UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

COMPORTAMENTO DOS ÍONS Cu, Ni, Pb e Zn EM ÁREA IMPACTADA DA
REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO

Renata A. Lima de Paula

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

São Paulo

2015

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação do
Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Paula, Renata A. Lima de

Comportamento dos íons Cu, Ni, Pb e Zn em área
impactada da região metropolitana de São Paulo. /
Renata A. Lima de Paula. – São Paulo, 2015.

52 p.: il.

Dissertação (Mestrado) : IGc/USP

Orient.: Hypolito, Raphael

1. Mobilidade iônica 2. Sítios de adsorção 3.
Delta pH 4. Adsorção 5. Precipitação I. Título

AGRADECIMENTOS

Meu mais sincero agradecimento ao meu orientador, Professor Doutor Raphael Hypolito, pelos ensinamentos, amizade e paciência. Homem nobre de energia motivadora.

Aos amigos do Laboratório de Hidrogeoquímica III, Dani Gamito, Ernesto e Marisa, pelas discussões frutíferas, críticas construtivas, companheirismo e a melhor disposição em ajudar sempre. Não seria possível chegar ao final sem vocês.

Ao Henrique e Claudionor (Gráfica), Madalena (Biblioteca), Magali, Kathe e Leonardo (Pós Graduação) pela disponibilidade, atenção e gentileza constantes.

Aos amigos da empresa, em especial à equipe EHS, pelo apoio à pesquisa, incentivo ao desenvolvimento técnico e compreensão nos momentos que estive ausente para me dedicar a este trabalho.

A minha querida família fonte constante de amor, apoio e força sempre. Alicerce da minha vida.

Ao meu amado Gregory pela alegria, confiança e encorajamento incondicionais.

A Deus por ter me concedido a benção de conhecer tantos seres bons durante esta jornada, por ter me dado força para concluí-la e por estar dentro de mim, me preparando para a próxima.

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o comportamento químico e geoquímico dos íons cobre, chumbo, níquel e zinco em área impactada por efluente industrial. Também foram consideradas uma área de montante não impactada que possibilitou a caracterização de *background* e outras duas áreas de jusante que possibilitaram a verificação da extensão da contaminação.

Em cada área foram coletadas amostras de solo da Zona Não Saturada, Franja Capilar e Zona Saturada. Amostras de água subterrânea também foram coletadas, nos períodos chuvosos e de seca.

O solo é composto essencialmente por Quartzo e Caulinita. Os resultados das análises granulométricas das amostras estudadas indicam textura predominantemente areia-siltica e silte-arenoso, já as análises químicas apontam para quantidades quase nulas de matéria orgânica, baixo CTC e ΔpH negativo. A água subterrânea apresenta características ácidas, sendo que a Área Fonte apresenta pH médio inferior a 4. Nas áreas de Montante e Jusantes os valores médios de pH são respectivamente 6,7 e 5,7.

Os resultados do estudo demonstraram que os altos teores de íons metálicos observados na Área Fonte podem estar associados por adsorção e oclusão junto às partículas de solo na forma de oxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn. As altas concentrações da solução, principalmente de íons cobre, causaram saturação dos sítios de adsorção da caulinita ali presente, explicando as altas concentrações de íons também em água subterrânea.

As baixas concentrações catiônicas observadas nas águas subterrâneas à Jusante possivelmente estão relacionadas aos fenômenos de dispersão, resultando na diluição da solução por variação na velocidade de percolação, bem como no transporte de contaminante de zonas mais concentradas para menos concentradas, caracterizado pela difusão molecular.

Fenômenos de adsorção e precipitação também podem estar contribuindo para as baixas concentrações nas áreas de jusante, onde o pH se apresenta mais alto e as soluções mais diluídas. Assim como o sistema DPE e a barreira hidráulica, através do fenômeno de advecção.

ABSTRACT

The chemical and geochemical behavior of copper, lead, nickel and zinc was studied in an impacted area. It was also considered a not affected area located up-gradient and one down-gradient to evaluate the extent of contamination.

In each area soil samples were collected from the unsaturated zone and capillary fringe and saturated zone. Groundwater samples were also collected, in rainy periods and drought.

The soil consists mainly of quartz and kaolinite. Soil texture analysis indicate texture predominantly sand-loam and silt-loam. Chemical analyses do not show a significant amount of organic matter, low CEC and DpH negative. Groundwater has acidic characteristics; source area has an average pH of less than 4. In the areas up-gradient and down-gradient the mean values of pH are respectively 6.7 and 5.7.

Results demonstrate that the high metallic ions levels observed in the source area may be associated by adsorption and occlusion with the soil particles in the form of oxy- hydroxides of Fe , Al and Mn. High ion metals concentrations observed in the source area, mainly copper ion, caused saturation of the adsorption sites, elucidating the elevated ion concentrations in groundwater.

The low cationic concentrations observed in down-gradient groundwater can be linked to the dispersion phenomenon, resulting in dilution by variation in speed, as well as transport of contaminant from more concentrated to less concentrated zones, characterized by molecular diffusion .

Adsorption and precipitation phenomena are expected to be in place at down-gradient areas, where pH is higher and solutions more diluted.

Finally, it is understood that the DPE system and the hydraulic barrier have also contributed through advection phenomenon to reduce concentrations in groundwater.

ÍNDICE

RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	III
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	VII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 Mobilidade e transporte dos íons metálicos	3
3.2 Íons metálicos de interesse	8
4 ÁREA DE ESTUDO	15
4.1 Localização	15
5 CARACTERIZAÇÃO DO MEIO FÍSICO	16
5.1 Hidrografia e Topografia	16
5.2 Geologia Regional e Geomorfologia.....	17
5.3 Hidrogeologia	19
5.4 Clima	21
6 MATERIAIS E MÉTODOS	22
6.1 Trabalhos de campo.....	22
6.2 Análises laboratoriais	29
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
8 CONCLUSÕES	44
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Partícula coloidal com distribuição de cargas de solução iônica.....	4
Figura 2 - Localização da Área de Estudo.	15
Figura 3 - Mapa geológico da região de Guarulhos	18
Figura 4 - Modelos conceituais de circulação de água nos sistemas aquíferos (a) Cristalino e (b) Sedimentar.....	20
Figura 5 - Localização dos poços de monitoramento	23
Figura 6 - Equipamento de perfuração Hollow Stem Auger com equipamento tipo direct push acoplado.....	27
Figura 7 - Perfuração do poço de monitoramento - equipamento de perfuração Hollow Stem Auger	27
Figura 8 - Instalação do poço de monitoramento – preenchimento do pré-filtro com areia.....	28
Figura 9 - Amostras de solo - presença de grânulos de quartzo milimétricos à centimétricos	28
Figura 10 - Projeção em Diagrama Triangular de Shepard dos dados granulométricos	33
Figura 11 - Difratoograma da amostra de solo coletada na Zona Não Saturada de Montante.....	36
Figura 12 - Difratoograma da amostra de solo coletada na Franja Capilar da Área Fonte.....	36
Figura 13 - Difratoograma da amostra de solo coletada na Franja Capilar de Jusante 1	37
Figura 14 - Difratoograma da amostra de solo coletada na Franja Capilar de Jusante 2	37
Figura 15 - Diagramas de equilíbrio Eh-pH para os sistemas Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} . Concentração 10^{-10} mol/kg a 25°C	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Superfície específica e cargas elétricas de alguns minerais da fração argila de solos.....	5
Tabela 2 - Caracterização física das amostras de solo coletadas a montante (M), área fonte (S) e jusante (J).....	32
Tabela 3 - Caracterização química das amostras de solo – pH, M.O. e CTC ..	34
Tabela 4 - Resultados analíticos das amostras de solo	38
Tabela 5 - Resultados dos parâmetros físico-químicos pH e Eh.....	40
Tabela 6 - Análises químicas das amostras de água subterrânea de Montante, Área Fonte e Jusante	42

1 INTRODUÇÃO

De acordo com o último inventário de áreas contaminadas, realizado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), existe um total de 5148 registros no Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado. Aproximadamente 74% do número de áreas registradas são provenientes de postos de combustíveis, 17% de indústrias, 5% são de origem comercial, 3% de resíduos e 1% referente a acidentes de origem desconhecida (CETESB, 2014).

Dentre os grupos de contaminantes encontrados nas áreas registradas pela CETESB, os íons metálicos destacam-se aparecendo entre os quatro grupos de maior recorrência.

Em Guarulhos, local onde está situada a Área de Estudos, a presença de contaminação está associada ao grande número de fontes potencialmente poluidoras relacionadas às atividades industriais. Isso tem incrementado consideravelmente a entrada de diversos íons metálicos para águas naturais, na forma coloidal, particulada ou dissolvida. Donat *et al.* (1994) esclarece que a biodisponibilidade e mobilidade de íons de metais traço em águas naturais são mais afetados pela forma como esses elementos ocorrem, ou seja, por sua especiação química, do que pela sua concentração total.

As indústrias químico-metalúrgicas se destacam por gerar resíduos sólidos e efluentes ácidos ricos em íons de metais. Segundo CETESB (2014) a origem das áreas contaminadas está relacionada, entre outras causas, ao desconhecimento, em épocas passadas, de procedimentos seguros para o manejo de substâncias potencialmente danosas ao meio ambiente. Esse é o caso da Área de Estudo, cujas atividades metalo-químicas tiveram início na década de 60. Naquela época as

principais operações eram a fabricação de esmaltes e pigmentos para cerâmica; e em menor proporção o refino de metais preciosos. O setor de tratamento de superfície iniciou-se na década de 70 e encerrou suas atividades no início dos anos 2000.

Informações históricas disponíveis apontam que anteriormente à construção da estação de tratamento de efluentes, instalada no início dos anos 90, o processamento dos efluentes industriais contendo principalmente soluções ácidas e íons de metais ocorria através de caixas de sedimentação subterrâneas de concreto revestidas com lençol de PVC. Os metais eram precipitados para retornarem ao processo e o efluente residual descartado via rede pluvial ou de esgoto, o que gerou o impacto observado nos dias atuais. Neste trabalho, esta área que recebeu aporte externo de contaminação é denominada Área Fonte.

Os avanços tecnológicos vistos na última década indicam expressiva melhoria nos processos produtivos, bem como nos métodos de controle ambiental implementados, o que explica a não existência de fontes primárias na Área de Estudos. Além disso, esta área conta com i) um sistema de bombeamento e tratamento denominado barreira hidráulica instalado ao longo de seu limite sudoeste perpendicularmente à direção de fluxo, cuja função é bloquear o transporte de massa e ii) um sistema de extração multifásica, também conhecido como *Dual Phase Extraction (DPE)*, instalado nas proximidades da área produtiva, cuja finalidade é remover massa de contaminantes presentes no aquífero. Embora estes sistemas venham se mostrando eficientes na remoção de massa de metais por advecção, o impacto remanescente de metais causado pelas atividades históricas principalmente na área aqui denominada Área Fonte indicam necessidade de estudo

específico. Neste trabalho são fornecidos elementos químicos e geoquímicos que poderão contribuir com o processo de remediação desta área.

2 OBJETIVO

Detectar, quantificar e entender o comportamento químico/ geoquímico (mobilidade, fixação e transporte) dos íons dos metais cobre, chumbo, níquel e zinco associados ao solo de uma área industrial localizada na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Mobilidade e transporte dos íons metálicos

Os íons metálicos devem ser avaliados de forma diferente dos compostos orgânicos, já que esses elementos inorgânicos não se degradam. Metais, ao contrário de produtos químicos orgânicos, não podem ser criados nem destruídos por processos biológicos ou químicos, embora, estes processos possam transformar metais de uma espécie para outra e convertê-los em formas orgânicas e inorgânicas (PAPAFILIPPAKI et al. 2008). Alguns metais ocorrem naturalmente no ambiente e são essenciais para os organismos vivos.

A mobilidade de um elemento ou composto metálico em solo ou água subterrânea depende de vários fatores, incluindo seu comportamento químico e as propriedades químicas e físicas do meio poroso. Evanko e Dzombak (1997) mencionam que a mobilidade é diretamente influenciada por reações que induzem a adsorção ou precipitação e que tendem a manter os metais associados com a fase sólida e impedi-los de se dissolver. Segundo NRC (1994) estes mecanismos podem

retardar o movimento dos íons de metais e também proporcionar uma fonte de longa duração de contaminantes metálicos. A sorção e aprisionamento por NAPL são meios primários de retenção de contaminantes no solo. Sposito (2008) relata que íons retidos com maior energia apresentam adsorção rápida e lenta dessorção. Ainda segundo NRC (1994) os metais também são componentes comuns de NAPLs, como por exemplo, os resíduos de solventes contendo metais, comumente associados às operações metalúrgicas desenvolvidas em tempos passados.

Segundo Mclean e Bledsoe (1992), a mobilidade dos íons é influenciada pelo argilomineral presente no solo, pelo transporte das partículas coloidais, tipo e teor dos íons competitivos e agentes ligantes, pH e potencial redox do ambiente, sendo que estes últimos, de acordo com Osmond et al. (1995) determinam a solubilidade dos metais em água.

Na Figura 1 é representada uma partícula coloidal e o comportamento iônico em função de sua distância.

Figura 1 - Partícula coloidal com distribuição de cargas de solução iônica (HYPOLITO *et al*, 2011)

Partículas de tamanho coloidal são partículas com diâmetro que varia entre 0,01 e 10 μm e incluem material orgânico, representado pelo humo, e inorgânico representado pelos argilominerais. Suas superfícies têm elevada capacidade de sorção de metais. (MCLEAN E BLEDSOE 1992). Na Tabela 1 são apresentadas as superfícies específicas e cargas elétricas de alguns minerais da fração argila de solos.

Argilominerais são os materiais mais quimicamente ativos do solo e materiais geológicos não consolidados. Os dois grupos reconhecidos são: argilas silicatadas, comuns em regiões temperadas e as argilas óxido-hidratadas de ferro e de alumínio, características nos solos intemperizados de regiões tropicais e semitropicais (SENGIK, 2003).

Argilas silicatadas são classificadas de acordo com o arranjo interno de suas camadas e sua tendência a se expandir em água. O tipo de arranjo das camadas influencia fortemente algumas propriedades da argila, incluindo a área de superfície, a tendência a expandir durante a hidratação e sua capacidade de troca catiônica (CTC) que é a medida quantitativa de uma superfície mineral adsorver íons (BOULDING E GINN, 2004).

Tabela 1 – Superfície específica e cargas elétricas de alguns minerais da fração argila de solos. Modificado de Alleoni (2002)

Mineral	Superfície específica	Capacidade de troca de cátions			C T A
		Permanente	Variável	Total	
	m^2/g	mmolc kg^{-1} de argila			
Montmorilonita	700-800	1120	60	1180	10
Vermiculita	300-500	850	0	850	0
Caulinita	10 30	10	30	40	20
Gibbsita	80-200	0	50	50	50
Goethita	100-300	0	40	40	40

Argilominerais contendo cátions trocáveis de metais de transição são conhecidos por agir como receptores de elétrons ou prótons, assim eles são ativadores na transformação, decomposição e polimerização de espécies orgânicas adsorvidas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2000).

O pH controla a competição entre os íons metálicos e hidrogênio nas ligações, sendo que esta competição aumenta em pH mais alto. Com a diminuição do pH, a adsorção de cátions bivalentes diminui, segundo McBride (1989) este fenômeno ocorre devido a competição dos íons H^+ pelos sítios de adsorção, já que os íons H^+ podem deslocar frações do metal adsorvido. Osmond et al. (1995) relatam que em condições de baixo pH ocorre a dissolução de inúmeros complexos de metal como, por exemplo os carbonatos, que liberam íons metálicos no ambiente. Osmond et al. (1995) também concluíram que uma diminuição do potencial redox, muda a composição de complexos metálicos liberando íons metálicos na água, o que é visto principalmente em condições onde há deficiência de oxigênio.

Já a temperatura impacta as taxas de metabolismo e crescimento de organismos aquáticos, taxa de fotossíntese, a solubilidade do oxigênio na água, entre outros. (NICOLAU et al., 2006).

Evangelou (1998, apud MOURA, 2006) escreve que a mobilidade na solução é afetada pelas forças interiônicas de atração entre partículas de cargas elétricas opostas, o que também altera sua capacidade de manifestar sua concentração (Debye-Huckel, 1923), o que explica porque a condutividade molar de soluções de eletrólitos fortes é maior quando as soluções são mais diluídas.

Em soluções mais diluídas a concentração efetiva (atividade) se aproxima da verdadeira - quanto mais diluída a solução, mais afastado estarão os íons e menos influenciam na mobilidade (MOURA 2006)

A equação 1 mostra a relação existente entre atividade do íon (concentração efetiva) e sua concentração verdadeira:

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (\text{eq. 1})$$

onde:

a_i = atividade do íon (concentração efetiva)

c_i = concentração analítica

γ_i = coeficiente de atividade

O coeficiente de atividade representa o fator de correção da condição ideal para a real.

Em solução com baixas concentrações, menores que 10^{-4} (HYPOLITO et al, 2011), os íons podem manifestar sua atividade sem interferência, logo $a_i = c_i$ e $\gamma_i = 1$. Já em soluções com altas concentrações a atividade será mais elevada.

Com relação à distribuição dos elementos nas camadas de solo, é o raio iônico que exerce importante papel. Há uma relação positiva entre a quantidade de metal extraída e o teor de argila das amostras em função da diminuição dos raios iônicos dos elementos. Durante os processos de intemperismo e de formação do solo os elementos são aprisionados em posições octaédrais nos minerais secundários e quanto menores forem seus raios iônicos mais fortemente eles são retidos (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001).

Em um estudo feito por Alloway (2013) foi observado o aumento da competição a medida que se aumentavam as concentrações dos metais. Basta & Tabatabai (1992) avaliaram a sequência seletiva e a adsorção competitiva em diversos solos brasileiros e evidenciaram as sequências $Pb > Cu > Zn > Ni$ e $Pb > Cu > Ni > Zn$ mais comuns. Pb e Cu foram os cátions retidos com maior força, enquanto o Ni e Zn foram os menos influenciados pela competição.

3.2 Íons metálicos de interesse

Cobre

O cobre é um dos poucos elementos que pode ser encontrado na natureza em sua forma nativa, embora seja extremamente raro. As principais fontes de cobre estão associadas aos minerais sulfetados como calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), covelita (CuS), calcocita (Cu_2S); minerais carbonatados (azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) e malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$)) e óxidos cúpricos (Cu_2O) (ALLOWAY, 2013).

No Brasil as reservas de cobre são constituídas, em sua expressiva maioria, por minerais sulfetados associados com ouro e prata (ROCIO *et al.*, 2012).

Empregado há mais de 10.000 anos, o cobre vem sendo principalmente utilizado em aplicações elétricas (65%) e construção (25%), também integra materiais de meios de transporte (7%), além de diversas aplicações em componentes de bens de consumo, moedas, instrumentos musicais, utensílios domésticos etc. (ALLOWAY 2013)

Para Bourg e Kedziorek (2003), os contratempos causados pelo seu consumo em larga escala estão principalmente relacionados aos impactos aos recursos hídricos, cuja principal fonte de contaminação desta natureza está ligada às atividades de mineração, metalurgia e atividades agrícolas.

De acordo com Ribeiro (2001) os minerais primários ou sulfetados ocorrem em ambientes mais profundos e possuem teores mais elevados de cobre. Já os oxidados ou secundários possuem menores teores de cobre e estão presentes em zonas superficiais.

Os minerais de cobre são facilmente solubilizados pelos processos de intemperismo, liberando íons de cobre principalmente em ambientes ácidos. Assim o

Cu é considerando o metal pesado de maior mobilidade nos processos hipergenicos. Sua versatilidade também lhe confere habilidade de interagir com componentes minerais e orgânicos do solo (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2000).

Segundo Baker e Senft (1995) o ritmo relativamente lento em que Cu^{2+} torna-se especificamente adsorvido pelo solo torna a interpretação dos dados difícil de se relacionar com o processo de solo que operam em ambientes naturais. As constantes de estabilidade e constantes de solubilidade agem de forma independente para controlar as concentrações de Cu^+ ou Cu^{2+} em solução.

O cobre possui quatro estados de oxidação: cobre metálico (Cu^0), Cobre I (Cu^+), íon cúprico (Cu^{+2}) e íon trivalente (Cu^{+3}). Já em solução o cobre prevalece sob a forma bivalente. A forma iônica liga-se preferencialmente a H_2O , OH^- , CO_3^{-2} , SO_4^{-2} e a minerais de argila (MULLIGAN *et al.*, 2001 apud CRESCÊNCIO JÚNIOR, 2013).

De acordo com Hem (1981), em ambientes com pH acima de 7 predomina a forma $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$. O par de íons $\text{CuCO}_3(\text{aq})$ parece ser, provavelmente, a forma predominante em águas aeradas contendo CO_2 dissolvido. Os hidroxicarbonatos de cobre são fracamente solúveis e podem manter a concentração de cobre abaixo de $10 \mu\text{gL}^{-1}$, mas a adsorção ou co-precipitação com oxihidróxidos de Fe^{3+} pode diminuir os limites de solubilidade destas espécies.

Devido a elevada afinidade de cobre pela matéria orgânica quando em comparação com outros metais como o Cd, Ni, Pb e Zn, o pH tem efeito relativamente limitado sobre a distribuição de sólido-líquido do total de cobre dissolvido em solos. Se há aumento do pH a sorção dos íons de Cu^{2+} em matéria orgânica aumenta, mas sua complexação com a matéria orgânica dissolvida também aumenta, o que resultando num pequeno (ou nulo) efeito líquido na concentração total da solução (DEGRYSE *et al.*, 2009 apud ALLOWAY 2013).

As propriedades químicas do Cu^{2+} no solo influenciam fortemente sua especiação na água subterrânea. Em sistemas aeróbicos, suficientemente alcalinos, o CuCO_3 é a espécie solúvel dominante. Os íons de cobre II, complexos hidróxidos $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ e hidróxidos ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), também estão comumente presentes. Ele forma soluções complexas estáveis com ácidos húmicos, sua afinidade do Cu^{2+} com humus aumenta à medida que aumenta o pH e a força iônica diminui. Em ambientes anaeróbios, quando o enxofre está presente, há formação de CuS (EVANKO e DZOMBAK, 1997)

A mobilidade do cobre diminui com a sorção do elemento pela superfície mineral. O Cu^{2+} adsorve fortemente às superfícies minerais sobre uma vasta gama de valores de pH (DZOMBAK e MOREL, 1990). O cobre também pode estar ocluso dentro de sítios octaédricos de óxidos e silicatos. Complexos orgânicos de cobre possuem ligações mais fortes que qualquer outro metal de transição, ou seja, que qualquer outro metal estudado: Ni, Zn e Pb. Além disso estes complexos são bem estáveis. (MCBRIDE, 1994).

Ainda segundo McBride (1994), a média de concentração de cobre em solos do mundo varia de 6-80ppm.

Níquel

O níquel é matéria prima para obtenção de aço inoxidável e outras ligas resistentes à corrosão. Possui ampla aplicação na indústria moderna, sendo usado em moedas, cerâmicas, ímãs, alto-falantes, automóveis, revestimento de outros metais, reatores nucleares, baterias, catalisadores, etc. (BRANCO, 2008).

O níquel é um elemento facilmente mobilizado durante o intemperismo, sendo coprecipitado com óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, entretanto é relativamente

estável, podendo migrar por longas distâncias, ao contrário dos íons de Mn^{+2} e Fe^{+2} (LICHT e PALWIAK, 2005).

Segundo Alloway (2013), os estados de oxidação do Ni são 0 ou +2, embora os estados +1 e +3 possam existir em certas condições. A espécie inorgânica dominante em águas naturais é o Ni^{+2} , uma vez que facilmente perde dois elétrons; já os íons Ni^{+1} e Ni^{+3} não são estáveis em solução aquosa.

O níquel pode ser obtido a partir de minérios sulfetados e oxidados (lateríticos) que se apresentam nos ambientes mais superficiais. A maioria dos depósitos é encontrada em rochas com baixa quantidade de quartzo e feldspato e alta quantidade de silicatos ferromagnesianos, como peridotito e serpentinito (GOONAN, 2009).

Geralmente associados a sulfetos de ferro ou cobre e depósitos aluviais de silicatos e óxidos/hidróxidos. O seu principal mineral é a pentlandita $[(Ni, Fe)_9S_8]$. O níquel também pode substituir o ferro em outros minerais sulfetados importantes, como a pirita. (MCGRATH, 1995)

Devido ao seu menor raio iônico, o Ni é rapidamente incorporando em sítios octaédrais, coprecipitando rapidamente em óxidos de Fe e Mn. Em condições redutoras cátions de níquel são incorporados em sulfetos, o que reduz sua mobilidade a níveis bem baixos. A média de concentração de cobre em solos do mundo varia de 4-55ppm (MCBRIDE, 1994).

Zinco

O zinco tem ampla variedade de usos como, por exemplo, fabricação de latão, tintas, cosméticos, medicamentos, pesticidas, plásticos, baterias, tecidos, lâmpadas fluorescentes e em pigmentos, entre outros. Segundo Santos (2010) devido sua propriedade eletroquímica de proteção anti corrosiva, este metal é principalmente

utilizado na galvanização, atividade que consome aproximadamente 57% da produção mundial. Embora ele se encontre naturalmente presente em quase todos os solos, sua produção histórica tem contribuído para a contaminação de grandes áreas (ALLOWAY, 2013).

O zinco é encontrado na natureza principalmente sobre a forma de sulfetos, associado ao Pb, Fe e Ag. O minério sulfetado de zinco está sujeito a grandes transformações na zona de oxidação, originando óxidos, carbonatos e silicatos. As mineralizações mais importantes ocorrem associadas a rochas vulcânicas e também a rochas sedimentares de composição carbonática (Santos, 2010).

Os principais minerais de zinco são esfarelita (ZnFe)S, willemita (Zn_2SiO_4), smithsonita (ZnCO_3), calamina ou hemimorfita ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot (\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), wurtzita (ZnFeS_2), franklinita (ZnMnF_2O_4), hidrocincita [$2\text{ZnO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$] e zincita (ZnO) (BETEKHINE, 1968 apud SANTOS 2010).

O zinco está presente no solo em estado de oxidação +2. Sua concentração em solução varia com o pH e textura dos solos, estando presente em solos mais argilosos que arenosos. Além disso pode ser afetada pelas reações de precipitação-dissolução, adsorção-desorção e complexação (ALLOWAY, 2013). Segundo Evanko e Dzombak (1997) ele pode precipitar como $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (s), ZnCO_3 (s), ZnS (s), ou $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (s) e pode formar complexos com diversos ânions, aminoácidos e ácidos orgânicos.

O zinco é um dos metais mais móveis em águas subterrâneas, pois se apresenta como composto solúvel em pH ácidos e neutros. Em valores de pH mais elevados, o Zn pode formar complexos de carbonato e hidróxido, que controlam sua solubilidade, além disso, precipita rapidamente sob condições redutoras e em sistemas altamente poluídos quando está presente em concentrações muito

elevadas, podendo também co-precipitar com os óxidos hidratados de ferro ou manganês (EVANKO e DZOMBAK, 1997).

Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2000) os íons de zinco são encontrados sob a forma de íon bivalente, formando carbonatos, sulfetos e silicatos que nas condições de superfície, são facilmente oxidáveis transformando em óxidos muito solúveis.

Associados à contaminação dos recursos hídricos, sua principal fonte antrópica são as práticas agrícolas e metalúrgicas. Sua presença é comum em águas superficiais naturais, em concentrações geralmente abaixo de $10 \mu\text{gL}^{-1}$; em águas subterrâneas ele ocorre entre $10\text{-}40 \mu\text{gL}^{-1}$. Na água de torneira, a concentração do metal pode ser elevada devido à dissolução do zinco das tubulações (CETESB, 2009).

Em condições ácidas e oxidantes, o zinco é um dos metais mais solúveis e móveis. Os níveis de zinco nos solos no mundo variam de 17 a 125ppm (MCBRIDE, 1994).

Chumbo

O chumbo foi um dos primeiros metais a ser extraído pelo homem. Nos dias atuais utilizado principalmente em baterias elétricas, setor que consome mais de 70% de sua produção mundial (SANTOS, 2009). Outras aplicações são: aditivo na gasolina e isolante de Raios X, em tintas, vidros especiais, corantes, inseticidas e em projéteis de armas de fogo (BRANCO, 2008).

Segundo Branco (1982 apud LICHT e PALWIAK, 2005), o chumbo é extraído principalmente da galena (PbS) seguido pela cerussita (PbCO_3), anglesita (PbSO_4), boulangerita ($\text{Pb}_4\text{Sb}_4\text{S}_{11}$), bournonita, piromorfita, jamesonita e wulfenita (PbMoO_4).

Na forma de Galena é possível encontrar-se associado à prata e ao zinco, cobre, ouro, arsênio e antimônio.

De acordo com Santos (2009), a disponibilidade de chumbo a partir da recuperação de sucatas superou a produção do metal proveniente de operações mineiras na década de 90 e atualmente aproximadamente 60% da produção de chumbo é proveniente da reciclagem do metal. A recuperação do chumbo é usualmente realizada através de um processo pirometalúrgico, onde o metal nas formas de óxidos, sulfeto ou sulfato sofre oxirredução e é transformado em sua forma metálica, através da aplicação de elevadas temperaturas.

Segundo Alloway (2013), o chumbo não é essencial nem benéfico aos organismos vivos. Seu extensivo uso ao longo dos anos causou considerável exposição a grandes grupos populacionais, onde os sintomas de sua toxicidade aparecem principalmente ligados às doenças mentais. Adicionalmente a preocupação com a toxicidade deste elemento tem influenciado na diminuição de sua aplicação nos últimos anos.

Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2000) a maior parte do chumbo depositado no meio ambiente é mantida no solo. Os principais processos que influenciam na migração do chumbo no solo incluem adsorção, troca iônica, precipitação e complexação com matéria orgânica, estes processos também limitam a quantidade de chumbo que pode ser transportado para a água subterrânea.

Evanko e Dzombak (1997) explicam que a quantidade de chumbo dissolvido na água subterrânea depende do pH, da concentração de sais dissolvidos e da litologia. Na água subterrânea uma fração significativa de chumbo é insolúvel, ocorrendo como precipitados de íons sorvidos ou associados à matéria orgânica em suspensão.

Argilominerias contendo cátions trocáveis de Cu, Ni, Zn, e Pb, são conhecidos por agir como receptores de elétrons ou prótons, assim eles são ativadores de na transformação, decomposição e polimerização de espécies orgânicas adsorvidas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2000).

Sua concentração nos solos do mundo segundo McBride (1994) varia de 10-84ppm.

4 ÁREA DE ESTUDO

4.1 Localização

A área de estudos está localizada na região Metropolitana de São Paulo (RMSP), especificamente no sudeste do Município de Guarulhos (Figura 2). Os principais acessos a ela podem ser feitos pela Rodovia Presidente Dutra (BR 116), Fernão Dias (381) e pela Rodovia Ayrton Sena (SP-70).

Figura 2 - Localização da Área de Estudo (google earth 2014).

De acordo com o mapa de macrozoneamento da cidade de Guarulhos, a área de estudo está situada numa Macrozona de Dinamização Econômica e Urbana, em local de ocupação mista com presença de instalações residenciais, comerciais e industriais (GUARULHOS, 2008).

5 CARACTERIZAÇÃO DO MEIO FÍSICO

5.1 Hidrografia e Topografia

A área de estudos está inserida na Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos Alto do Tietê (UGRHI 06). O Corpo d'água mais próximo é o Rio Cabuçu de Cima, localizado a menos de 500m a Leste da área e para onde a drenagem se escoar. O Rio Cabuçu de Cima é afluente da margem direita do Rio Tietê que dista 2 km no sudeste da área de estudos e encontra inserida no Comitê de Bacia do Alto Tietê, Sub Comitê Tietê - Cabeceiras. (DAEE, 2009).

O uso da água do Alto Tietê Cabeceiras é dedicado ao abastecimento público e industrial, irrigação e manutenção de vazões mínimas o que gera competição entre eles (FUSP, 2009).

Guarulhos dispõe de um serviço autônomo de água e saneamento (SAAE), os dados disponíveis em seu *Site* indicam que mais de 98% da água potável distribuída é produzida pelo SAAE.

Quanto ao esgotamento sanitário de Guarulhos, 50% dos efluentes urbanos coletados na rede pública recebe tratamento e 50% é lançada *in natura* nos corpos d'água.

Com relação à topografia da área, a cota mais alta está a 102 m e a mais baixa a 99,18 m, com direção do caimento de relevo leste para oeste.

5.2 Geologia Regional e Geomorfologia

A Região do Município de Guarulhos situa-se geologicamente na porção norte-nordeste da Bacia sedimentar de São Paulo, é limitada em todo o seu perímetro por rochas do embasamento cristalino (Figura 3). Nesta bacia estão depositados sedimentos de idade terciária, litologicamente representados por sedimentos essencialmente argilosos e arenosos de sistema fluvial e lamíticos de leques aluviais, podendo ser registradas algumas ocorrências de sedimentos pelíticos lacustres (RODRIGUEZ, 1998). Subjacente ao pacote sedimentar ocorre o substrato rochoso constituído pelas rochas do embasamento metamórfico do Complexo Embu, de idade Pré-Cambriana, formado por xistos, filitos, migmatitos, gnaisses migmatizados e corpos lenticulares de quartzitos, anfibolitos e rochas calciossilicatadas (RODRIGUEZ, 1998).

Segundo o mapa Geológico do Estado de São Paulo (IPT 1981), a área de estudos assenta-se sobre afloramentos de migmatitos pertencentes ao Complexo Embu de idade pré-cambriana e sobre sedimentos paleogênicos e neogênicos da Bacia de São Paulo. As rochas do Complexo Embu afloram na porção norte-nordeste da Bacia de São Paulo em meio aos depósitos sedimentares compostos predominantemente por argilitos e subordinadamente arenitos e arenitos conglomeráticos, sendo sua origem atribuída aos processos fluviais e a leques aluviais.

Geomorfologicamente em ALMEIDA 1964, apud LIMA *et al.* 1991 a Bacia de São Paulo está contida no Planalto Paulistano que é nivelada pelo Alto Tietê entre 700 e 1000m de altitude. Este planalto apresenta cerca de 5000km² e forma irregular, sendo que os contatos dos sedimentos são mais regulares a NW e N, onde são controlados por falhas pós-sedimentares de direção SEE-NWN. Ao sul os contatos são erosivos, com contornos recortados. Os solos são predominantemente Latossolos Vermelho-Amarelos e Vermelho Escuros (FUSP, 2009).

Figura 3 - Mapa geológico da região de Guarulhos (IPT, 1981)

Com base nos perfis geológicos levantados durante a realização de sondagens investigativas e perfurações para instalação de poços de monitoramento, concluiu-se que o solo local constitui-se de um perfil de alteração de rocha, localmente recoberto por sedimentos da bacia de São Paulo.

5.3 Hidrogeologia

É possível encontrar na Bacia do Alto Tietê dois sistemas de aquíferos diferenciados pelas características geológicas da região: a Bacia Sedimentar associada aos sedimentos tidos como Terciários da Bacia Sedimentar de São Paulo e a Aluviões Quaternárias e pela Unidade Cristalina, formada por rochas pré-cambrianas do embasamento cristalino (HIRATA e FERREIRA, 2001)

O Sistema Aquífero Sedimentar é livre a semi-confinado, de porosidade primária e bastante heterogêneo (HIRATA e FERREIRA, 2001). A produtividade deste aquífero pode ser considerada de média a baixa, com vazões sustentáveis recomendadas entre 10 e 40 m³/h por poço nas regiões mais arenosas e com maiores espessuras de sedimento, que se concentram nas Regiões Sul e Leste dos Municípios de São Paulo e Guarulhos (DAEE, 2005).

Ainda segundo HIRATA E FERREIRA (2001), o Sistema Aquífero Cristalino ocorre nos domínios das rochas cristalinas do embasamento e pode ser dividido em duas unidades de acordo com seu comportamento hidráulico: o primeiro, relacionado às rochas intemperizadas, conformando um aquífero de porosidade granular bastante heterogêneo, de natureza livre, com espessuras médias entorno de 50 m e o segundo o aquífero cristalino propriamente dito ocorre sob o manto de intemperismo, muitas vezes conectado hidraulicamente, onde as águas circulam por descontinuidades rúpteis da rocha (fraturas e falhas abertas).

A Figura 4 mostra os modelos conceituais de circulação de água nos sistemas aquíferos (a) Cristalino e (b) Sedimentar.

Na área de estudo a rocha cristalina não aflora e é recoberta por pacote sedimentar associado à Bacia Sedimentar de São Paulo, com espessura que varia

de 13 a 32 metros. A rocha que compõe o embasamento cristalino, é um Granito Porfírico. Suas cotas variam de 674,43m acima do nível do mar à montante a 756,79m à jusante. O nível d'água médio foi observado por volta de 11m abaixo do nível da superfície.

Figura 4 - Modelos conceituais de circulação de água nos sistemas aquíferos (a) Cristalino e (b) Sedimentar (HIRATA e FERREIRA, 2001)

De acordo com as cargas hidráulicas levantadas, o sentido do fluxo ocorre predominantemente no sentido ESE a WNW.

Segundo o Plano Diretor de Drenagem do Município de Guarulhos (2008), a recarga dos aquíferos é efetuada por dois modos distintos:

- Natural: a partir das águas pluviométricas que ocorrem em toda a extensão permeabilizada do Município, onde as águas se infiltram no solo e atingem os aquíferos. Ao ingressarem nos aquíferos, as águas fluem no sentido dos cursos d'água alimentando as descargas naturais.
- Artificial: aquele que se dá pelas perdas de água na rede pública de abastecimento e vazamentos dos sistemas de águas pluviais e de esgotos. Em Guarulhos, no caso da rede pública de água, essas perdas são superiores a 50% e ocorrem nas áreas do Sistema Aquífero Sedimentar (GUARULHOS, 2008).

5.4 Clima

De acordo com a classificação climática de Koppen, Guarulhos possui clima subtropical úmido, apresentando temperatura média anual que varia de 19,3° C e 19,9° C.

A precipitação pluviométrica anual média é de 1470 mm com o período mais chuvoso compreendido entre outubro e março (SAAE, 2008).

A estação meteorológica do centro da cidade aponta para umidade relativa média anual em torno de 76%. Os ventos predominantes da região correm de SE-NW e E-W.

6 MATERIAIS E MÉTODOS

Este Trabalho foi executado em duas etapas:

- a) Trabalhos de campo que correspondem à coleta e descrição de amostras de solo e água subterrânea.
- b) Análises laboratoriais para caracterização física, mineralógica e química das amostras coletadas.

6.1 Trabalhos de campo

Nos trabalhos de campo foram executadas sondagens para a coleta das amostras de solo, bem como perfurações e instalações dos poços de monitoramento. A localização destes poços é apresentada na Figura 5.

As sondagens foram realizadas com equipamento tipo direct push durante a instalação dos poços (Figura 6). O equipamento consiste em um tubo de aço inox no qual é acoplado um tubo amostrador de polietileno de 1" (liner), conectado ao equipamento de perfuração (*Hollow Stem Auger*). Os materiais dos *liners* foram descritos no momento da coleta (textura, umidade, cor etc.)

Para a área de montante as sondagens foram realizadas com trado manual do tipo holandês (Ø 3"). A cada mudança de característica do solo como textura, cor, etc coletaram-se cerca de 1 kg de amostra que foram acondicionadas em sacos plásticos, lacradas e identificadas.

Após as descrições, foram retiradas amostras das Zonas Não Saturadas, Franja Capilar e Zonas Saturadas para análises granulométricas, mineralógicas e químicas. Também foram determinadas a capacidade de troca catiônica (CTC) e pH.

A instalação dos poços de monitoramento foi executada com equipamento de perfuração Hollow Stem Auger em diâmetro 7” (Figura 7). Para a construção dos poços utilizaram-se tubos de PVC (diâmetro 2”). O espaço anelar entre a parede da sondagem e a seção filtrante foi preenchido com pré-filtro de areia até a altura aproximada de 50 cm acima da seção filtrante (FIGURA 8). Acima disso, para proteção eficaz da integridade do poço, foi aplicada calda de bentonita no espaço anelar remanescente.

Figura 5 - Localização dos poços de monitoramento

Os procedimentos de instalação e desenvolvimento dos poços de monitoramento seguiram as orientações da norma ABNT (2008a, b).

O poço de monitoramento PM-01 foi instalado em local não impactado, localizado a montante da área de estudo. Associado a este poço foi executada uma sondagem (M) com coletas de amostras que possibilitaram a caracterização de

background do solo. O poço PM-01 possui profundidade de 19,00 metros e 2,00 m de seção filtrante. O nível d'água em março de 2015 foi de 10,13 metros.

As descrições das amostras de solo coletadas são apresentadas a seguir:

0.0 – 0.15m – Concreto

0.15 – 8.0m **(M-03)**: silte argiloso, marrom-avermelhado, homogêneo, pouco plástico, pouco úmido e com presença de grânulos de quartzo.

8.0 – 12.0m **(M-02)**: silte arenoso, variegado (marrom- roxo-avermelhado), úmido e com grânulos de quartzo.

12.0 – 19.0m **(M-03)**: silte arenoso, pouco compacto, marrom-vermelho-amarelado. Saturado. Presença de grânulos de quartzo.

Para a caracterização da área impactada utilizaram-se informações de água subterrânea de um poço monitoramento (PM-02). O PM-02 dista 60,0 metros do PM-01, possui profundidade total igual a 20,00 metros e 2,0 metros de seção filtrante. O nível d'água observado em março de 2015 estava em 12,15 metros.

As descrições das amostras de solo coletadas para caracterização da área impactada são apresentadas a seguir:

0.0 – 0.3m – Concreto.

0.3 – 6.0m **(S-01)**: Argila-arenosa. Vermelho – pouco plástico, pouco compacto e seco.

6.0 - 6.5m: Areno argilosa. Branco (porção arenosa) e vermelho (porção argilosa) presença de área fina e muito fina e fragmentos de quartzo. Seco.

5.0 – 9.0m: Argila-arenosa. Marrom vermelho – Variegado (branco, amarelo, laranja, vermelho). Em 8.5 presença de seixos de quartzo. Pouco úmido.

9.0 – 13.0m: **(S-02)**: Silte areno-argiloso variegado (roxo, branco, bege, marrom). Com presença de granulos de quartzo vermelho-laranja e porções brancas, feldspato e mica. Moderadamente plástico. Saturado.

13.0 – 16.0m: Silte arenoso vermelho, branco, preto e amarelo, moderadamente plástico. Presença de alteração de quartzo. Saturado.

16.0 – 20.0m: **(S-03)**: Areia-siltosa, variegado (bege, ocre, cinza- esverdeado). Com muita mica (cinza esverdeada, preto), quartzo e feldspato alterado (branco). Pouco plástico. Saturado.

Para a caracterização de jusante instalou-se o PM-03 a 25m do PM-02. O PM-03 possui 27,4m de profundidade e seção filtrante igual 2,0 metros instalada na base do poço. O nível d'água neste poço em março de 2015 estava em 10,57 metros. As descrições das amostras de solo coletadas neste ponto são apresentadas a seguir:

0.0 – 3.0m **(J1-01)**: Silte arenoso, marron escuro avermelhado, ligeiramente plástico, pouco compacto e seco.

3.0 – 13.0m **(J1-02)**: Silte argiloso, pouco arenoso, marrom avermelhado, ligeiramente plástico e úmido. Presença de grãos de quartzo. Seco.

13 – 27.4m **(J1-03)**: Silte areno-argiloso variegado (branco, cinza, bege, marrom). Com presença de grânulos de quartzo, feldspato e mica. Moderadamente plástico. Saturado.

Por fim, instalou-se um quarto poço de monitoramento (PM-04) distante 110 metros à jusante da área impactada e localizado na porção oeste da área de estudo.

O PM-04 possui profundidade igual a 24,5m e seção filtrante igual 1,0 metro instalada na base do poço. O nível d'água neste poço em março de 2015 estava em 7,57 metros. As descrições das amostras de solo coletadas são apresentadas a seguir:

0.0 - 3.0m: Aterro silto-argiloso. Marrom, moderadamente plástico a plastica, seco.

3.0 - 6.0m (**J2-01**): Argila-silto-arenoso: amarelo-avermelhado, pouco plástico, seco.

8.0 - 12.0m (**J2-02**): Arenosilte-argiloso vermelho- amarelado, com presença de grãos de quartzo de mm a cm. Pouco a moderadamente plástico. Úmido.

12.0 - 24.5m: (**J2-03**): Arenosiltosa, pouca argila. Bege, ocre e cinza. Com presença de grãos de quartz (mm-cm), mica e feldspato. Saturado.

Figura 6 - Equipamento de perfuração Hollow Stem Auger com equipamento tipo direct push acoplado

Figura 7 - Perfuração do poço de monitoramento - equipamento de perfuração Hollow Stem Auger

Figura 8 - Instalação do poço de monitoramento – preenchimento do pré-filtro com areia

Figura 9 - Amostras de solo - presença de grânulos de quartzo milimétricos à centimétricos

6.2 Análises laboratoriais

Granulometria

As amostras de solo foram encaminhadas para o Departamento de Ciência do Solo da ESALQ – USP para determinação da granulometria. A análise granulométrica foi realizada utilizando o Método de Bouyoucos, para a determinação das porcentagens de argila, silte e areia do solo, seguindo a classe de diâmetros (mm) conforme a USDA:

- Areia total (AT) = 2 a 0,05mm;
- Silte = 0,05 a 0,002mm e
- Argila total < 0,002mm.

Análises químicas

As análises químicas seguiram as determinações do manual de métodos de análise de solo (EMBRAPA, 1997) e incluíram a medição de pH em H₂O e pH em KCl 1 mol L⁻¹, matéria orgânica e capacidade de troca de cátions (CTC).

O ΔpH dos solos foi estimado utilizando a equação:

$$\Delta\text{pH} = \text{pH KCl} - \text{pH H}_2\text{O} \quad (\text{eq.2})$$

Caracterização mineralógica - Difractometria de Raios X

As amostras de terra fina seca ao ar, aproximadamente 50g de massa, foram encaminhadas ao Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do

Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

O estudo foi determinado através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca PANalytical, mpdelo X'Pert PRO com detector X'Celerator.

A identificação das fases cristalinas, abaixo discriminadas, foi obtida por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD – Internacional Centre for Diffraction Data (2003) e PAN-ICSD – PANalytical Inorganic Crystal Structure Database (2007).

As condições de análise para a obtenção dos difratogramas foram: Tubo de Cu, energia 45mA 40kV, faixa angular 4-70° (2theta), passo angular 0,02°, com tempo /passo de 50 s, totalizando 26 minutos de análise por amostra.

Extrações ácidas – determinação dos metais nas amostras de solo

A determinação de metais e elementos em amostras de solo foi feita por digestão multi-ácida e leitura em ICP-OES (ICM-40B). Para isso, as amostras foram tratadas com ácidos fluorídrico e perclórico. Os metais foram determinados por ICP-OES.

Água subterrânea

As amostras de água subterrânea foram coletadas utilizando a técnica de purga e amostragem em baixa vazão de acordo com a norma ABNT (2010).

Utilizou-se bomba peristáltica da marca Solinst, com rebaixamento de uma mangueira de polietileno descartável até a porção intermediária da seção filtrante.

O método de baixa vazão consiste na micropurga do poço e registro do pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, potencial de oxirredução e nível da água. Estas medidas foram feitas em intervalos de 3 a 5 minutos. A coleta de amostras de água subterrânea foi executada imediatamente após a estabilização do nível d'água e dos parâmetros físico-químicos.

O medidor multi-parâmetro, marca YSI Professional foi utilizado nas medições dos dados físico-químicos em campo. Esse medidor foi devidamente calibrado para todos os parâmetros que foram analisados.

As amostras destinadas às determinações dos ânions foram rotuladas e mantidas a 4⁰ C em caixa térmica com gelo e encaminhadas ao laboratório Analytical Technology para análise.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Granulometria

Os dados das análises granulométricas encontram-se na Tabela 2 e na

Figura 10 têm-se as projeções em diagrama triangular segundo SHEPPARD (1954).

Tabela 2 - Caracterização física das amostras de solo coletadas a montante (M), área fonte (S) e jusante (J)

Localização	Amostras	AT	Silte	argila
Montante	M-01 – Zona Não Saturada	28,70%	44,10%	27,20%
	M-02 – Franja Capilar	31,30%	48,40%	20,20%
	M-03 – Zona Saturada	38,50%	54,00%	7,40%
Área Fonte	S-01 – Zona Não Saturada	44,40%	3,10%	52,50%
	S-02 - Franja Capilar	27,40%	52,40%	20,20%
	S-03 – Zona Saturada	50,90%	36,70%	12,40%
Jusante 1	J1-01 – Zona Não Saturada	38,40%	36,30%	25,30%
	J1-02 – Franja Capilar	41,50%	41,00%	17,50%
	J1-03 – Zona Saturada	36,30%	48,30%	15,40%
Jusante 2	J2-01 – Zona Não Saturada	41,30%	10,70%	48,00%
	J2-02 – Franja Capilar	44,40%	32,80%	22,80%
	J2-03 – Zona Saturada	66,10%	26,40%	7,50%

Tabela 3 - Caracterização química das amostras de solo – pH, M.O. e CTC

Localização	Amostras	pH			M.O. Titulação	CTC
		pH H ₂ O	pH KCl	Δ pH KCl – H ₂ O	g.kg. ⁻¹	mmolc.kg. ⁻¹
Montante	M-01 – Zona Não Saturada	5,3	4,3	-1	1	24,2
	M-02 – Franja Capilar	5,9	4,4	-1,5	1	22,5
	M-03 – Zona Saturada	5,1	4,1	-1	1	33,1
Área Fonte	S-01 – Zona Não Saturada	6,9	6,9	0	7	61,2
	S-02 - Franja Capilar	4,3	4,2	-0,1	2	43
	S-03 – Zona Saturada	3,9	3,8	-0,1	1	50,7
Jusante 1	J1-01 – Zona Não Saturada	6,1	4,5	-1,6	5	32
	J1-02 – Franja Capilar	5,7	4,3	-1,4	5	27
	J1-03 – Zona Saturada	5,5	5,0	-0,7	5	56
Jusante 2	J2-01 – Zona Não Saturada	7,2	7,4	+0,2	6	144,4
	J2-02 – Franja Capilar	6,5	5,4	-1,1	1	67
	J2-03 – Zona Saturada	6,3	5,3	-1	1	44,8

A variação de pH (Δ pH = pH KCl - pH H₂O) tem relação direta com as cargas coloidais dos solos, sendo as cargas negativas nos coloides associadas aos valores negativos de Δ pH (HYPOLITO, 2011). As amostras do solo estudado apresentaram valores majoritariamente negativos. Observa-se um decréscimo de pH à medida que aumentam as profundidades. Segundo Volkoff *et al*, (1984) valores baixos de pH e grau de saturação em bases do complexo sortivo muito baixo correspondem a teores em alumínio trocável elevados.

De acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2000) a habilidade das argilas vincular íons metálicos acha-se correlacionado com a CTC. Os valores de CTC

neste caso se apresentam baixos nas amostras consideradas. A quantidade de matéria orgânica presente nas amostras analisadas é praticamente nula.

Caracterização mineralógica - Difractometria de Raios X

O quartzo - SiO_2 foi o mineral de maior abundância observado nas amostras de solo analisadas. O segundo mineral mais encontrado foi a Caulinita - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, mineral essencialmente presente na Formação São Paulo (RICCOMINI, 1996).

Segundo BRADY (1989), os fenômenos de adsorção da caulinita ocorrem nas camadas superficiais externas, o que limita sua capacidade de adsorção de cátions (3-10 cmol_c/kg). As caolinitas, mineral 1:1, compreendem uma camada de sílica e outra camada de gibbsita (ALLOWAY, 2013).

Os difratogramas são apresentados a seguir (Figura 11, Figura 12, Figura 13 e Figura 14):

Figura 11 - Difratoograma da amostra de solo coletada na Zona Não Saturada de Montante

Figura 12 - Difratoograma da amostra de solo coletada na Franja Capilar da Área Fonte

Figura 13 - Difratoograma da amostra de solo coletada na Franja Capilar de Jusante 1

Figura 14 - Difratoograma da amostra de solo coletada na Franja Capilar de Jusante 2

Extrações ácidas – determinação dos metais nas amostras de solo

Para se determinar as concentrações dos íons adsorvidos e intersticiais foram efetuadas extrações multi-ácidas, cujos resultados analíticos são apresentados na

Tabela 4:

Tabela 4 - Resultados analíticos das amostras de solo

Localização	Amostra	Cu ⁺² mgkg ⁻¹	Ni ⁺² mgkg ⁻¹	Pb ⁺² mgkg ⁻¹	Zn ⁺² mgkg ⁻¹
Montante	M-01 – Zona Não Saturada	4,8	7,9	83,7	90,0
	M-02 – Franja Capilar	3,1	12,5	26,6	92,0
	M-03 – Zona Saturada	13,9	20,4	22,1	164,0
Área Fonte	S-01 – Zona Não Saturada	7,3	8,4	13,2	89,0
	S-02 - Franja Capilar	557,0	23,1	32,1	143,0
	S-03 – Zona Saturada	511,8	28,6	20,1	237,0
Jusante1	J1-01 – Zona Não Saturada	10,0	12,3	25,7	65,7
	J1-02 – Franja Capilar	197,3	30,9	20,4	192,0
	J1-03 – Zona Saturada	206,2	30,9	20,5	205,0
Jusante 2	J2-01 – Zona Não Saturada	7,5	11,9	21,1	87,0
	J2-02 – Franja Capilar	17,8	24,1	22,9	233,0
	J2-03 – Zona Saturada	11,4	14,2	21,3	128,0

As concentrações dos metais no solo não representam diretamente sua disponibilidade, já que muitas vezes esses estão retidos por energias de ligação distintas. Comumente os metais de transição estão retidos em sítios específicos nas superfícies dos oxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn, argilominerais ou coloides orgânicos. É importante ressaltar ainda que íons retidos com maior energia apresentam adsorção rápida e lenta dessorção (SPOSITO, 2008).

Nas amostras de solo da área de Montante observa-se comportamentos semelhantes dos íons cobre, níquel e zinco, ou seja, as concentrações observadas

na Zona Saturada e Franja Capilar são superiores à concentração observada na Zona Não Saturada. Diferentemente, o chumbo apresentou maior concentração na Zona Não Saturada explicado por sua menor mobilidade.

Conforme esperado, na Área Fonte observa-se concentrações superiores dos íons de metais estudados, com destaque ao cobre. A origem das altas concentrações destes metais na Área Fonte está associada ao despejo de efluentes industriais em épocas passadas.

Entende-se que altas concentrações de cobre na Área Fonte podem estar associadas por adsorção às caolinitas e ocluídas junto às partículas de solo na forma de oxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn.

A adsorção de íons cobre prevaleceu, evidenciando que sua ligação nos sítios de adsorção dos solos não foi afetada pela competição iônica com os demais cátions estudados. As altas concentrações de íons cobre na solução favoreceram sua adsorção, o que pode ser resultado de um mecanismo de retenção específico entre este elemento e as estruturas minerais do solo (MOREIRA, 2004)

Dentre os íons dos metais estudados, os cátions Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} são os mais móveis no solo, uma vez que o pH tem caráter ácido.

Água subterrânea

Os parâmetros físico-químicos das amostras de água subterrânea dos poços instalados nas áreas de Montante, Fonte e Jusante encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados dos parâmetros físico-químicos pH e Eh

Amostra	pH	Potencial de oxirredução Eh (V)
PM-01 - Montante	6,71	0,15
PM-02 - Área Fonte	3,98	0,34
PM-03 – Jusante 1	5,51	0,37
PM-04 – Jusante 2	5,96	0,13

O pH desempenha forte influência na disponibilidade íons metálicos catiônicos, sendo estes mais móveis em pH baixo. No geral, a mobilidade destes elementos diminui com o aumento de pH devido a precipitação destes sob formas insolúveis como hidróxidos, carbonatos, etc. No entanto em condições redutoras, na faixa de pH 4-6, a solubilidade do Cu, Zn e Pb pode se apresentar menor devido à formação de complexos organo-minerais insolúveis e/ou complexos com sulfetos (SPOSITO, 2008).

Na Figura 15 são apresentados os diagramas de equilíbrio Eh e pH que indicam predomínio dos íons cobre, níquel, chumbo e zinco nas formas bivalentes.

Figura 15 - Diagramas de equilíbrio Eh-pH para os sistemas Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} . Concentração 10^{-10} mol/kg a 25° C (TAKENO, 2005)

Na Tabela 6 encontram-se os resultados das análises químicas das águas subterrâneas:

Tabela 6 - Análises químicas das amostras de água subterrânea de Montante, Área

Amostra	Fonte e Jusante		Pb ²⁺ mg/L	Zn ²⁺ mg/L
	Cu ²⁺ mg/L	Ni ²⁺ mg/L		
PM-01 - Montante	<0,009	<0,005	<0,009	< 0,007
	0,011	<0,005	<0,009	< 0,007
PM-02 - Área Fonte	1088,000	44,500	0,239	112,200
	893,000	42,300	0,212	131,700
PM-03 – Jusante1	196,000	19,200	<0,009	66,300
	202,300	14,200	<0,009	64,000
PM-04 – Jusante 2	0,026	<0,005	<0,009	0,096
	0,120	<0,005	<0,009	0,173

A partir das análises químicas dos íons de cobre, níquel, chumbo, zinco tem-se confirmada a presença destes íons nas soluções intersticiais da Área Fonte. Como já indicado anteriormente, a origem das altas concentrações de íons metálicos nesta área está associada ao despejo de efluentes industriais em épocas passadas.

Os íons Cu e Zi atingem a Jusante 2 com concentrações entre 2 a 3 ordens de magnitude inferiores àsquelas observadas na Área Fonte. O Pb²⁺ e Ni²⁺ não foram detectados pelo método de análise do laboratório nessa área.

A redução de concentração dos cátions estudados nas amostras de Jusante 2 pode ser explicada por fenômenos de dispersão, resultando na diluição da solução por variação na velocidade de percolação, bem como no transporte de contaminante de zonas mais concentradas para menos concentradas, caracterizado pela difusão molecular.

Considerando que o pH nas áreas de jusante se apresentam superiores à área fonte, fenômenos de adsorção e precipitação também são passíveis de ocorrência.

O sistema DPE, localizado nas proximidades do PM-03, e a barreira hidráulica localizada na região do PM-04 tem contribuído através do fenômeno de advecção para a redução das concentrações nestas áreas.

8 CONCLUSÕES

A área de estudo é constituída essencialmente por areia, silte e em menor quantidade caulinita. No solo os valores de ΔpH ($\text{pH KCl} < \text{pH H}_2\text{O}$) são negativos indicando a presença de coloides com cargas negativas e facilitando o fenômeno de adsorção de íons catiônicos.

Vários são os fatores que condicionam a distribuição dos íons na Área de Estudo podendo-se mencionar a lixiviação iônica desde montante até a jusante devido às águas pluviométricas e subterrâneas, bem como o aporte de efluentes industriais, basicamente compostos por soluções ácidas e íons de metálicos, recebidos pela Área Fonte.

Os teores de íons chumbo mais elevados na Zona Não Saturada de Montante é devido principalmente à sua fixação especialmente com carbonato, cloreto e sulfato.

Os baixos valores de pH das águas subterrâneas explicam a presença de íons nas soluções intersticiais. Os diagramas de Eh em função de pH corroboram com essas condições, ou seja, prevalecem os íons de Cu, Ni, Pb e Zn nas formas bivalentes.

Os íons Ni e Zn apresentaram comportamento semelhante nos solos nas três áreas estudadas. Estes íons foram os menos influenciados pela competição absorptiva.

As altas concentrações de íons metálicos na Área Fonte podem estar associadas por adsorção e ocluídas junto às partículas de solo na forma de oxihidróxidos de Fe, Al e Mn.

Entende-se que as altas concentrações iônicas na Área Fonte, principalmente de íons cobre, tenham contribuído para a saturação dos sítios de adsorção, o que explica as elevadas concentrações observadas também em água subterrânea. A manutenção do baixo pH nesta área pode ser justificada pela presença de Al^{+3} e Fe^{+3} que, por hidrólise, produz íons H^+ .

As baixas concentrações catiônicas observadas nas águas subterrâneas à Jusante possivelmente estão relacionadas aos fenômenos de dispersão, resultando na diluição da solução por variação na velocidade de percolação, bem como no transporte de contaminante de zonas mais concentradas para menos concentradas, caracterizado pela difusão molecular.

Fenômenos de adsorção e precipitação também podem estar contribuindo para as baixas concentrações nas áreas de jusante, onde o pH se apresenta mais alto e as soluções mais diluídas. Assim como o sistema DPE e a barreira hidráulica, através do fenômeno de advecção.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ABNT (2008a) - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15495-1 Versão Corrigida 2: 2009 – Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares – Parte 1: Projeto e construção. Rio de Janeiro, 2007. 25p.
- ABNT (2008b) - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15495-2 – Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares – Parte 2: desenvolvimento. Rio de Janeiro, 2008. 24p.
- ABNT (2010) - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15.847. Amostragem de Água Subterrânea em Poços de Monitoramento – Métodos de Purga. Rio de Janeiro, 2010. 15p.
- ALLEONI, L. R. F. (2002). Principais atributos dos solos relacionados À dinâmica de defensivos. In: Luiz Reynaldo Ferracciú Alleoni e Jussara Borges Regitano. (Org.). Apostila do Simpósio sobre Dinâmica de defesnsivos agrícola no solo. 1 ed. Piracicaba: CALQ, v. 1, p. 6-22.
- ALLOWAY, B.J. (2013). Heavy Metals in Soils-Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. 3rd ed. Springer Dordrecht Heidelberg New York London, 613 p.
- ALMEIDA, F. F. M. de. (1964). Fundamentos geológicos do relevo paulista. In: São Paulo. Instituto Geográfico e Geológico. Geologia do Estado de São Paulo. São Paulo. p. 169-263 (Boletim n.o 41).

- BASTA, N. T. and TABATABAI, M. A. (1992). Effect of Cropping Systems on Adsorption of Metals by Soils: Iii. Competitive Adsorption. Soil Science. April 1992 - Volume 153 - Issue 4
- BAKER, D.E. and SENFT, J.P. (1995). Copper, in: ALLOWAY, B.J. Heavy Metals in Soil. 2nd Edition. Black Academy and Professional
- BECEGATO, A. V. and FERREIRA, F.J.F (2005). Gamaespectrometria, Resistividade Elétrica e Susceptibilidade Magnética de Solos Agrícolas no Noroeste do Estado do Paraná. Revista Brasileira de Geofísica (2005) 23(4): 371-405 © 2005 Sociedade Brasileira de Geofísica.
- BOULDING, J.R. & GINN, J.S. Practical Handbook of Soil, Vadose Zone, and Ground-Water Contamination: Assessment, Prevention and Remediation. 2nd edn. Lewis Publishers (CRC Press), Boca Raton, FL, 2004. xxiv + 691 pp.
- BOURG A. C. M. and KEDZIOREK, M. A. M. (2003) Natural attenuation of inorganic pollutants (copper, sulfate) in the aquifer below an industrial site. Journal de Physique IV . 107:215-216
- BRADY NC. (1989). Natureza e propriedades dos solos. p. 647, 5a ed. Rio de Janeiro.
- BRANCO, P. M. (2008). Dicionário de Mineralogia e Gemologia. São Paulo: Oficina de Textos. 608 p.
- CAMARGO, O. D., ALLEONI, L. R. F., & CASAGRANDE, J. C. (2001). Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal, CNPQ.

- CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (2009). Procedimento para Gerenciamento de Áreas Contaminadas. Decisão de Diretoria no 263/2009. Estado São Paulo.
- CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (2014). Texto explicativo, relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo.
- CLAESSEN, M. E. C. (1997). Manual de métodos de análise de solo. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS. 212 p.
- CRESCÊNCIO JÚNIOR, F. (2008). Estudo de turfas em laboratório como barreira reativa na remediação de aquíferos. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 196pp.
- DAEE – DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (2009) Plano de Macrodrenagem da Bacia do Alto Tiete, São Paulo.
- DEBYE and E. HÜCKEL (1923). The theory of electrolytes. Physik. Z. 24: 185–206.
- DEGRYSE, F.; SMOLDERS, E.; PARKER, D.R. (2009). Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications a review. European Journal of Soil Science, 60: 590 612.
- DONAT, J. R.; LAO, K. A. (1994). BRULAND, K. W. Speciation of dissolved copper and nickel in south San Francisco Bay: a multi-method approach. Analytica Chimica Acta 284, 547-571
- DZOMBAK, D.A and MOREL, F.M.M. (1990). *Surface Complexation Modeling: Hydrrous Ferric Oxide*, Wiley-Interscience, New York, 393 pp.

- EVANGELOU, V.P. (1998). Environmental Soil and Water Chemistry: Principles and Applications, 592p
- EVANKO, C.R. and DZOMBAK, D.A. (1997). Remediation of Metals-Contaminated Groundwater, Groundwater Remediation Technologies Analysis Center, Technology Evaluation Report TE-97-01.
- FUSP - FUNDAÇÃO DE APOIO À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (2009). Plano da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, São Paulo.
- GOONAN, T.G. (2009). Nickel recycling in the United States in 2004, chap. Z of Sibley, S.F., ed., Flow studies for recycling metal commodities in the United States: U.S. Geological Survey Circular 1195. 100 p
- GUARULHOS (2008). Prefeitura Municipal de Guarulhos. Plano Diretor de Drenagem – Diretrizes, orientações e propostas, 2008.
- HEM, J. (1981). Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water, 3a Ed. Paper 2254. U.S. Geological Service. Water Supply.
- HIRATA, R.; FERREIRA, L. M. R. (2001). Os aquíferos da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê: disponibilidade hídrica e vulnerabilidade à poluição. Revista Brasileira de Geociências, p. 43-50, v. 31.
- HYPOLITO, R.; ANDRADE, S.; EZAKI, S. (2011). Geoquímica da interação água, rocha, solo: estudos preliminares. São Paulo. All Print Editora. 450 p.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT (1981). Mapa geológico do Estado de São Paulo, Escala 1:500.000. PRÓ MINÉRIO/PROMOCET, 1981. vol.1, 126p.

- KABATA-PENDIAS, A. e PENDIAS, H. (2000). Trace element in soils and plants. 3rd edition. CRC Press, Boca Raton, FL, USA.
- LICHT, O. A. B.; PLAWIAK, R. A. B. (2005). Levatamento geoquímico multielementar do Estado do Paraná. MINEROPAR. 411p
- LIMA, M.R.; MELO, M.S.; COIMBRA, A.M. (1991). Palinologia de sedimentos da Bacia de São Paulo, Terciário do Estado de São Paulo, Brasil. Revista do Instituto Geológico, 2(1):7-20
- MCBRIDE, M. B. (1994). Environmental chemistry of soils. New York: Oxford University Press.
- MCGRATH, S.P. (1995). Nickel, in: ALLOWAY, B.J. Heavy Metals in Soil. 2nd Edition. Black Academy and Professional
- MCLEAN, JOAN E., BLEDSOE, BERT E. (1992). Behavior of Metals in Soils. Front Cover. United States Environmental Protection Agency. EPA/540/S-92/018. 25p.
- MOREIRA, C. S.. Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos / Cindy Silva. Moreira - - Piracicaba, 2004. 108 p.
- MOURA, A., N. (2006). Remediação de áreas contaminadas com metais pesados utilizando Acidithiobacillus sp. São Paulo – SP. Tese de doutorado – POLI USP. 251p.
- MULLIGAN, C.N, YONG, R.N. & GIBBS, B.F. (2001). “Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation” Engineering Geology v. 60, n.1-4, pp.193-207

- NICOLAU, R., GALERA – CUNHA, A. and LUCAS, Y. (2006). Transfer of nutrients and labile metals from the continent to the sea by a small Mediterranean river, *Chemosphere*, 63, 469-476.
- NRC (1994), *Alternatives for Ground Water Cleanup*, National Research Council, National Academy Press, Washington, D.C. 336p.
- OSMOND, D.L., LINE D.E., GALE J.A., GANNON R.W., KNOTT C.B., BARTENHAGEN K.A., TURNER M.H., COFFEY S.W., SPOONER J., WELLS J., WALKER J.C., HARGROVE L.L., FOSTER M.A., ROBILLARD 'P.D. and LEHNING D.W. (1995). *Water, Soil and Hydro-Environmental Decision Support System*.
- PAPAFILIPPAKI, A.K., KOTTI, M.E. & STAVROULAKIS, G.G.; (2008). Seasonal variation in dissolved heavy metals in the Keritis river, Chania, Greece. *Global NEST Journal*, 320-325.
- RICCOMINI, C.; COIMBRA, A. M.; SANT'ANNA, L.G.; BRANDT NETO, M. & VALARELLI, J. V. (1996) Argilominerais do Paleolago Tremembé e Sistemas Deposicionais Relacionados (Paleógeno, Rift Continental do Sudeste do Brasil) – *Revista Brasileira de Geociências* 167-180
- RIBEIRO, J. A. S. (2001). Cobre in: *Balanço Mineral Brasileiro*. DNPM. 52p
- RODRIGUEZ S, K., (1998). *Geologia Urbana da Região Metropolitana de São Paulo*. 171p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

- ROCIO, M.A.R., SILVA, M. M., SERGIO, P.L.C, CARDOSO, J.G.R. (2012).
Perspectivas atuais da indústria de cobre no Brasil. BNDES Setorial 36, p.
397-428.
- SAAE - SERVIÇO AUTÔNOMO DE AGUA E ESGOTO DE GUARULHOS (2008).
Estudos de viabilidade de exploração de mananciais para fins de produção de
agua potável destinada ao abastecimento público de Guarulhos.
- SANTOS, J. F. (2009). Relatório técnico 66: perfil do minério de Chumbo. Brasília,
DF: Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Geologia, Mineração e
Transformação Mineral.
- SANTOS, J. F. (2010). Relatório técnico 25: perfil do minério de Zinco. Brasília, DF:
Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Geologia, Mineração e
Transformação Mineral.
- SENGIK, ERICO S. (2003). Os colóides do solo. NUPEL. 18p.
- SHEPPARD, F.P. (1954), Nomenclature based on sand-silt-clay ratios: Journal of
Sedimentary Petrology, v. 24, p. 151-158.
- SPOSITO, G. (2008). The chemistry of soils. 2ed. New York: Oxford University
Press, 342p. 2008.
- TAKENO, N. (2005). Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic
databases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.
- VOLKOFF, B.; CERRI, C.C. & MELFI, A.J. (1984). Húmus e mineralogia dos
horizontes superficiais de três solos de campo de altitude dos Estados de
Minas Gerais, Paraná e Santa Catarina. R. Bras. Ci. Solo, 8:277-283p.