principais íons, bem como os valores de pH, Eh e condutividade dessas águas são apresentados em tabelas associadas aos seus respectivos gráficos (Fig. 27).

a)

NÍVEL D'ÁGUA (m)		Jan/96	Mar/96	Abr/96	Mai/96	Jul/96	Set/96	Dez/96
●	PM1	1,25	1,50	2,50	2,49	2,75	2,14	1,80
●	PM2	1,10	1,46	1,20	1,20	2,30	2,04	1,30
●	PM3	0,63	0,50	1,02	1,02	1,92	1,94	0,81

b)

pH	Jan/96	Mar/96	Abr/96	Mai/96	Jul/96	Set/96	Dez/96
● PM1	4,53	4,52	4,30	4,20	4,10	3,95	4,30
● PM2	5,88	6,23	5,80	5,87	5,50	5,89	5,80
● PM3	6,05	6,14	5,95	5,90	5,95	6,05	5,98

FIGURA 27 (a-q) - Diagramas com os respectivos dados físico-químicos e químicos das águas da zona saturada coletadas nos poços PM1, PM2 e PM3. *(continua)*

(continuação)

c)

Eh (mV)	Jan/96	Mar/96	Abr/96	Mai/96	Jul/96	Set/96	Dez/96
PM1	266,00	255,00	261,00	255,00	233,00	221,00	256,00
PM2	65,00	65,00	47,70	58,00	76,40	60,00	66,00
PM3	81,00	83,00	27,00	32,00	32,30	55,80	79,00

d)

condut.(mS)	Jan/96	Mar/96	Abr/96	Mai/96	Jul/96	Set/96	Dez/96
PM1	54,60	68,70	70,80	66,00	54,10	50,40	56,40
PM2	45,70	44,60	44,80	39,80	38,10	40,00	45,50
PM3	1,30	1,10	0,91	0,91	0,49	0,42	1,09

e)

Na (ppm)	Jan/96	Mar/96	Abr/96	Mai/96	Jul/96	Set/96	Dez/96
PM1	16000,00	13000,00	20750,00	14000,00	14500,00	12000,00	15560,00
PM2	13000,00	18750,00	12250,00	11350,00	9500,00	8700,00	12300,00
PM3	37,05	75,00	71,00	66,00	26,00	26,00	33,00

FIGURA 27 (a-q) - Diagramas com os respectivos dados físico-químicos e químicos das águas da zona saturada coletadas nos poços PM1, PM2 e PM3. (continua)

(continuação)

f)

K (ppm)	Jan/96	Mar/96	Abr/96	Mai/96	Jul/96	Set/96	Dez/96
PM1	275,00	200,00	400,00	344,00	225,00	212,50	245,00
PM2	150,00	225,00	175,00	124,00	100,00	99,00	125,00
PM3	10,30	11,30	13,00	11,30	11,00	12,00	9,80

g)

Mg (ppm)	Jan/96	Mar/96	Abr/96	Mai/96	Jul/96	Set/96	Dez/96
PM1	36,60	37,80	33,80	33,50	32,50	38,30	36,80
PM2	145,00	125,00	92,00	45,00	64,00	66,00	138,00
PM3	6,40	5,40	6,50	5,50	5,20	7,40	6,20

h)

Ca (ppm)	Jan/96	Mar/96	Abr/96	Mai/96	Jul/96	Set/96	Dez/96
PM1	135,00	128,00	106,50	99,80	87,50	73,00	123,00
PM2	395,00	365,00	178,00	154,00	139,00	143,00	320,00
PM3	18,80	14,40	16,00	20,00	21,60	14,30	20,00

FIGURA 27 (a-q) - Diagramas com os respectivos dados físico-químicos e químicos das águas da zona saturada coletadas nos poços PM1, PM2 e PM3. (continua)

(continuação)

i)

Ba (ppm)		Jan/96	Mar/96	Abr/96	Mai/96	Jul/96	Set/96	Dez/96
PM1		7,30	8,60	7,90	5,45	4,38	3,44	6,00
PM2		1,54	1,47	2,11	1,70	1,67	1,30	1,53
PM3		0,18	0,07	0,25	0,20	0,11	0,29	0,17

j)

Sr (ppm)		Jan/96	Mar/96	Abr/96	Mai/96	Jul/96	Set/96	Dez/96
PM1		0,47	0,47	0,35	0,35	0,35	0,34	0,39
PM2		1,44	1,30	1,14	1,13	1,04	1,00	1,22
PM3		0,09	0,04	0,04	0,04	0,07	0,06	0,06

k)

Al (ppm)		Jan/96	Mar/96	Abr/96	Mai/96	Jul/96	Set/96	Dez/96
PM1		13,61	11,58	23,00	17,80	16,05	15,62	12,60
PM2		<0,02	0,17	0,17	0,17	0,17	0,16	0,16
PM3		<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02

FIGURA 27 (a-q) - Diagramas com os respectivos dados físico-químicos e químicos das águas da zona saturada coletadas nos poços PM1, PM2 e PM3. (continua)

(continuação)

l)

Fe (ppm)	Jan/96	Mar/96	Abr/96	Mai/96	Jul/96	Set/96	Dez/96
PM1	395,00	397,50	343,75	292,67	291,25	240,25	396,00
PM2	406,25	227,50	325,00	307,00	287,50	288,00	345,00
PM3	92,50	60,00	116,50	98,00	78,25	60,00	78,00

m)

Mn (ppm)	Jan/96	Mar/96	Abr/96	Mai/96	Jul/96	Set/96	Dez/96
PM1	2,59	2,79	2,34	3,00	3,33	2,55	2,44
PM2	14,80	14,95	11,20	10,00	9,25	13,70	14,00
PM3	1,15	0,93	0,98	1,00	0,98	1,00	1,00

n)

Ni (ppm)	Jan/96	Mar/96	Abr/96	Mai/96	Jul/96	Set/96	Dez/96
PM1	0,34	0,30	0,50	0,40	0,35	0,32	0,30
PM2	0,29	0,41	0,27	0,22	0,19	0,20	0,28
PM3	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

FIGURA 27 (a-q) - Diagramas com os respectivos dados físico-químicos e químicos das águas da zona saturada coletadas nos poços PM1, PM2 e PM3. (continua)

(continuação)

o)

Pb (ppm)	Jan/96	Mar/96	Abr/96	Mai/96	Jul/96	Set/96	Dez/96
PM1	0,54	0,36	0,40	0,35	0,18	0,21	0,45
PM2	0,14	0,21	0,13	0,12	0,14	0,12	0,18
PM3	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02

p)

Cu (ppm)	Jan/96	Mar/96	Abr/96	Mai/96	Jul/96	Set/96	Dez/96
PM1	0,10	0,10	0,12	0,18	0,19	0,17	0,10
PM2	0,08	0,09	0,08	0,08	0,09	0,09	0,08
PM3	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	<0,02	<0,02

q)

Zn (ppm)	Jan/96	Mar/96	Abr/96	Mai/96	Jul/96	Set/96	Dez/96
PM1	0,66	0,66	0,37	0,40	0,47	0,27	0,65
PM2	0,42	0,36	0,28	0,30	0,39	0,35	0,39
PM3	<0,02	<0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02

FIGURA 27 (a-q) - Diagramas com os respectivos dados físico-químicos e químicos das águas da zona saturada coletadas nos poços PM1, PM2 e PM3.

Pelos gráficos nota-se que a contribuição dos elementos provenientes da matéria-prima e do rejeito nas águas da zona saturada, é bastante significativa.

Observa-se nas águas analisadas em PM1 (associada à escória) e em PM2 (rejeito) maiores concentrações de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe_{total} , Zn^{2+} e Mn_{total} no período mais chuvoso e, de Na^+ , K^+ , Al^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em épocas de menor pluviosidade.

No período analisado, verifica-se que em PM1 as águas amostradas sempre apresentaram pH mais baixo e valores de Eh e condutividade mais elevados produzindo teores maiores em alumínio, sódio, potássio, bário, ferro, níquel, chumbo, cobre e zinco. Neste caso, fica evidente a contribuição iônica da escória (estocada nas proximidades de PM1), aumentando o índice de alguns íons contaminantes.

Nas amostras de água de PM2, cujo pH permaneceu sempre mais próximo da neutralidade que em PM1, destacam-se os íons magnésio, cálcio, estrôncio e manganês. O enriquecimento destes íons ocorreu principalmente em períodos mais chuvosos.

Por se tratar de ponto de referência (branco) as concentrações iônicas das águas de PM3 sempre se mantiveram bem abaixo dos demais poços.

A composição diferenciada das águas coletadas nos poços indica, portanto, que existe forte influência da natureza química dos materiais estocados em superfície, além de depender de fatores que condicionam a solubilização e/ou precipitação e adsorção de determinados íons nos minerais do meio em que são depositados.

2.1.3. Águas de chuva

O coletor de águas de chuva foi instalado no local de estudo em 07/02/96. A partir deste período foram coletadas amostras entre os meses de março a novembro de 1996. Os parâmetros físico-químicos e químicos medidos para estas águas acham-se na tabela 10.

TABELA 10 - Parâmetros físico-químicos e químicos das águas de chuva coletadas entre os meses de março a novembro de 1996.

Início: 7/2/96	20/3/96	19/5/96	25/7/96	22/9/96	20/11/96
Volume(mL)	4390,00	138,00	190,00	1515,00	1700,00
pH	5,50	7,20	6,90	6,25	6,27
Eh (mV)	240,00	121,80	124,00	191,80	255,00
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	10,00	126,00	70,00	41,00	31,20
Alcalinidade total	-	30,00	-	-	10,00
Íons (ppm)					
Al^{3+}	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Ca^{2+}	1,15	7,08	7,80	1,60	1,00
Mg^{2+}	<0,01	0,74	0,92	0,50	0,15
Ba^{2+}	<0,03	<0,03	0,04	0,03	<0,03
Na^+	0,50	6,50	3,40	0,80	0,70
K^+	0,10	1,50	0,60	0,30	0,20
Mn_{total}	0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01
Fe_{total}	<0,03	0,55	0,04	0,05	0,03
Sr^{2+}	<0,02	<0,02	0,02	<0,02	<0,02
Cr_{total}	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Pb^{2+}	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
Cu^{2+}	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Ni^{2+}	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zn^{2+}	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02

As concentrações dos íons analisados nas águas de chuva foram baixas e somente o pH medido no mês de março apresentou caráter mais ácido. Portanto, a contribuição iônica dessas águas para a área de estudo pode ser considerada pouco significativa.

Os teores anômalos de cálcio devem-se ao arraste pela ação de ventos, de compostos cálcicos utilizados por razoável número de pequenas firmas que produzem e ensacam argamassas nas proximidades do local de estudo.

A precipitação acumulada foi calculada a partir da fórmula (Galvão, 1996):

$$P = 10 V/A \quad \left\{ \begin{array}{l} P = \text{precipitação acumulada (mm)} \\ V = \text{volume de água recolhido (mL)} \\ A = \text{área de interceptação (cm}^2\text{)} \end{array} \right.$$

E os valores obtidos foram projetados em gráfico da figura 28.

FIGURA 28 - Precipitações acumuladas medidas em 5 períodos entre os meses de fevereiro a novembro de 1996 na área da empresa RPN.

Como era de se esperar, a precipitação acumulada medida no mês de março foi maior que nos demais, sendo também neste período em que ocorreu maior contribuição pluviométrica para a recarga do aquífero livre.

2.1.4. Águas da lagoa

Em dois períodos distintos foram amostradas águas da lagoa em diversos pontos. Na primeira série de amostragem (novembro de 1995) foram coletadas, em oito pontos diferentes, águas próximas da superfície (cerca de 10 cm). Na segunda série, realizada em dezembro de 1996, foram coletadas amostras também próximas à superfície e em profundidade (Fig. 17).

Os valores de pH, Eh, condutividade e análise química são apresentados nas tabelas 11 e 12.

TABELA 11 - Dados analíticos e valores de pH das águas coletadas na superfície da lagoa em oito pontos distintos (novembro de 1995).

<i>locais</i>	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>pH</i>	6,80	6,91	7,03	6,87	7,00	7,26	7,15	6,85
<i>Eh</i>	+100,00	+0,50	+101,00	+188,00	+105,00	+200,00	+178,00	+120,00
<i>Ions(ppm)</i>								
<i>Al³⁺</i>	0,04	<0,02	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
<i>Ca²⁺</i>	16,30	18,40	19,90	19,30	19,00	18,50	19,10	18,00
<i>Mg²⁺</i>	1,80	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,70	1,90
<i>Na⁺</i>	35,00	45,00	40,00	45,00	40,00	40,00	40,00	40,00
<i>K⁺</i>	5,30	5,80	6,00	5,60	5,60	5,70	9,00	5,60
<i>Mn_{total}</i>	0,06	0,08	0,02	0,03	0,02	0,04	0,23	0,01
<i>Fe_{total}</i>	1,03	0,30	0,12	0,14	0,11	0,12	2,24	0,26
<i>Cr_{total}</i>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<i>Pb²⁺</i>	0,02	<0,02	0,08	0,03	0,07	0,05	0,07	0,04
<i>Cu²⁺</i>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<i>Ni²⁺</i>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<i>Zn²⁺</i>	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	<0,02

Os íons solúveis como Na, K, Ca e Mg são os que se destacam na composição da água da lagoa.

É importante ressaltar que, além dos efluentes e rejeitos gerados pela indústria de reciclagem de alumínio, a lagoa recebe também águas do córrego que faz limite com o terreno da empresa e do Rio Tietê (nas enchentes fortes), despejando pequena parte do esgoto da região.

TABELA 12 - Dados analíticos das águas superficiais (S) e de fundo (F) da lagoa, coletadas em dezembro de 1996.

Pontos	1S	2S	2F	3S	3F	4S	4F	5S	5F
<i>Prof. (m)</i>	0,31	-	4,65	-	17,70	-	17,00	-	21,00
<i>Índice eufótico (m)</i>	-	-	0,63	-	0,88	-	0,72	-	0,76
<i>pH</i>	6,72	6,87	8,78	6,87	9,41	6,77	9,10	6,79	6,71
<i>Eh(mV)</i>	-142,00	-0,50	-104,00	+101,00	-220,00	+188,00	-220,00	+202,00	+204,00
<i>Cond(mS/cm)</i>	0,31	0,31	0,37	0,29	0,50	0,28	0,38	0,27	0,28
Cátions(ppm)									
<i>Al³⁺</i>	<0,02	<0,02	1,43	<0,02	4,15	<0,02	6,88	<0,02	<0,02
<i>Ca²⁺</i>	16,20	17,01	16,92	18,44	17,77	18,95	18,62	19,02	18,87
<i>Mg²⁺</i>	2,10	1,78	1,69	2,05	1,90	1,89	2,01	2,10	1,83
<i>Na⁺</i>	37,5	36,25	35,00	35,00	50,00	42,50	45,00	35,00	40,00
<i>K⁺</i>	4,70	4,40	4,50	4,40	6,30	5,90	6,00	4,60	5,50
<i>Mn_{total}</i>	0,15	0,10	0,04	0,08	0,01	0,10	0,06	0,07	0,12
<i>Pb²⁺</i>	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
<i>Cu²⁺</i>	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
<i>Ni²⁺</i>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<i>Zn²⁺</i>	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01
<i>N-NH₃[*]</i>	4,25	3,28	13,55	3,48	65,75	3,30	30,25	3,25	4,55
Ânions(ppm)									
<i>S²⁻</i>	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,07	0,01	0,01
<i>NO₃⁻</i>	0,88	0,44	0,88	0,44	0,88	1,76	2,64	0,44	0,88
<i>PO₄³⁻</i>	1,50	0,80	0,80	0,90	1,10	1,00	1,80	1,00	0,70
<i>SO₄²⁻</i>	31,00	32,00	29,00	30,00	28,00	29,00	31,00	32,00	33,00
<i>F⁻</i>	0,12	0,10	0,40	0,12	4,30	0,11	0,81	0,11	0,10
<i>Cl⁻</i>	39,47	23,87	29,49	32,84	35,29	28,09	28,33	23,96	31,83
<i>Br⁻</i>	0,35	0,25	0,26	0,24	0,26	0,28	0,24	0,23	0,31
<i>Alcalinidade total</i>	4,27	5,49	6,49	3,66	12,80	3,05	7,92	3,05	3,05

* N-NH₃ = nitrogênio amoniacal

Os parâmetros físico-químicos medidos nas águas da superfície, nos dois períodos, assemelham-se muito; no entanto, para as águas coletadas no fundo da lagoa observam-se condições distintas daquelas associadas à superfície ou próximo dela.

As condições em que se encontram as águas do fundo da lagoa estão relacionadas à presença e ao acúmulo dos rejeitos proveniente dos tanques de decantação e pequena parcela de outras fontes não da RPN. Por esta razão, estas águas apresentam características químicas muito próximas ao do efluente, como pH elevado e altas concentrações em alumínio.

Quanto à dispersão dos elementos na lagoa, verifica-se que os íons mais solúveis como Na^+ , K^+ , Cl^- , Br^- estão presentes em todos os pontos analisados, enquanto que a distribuição dos outros (ex: Al^{3+} , Mn_{total} , N-NH_3 etc) depende das condições impostas pelo meio (pH e Eh). A presença sempre elevada de cálcio deve-se às condições locais que faz predominar o campo de estabilidade do $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, solúvel. É importante lembrar que na forma de carbonato, este íon precipitaria e existiria somente em pH superior a 10,3 (Dojlido & Best, 1993).

A zona eufótica isto é, a profundidade onde é possível a realização de fotossíntese pelas plantas aquáticas, corresponde a mais ou menos 3 vezes a profundidade de Secchi (Porto *et al.*, 1991). Nas águas da lagoa ela variou aproximadamente de 2,64 m, no ponto mais profundo (3F), a 1,89 m, no ponto mais raso (2F).

VI. TRABALHOS EXPERIMENTAIS

Paralelamente às atividades de campo e analíticas foram desenvolvidos alguns trabalhos experimentais que envolveram os rejeitos sólidos decantados nos tanques.

Amostraram-se cerca de 8 kg desse rejeito, que foram secos em estufa a 60°C, quarteados, cominuídos em moinhos de ágata e peneirados a 200 mesh e, finalmente, separadas as frações para os trabalhos experimentais.

EXPERIÊNCIA 1 - *Mobilidade relativa dos elementos do rejeito*

Considerando que o soluto dissolvido move-se com a mesma velocidade e direção que a água que o contém, é decisivo que se determine o teor iônico móvel e disponível nos processos de lixiviação. No estudo de mobilidade iônica, no entanto, deve-se levar em consideração a relação entre os constituintes iônicos removidos de um sólido e sua abundância relativa no material original (Feth *et al.*, 1964).

A mobilidade iônica que relaciona os constituintes da solução lixiviante com os do sólido lixiviado é denominado mobilidade relativa (*MR*), e pode ser calculada a partir da relação entre as porcentagens dos elementos da solução e do sólido (Smyth, 1913; Hypolito, 1972):

$$MR = \frac{\%elemento(solução)}{\%elemento(sólido)}$$

Utilizando extrator do tipo soxhlet efetuaram-se extrações dos íons do rejeito sólido e os íons extraídos consistiram essencialmente dos não estruturais, isto é, os sorvidos.

Foram efetuadas várias experiências de lixiviação com água pura obtendo-se resultados semelhantes e pouco significativos. Será aqui descrita apenas uma delas, e que teve as seguintes condições experimentais:

- cartuchos de papel com porosidade média
- massa de rejeito = 91,9583g
- volume de água (deionizada) = 850 mL
- pH da água deionizada = 5,89
- pH inicial do sistema = 9,10
- tempo = 120 horas (funcionamento efetivo)
- pH da solução extraída = 11,13
- temperatura (média) = 96°C

A solução final foi acidulada com HNO₃ e analisada por espectrofotometria de absorção atômica; os dados obtidos são apresentados na tabela 13.

TABELA 13 - Dados químicos dos constituintes metálicos, produtos da lixiviação do rejeito em extrator soxhlet.

<i>Íons</i>	<i>ppm</i>	<i>Íons</i>	<i>ppm</i>
Na⁺	1323,53	Fe³⁺	0,16
K⁺	14,71	Pb²⁺	0,04
Mg²⁺	5,41	Zn²⁺	0,04
Ca²⁺	31,06	Ni²⁺	0,01
Al³⁺	12,36	Cu²⁺	0,05

Os valores de mobilidade relativa (MR) encontram-se indicados na tabela 14. Esses dados permitem que se estabeleça a seguinte ordem de remoção iônica:

TABELA 14 - Valores de mobilidade relativa (MR) calculados a partir de dados normalizados (%) dos elementos encontrados no rejeito sólido e na solução de lixiviação.

	Na^+	K^+	Mg^+	Ca^{2+}	Al^{3+}	Fe_{total}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
Rejeito (%)	2,751	0,946	12,874	1,276	79,159	2,773	0,044	0,022	0,022	0,132
Solução (%)	95,399	1,060	0,390	2,239	0,891	0,011	0,001	0,004	0,002	0,003
MR	34,678	1,120	0,030	1,755	0,011	0,004	0,025	0,200	0,100	0,023

Apesar do alto teor de alumínio em solução (12,36 ppm) sua mobilidade é baixa e sua forma móvel é a do complexo $[Al(OH)_4]^-$.

Os íons mais solúveis e que de certa forma não precipitam sob condições reinantes de pH (11,13) foram os mais mobilizados, como o Na^+ e K^+ .

Como o Ca^{2+} só se precipita sob condições de pH ao redor de 14 (Charlot, 1969) sua concentração na solução de lixiviação também é alta.

Como era de se esperar, os elementos menos solúveis foram aqueles que formam facilmente hidróxidos nas condições do experimento, como foi o caso de Mg^{2+} que se precipita sob forma de hidróxido em meio fortemente alcalino, ao redor de 10,6 (Charlot, 1969).

Na tabela 15 tem-se, os valores de pH de precipitação de alguns íons metálicos na forma de hidróxidos.

TABELA 15 - Valores aproximados de pH de precipitação dos íons metálicos em forma de hidróxidos.

<i>Íon</i>	<i>Valores aproximados de pH de precipitação dos hidróxidos metálicos</i>
Ca^{2+}	14,0 (Charlot, 1969)
Mg^{2+}	10,6 (Charlot, 1969)
Pb^{2+}	5,1 (Fergusson, 1990)
Cu^{2+}	5,5 (Winfield, 1995)
Zn^{2+}	12,0 (Dojlido & Best, 1993)
Fe^{2+}	8,0 (Hem & Cropper, 1959; Winfield, 1995; Stumm & Morgan, 1996)
Al^{3+}	4,5-7,5 (Charlot, 1969) 6,0 (Drever, 1988)

Os valores de pH desta tabela podem variar em função da concentração e natureza dos outros metais presentes, Eh etc.

EXPERIÊNCIA 2 - Comportamento dos íons provenientes do rejeito sólido em diferentes condições de pH

O experimento teve como objetivo estudar o comportamento dos constituintes do rejeito sólido em diferentes condições de pH com soluções de HNO_3 e NH_4OH .

Em béqueres de 250 mL foram introduzidos 200 g de rejeito e, em cada um, 100 mL de soluções com pH ajustadas para 0,15 ; 2,00 ; 6,00 e 10,00.

As misturas foram mantidas continuamente sob agitação (agitadores magnéticos) em ambiente inerte (N_2) até a estabilização do pH.

As soluções foram então separadas por filtração, aciduladas e analisadas quimicamente (Tab. 16).

TABELA 16 - Resultados analíticos das soluções finais das misturas de rejeito em diferentes condições de pH.

pH	pH	tempo	Íons (ppm)											
inicial	final	horas	Na	K	Mg	Ca	Ba	Al	Fe	Mn	Pb	Cu	Ni	Zn
0,15	0,35	6	380,00	6,25	106,00	42,00	1,58	450,00	29,60	8,00	0,45	2,48	0,38	<0,02
2,00	7,80	12	393,75	21,88	95,00	57,50	0,90	0,41	0,10	0,75	<0,02	<0,02	<0,01	<0,02
6,00	9,30	6	381,25	9,38	8,00	20,25	0,20	0,30	0,07	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,02
10,00	9,50	2	381,25	9,38	5,25	18,25	0,20	0,59	<0,05	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,02

As soluções provenientes da lixiviação do rejeito apresenta forte poder de tamponamento e complexação, uma vez que, mesmo em solução com pH inicial de 2,00 o sistema se estabilizou à 7,80 (Fig. 29). Isto se deve à forte influência da presença de NH_4^+ no rejeito sólido.

A duração de cada experimento foi função do período gasto para o sistema alcançar o equilíbrio - determinado pela estabilidade do pH.

FIGURA 29 - Projeção dos dados de pH inicial e final das soluções preparadas com o rejeito de reciclagem de alumínio sob diferentes condições de pH.

EXPERIÊNCIA 3 - Adição de vermiculita em solo

No estudo de retenção de íons metálicos no horizonte do solo sabe-se que o grupo dos argilominerais expansíveis, como a vermiculita e a esmectita, apresenta elevada capacidade de troca catiônica. A troca catiônica corresponde ao processo reversível onde os cátions ficam retidos na superfície de uma fase sólida, podendo ser substituídos por quantidade equivalente de outros cátions pertencentes a uma fase líquida ou, até mesmo sólida (Grim, 1968).

Os íons envolvidos na troca catiônica ligam-se à estrutura do mineral eletrostaticamente ou por covalência, sem alterar ou decompô-la (Grim, 1963). A quantidade de íons adsorvidos é proporcional à área das partículas e, assim sendo, representa uma propriedade característica de substâncias com elevada superfície específica, como é o caso dos argilominerais. Baseando-se nesta propriedade, Shinzato (1995) desenvolveu estudos experimentais utilizando vermiculita natural (isto é, não expandida) para reter alguns íons metálicos em solução, obtendo resultados bastante satisfatórios.

Esta experiência teve como objetivo estudar a eficiência da vermiculita em reter alguns elementos indesejáveis quando adicionados ao solo.

Foram utilizadas amostras de solo coletadas próximo de PM3 (profundidade de 0,0-0,5m). Este solo possui textura arenosa, coloração amarela e matéria orgânica em torno de 4,14%.

Utilizaram-se garrafas de material plástico (A, B e C) devidamente limpas. Em sua base, no gargalo, foram introduzidos chumaços de algodão, para sustentar a mistura em estudo e exercer o papel de meio filtrante.

Com o objetivo de acelerar o processo aumentou-se a superfície de contato misturando ao solo pérolas de vidro (4 mm de diâmetro).

Foram preparadas 3 colunas cujos dados experimentais são apresentados a seguir:

	$V_{\text{água destilada}}$ (mL)	$pH_{\text{inicial da}}$ água destilada	$V_{\text{pérolas de}}$ vidro (mL)	M_{rejeito} (g)	M_{solo} (g)	$V_{\text{vermiculita}}$ (mL)
Coluna A (solo+rejeito) =	650	5,50	70	500,00	500,00	-
Coluna B (solo+vermiculita+rejeito)=	650	5,50	70	500,00	500,00	400
Coluna C (solo) =	650	5,50	70	500,00	500,00	-

Na coluna A, acrescentou-se, sobre a camada de solo, o rejeito estudado; em B, o sedimento foi misturado com vermiculita expandida e sobre esta mistura adicionou-se outra parcela de rejeito. A coluna C permaneceu apenas com a amostra de solo, representando o branco.

Adicionaram-se às três colunas 650 mL de água deionizada (pH = 5,50) que permaneceram no sistema por 24 h. Após este período as soluções foram filtradas, avolumadas e, nas colunas, introduziu-se mais água destilada, correspondente ao volume da solução recolhida. Este procedimento foi repetido por mais 3 vezes em períodos de 48h, 120h e 144h, resultando nas soluções catalogadas como A1 a A4; B1 a B4; e C1 a C4. Depois de lido o pH elas foram avolumadas, aciduladas (ácido nítrico) e destinadas às análises químicas (Tab. 17).

TABELA 17 - Resultado analítico das soluções em contato com os materiais das colunas A, B e C. As concentrações dos elementos acham-se em ppm.

	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
pH_{final}	9,93	10,16	10,27	10,09	9,72	9,98	10,16	10,28	6,90	6,99	7,04	7,16
Al³⁺	<0,02	0,09	0,54	40,00	<0,02	<0,02	<0,02	53,00	<0,02	<0,02	<0,02	0,02
Fe_{total}	0,24	4,19	5,00	17,50	0,09	0,12	1,74	12,84	1,55	1,44	5,63	5,42
Zn²⁺	0,01	<0,01	0,05	0,03	<0,01	<0,01	0,04	0,06	<0,01	<0,01	0,01	0,02
Cu²⁺	0,22	0,48	0,18	0,01	0,21	0,25	0,20	0,06	0,01	0,07	<0,01	0,01
Pb²⁺	0,06	<0,04	<0,04	<0,04	0,09	<0,04	<0,04	0,06	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
Ni²⁺	0,10	<0,01	<0,01	<0,01	0,11	0,06	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Mn_{tot}	0,02	0,10	0,05	0,03	<0,02	0,02	0,08	0,04	0,08	0,04	0,03	0,16
Ca²⁺	119,00	51,50	54,00	60,50	197,50	67,00	53,00	53,50	84,00	54,00	54,00	60,00
Mg²⁺	5,50	4,50	5,00	6,00	6,50	6,00	5,00	6,00	6,00	5,50	5,00	5,50
Na⁺	4943,83	1064,52	714,29	6,67	4649,12	2450,98	878,91	376,15	69,05	82,00	1,46	2,80
K⁺	589,89	96,77	59,52	6,67	592,11	114,58	85,94	37,61	9,52	6,00	2,08	2,57

A partir dos dados obtidos das análises químicas, construíram-se gráficos de curvas cumulativas dos elementos lixiviados (Fig. 30).

FIGURA 30 - Curvas cumulativas correspondentes ao somatório dos elementos lixiviados nas colunas A, B e C em função do tempo.

As curvas cumulativas das colunas A, B e C apresentam padrões semelhantes e indicam que a mobilidade dos elementos solúveis é mais acentuada nas primeiras 24 horas.

As soluções provenientes da coluna B apresentou maior concentração de cátions lixiviados, provavelmente devido à presença da vermiculita que, dada a elevada concentração de íons presentes, reteve e em seguida liberou os íons para a solução. Isso se deve ao pH do meio que apresentou desde o início do experimento, características fortemente alcalinas.

Muitos íons, componentes do rejeito, em meio fortemente básico, formam complexos e, portanto, acham-se em solução. O comportamento individual dos principais elementos lixiviados são mostrados na figura 31.

FIGURA 31 (a-l) - Projeção dos íons lixiviados dos materiais contidos nas colunas A (—), B (—) e C (—).

De forma geral, observa-se que, devido à natureza alcalina das águas que percolam o rejeito sólido, logo de início, ocorre a mobilização de alguns íons como sódio, potássio, cálcio, magnésio, níquel e chumbo (Fig. 31). Entretanto, estes mesmos íons, com o tempo, diminuem na solução enquanto que outros como alumínio, ferro e zinco tendem a aumentar. Este comportamento indica que, com o tempo, estabelecem-se condições que favorecem as reações de troca iônica neste sistema, sendo os íons inicialmente mais móveis os responsáveis pelo deslocamento posterior daqueles menos móveis.

Comparando os conteúdos de Mg^{2+} e Mn^{2+} nas soluções das colunas A e B com àqueles provenientes da coluna C verifica-se que eles foram pouco mobilizados. Provavelmente ambos precipitaram no solo sob a forma de hidróxidos ou foram adsorvidos pelas fases mineralógicas presentes.

No início do experimento os íons sódio, potássio, cálcio, níquel e chumbo passaram rapidamente para a solução e depois de 48 h precipitaram ou também foram adsorvidos pelos minerais presentes nos sistemas. O cobre comportou-se de modo semelhante a partir de 48 h. Por outro lado, o alumínio, ferro, zinco e manganês só se tornaram mais móveis a partir de 120h, enquanto que o comportamento do magnésio foi quase que indiferente em todo o período analisado.

A vermiculita adicionada ao solo contribuiu como agente trocador de cátions. O sódio, por se encontrar em concentrações muito elevadas nas soluções percolantes, acabou superando os demais íons na competição pelas superfícies trocáveis e de adsorção. Em ambientes muito saturados em sais como NaCl, mesmo os minerais com elevada capacidade de troca catiônica não conseguem reter íons de menores concentrações como é o caso, neste estudo, dos metais pesados.

EXPERIÊNCIA 4 - Efluente + CO_{2(g)}: precipitação de metais

O pH médio dos efluentes é de 9,70 e propício à formação de colóides e complexação, especialmente na presença de íons como Al, Pb, Cu, Ni, Zn, etc que são constituintes do efluente.

A carga negativa – devido ao pH elevado do efluente – favorece fenômenos de adsorção que, no caso, são prejudicados pela presença de altas concentrações de NaCl que provoca a troca de Na⁺ por metais adsorvidos e liberando-os para a solução. Cabe ressaltar, por outro lado, que muitos íons metálicos como Ag, Pb, Hg também formam complexos estáveis com Cl⁻.

Na tentativa de diminuir ou mesmo de eliminar o teor de íons dissolvidos no efluente, efetuaram-se experimentos procurando obter precipitações pela diminuição do pH.

A diminuição do pH do meio foi tentada borbulhando CO₂ em 1 L de efluente proveniente do tambor rotativo.

O CO₂ reage com água segundo a equação:

Trata-se de uma reação de hidrólise com produção de H⁺ - diminuição de pH.

Foram borbulhados CO₂ durante 16 dias consecutivos com medidas contínuas de pH. Constatou-se que a acidez gerada pela reação CO₂/H₂O, devido o pH do meio, muito elevado, comportou-se como um sistema tampão, e não se alterou de maneira significativa, ou pelo menos o suficiente para desestabilizar os complexos metálicos do meio.

Obteve-se, nos diversos experimentos, apenas precipitação, pouco significativa de carbonatos de cálcio.

VII. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Durante o processo de recuperação do alumínio a escória sofre várias transformações e, como produtos finais, são gerados resíduos sólidos e líquidos (efluente).

Uma vez que a escória e o rejeito sólido são estocados diretamente sobre o solo e expostos aos agentes intempéricos e o efluente é descartado diretamente na lagoa, o estudo do comportamento dos elementos liberados para ambientes como solo, águas da zona saturada e superficiais torna-se importante. Através da análise em conjunto dos dados dos principais íons mobilizados da escória e dos rejeitos sólidos e líquidos para o meio natural e, das amostras coletadas nos ambientes contaminados, avaliaram-se, também, a intensidade destas contaminações e suas consequências.

1. ESCÓRIA

Os processos que geram diferentes materiais a partir de transformações da escória podem ser comparados com àqueles que alteram rochas em superfície, de maneira acelerada.

A escória se forma sob condições de temperaturas altas e, ao ser resfriada e tratada com água, sofre várias reações químicas exotérmicas com liberação de gases e elevação acentuada de pH, que acabam determinando a composição final de seus produtos (rejeito sólido, efluente e crosta).

O contato da água com a escória gera soluções com pH de natureza alcalina e provoca, além do desprendimento de gases (devido às reações dos nitretos e carbetos), hidrólise e precipitações de íons como Al, Fe, Pb etc.

As eliminações e os acúmulos relativos dos elementos químicos dos resíduos sólidos podem, por sua vez, ser estimados através do cálculo das variações das frações molares (X) de seus principais óxidos (Hypolito, 1972). Neste cálculo considera-se uma mistura molar formada pelos elementos analisados na qual cada um deles é uma fração deste conjunto.

Assim, numa mistura de nove componentes, a fração molar de um elemento é dada por:

$$X_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_9}$$

onde $0 \leq X_i \leq 1$ e $\sum X_i = 1$

As eliminações e os acúmulos relativos dos elementos foram determinados a partir das diferenças entre as frações molares da matéria-prima (escória) e de seus produtos alterados (rejeito sólido e crosta acumulada nas tubulações de descarte). Os dados desta análise encontram-se na tabela 18.

TABELA 18 - Concentrações dos principais óxidos da escória, do rejeito sólido e da crosta (normalizadas), suas respectivas frações molares (X) em % e as variações de X (ΔX) do rejeito sólido e da crosta.

Óxido	Escória		Rejeito sólido			Crosta		
	%	X (%)	%	X (%)	ΔX	%	X (%)	ΔX
SiO ₂	4,32	4,81	13,59	18,27	+13,46	21,21	29,59	+24,78
MgO	4,11	6,81	10,14	20,32	+13,51	4,38	9,12	+2,31
CaO	0,64	0,76	0,86	1,23	+0,47	0,47	0,70	-0,06
Na ₂ O	67,07	72,30	1,77	2,30	-69,99	0,61	0,82	-71,47
K ₂ O	0,74	0,52	0,54	0,47	-0,06	0,39	0,34	-0,18
Fe ₂ O ₃	1,55	0,65	1,88	0,95	+0,30	2,00	1,05	+0,40
Al ₂ O ₃	21,52	14,10	71,10	56,33	+42,23	70,83	58,24	+44,14
CuO	0,04	0,03	0,08	0,08	+0,05	0,09	0,10	+0,06
ZnO	0,02	0,02	0,03	0,04	+0,02	0,03	0,04	+0,02
Σ	100,00	100,00	100,00	100,00	-	100,00	100,00	-

Os sinais (+) e (-) de ΔX representam, respectivamente, aumento e diminuição da fração molar do óxido analisado no rejeito sólido e na crosta, em relação à escória.

A distribuição dos compostos químicos no diagrama semelhante ao de enriquecimento (Fig. 32) permite observar a intensidade das eliminações e os acúmulos relativos dos elementos provenientes da alteração da escória.

FIGURA 32 - Diagramas de eliminações e acúmulos relativos dos óxidos no rejeito sólido e na crosta (a). Em (b) escala amplificada para visualizar a intensidade da variação das frações molares de valores mais baixos. Valores positivos de ΔX indicam aumento relativo do elemento no material, e negativos, diminuição ou eliminação.

De modo geral, as eliminações de Na^+ e, secundariamente, de K^+ provocaram aumento relativo dos outros constituintes no rejeito e na crosta.

No rejeito sólido a ordem dos elementos menos mobilizados e/ou acumulados foi, $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Si}^{4+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}_{\text{total}} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$; na crosta o Ca^{2+} apresentou migração e o Mg^{2+} menor acúmulo em relação ao Si^{4+} : $\text{Al}^{3+} > \text{Si}^{4+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Fe}_{\text{total}} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Comparando estes dados com àqueles obtidos no experimento que simulou a alteração do rejeito sólido em extrator soxhlet e onde se obteve a seguinte ordem de remoção dos elementos: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}_{\text{total}}$, verifica-se, também, que íons, cuja solubilidade independe das condições de pH do meio, foram prontamente mobilizados (ex: Na^+ , K^+ e Ca^{2+}), ao contrário de outros como Al^{3+} , Fe_{total} , Si^{4+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Mg^{2+} que, por serem menos móveis nas condições das soluções lixiviantes, permaneceram nos produtos alterados.

Os principais íons liberados para o meio ambiente a partir da lixiviação natural da escória e do rejeito foram Na^+ , K^+ e Ca^{2+} . No entanto, devido à natureza fortemente alcalina das soluções de lixiviação formada a partir da hidratação da escória e do rejeito sólido, alguns íons metálicos, cuja mobilidade depende das condições de pH do meio como Al^{3+} , Fe^{2+} e Pb^{2+} , podem, localmente, mobilizar-se sob forma de complexos e posteriormente precipitarem como hidróxidos e, ainda, serem adsorvidos pelos minerais disponíveis no meio.

A mobilidade dos elementos também pode ser observada através de formação de novos compostos. Observou-se, por exemplo, formação de compostos identificados como bayerita e diminuição e, até mesmo, desaparecimento de halita na constituição do rejeito e da crosta. Na crosta, a bayerita encontra-se precipitada sobre os grãos remanescentes, recobrando-os e unindo-os como cimento (Fig. 25). Neste caso a bayerita formou-se durante a alteração da escória a partir da hidrólise de óxidos (a) e de carbeto de alumínio (b) e, até mesmo, do alumínio metálico, em condições de pH elevado (c):

2. SOLOS/SEDIMENTOS

A granulometria, o pH, a composição mineralógica e os eletrólitos associados permitem analisar o comportamento dos constituintes químicos nos solos e sedimentos (Talibudeen, 1981).

Sob o ponto de vista mineralógico e textural, as amostras de solos e sedimentos não apresentam características muito favoráveis aos fenômenos de adsorção e troca iônica. Isto se explica pelo predomínio da fração areia, que torna o meio bastante permeável, e de minerais como caulinita, gibbsita, feldspatos, micas e quartzo que possuem pequena capacidade de troca iônica.

Nos solos/sedimentos analisados o conteúdo em matéria-orgânica sempre permaneceu abaixo de 20% e, desta forma, pode ser classificado como “não-orgânico” ou “mineral” (Medina, 1972).

Os valores de pH dos solos/sedimentos determinados em solução de KCl (0,1M), como era de se esperar, são menores que os provenientes da leitura realizada em meio a água pura. A diferença entre os dois valores ($\Delta pH = pH_{\text{água}} - pH_{\text{KCl}}$) fornece informações a respeito da natureza das cargas superficiais predominantes nas fases minerais do meio analisado (Tab. 19). Valores positivos de ΔpH obtidos indicam que os minerais presentes encontram-se, em sua maioria, carregados negativamente (Tan, 1982).

TABELA 19 - Valores da variação de pH (ΔpH) para os solos e sedimentos coletados dos pontos PM1, PM2 e PM3.

Profundidade (m)	ΔpH		
	PM1	PM2	PM3
0,0-0,5	+0,19	+0,75	+0,40*
0,5-1,0	+0,45	+0,64*	+0,79
1,0-1,5	+0,82*	+0,74	+0,86
1,5-2,0	+0,90	+0,83	+0,88**
2,0-2,5	+0,74	+0,85**	+0,98
2,5-3,0	+0,67**	+0,78	+0,87
3,0-3,5	+0,80	+0,71	+0,81
3,5-4,0	+0,78	+0,93	+0,80
4,0-4,5		+0,90	+0,74

(intervalos em que se encontram o nível d'água máximo* e o nível d'água mínimo**).

Obtiveram-se sempre valores de ΔpH positivos e, por conseguinte, ocorreram reações de troca e adsorção de cátions.

A partir da análise comparativa das relações entre os pontos impactados (PM1 e PM2) e o não-impactado (PM3) e, considerando-se o terreno homogêneo, é possível avaliar o grau de contaminação do ambiente. Com este objetivo, estabeleceu-se comparações entre alguns constituintes químicos dos materiais impactados com os do não-impactados utilizando-se de relação que se assemelha ao fator de enriquecimento (E) preconizado por Müller (1979 *in* Belkin & Sparck, 1993).

$$E = X_i / X_o \quad \left\{ \begin{array}{l} E = \text{fator de enriquecimento} \\ X_i = \text{concentração do elemento de interesse no material impactado} \\ X_o = \text{concentração do elemento de interesse no material de origem} \\ \quad \text{(não impactado)} \end{array} \right.$$

A tabela 20 expõe os valores de E calculados para os íons Ni, Cu, Zn e Pb extraídos com solução de HCl (0,1N) dos pontos impactados (PM1 e PM2) e do não-impactado (PM3)

TABELA 20 – Valores de E calculados a partir das razões entre os valores de concentrações de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} extraídos com HCl (0,1N) das amostras impactadas (PM1 e PM2) e não-impactadas (PM3).

Prof. (m)	Cu		Pb		Ni		Zn	
	PM1/PM3	PM2/PM3	PM1/PM3	PM2/PM3	PM1/PM3	PM2/PM3	PM1/PM3	PM2/PM3
0,0-0,5	5,42	5,62	0,14	0,17	0,55	0,47	0,44	0,33
0,5-1,0	3,02	0,29	0,46	1,17	0,76	1,76	0,46	1,13
1,0-1,5	3,78	1,11	0,67	1,19	0,21	0,63	1,17	0,86
1,5-2,0	0,53	0,40	0,92	1,23	0,27	1,13	1,63	0,98
2,0-2,5	0,61	1,33	1,73	0,82	0,55	1,29	0,68	0,98
2,5-3,0	0,64	0,66	1,23	0,68	1,27	1,58	0,75	1,37
3,0-3,5	1,42	1,70	0,89	0,77	0,93	1,62	1,00	0,99
3,5-4,0	0,82	0,30	1,05	1,02	0,68	1,27	1,08	1,25
4,0-4,5	x	1,33	x	1,00	x	1,39	x	0,81

Projetando esses dados em diagramas (log E) em função da profundidade (Fig. 33) pode-se visualizar o grau de contaminação em diferentes pontos dos perfis analisados. Valores superiores à unidade significam acúmulo dos elementos e os inferiores, mobilização.

Cabe ressaltar que o acúmulo foi devido a migração inicial dos elementos provenientes dos materiais estocados em superfície (escória em PM1 e rejeito em PM2) e que acabaram sendo adsorvidos e/ou precipitados no sistema analisado.

Entre os pontos analisados, PM1 corresponde àquele que se encontra mais contaminado e o enriquecimento se concentrou nas regiões próximas à superfície. Entre os elementos analisados predominou o enriquecimento relativo de cobre próximo à superfície em PM1 e PM2.

O empobrecimento observado nos demais pontos de PM1 e PM2 pode significar que, ou os elementos adquiriram características mais móveis nas zonas saturada e intermediária, ou mesmo nem chegaram a migrar para profundidades maiores.

FIGURA 33 - Diagramas de enriquecimento (E) em escala log em diferentes profundidades dos pontos PM1 (a) e PM2 (b). Os valores maiores que a unidade representam acúmulo de elemento e os menores, diminuição (eliminação). Em tracejado são dados os valores dos níveis d'águas máximo e mínimo medidos nos poços analisados(PM1 e PM2).

3. ZONA SATURADA

As águas da zona saturada apresentaram, em períodos variados, características químicas distintas nos três poços de monitoramento.

De forma geral, no período mais chuvoso, observaram-se maiores concentrações em Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe_{total} , Zn^{2+} e Mn_{total} e menores em Na^+ , K^+ , Al^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} , que tendem a aumentar em épocas de menor pluviosidade.

O aumento da concentração dos íons muito solúveis como Na^+ e K^+ em períodos menos chuvosos está associado à diminuição do volume de água. Por outro lado, a evaporação do solvente e o aumento gradativo das concentrações salinas produzem separações seletivas, que acabam precipitando íons como cálcio e magnésio. Nestas condições o primeiro a precipitar é o carbonato de cálcio, mesmo na presença de Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ e Mg^{2+} (Swenson, 1955).

Tratando-se de íons que dificilmente dão compostos pouco solúveis, a diminuição dos teores de Na^+ e K^+ nas soluções aquosas (além daquelas provenientes da participação de minerais neoformados) também pode decorrer dos fenômenos de adsorção, coprecipitação e troca iônica com os minerais do meio (Hypolito, 1972).

Em épocas de maior pluviosidade as soluções tornam-se mais diluídas e consequentemente os teores dos íons salinos diminuem. No caso do Al^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} a maior concentração está relacionada à natureza do pH.

Em PM1, os valores de pH mantiveram-se sempre mais baixos, Eh e condutividade mais elevados, e os teores em alumínio, ferro, níquel, chumbo, cobre e zinco maiores em relação aos demais poços.

Como a escória encontra-se disposta nas proximidades de PM1, as transformações pelos agentes intempéricos promovem maior lixiviação de íons sódio para o subsolo que, por sua vez, estariam deslocando os íons adsorvidos nos minerais como alumínio, ferro, manganês, cromo etc cujas hidrólises contribuem para o aumento da concentração hidrogeniônica da solução. Isto explica a natureza mais ácida dessas águas em relação às dos poços PM2 e PM3 e ainda a maior solubilização de alguns íons, como é o caso do alumínio, ferro, níquel, chumbo, cobre e zinco.

Como na composição do rejeito a concentração de NaCl é bem menor que na escória, menor quantidade de íons também é deslocado pelo Na^+ e por esta razão não se verificou diminuição de pH nas águas de PM2.

O aumento gradativo de sais nas soluções em épocas de menor pluviosidade, independentemente do valor de pH, pode promover separações seletivas de íons como cálcio e magnésio, através de suas precipitações. No entanto, por possuir menor concentração de NaCl em relação a PM1, não houve precipitação de Ca^{2+} e Mg^{2+} nas águas de PM2 e por isso ocorre a maior concentração desses íons em solução, principalmente em períodos mais chuvosos (Fig. 34). Neste caso, o Sr^{2+} e Mn^{2+} também se comportaram de modo semelhante. Cabe ressaltar que o alto teor de Ca^{2+} nas águas de PM2 também se deve à propriedade desse íon apresentar mobilidade relativa alta (como visto na experiência de lixiviação do rejeito com água em extrator sohxlet).

FIGURA 34 - Comportamento dos íons Mg, Ca, Sr e Mn nas águas de PM2, nos períodos analisados.

Através de curvas cumulativas dos elementos nas águas da zona saturada, em PM1, PM2 e PM3 (Fig. 35), verifica-se que a maior concentração de íons em PM1 é decorrente da presença de sódio, uma vez que, quando não se considera o teor deste íon, as curvas de PM1 (associada à escória) e PM2 (associada ao rejeito) aproximam-se.

FIGURA 35 - Curvas cumulativas dos íons analisados em diferentes épocas nas águas das zonas saturadas dos poços PM1, PM2 e PM3 (a). Curvas cumulativas das mesmas águas sem considerar as concentrações de Na⁺ (b).

A figura mostra, ainda, intensa mobilidade de íons em todo o período analisado. É muito provável que esta seja função do empilhamento contínuo de novos estoques de escória e também de rejeitos.

Cabe ressaltar, de modo geral, que a contribuição da escória para a contaminação das águas da zona saturada é muito mais intensa que a do rejeito devido, principalmente, ao elevado teor de Na^+ .

4. LAGOA

De forma geral, as águas da superfície da lagoa apresentam composição química distinta daquelas do fundo, que se encontram associadas aos depósitos de rejeitos, cuja natureza provoca o aumento de pH devido, principalmente, à presença de S^{2-} e NH_3 :

O nitrogênio amoniacal encontra-se bem distribuído na porção de média profundidade e em teores elevados, especialmente quando associado às águas do fundo.

Sob a forma livre, a amônia em ambiente aquático constitui-se num composto altamente tóxico, principalmente para peixes (Dojlido & Best, 1993).

A presença de pequena concentração de NO_3^- , em relação ao N-NH_3 , mesmo em ambiente oxidante, pode revelar proximidade da fonte de contaminação e/ou a incapacidade dos agentes oxidantes em completar a reação que leva à nitrificação de amônia/amônio:

Nenhum metal pesado, oriundo do efluente e que poderia comprometer mais ainda a qualidade das águas da lagoa, foi detectado, a não ser o manganês, mesmo assim, em pequena concentração.

As condições observadas na lagoa torna, então, possível a precipitação e complexação de alguns íons metálicos, principalmente àqueles associados ao fundo, cujas águas de natureza alcalina promovem sua complexação (como é o caso do alumínio).

A influência do rejeito descartado na lagoa é mais marcante nas proximidades do local de seu descarte. Em pontos mais afastados não houve aumento de pH e nem diminuição de Eh nas águas correspondentes ao fundo da lagoa.

VIII. REMEDIAÇÕES

As atividades da empresa, onde este estudo foi desenvolvido, foram acompanhadas durante dois anos e os resultados obtidos permitiram que se sugerissem várias mudanças e alterações nos métodos de recuperação de alumínio metálico, visando minimizar o impacto ambiental gerado por seus processos.

Uma das primeiras sugestões apresentadas foi a de aumento da superfície de contato da matéria-prima. Passou-se, a partir daí, a utilizar moinho de martelos e o rendimento na produção do alumínio aumentou sensivelmente e já é prática utilizada.

Como a matéria-prima produz grande quantidade de gases (CH_4 , C_2H_2 , NH_3), mesmo com a presença da umidade do meio, propôs-se que ela sofresse uma pré-lavagem em ambiente fechado com exaustão natural e queima, numa saída única, através de bico de gás GLP. A energia gerada pela queima poderia ser aproveitada para aquecimento da água de entrada no tambor rotativo e para recuperação dos sais (cloretos de sódio, de alumínio etc) por evaporação.

Com o rejeito dos tanques de decantação sugeriu-se que se fabricassem, através de máquinas pneumáticas, blocos vazados de concreto para alvenaria.

Normalmente empregam-se na fabricação desses blocos misturas de areia e cimento na proporção 3:1; sendo que na região chega-se a utilizar relação superior a 6:1. Foram testadas várias proporções na fabricação experimental de blocos sendo aquela de 4:2:1 (areia : rejeito : cimento) a que produziu melhor resultado.

Após os testes foram fabricados 200 blocos, 40 dos quais foram encaminhados ao Departamento de Engenharia de Construção Civil junto à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para que se determinassem as características exigíveis para a utilização em construções de alvenaria sem função estrutural.

Os blocos obtidos, devido a presença de óxidos hidratados como de alumínio, ferro, cálcio, magnésio etc, apresentaram poder de aglutinação ("pega") bastante eficaz que, somado ao processo de cristalização fortemente exotérmico, reduz sensivelmente o tempo de secagem, ou seja, a espera para a venda cai para $\frac{1}{4}$ do tempo, uma vez que se obtém secagem em apenas um dia ao invés de 4 ou 5.

Os blocos foram aprovados nos testes de dimensões e de absorção e teriam aceitação segundo a NBR7173/82 (ABNT, 1982). Nos testes de resistência à compressão obteve-se valores próximos do mínimo para aceitação. Sugeriu-se, então, à firma, outras proporções.

Para estoque do rejeito foi proposta a construção de tanques de cimento com ralo, através do qual seriam coletadas as soluções que percolariam mistura de solo e vermiculita na proporção 1:2 (v/v) – condições testadas experimentalmente.

Outra alternativa - esta se estenderia ao efluente dos tanques de decantação - seria a de receber o efluente em tanques rasos e de grande superfície para evaporação da água possibilitando, desta forma, recuperar o cloreto de sódio que voltaria ao processo como fundente.

IX. CONCLUSÕES

Nos processos de recuperação de alumínio o tratamento com água da escória de fundição provoca reações químicas de natureza exotérmica devido à hidrólise de nitretos e carbetos metálicos com intensa geração de gases como metano, acetileno e amônia. Essas reações químicas conduzem à elevação do pH do sistema e influem na composição dos rejeitos.

A escória apresenta elevados teores em óxidos metálicos e NaCl, que se encontra na superfície e nos interstícios de grãos na forma de sal ocluído, substituindo íons compatíveis (iguais raios iônicos, cargas etc) e formando crostas estáveis protegidas por óxido metálicos também estáveis. Na lavagem ele, graças à sua alta solubilidade, é liberado na fase líquida do rejeito (efluente).

O efluente é composto por Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , OH^- , Cl^- , por íons complexos como $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ e ainda por substâncias coloidais. A estas somam-se os cátions adsorvidos, uma vez que apresentam superfícies negativamente carregadas devido às condições fortemente alcalinas reinantes no meio.

A composição química do rejeito sólido, quando comparada com a da matéria-prima, apresenta aumento relativo nos teores de Al, Mg, Si, Ca, Fe, Cu e Zn, em detrimento da lixiviação dos íons mais solúveis. O alumínio aparece principalmente na forma metálica, pouco reativa, devido à formação de óxido (Al_2O_3) ou hidróxido ($\text{Al}(\text{OH})_3$), que produzem películas que emascaram impedindo o prosseguimento de novas reações.

Quando os rejeitos são descartados na lagoa os constituintes solúveis difundem-se prontamente por toda a fase líquida. Constituintes como Al^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} e NH_4^+ comportam-se de forma distinta na superfície e no fundo desse corpo d'água em função das condições do meio. Em condições oxidantes e de pH em torno de 7, encontradas próximo à superfície da lagoa, eles formam compostos pouco solúveis, enquanto que em condições mais redutoras, encontradas no fundo da lagoa e com pH em torno de 8 a 9, apresentam-se sob forma de íons complexos.

De modo geral, devido à reação da água da lagoa com CO_2 do ar, o pH próximo da superfície apresenta-se mais baixo que àquele correspondente ao fundo. Em profundidade, devido à natureza dos materiais descartados, que apresentam constituintes como S^{2-} e NH_3 , observa-se aumento de pH e teores de nitrogênio amoniacal (N-NH_3) acima de 60 mg.L^{-1} .

Nas tubulações de descarte de rejeitos e em suas proximidades na lagoa formaram-se, crostas, cuja composição é a mesma dos rejeitos sólidos, porém estruturalmente apresentam-se mais compactas. Esta compactação, por sua vez, ocorre graças ao constante acúmulo de material cuja sobrecarga acaba provocando a cimentação das fases mais estáveis como alumina e sílica por hidróxidos precipitados (principalmente de alumínio).

A migração dos íons dos materiais estocados (expostos no pátio) para o subsolo é função do pH, da concentração de Na^+ e de cátions hidrolizáveis como Al, Fe, Mn etc.

Os principais íons liberados para o meio ambiente, a partir da lixiviação da escória em superfície, foram Na^+ , K^+ e Ca^{2+} . Devido à natureza fortemente alcalina das soluções de lixiviação alguns íons metálicos, cuja mobilidade dependem das condições de pH como Al^{3+} , Fe^{2+} e Pb^{2+} podem, localmente, mobilizar-se sob forma de complexo e, posteriormente, reprecipitarem como hidróxidos e, ainda, serem adsorvidos por minerais disponíveis no meio.

O impacto nas proximidades do local de armazenagem da escória é maior devido à capacidade do Na^+ - presente sempre em altas concentrações nas escórias - em deslocar alguns íons como alumínio, ferro, manganês etc dos minerais do meio, cujas hidrólises contribuem para o aumento do conteúdo hidrogeniônico da fase líquida. O caráter ácido dessas soluções provoca a solubilização de muitos elementos, originalmente precipitados e/ou adsorvidos nas fases mineralógicas, como ferro, alumínio e metais pesados (Cu, Pb, Mn, Zn, Ni etc). Outra consequência da alta concentração de Na^+ na solução do solo corresponde à sua capacidade de flocular possíveis substâncias coloidais.

Em todos os perfis de solos/sedimentos estudados há predomínio da fração areia, sendo que em profundidade os maiores teores correspondem ao do silte e da argila. Nestes perfis a matéria-orgânica distribui-se uniformemente e, encontra-se sempre inferior a 20% e a capacidade de troca catiônica também é baixa.

A mineralogia em todo o material coletado é uniforme e monótona com quartzo (predominante), micas, feldspatos, caulinita e gibbsita, e provavelmente com óxidos/hidróxidos de ferro e de manganês no estado coloidal.

A textura dos solos/sedimentos, predominantemente arenosa, e a composição mineralógica, por sua vez, contribuem muito pouco nos fenômenos de troca e adsorção iônica.

Como se obtiveram valores de ΔpH positivos para os solos/sedimentos analisados, pode-se afirmar que ocorrem predominantemente reações de adsorção e troca catiônica com os minerais do meio.

A composição química da água de chuva pouco ou nada influi na mobilidade ou fixação dos íons metálicos das águas coletadas em PM1 e PM2. O papel dessas águas é apenas de servir como meio lixiviante e de veículo aos íons; sua contribuição iônica não é significativa.

Somente no mês de março, com maior pluviosidade, o pH pôde ser considerado com características de chuva ácida ($pH < 5,6$). Mesmo assim, ela não influi no comportamento iônico e, é importante ressaltar a tendência do sistema estudado de conduzir o pH para condições de equilíbrio e à ambiente fortemente alcalino.

Os teores anômalos de cálcio, observado nos dados analíticos das águas das chuvas, se devem à presença de razoável número de pequenas firmas que produzem e ensacam argamassas nas proximidades do local de tratamento da escória de alumínio.

Todos os íons presentes nas águas da zona saturada dos poços monitorados próximos aos locais de estocagem de escória e rejeitos, acham-se acima dos valores encontrados nas águas do poço que serviu de referência, significando que os materiais estocados em superfície contribuem significativamente para a contaminação dessas águas.

Nas águas do poço de monitoramento, instalado próximo do local de armazenamento da escória, as concentrações dos íons Na, K, Ba, Al, Fe, Pb, Cu, Zn e Ni são mais elevadas que no poço construído próximo do local de estocagem do rejeito. Nas águas da zona saturada deste poço as concentrações dos íons Mg, Sr, Mn e Ca apresentam-se mais elevadas.

Devido à maior concentração de sais solúveis nas águas da zona saturada em época de menor pluviosidade, a condutividade elétrica torna-se razoavelmente maior em todas as águas amostradas e, entre os poços analisados, as águas associadas ao local de estocagem da escória apresentam sempre valores maiores.

Através das medidas de níveis de água dos poços de monitoramento, verifica-se que o sentido do fluxo aquoso se dá em direção à lagoa.

Experimentos efetuados com o rejeito sólido em extrator do tipo soxhlet permitiram que se determinassem a ordem de mobilidade iônica: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}_{\text{total}}$. Evidenciou-se a disponibilidade muitíssimo elevada para o Na^+ seguida do Ca^{2+} e K^+ e menor mobilidade para o Zn^{2+} , Cu^{2+} e Al^{3+} sob condições de pH elevado (aproximadamente 11).

Os dados experimentais sobre o comportamento do rejeito sólido frente a diferentes condições de pH confirmam os dados de campo de que o sistema rejeito sólido/água conduz sempre a um pH tamponado, fortemente alcalino, devido a reações complexas dos íons constituintes.

As experiências em colunas de percolação (misturas rejeito – solo) mostraram novamente a tendência do sistema ao equilíbrio e às condições de tamponamento. Possibilitaram, também, que se testasse a baixa eficiência de retenção iônica pela mistura solo-vermiculita.

A partir dos resultados obtidos neste estudo, procurou-se, também, contribuir com a melhoria das técnicas utilizadas e fornecer novas alternativas à empresa a fim de remediar ou minimizar os problemas em relação a contaminação ambiental provocado pelos processos utilizados. Foram apresentadas várias sugestões onde algumas técnicas foram alteradas, outras aceitas mas não efetivadas.

X. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRIANO, D.C. (1986) *Trace elements in the terrestrial environment*. New York, Springer-Verlag, 533p.
- ALLOWAY, B.J. (1990) Soil processes and the behaviour of heavy metals. In: ALLOWAY, B.J. (ed). *Heavy Metals in Soils*. 2nd ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., p. 11-37.
- ALMEIDA, F.F.M. (1955) As camadas de São Paulo e tectônica da Serra da Cantareira. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*, v.4, p. 23-40.
- ALMEIDA, F.F.M. (1976) The system of continental rifts bordering the Santos Basin, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. v.48, p.15-26.
- ALMEIDA, F.F.M.; RICCOMINI, C.; DEHIRA, L.K.; CAMPANHA, G.A.C. (1984) Tectônica da Formação Itaquaquecetuba na Grande São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33, Rio de Janeiro, 1984. *Anais*. Rio de Janeiro, SBG, v.4, p.1794-1804.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) (1982) *Norma Brasileira Registrada para blocos vazados de concreto simples para alvenaria sem função estrutural (NBR7173/82)*. 6p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (ABAL) (1992) Alumínio, metal 100% reciclável. *Revista do Alumínio*, junho/1992. p.14-16.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (ABAL) (1995) *Anuário estatístico ABAL 1995*. São Paulo, 28p.
- BAIRD, C. (1995) *Environmental chemistry*. New York, W.H. Freeman & Company, 484p.
- BECKETT, P.H.T. (1989) The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. In: STEWART, B.A. (ed). *Advances in Soil Science*. New York, Springer-Verlag, Inc., v.9, p.144-176.

- BELKIN, H.E.; SPARCK, H.M. (1993) Mercury, arsenic, antimony, and selenium contents of sediment from the Kuskokwim River, Bethel, Alaska, USA. *Environmental Geology*, n.22, p.106-110.
- BODNAR, R.J.; VITYK, M.O.; HRYN, J.N.; MAVROGENES, J. (1997) Phase equilibria in the system $H_2O-NaCl-KCl-MgCl_2$ relevant to salt cake processing. In: *Light Metals 1997*, HUGLEN, R. (editor). The Minerals, Metals & Materials Society, p. 1145-1151.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. (1986) *Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas*. Boletim Técnico do Instituto Agronômico de Campinas, SP. n.106, 94p.
- CAMPANELLA, I.; CARDARELLI, E.; FERRI, T.; PETÔNIO, B.A ; PUPELLA, A (1985) Evaluation of toxic metals leaching from urban sludge. In: CHEMISTRY FOR PROTECTION OF THE ENVIRONMENT. PAWLOESKI, L.; ALAERTS, G.; LACY, W.J. (editors). *Proceeding of the fifth international conference*, 9-15 september/1985. Leuven, Belgium. p. 151-161.
- CARVALHO, L.S. (1991) Estado da arte da tecnologia do tratamento de escória na indústria do alumínio. In: III SEMINÁRIO DE TECNOLOGIA DA INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO. 20-21 de agosto/1991. São Paulo, Brasil, p.169-192.
- CHAO, T.T.; ZHOU, L. (1983) Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Science Society of American Journal*, n. 47, p. 25-232.
- CHARLOT, G. (1969) *Les réactions chimiques en solution*. 6^{ème} ed. Paris, Masson Et Cie, 468p.
- COIMBRA ET AL., 1983 COIMBRA, A.M.; RICCOMINI, C.; MELO, M.S. (1983) A Formação Itaquaquacetuba: evidências de tectonismo quaternário paulista. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 4, São Paulo. Atas. São Paulo, SBG, p.265-285.

- COLOMBRINI, R.; SPADACCIA, J.C. (1989) A utilização de refratários de carbeto de silício no revestimento de cubas de redução de alumínio. II SEMINÁRIO DE TECNOLOGIA DO ALUMÍNIO. *Anais*. São Paulo, ABAL/ABM, p.317-333.
- COUTER, B.S. 1969. The chemistry of hydrogen and aluminium ions in soils, clay minerals and resins. *Soil and Fertilizers*, v.32(3), p. 215-223.
- DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (DAEE) (1975) Estudo de águas subterrâneas: região administrativa 1, v.1 (*resumo*). 220p.
- DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (DAEE) (1997) Dados de precipitação total mensal. Estação de Monte Belo, Itaquaquecetuba (SP). (*avulso*), 1p.
- DOJLIDO, J.; BEST, G.A. (1993) *Chemistry of water and water pollution*. London, Ellis Horwood Limited, 363p.
- DREVER, J.I. (1988) *Geochemistry of Natural Waters*. 2nd edition, New Jersey, Prentice Hall Inc, 437p.
- DROUZY, M.; RICHARD, M. (1974) Oxidation of molten aluminium alloys. *Reaction with refractories founderie*, n.29, p.332-339.
- EMPRESA METROPOLITANA DE PLANEJAMENTO DA GRANDE SÃO PAULO (EMPLASA) (1981) *Folha Itaquaquecetuba*_(SF-23-Y-D-3-SE-E), São Paulo. (Escala 1:10.000).
- FERGUSON, J.E. (1990) *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*. 2nd ed. New Zealand, Pergamon Press, 614p.
- FETH, J.H.; ROBERSON, C.E.; POLZER, W.L. (1964) Sources of mineral constituents in water from granitic rocks, Sierra Nevada, California and Nevada. *U.S. Geol. Survey Water. Supply Paper*, 1535-I, 70p.
- FILLETI, A. (1996) Reciclagem de latas no Brasil: panorama e perspectivas. In: II SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE RECICLAGEM DE ALUMÍNIO, 8 de outubro/1996. *Anais*. São Paulo, Brasil. ABAL, p.87-95.

- FISHBEIN, L. (1992) Recent Toxicological and environmental aspects of aluminum: an overview. In: *Metal compounds in environmental and life*, MERIAN, E.; HAERDI, W (editors). Science and technology letters, Northwood, p. 383-389.
- GALVÃO, P. (1996) Chuva ácida: estudo de caso no Campus USP/SP. *Dissertação de mestrado*. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. 94p.
- GRACZYK, D.G.; ESSLING, A.M.; HUFF, E.A.; SMITH, F.P.; SNYDER, C.T. (1997) Analytical chemistry of aluminum salt cake. In: HUGLEN, R. (ed). *Light metals 1997*. The Minerals, Metal & Materials Society, p.1135-1140.
- GRIM, R.E. (1963) Propriedades das argilas. *Cerâmica*, v.6, n.35, p.18-31.
- GRIM, R.E. (1968) *Clay mineralogy*. 2nd ed. New York, McGraw-Hill Book Company, 596p.
- GRIPENBERG, H.; MÜLLERTHANN, M. (1997) Salt-free dross processing with ALUREC® - two years experience. In HUGLEN, R. (ed). *Light Metals 1997*. The Minerals, Metal & Materials Society, p. 1162-1171
- GWINNER, D.S. (1996) Environmental issues in the aluminum reclamation industry. In: II SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE RECICLAGEM DE ALUMÍNIO, 8 de agosto/1996. *Anais*. São Paulo, Brasil, ABAL, p.40-51.
- HASUI, Y.; CARNEIRO, C.D.R.; COIMBRA, A.M. (1975) The Ribeira folded belt. *Revista Brasileira de Geociências*. v.5, p.257-266.
- HEM, J.D.; CROPPER, W.H. (1959) Survey of ferrous-ferric chemical equilibria and redox potentials. *U.S. Geological Survey Water. Supply Paper* 1459-A, 31p.
- HYPOLITO, R. (1972) Estudo experimental de alteração intempérica de diabásios. *Tese de doutorado*. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. 103p.

- HYPOLITO, R. (1996) Determinação de alcalinidade parcial e total. Apostila do curso de pós-graduação *Hidroquímica das águas naturais*. São Paulo, IG/USP, 10p.
- INSTITUTO GEOGRÁFICO E CARTOGRÁFICO (IGC-SP) (1992a) *Mapa da Rede hidrográfica do Estado de São Paulo*, São Paulo. (Escala 1:1.000.000).
- INSTITUTO GEOGRÁFICO E CARTOGRÁFICO (IGC-SP) (1992b) *Mapa divisão política dos municípios do Estado de São Paulo*, São Paulo. (Escala 1:1.000.000).
- KABATA-PENDIAS, A. (1991) Behavioural properties of trace metals in soils. *Applied Geochemistry*, n.2, p.3-9.
- KOS, B. (1997) A new concept for direct dross treatment by centrifuging of hot dross in compact type ECOCENT machines. In *Light Metals 1997*, HUGLEN, R. (editor). The Minerals, Metal & Materials Society, 1167-1169.
- MATSUDA, G.T.; ARAGAKI, L.; TAKANO, C. (1993) Unidade para reciclagem de borra de alumínio. In: IV SEMINÁRIO DE TECNOLOGIA DA INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO, 30-31 de agosto/1993. *Anais*. São Paulo, ABAL, p.71-85.
- MEDINA, H.P. (1972) Constituição física do solo. In *Elementos de pedologia*, MONIZ, A. C. (coordenador). Editora Polígono, São Paulo, p 11-20.
- MELO, M.S.; CAETANO, S.L.V.; COIMBRA, A.M. (1986) Tectônica e sedimentação na área das bacias de São Paulo e Taubaté. In: XXXIV CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 1986. *Anais*. Goiânia, SBG v.1, p. 321-336.
- MELO, M.S.; COIMBRA, A.M.; RICCOMINI, C. (1989) Evolução dos conhecimentos sobre a Geologia da Bacia de São Paulo na década de 80. In: WORKSHOP: GEOLOGIA DA BACIA DE SÃO PAULO, São Paulo, p.1-10.

- MELO, M.S.; PONÇANO, W.L.; MOOK, W.G.; AZEVEDO, A.E.G. (1987) Datações C14 em sedimentos da Grande São Paulo. I CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ESTUDOS DO QUATERNÁRIO. *Anais*. Porto Alegre, p. 427-436.
- PAGET, M.W.; HEFFRON, J.F.; RICHER, P. (1997) The evolution of rotary melting at recyclage d'aluminum Quebec Inc.'s: two aluminum dross processing plants. In: HUGLEN, R. (ed). *Light Metals 1997*. The Minerals, Metal & Materials Society, p. 1159-1161.
- PORTO, M.F.A.; BRANCO, S.M.; LUCA, S.J. de (1991) Caracterização da qualidade da água. In: PORTO, R.L.L. (org). *Hidrologia Ambiental*. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo-Edusp, p.27-66.
- RICCOMINI, C. (1989) O rift continental do sudeste do Brasil. *Tese de Doutorado*. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. 256p.
- RICCOMINI, C.; COIMBRA, A.M. (1992) Geologia da Bacia Sedimentar . In: SOLOS DA CIDADE DE SÃO PAULO. NEGRO, A. JR; FERREIRA, A.A.; ALONSO, U.R.; LUZ, P.A.C. (editores). *Mesa Redonda*, p. 37-94.
- SCHIRK, P.G. (1997) Complete aluminum dross processing technology. In: HUGLEN, R. (ed). *Light Metals 1997*. The Minerals, Metal & Materials Society, p. 1163-1166.
- SHINZATO, M.C. (1995) Estudo experimental de retenção de íons metálicos em vermiculita. *Dissertação de mestrado*. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. 95p.
- SHUMAN, L.M. (1979) Zn, Mn and Cu in soil fractions. *Soil Science*, n.127, p.10-17.
- SMYTH, C.H. Jr. (1913) The relative solubilities of the chemical constituents of rocks. *Journal of Geology*, v.21, n.2, p.105-120.
- SREENIVASARAO, K.; PATSIOGIANNIS, F.; HRYN, J.N.; DANIELS, E.J. (1997) Concentration and precipitation of NaCl and KCl from salt cake leach

- solutions by electrodialysis. In: HUGLEN, R. (ed). *Light Metals 1997*. The Minerals, Metals & Materials Society, p.1153-1158.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. (1996) *Aquatic Chemistry*. 3rd ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1022p.
- SUGUIO, K. (1971) Estudos dos troncos de árvores 'limbitificados' dos aluviões antigos do Rio Pinheiros (SP): significados geocronológico e possivelmente paleoclimático. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25, São Paulo. *Anais*. São Paulo, SBG, v.1, p.53-59.
- SUGUIO, K. (1980) Síntese dos conhecimentos sobre a sedimentação da Bacia de São Paulo. In: Mesa Redonda: Aspectos geológicos e geotécnicos da Bacia Sedimentar de São Paulo, SP. (*Publicação especial, SBG*), p.25-
- SUGUIO, K. & MUSSA, D. (1978) Madeiras fósseis dos aluviões antigos dos rios Pinheiros e Tietê, São Paulo. *Boletim do Instituto de Geociências*, v.9, p.25-45.
- SWENSON, H.A.; COLBY, B.R. (1955) chemical quality of surface waters in Devils Lake basin, North Dakota. *U.S. Geology Survey Water. Supply Paper*, n.1295, 82p.
- TALIBUDEEN, O. (1981) Cation exchange in soils. In: GREENLAND, D.J.; HAYES, M.H.B. (eds). *The chemistry of soil processes*. John Wiley & Sons Ltd., p.115-177.
- TAN, K.H. (1982) *Principles of soil chemistry*. New York, Marcel Dekker Inc., 297p.
- TAYLOR, D.R.; JENKINS, D.B. (1988) Acid-activated clays. *Society of Mining Engineers of AIME*, n. 282, p.1901-1910.
- TENÓRIO, J. A S.; DELGADO, F.; BARROS, A M. (1995) Efeitos das variáveis metalúrgicas no processo de reciclagem de latas de alumínio. In: V SEMINÁRIO DE TECNOLOGIA DA INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO, 29-31 de maio/1995. *Anais*. São Paulo, Brasil. p.54-68.

- TERRAFOTO (1973) *Fotos aéreas do Município de Itaquaquecetuba (SP)*, São Paulo. (Escala 1:25.000).
- TERRAFOTO (1994) *Fotos aéreas do Município de Itaquaquecetuba (SP)*, São Paulo. (Escala 1:25.000).
- UHLMANN, D. (1979) *Hydrobiology*. New York, John Wiley & Sons, 313p.
- WEINGAERTNER, L. W.; SCHROETER, B.R. (1991) *Tecnologia de usinagem do alumínio e suas ligas*. 2º ed. São Paulo, ALCAN, 79p.
- WINFIELD, A. (1995) *Environmental Chemistry*. Cambridge, Cambridge University Press, 76p.
- WUTKE, A. C. P. (1972) Acidez dos solos. In: MONIZ, A. C. (coord.). *Elementos de pedologia*. Editora Polígono, São Paulo, p.150-168.
- YASSUDA, T., HORI, K.; ROCHA, H.C. (1992) Água do Subsolo. In: SOLOS DA CIDADE DE SÃO PAULO. NEGRO, A. JR; FERREIRA, A.A.; ALONSO, U.R.; LUZ, P.A.C. (editores). *Mesa Redonda*, p. 111-140.
- YUAN, T.L. 1963. Some relationships among hydrogen, aluminum and pH in solution and soil systems. *Soil Science*, n. 95, p.155-163.