

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**INVESTIGAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DO CROMO NO
AQÜÍFERO ADAMANTINA NO MUNICÍPIO DE URÂNIA - SP**

Leonardo Nobuo Oshima Marcolan

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Antonio Bertolo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

São Paulo
2009

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	IV
RESUMO	VI
ABSTRACT.....	VIII
AGRADECIMENTOS	X
1. APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Geoquímica do Cromo	3
2.2. Casos Similares de Ocorrência Natural de Cromo em Aquíferos	10
2.3. Características Regionais do Meio Físico	13
2.3.1. Aspectos Fisioclimáticos	13
2.3.2. Geologia	15
2.3.3. Hidrogeologia e Hidrogeoquímica	16
2.4. Hidrogeologia e Hidrogeoquímica Local	17
2.5. Investigações Anteriores sobre o Cromo em Urânia	19
3. MATERIAL E MÉTODO.....	22
3.1. Análises da Fase Sólida.....	22
3.1.1. MEV-WDS.....	22
3.1.2. Microsonda	22
3.1.3. Análises de Cátions Adsorvidos e CTC.....	23
3.2. Construção dos Poços de Monitoramento	25
3.3. Coleta e Análises Químicas de Amostras de Água	26
3.3.1. Procedimentos de Amostragem	26
3.4. Ensaio de Bancada	31
3.4.1. Definição do pH_{pzc}	31
3.4.2. Experimento de Dissolução de Minerais Pesados	32
3.4.3. Ensaio tipo “Batch Test”	33
3.4.4. Ensaio de Interação Água-Rocha em pH 10	34
3.4.5. Ensaio de Solubilização	35
3.4.6. Ensaio de Interação Água do Aquífero-Rocha	36
3.5. Tratamento de Dados	37
4. MINERALOGIA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FASE SÓLIDA.....	37

4.1.	Resultados de Trabalhos Anteriores	38
4.2.	Resultados das Análises de WDS e Microsonda	41
4.2.1.	WDS.....	41
4.2.2.	Microsonda eletrônica.....	43
4.3.	Análises de Cátions Adsorvidos	46
5.	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	48
5.1.	Primeira Campanha de Coleta de Amostras	48
5.1.1.	Resultados das Análises.....	48
5.1.2.	Avaliação dos Métodos de Coleta de Amostras	48
5.1.3.	Variação Temporal da Composição Química da Água	52
5.1.4.	Hidroquímica das Espécies Maiores.....	53
5.1.5.	Concentrações de Cromo na Água	56
5.2.	Segunda Campanha de Coleta de Amostras.....	58
5.2.1.	Resultados das Análises.....	58
5.2.2.	Avaliação dos resultados das análises	60
6.	ENSAIOS DE BANCADA.....	62
6.1.	Definição do pH_{pzc}	62
6.2.	Ensaio de Dissolução de Minerais Pesados.....	62
6.3.	Ensaio tipo “Batch Test”	64
6.4.	Ensaio de Interação Água-Rocha em pH 10.....	66
6.5.	Ensaio de solubilização	68
6.6.	Ensaio de Interação Água do Aquífero-Rocha	69
7.	MODELO GEOQUÍMICO CONCEITUAL.....	71
8.	CONCLUSÕES.....	75
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
10.	ANEXOS	86
10.1.	ANEXO 1 – Artigos publicados	86

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Localização do município de Urânia no Estado de São Paulo.....</i>	<i>2</i>
<i>Figura 2 - Diagrama Eh-pH de especiação do cromo (Calder, 1988).....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 3 - Localização do município de Urânia no Estado de São Paulo e estratigrafia do Grupo Bauru na região (modificado de Fernandes e Coimbra, 2000).....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 4 – Modelo hidrogeológico e hidrogeoquímico conceitual do Aquífero Adamantina em Urânia (SP) (Bourotte et al., 2009).....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 5 – Perfis construtivos dos poços de monitoramento PM-01, PM-02, PM-03A, PM3B e PM3C.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 6 – Amostra de água passando por resina de troca catiônica.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 7 - Cristal de diopsídio (piroxênio) – mineral comum dentre os pesados nos sedimento - exibindo capas de argilomineral com óxido de ferro e feições de dissolução.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 8 – Distribuição das concentrações de cromo na rocha (ppm) em função da profundidade (m).....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 9 – Porcentagem de cromo extraído das amostras de diferentes profundidades.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 10 - Capa de argilomineral em piroxênio analisada por WDS da lâmina PM-03 16 (aumento de 1000x).....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 11 - Cristal de piroxênio da lâmina PM03-11 analisado por WDS (aumento de 400x).....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 12 – Microfotografias e respectivas análises químicas dos minerais portadores de cromo analisados por Microsonda Eletrônica.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 13 – Resultados das análises de capacidade de troca de cátions das sondagens PM - 1/2 e PM - 3.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 14 – Resultados normalizados das análises de cátions adsorvidos em relação ao CTC das sondagens PM-1/2 e PM-3.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 15 – Diagramas de Stiff da água dos poços de monitoramento.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 16 – Diagrama pH - Eh de especiação do cromo (modificado de Deutsch, 1997).....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 17 – Gráfico de correlação das concentrações de cromo e vanádio (mg/L).....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 18 – Curva de resposta à adsorção.....</i>	<i>65</i>

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Concentrações de cromo em solos e rochas de várias localidades do mundo.....	5
Tabela 2 - Lâminas delgadas selecionadas para a análise de minerais portadores de cromo por microsonda eletrônica.....	23
Tabela 3 - Identificação e profundidade das amostras analisadas por CTC.....	23
Tabela 4 - Relação dos parâmetros analisados, método de preservação e método de análise das amostras da primeira campanha de amostragem.....	28
Tabela 5 - Relação do volume a se esgotar, vazão média e tempo da amostragem após início do bombeamento de cada poço.....	29
Tabela 6 - Técnicas analíticas empregadas na segunda campanha de coleta de amostras de água subterrânea.....	30
Tabela 7 - Amostras de sedimento utilizadas no experimento de solubilização, respectivas profundidades e poço correlacionável.....	36
Tabela 8 - Relação das amostras de água, seções filtrantes do poço e amostras de sedimento utilizadas no ensaio de água do aquífero – sedimento.....	36
Tabela 9 - Composição química dos cristais de piroxênio das lâminas PM 03-5 e PM 03-11 (em porcentagem de peso).....	43
Tabela 10 - Resultados da análise química (em %) obtida por microsonda eletrônica para os minerais portadores de cromo (n= número de análises).....	44
Tabela 11 - Resultados das análises de cátions adsorvidos (em meq/100 g) capacidade de troca de cátions (CTC), matéria orgânica e pH.....	46
Tabela 12 - Resultados das análises químicas da primeira campanha de amostragem de água subterrânea dos poços de monitoramento.....	50
Tabela 13 - Resultados analíticos da água dos poços de monitoramento de Urânia SP. Amostras coletadas após 24 horas de bombeamento (exceto PM-01 – amostra coletada por método de baixa vazão).....	53
Tabela 14 - Resultados de relações molares e do modelo de especiação PHREEQC.....	55
Tabela 15 - Resultados do modelo de especiação PHREEQC para as espécies de cromo....	57

Tabela 16 - Resultados das análises químicas da segunda campanha de amostragem.....	58
Tabela 17 - Concentrações de cromo total e hexavalente obtidas por diferentes métodos analíticos (µg/L).....	59
Tabela 18 - Resultados das análises de Fe e Mn obtidos pelo método de absorção atômica em forno de grafite (µg/L).....	59
Tabela 19 - Proporções das espécies de cromo hexavalente e trivalente nas amostras de água analisadas.....	61
Tabela 20 - Resultados do experimento pH_{pzc}	62
Tabela 21 - Resultados do ensaio de dissolução de minerais pesados com solução de $pH=5$	63
Tabela 22 - Resultados do ensaio de dissolução de minerais pesados com solução de $pH=10$	63
Tabela 23 - Resultados dos ensaios tipo batch test.....	65
Tabela 24 - Resultados dos ensaios tipo batch test (etapa II).....	66
Tabela 25 - Resultados do ensaio de interação água-rocha em $pH 10$ com ajuste de NaOH	67
Tabela 26 - Resultados do ensaio de interação água-rocha em solução rica em bicarbonato, em $pH 10$	67
Tabela 27 - Resultados dos ensaios de solubilização	68
Tabela 28 - Resultados dos parâmetros hidroquímicos obtidos em campo, antes do experimento e após o experimento de contato da água subterrânea com a rocha.....	70
Tabela 29 - Índice de saturação dos principais minerais portadores de cromo do aquífero.....	72

Resumo

Teores anômalos de cromo hexavalente vêm sendo detectados na água subterrânea de vários municípios da região noroeste do Estado de São Paulo, sendo que em Urânia foram observadas as maiores concentrações do elemento, afetando as condições do consumo e uso humano. Estudos prévios realizados indicaram que a origem do cromo na água subterrânea é natural e proveniente de minerais com cromo no aquífero profundo.

Este projeto teve como principais objetivos: (1) a caracterização química e mineralógica da fase sólida do aquífero profundo, realizada em testemunhos de duas sondagens profundas; (2) a caracterização da estratificação das concentrações de cromo na água subterrânea, com base na coleta e análise de amostras de água provenientes de poços de monitoramento instalados em diferentes profundidades do aquífero; (3) a identificação dos processos hidrogeoquímicos que justificam a passagem do cromo da fase sólida para a água. Para tanto, foram realizadas análises químicas e mineralógicas por WDS, microsonda eletrônica e CTC, diversos métodos de análise química da água subterrânea, utilizados programas como o AquaChem e PHREEQc para trabalhamento do banco de dados e modelagens, além de uma grande variedade de experimentos de laboratório.

As análises químicas por WDS e microsonda eletrônica indicaram concentrações de cromo de até 12.600 ppm em cristais de diopsídio, e de 650 ppm em capas de argilomineral. O material sólido apresenta uma capacidade de troca de cátions da ordem de 30 meq/100g, com ordem de abundância dos cátions $Ca \gg Mg \gg K \gg Na$. Na porção profunda do aquífero, foi observada uma anomalia de sódio adsorvido, influenciando na composição química da água.

As características hidroquímicas do aquífero indicaram a ocorrência de estratificações de águas com diferentes perfis hidroquímicos. As águas são, no geral, do tipo bicarbonatadas cálcicas, porém com uma elevação do conteúdo de sódio na base do aquífero. O cromo foi identificado na água predominantemente na forma hexavalente, com concentrações que atingiram 0,139 mg/L, acima, portanto do limite de potabilidade (0,05 mg/L). A ocorrência de valores mais elevados de cromo na água parece estar associada a ambientes de elevados pH e Eh, como observado no aquífero profundo, enquanto que nas zonas rasas, que apresentam valores de pH e Eh neutros, apresentaram baixo conteúdo de cromo.

Os principais resultados dos ensaios de laboratório indicaram que há passagem de cromo para água subterrânea, através do ataque aos minerais pesados com pH ácido; os ensaios de

“batch test” realizados apontaram que o material sólido do aquífero apresenta alguma capacidade de adsorção de Cr^{6+} , chegando a um máximo de 0,12 ppm; o experimento de solubilização indicou a passagem de pequenas concentrações de cromo para a água e que a composição química da água do ensaio é semelhante à água do aquífero.

O modelo mais provável das reações geoquímicas que explicam a passagem do cromo da fase sólida para a água é apresentado a seguir, dividido por etapas: (1) o intemperismo dos dióxidos cromíferos deve ser o processo inicial de disponibilização de cromo para a água, resultando na precipitação do cromo como hidróxidos ou sendo adsorvido por hidróxidos de ferro e manganês; (2) ocorrência de uma reação de oxidação-redução a partir do cromo trivalente que ocorre nos minerais secundários, disponibilizando o cromo para a água subterrânea, sendo que esta oxidação ocorre a partir da redução de óxidos de manganês presentes como minerais em aquíferos, liberando Mn^{2+} ; (3) O Cr^{3+} é rapidamente e fortemente imobilizado por adsorção em argilominerais de baixo valor de pH_{pzc} , enquanto que o Cr^{6+} , devido à sua natureza aniônica, é preferencialmente retido em superfícies carregadas positivamente, como os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (minerais com elevados valores de pH_{pzc}), principalmente em condições hidroquímicas neutras a ácidas; (4) altas concentrações de OH^- , de HCO_3^- e de CO_3^{2-} provavelmente elevam a competição pelos sítios de adsorção de ânions e causam a dessorção dos ânions de Cr^{6+} para a água do aquífero.

Abstract

Anomalous hexavalent chromium contents have been detected in groundwater in many municipalities of the northwestern region of São Paulo state. In the city of Urânia, the highest concentrations of this element have been observed, affecting the conditions for human consumption. Previous studies indicated that the origin of chromium in groundwater is from natural sources and derived from chromium minerals in the deep aquifer.

The main objectives of this research are to: (1) characterize chemically and mineralogically the solid phase from the deep aquifer; (2) characterize the stratification of chromium concentrations in groundwater, based on sampling and analysis of groundwater from wells installed in different depths of the aquifer; (3) identify hydrogeochemical processes that justify the passage of chromium from solid phase to groundwater. To achieve these objectives, chemical and mineralogical analysis by WDS, microprobe and CEC were made, diverse chemical analytical methods were used for groundwater, database and modeling were used through AquaChem and PHREEQc programs, besides a great variety of laboratory experiments.

Chemical analysis from WDS and microprobe indicated chromium concentrations of up to 12.600 ppm in diopside crystals, and up to 650 ppm in clay mineral coats. The solid material has a Cation Exchange Capacity (CEC) of about 30 meq/100g, with cation abundance order of $\text{Ca} \gg \text{Mg} \gg \text{K} > \text{Na}$. In the aquifer deep zone, it was observed an adsorbed sodium anomaly, that influences groundwater chemical composition.

The aquifer hydrochemical characteristics indicated the occurrence of water stratifications with different hydrochemical profiles. The groundwaters are, in general, calcium bicarbonated, with a elevation of sodium contents in the base of the aquifer. Chromium was identified predominately in hexavalent state of oxidation, with concentrations of up to 0,139 mg/L, thus above potability standards (0,05 mg/L). The occurrence of higher chromium concentrations in groundwater seems to be related to high pH and Eh environments, whereas shallow zones, that have neutral values of pH and Eh, presented low chromium contents.

The main results of laboratory experiments have indicated that there is passage of chromium to groundwater through acid etching in heavy minerals; batch tests have shown that solid phase has some sorption capacity, reaching a maximum of 0,12 ppm; solubilization

experiment indicated the passage of low concentrations of chromium to water and that chemical composition from the experiment water is similar to groundwater.

The probable model that explain the passage of chromium from solid phase to groundwater is presented hereafter, divided in steps: (1) it is indicated that weathering of chromium diopsides must be the initial process of availability of chromium to water; (2) hexavalent chromium can only occur in groundwater after the occurrence of an oxi-reduction reaction from the trivalent chromium that occurs in minerals. Many authors recognize that this oxidation occurs from the reduction of manganese oxide presented as minerals in the aquifer, releasing Mn^{2+} , that later will be oxidated again; (3) the trivalent chromium is rapidly and strongly immobilized by sorption in clay minerals of low values of pH_{zpc} , whereas the hexavalent chromium, due to its anionic nature, is preferably retained in positively charged surfaces, like iron and aluminium hydroxides (minerals with high values of pH_{zpc}), mainly in neutral to acid hydrochemical conditions; (4) high OH^- , HCO_3^- and CO_3^{2-} concentrations probably elevate the competition for anion sorption sites and cause the desorption of hexavalent chromium anions to groundwater.

Agradecimentos

Durante a realização deste trabalho pude contar com a ajuda de várias pessoas, as quais gostaria de expressar fortemente minha gratidão.

Desejo primeiramente agradecer ao meu orientador, Reginaldo Bertolo, por toda compreensão, acompanhamento, ensinamentos, dedicação e paciência durante o desenvolvimento do projeto; por minha evolução acadêmica e oportunidades concedidas durante todos esses anos de parceria; e, sobretudo, à amizade, que espero que perdure por muitos anos ainda.

À Christine Bourotte, por todo o acompanhamento durante o desenvolvimento do projeto, na realização dos análises, acompanhamento do campo, elaboração das teorias, planos de ação e discussões pertinentes ao projeto.

Ao Carlos Maldaner, companheiro de área de estudo, pela ajuda e suporte nos trabalhos de campo, juntamente ao Ingo Wahnfried (Lalas), pelo grande auxílio em campo no manejo das bombas, parte elétrica e testes de bombeamento.

Aos amigos do LAMO, Tatiana “Bambina”, Carlos Maldaner, Ingo “Lalas”, Diego Pacheco, Daphne Pino, Sandra Guerra, Mariana Carpinelli, Cláudia Varnier e Ricardo Hirata, pela agradável convivência diária e conversas animadas no laboratório, nos almoços e reuniões.

À Veridiana Martins, sempre presente no Lamo com sugestões e discussões técnicas preciosas, mas não se esquecendo das inúmeras conversas divertidas também.

Ao Sérgio e Benedito, e todos os funcionários da Sabesp do município de Urânia, por toda simpatia e suporte oferecido e por ceder um valoroso espaço para que pudéssemos montar nosso “laboratório de campo” e acondicionar nossas amostras.

À Sandra Andrade, do Laboratório de Química do Instituto de Geociências, por suas imprescindíveis contribuições e dicas na confecção dos experimentos, além do total suporte para a realização dos mesmos.

Ao Instituto de Geociências da USP, pelo uso de suas dependências, de seus equipamentos e infra-estrutura e por seu apoio técnico.

À Ana Paula Cabanal e Magali Rizzo (Seção de Pós-Graduação), por todo o auxílio prestado.

A todos os funcionários dos laboratórios do Instituto de Geociências envolvidos, que contribuíram com empréstimo de materiais e reagentes para utilização nos experimentos, e também aos funcionários da gráfica do Instituto de Geociências.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo financiamento da pesquisa (processo nº 05/60502-3) e à CAPES, pelo fornecimento da bolsa de estudos.

E, finalmente, à minha família por todo carinho, dedicação e presença em todas as etapas da minha vida, gostaria de agradecer a meu pai, João, minha mãe, Marina, e minhas irmãs, Olívia e Juliana.

1. Apresentação e Objetivos

A ocorrência de cromo em águas do Aquífero Adamantina, muitas vezes acima do limite de potabilidade (0,05 mg/L), é conhecida desde 1977. Sabe-se que esses teores anômalos ocorrem numa ampla área da região noroeste do estado de São Paulo, não se restringindo a zonas preferenciais. Almodovar & Pacheco (1995), um dos primeiros autores a estudar a anomalia, realizaram o levantamento das ocorrências dos altos teores nas cidades dessa região e detectaram que esta se estendia por 53 municípios. Em um levantamento mais recente, Bertolo (2009) analisou os resultados de análises químicas de água subterrânea de poços localizados em 84 municípios, totalizando 367 poços tubulares profundos cadastrados para abastecimento público pela SABESP (Companhia de Saneamento Básico do estado de São Paulo), e verificou que o cromo foi detectado em 71 municípios, ampliando o número inicial obtido por Almodovar & Pacheco (1995), e identificando uma maior extensão da área atingida.

Normalmente, a presença de cromo em águas subterrâneas está associada à contaminação de origem antrópica, ligada a atividades como indústrias de metal e de tratamento de madeira, curtumes, mineração e processos de beneficiamento do metal, indústrias de manufaturas de pigmentos, de filmes fotográficos e de inibidores de corrosão, entre outras. Tais contaminações são oriundas, portanto, de fontes pontuais e formariam plumas de contaminação de geometria plenamente caracterizável através de poços de monitoramento posicionados à jusante da fonte. As características regionais da contaminação observada apontaram para a sua possível origem natural, associada com os minerais da rocha matriz do aquífero. Visando identificar a origem da anomalia geoquímica, Almodovar (2000) realizou um estudo de detalhe no município de Urânia (SP), local este onde foram detectadas as mais elevadas concentrações de cromo no aquífero. Neste trabalho, a autora realizou um levantamento de fontes antrópicas potenciais de cromo, a caracterização química e mineralógica de amostras de solos rasos e a caracterização química de amostras de água de poços de abastecimento de diferentes profundidades. O estudo indicou que a origem do cromo é natural e não está ligada a nenhum evento de poluição de origem antrópica, que os solos rasos apresentavam concentrações anômalas do elemento e que as águas dos poços mais profundos eram aquelas que apresentavam as maiores concentrações de cromo (Bourotte *et al.*, 2009).

Como uma continuação desta investigação, foram realizadas perfurações com coleta de amostras contínuas de rochas desde a superfície até a base do aquífero para a condução de análises mineralógicas e químicas da fração sólida. Nas perfurações, foram construídos poços de

monitoramento multiníveis com filtros instalados em posições específicas do aquífero, objetivando realizar coletas de amostras estratificadas de água subterrânea para análises químicas. Procura-se, portanto, identificar a forma como se encontra o cromo na fase sólida do aquífero profundo e a forma como o cromo passa da fase sólida para a água neste meio, ou seja, quais são os mecanismos hidrogeoquímicos que promovem a passagem do cromo da rocha para a água.

No intuito de realizar a investigação detalhada dessa anomalia, este trabalho tem como objetivo:

- identificar os minerais portadores de cromo na fase sólida do aquífero, com base em análises químicas pontuais por meio de MEV e microsonda, identificando os principais minerais portadores de cromo;
- ampliar o entendimento da distribuição do cromo dissolvido na água em diferentes profundidades, com base na coleta e análise de amostras de água subterrânea provenientes de poços de monitoramento multiníveis;
- analisar possíveis diferenças nas análises químicas de água devido ao método de bombeamento e ao tempo de bombeamento do poço;
- realizar experimentos de laboratório que visam entender os processos hidrogeoquímicos que justificam a passagem do cromo para a água, através da reprodutibilidade das condições naturais do aquífero;
- caracterizar a dinâmica dos processos hidrogeoquímicos do cromo e dos demais elementos maiores;

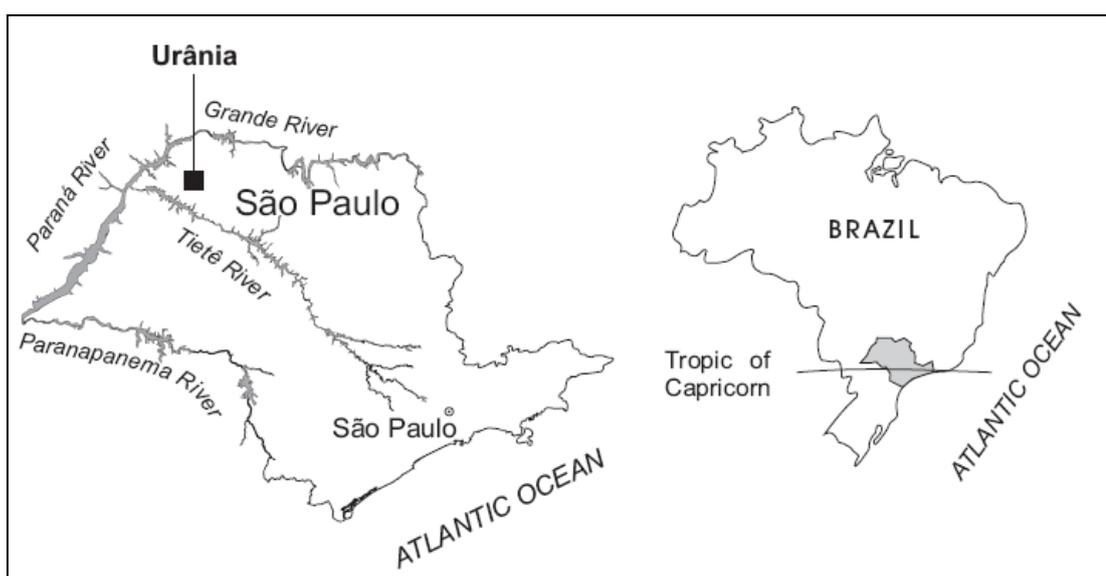


Figura 1 - Localização do município de Urânia no Estado de São Paulo

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Geoquímica do Cromo

O cromo é um elemento químico de número atômico 24 e peso igual a 51,996. São encontrados três isótopos estáveis na natureza: ^{52}Cr , ^{53}Cr e ^{54}Cr . O mais abundante é o ^{52}Cr (83,789%). Tem-se caracterizado 19 radioisótopos, sendo o mais estável o ^{50}Cr , com uma meia-vida de mais de $1,8 \times 10^{17}$ anos, seguido do ^{51}Cr com uma meia-vida de 27,7025 dias. Os demais têm uma meia-vida de menos de 24 horas, sendo a maioria de menos de um minuto. Possui dois estados de oxidação mais comuns e estáveis: Cr^{3+} e Cr^{6+} .

Este elemento é o sétimo mais comum na Terra, mas apenas o vigésimo primeiro em abundância nas rochas da crosta, com uma concentração média de 100 mg/kg de rocha. Rochas máficas e ultramáficas são ricas em cromo, contendo até 3.400 mg/kg. Basaltos apresentam uma média de cromo de 200 mg/kg, granitos 20 mg/kg, folhelhos e argilas 120 mg/kg, folhelhos negros 100 mg/kg, calcários 10 mg/kg e arenitos 35 mg/kg (Callender, 2004).

Nos minerais, o cromo é freqüentemente substituído por ferro, que possui raio iônico de 0,067 nm, similar ao do Cr^{3+} (0,064 nm) e diferente do Cr^{6+} (de 0,052 a 0,053 nm). O Cr^{3+} também pode substituir Al^{3+} e Fe^{3+} em outros minerais como em Cr-turmalinas, granadas, micas e cloritas. Este elemento também é responsável pela coloração de minerais como esmeraldas e rubis. O principal minério de cromo é a cromita, espinélio muito resistente, composto por óxido de ferro e de cromo, com freqüentes pequenas substituições por Mg e Al (McGrath, 1995).

O cromo é um elemento que pode ser encontrado no meio ambiente em concentrações variadas nas águas, ar, rochas, solos e em toda matéria biológica.

Os dois estados de oxidação definem propriedades diferenciadas ao cromo de mobilidade no ambiente, comportamento químico e bioquímico, biodisponibilidade e toxicidade. O Cr^{3+} é considerado um elemento traço essencial para o funcionamento apropriado de organismos vivos, enquanto o Cr^{6+} pode exercer efeitos tóxicos em sistemas biológicos. Além disso, compostos de Cr^{6+} são geralmente mais solúveis, móveis e biodisponíveis no ambiente comparado aos compostos de Cr^{3+} .

A principal via de exposição da população em geral é a ingestão de alimentos e água, enquanto que na exposição ocupacional a principal via é a inalação, também podendo ocorrer dermatites por contato dermal. Os compostos de Cr^{6+} são mais tóxicos aos humanos do que o Cr^{3+} . A exposição aguda ao Cr^{6+} produz náuseas, diarreias, danos no fígado e rim, hemorragias internas, dermatites e problemas respiratórios, enquanto que a exposição aguda ao Cr^{3+} raramente reflete em efeitos tóxicos. Uma exposição crônica geralmente está associada com

alergias. Envenenamento por ingestão de cromo pode provocar necrose no fígado e no rim. No caso de inalação (exposição ocupacional) pode provocar irritações do trato respiratório, ulceração ou perfurações no septo nasal, mas bronquite, rinite e pneumonia também têm sido reportadas (CETESB, 2001).

Normalmente, a presença de cromo em águas subterrâneas está associada à contaminação de origem antrópica, podendo ser melhor evidenciada em áreas onde estão instaladas indústrias de metal e de tratamento de madeira, curtumes, mineração de cromo e processos de beneficiamento de metal, indústrias de manufaturas de pigmentos, de filmes fotográficos e de inibidores de corrosão, entre outras. Aproximadamente 60% a 70% do minério produzido é utilizado na indústria do aço, na forma de ligas, que chegam a ter de 10 a 26 % de Cr. Além da produção do aço, o cromo também é utilizado na indústria de tijolos refratários e na indústria química (tingimento de couros, pigmentação, preservação de madeiras e galvanoplastia).

Quando de ocorrência natural, o cromo é freqüentemente proveniente da alteração de rochas máficas e ultramáficas como, por exemplo, serpentinitos que podem fornecer de 100 a 7000 ppm de Ni e grandes quantidades de Cr para o solo formado, podendo chegar a contaminar as águas subterrâneas (McGrath, 1995). Conforme apresentado na Tabela 1, a concentração média mundial de cromo nos solos é de 68 ppm (Callender, 2004) enquanto que para o Estado de São Paulo, os valores situam-se em torno de 26 ppm (CETESB, 2001). Em arenitos, a concentração média mundial é de 35 ppm (Callender, 2004).

Entretanto, a ocorrência natural do elemento em concentrações acima das normas de potabilidade da água é bastante rara. Segundo Love (1967), poucas águas de fontes naturais contêm cromo. Estas águas podem provavelmente contê-lo somente como elemento traço. Hem (1985) cita que concentrações de cromo em águas de rios não contaminados são normalmente menores do que 0,01 mg/L. Durfor & Becker (1964) reportam concentrações menores do que 0,00043 mg/L nas águas de abastecimento público e de 0,0058 mg/L nos rios dos EUA. O cromo em mares e oceanos possui concentrações médias de 0,0003 mg/L, provavelmente ocorrendo nas formas $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ e CrO_4^{2-} . Entretanto, Donat & Bruland (1995) afirmam que esses valores podem variar de acordo com o oceano e mares e com a profundidade, como no Norte do pacífico, onde são encontradas concentrações variando desde 0,000156 mg/L em superfície até 0,000260 mg/L em águas mais profundas. Um dos aspectos importantes do cromo refere-se à sua mobilidade em subsuperfície, que é função dos tipos de complexos formados em solução, da solubilidade de suas espécies, da capacidade de adsorção do cromo pelo material do aquífero e da zona não-saturada.

Tabela 2 – Concentrações de cromo em solos e rochas de várias localidades do mundo.

	Localização	Material	[Cr] (ppm)	Referência	
SOLOS	Média mundial	Solos	68	Callender, 2004	
	New Caledonia	Ferralsolos	35-38	Becquer et al., 2006	
	Cental Coast Range, California	Solos serpentínicos	4760	Oze et al., 2002	
	Zimbabwe	Solos ultramáficos	970	Cooper, 2002	
	Estado de São Paulo	Latossolos	26,3	CETESB, 2001	
ROCHAS	Média mundial	Crosta total	135	Rudnick & Gao, 2004	
	Média mundial	Granito	20; 10	Callender, 2004	
		Basalto	220; 170		
		Folhelho	120; 90		
		Arenitos	35		
		Calcários	10; 11		
	Léon Valley, México	Serpentinito	265-4115	Robles-Camacho e Armienta, 2000	
		Piroxenito	950		
		Diabásio	55		
	Aroma Red Sands, California	Diorito-serpentinito	295	Gonzalez et al., 2005	
		Arenitos	37 a 130		
		Purisima Aquifer, California	Cascalho pouco consolidado, areias, siltes e argilas		19 a 63
		Mojave Desert	Xisto cinza		5
			Xisto verde alterado		1,3
		Yilgarn Craton, Australia	Xisto verde		4,2
Folhelhos – saprolito mineralizado			59 / > 330		
Máfico - calcrete			170 / 710		
France, Massif Central		Ultramáfico - regolito	1800-2900		Gray, 2003
France, Massif Central		Basaltos e basanitos, rochas e andisolos	249-455		Soubrand-Colin et al., 2007
Niquelândia, Goiás	Complexo ultramáfico	5000-8000	Garnier et al., 2006		
Gramado, Paraná		307			
Urubici, Paraná	Derrames continentais basálticos	75	Peate e Hawkesworth, 1996		
Esmeralda, Paraná		94			
Tordillo Formation, Argentina	Arenitos	58	Spalletti et al., 2008		
Urânia, São Paulo	Arenitos	221	Marcolan & Bertolo (2007)		

A concentração e a mobilidade do cromo nas águas subterrâneas estão diretamente relacionadas ao estado de valência dominante (especiação), que é controlado pelas características químicas e físicas das águas, mas principalmente pelas condições de pH e Eh (Calder, 1988). A ocorrência de cromo nas águas subterrâneas pode ser melhor entendida através da interpretação do diagrama de Eh-pH. Os campos de estabilidade de várias espécies de cromo predominantes nas águas subterrâneas encontram-se na Figura 2. Assim, nos sistemas naturais, o cromo pode ser encontrado nas formas trivalente e/ou hexavalente. Em ambientes redutores (Eh baixo) predominam espécies de cromo trivalente: Cr^{3+} , CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Sob condições oxidantes (Eh alto) as espécies de cromo hexavalente que podem existir são: HCrO_4^- e CrO_4^{2-} , sendo este último somente em pH elevado. Entretanto, ao contrário do Cr^{3+} , o cromo hexavalente não está presente no ambiente como um cátion livre (Cr^{6+}), sendo que todas as espécies de Cr^{6+} são óxidos, agindo mais como um ânion bivalente do que um cátion.

Em rochas sedimentares, a presença de cromo pode estar associada aos minerais de argila, como a montmorilonita, que comporta a substituição atômica de um considerável número de elementos em sua estrutura, incluindo o cromo trivalente. Nestes minerais o cromo não tem origem primária. Nas rochas ígneas, o cromo está presente em piroxênios. Estes minerais têm uma composição altamente variável devido à substituição atômica. O íon em questão pode ocorrer em até 1,2% em alguns diopsídios e em algumas augitas (Mason, 1971).

A concentração de cromo no solo pode ser determinada pelo material de sua origem. Solos derivados de rochas ígneas e de folhelhos apresentam concentrações mais elevadas, comparativamente a outras litologias. Solos derivados de serpentinitos usualmente contêm alto teor de cromo.

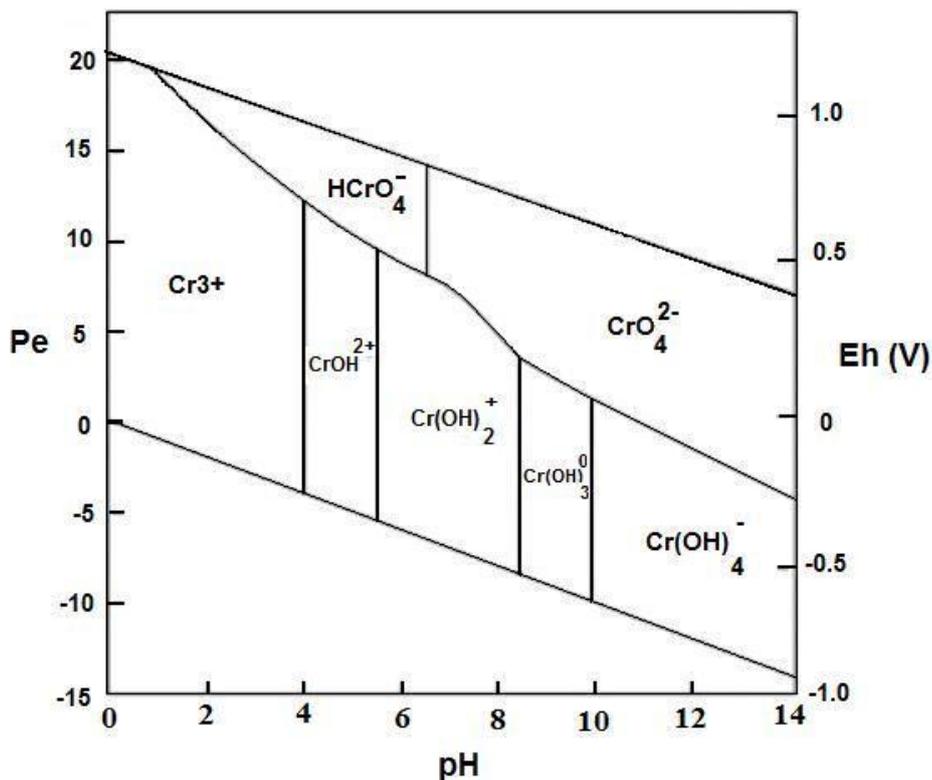


Figura 2 - Diagrama Eh-pH de especiação do cromo (Calder, 1988)

Kozuh et al. (2000) estudaram a cinética de redução e oxidação de cromo solúvel em diferentes solos (turfa, argila, areia e cambissolos) sob umidades de solo e temperatura constantes. Um total de 1.500 g de cada solo foi incubado com diferentes concentrações de soluções aquosas de $K_2Cr_2O_7$ ou $CrCl_3$. O cromo total permutável e o Cr^{6+} foram analisados em extratos de solo por um período de até 10 dias e foram estudados os parâmetros influenciadores de redução e oxidação de cromo solúvel. Foi observada uma redução do cromo solúvel em todos os solos examinados, dependendo principalmente da quantidade de matéria orgânica, da concentração de Cr adicionado e do pH do solo. Em até três dias de experimento, a reação foi considerada de primeira ordem em relação ao Cr^{6+} . A oxidação de cromo solúvel foi observada especialmente em solos ricos em óxidos de manganês (IV) e pobres em matéria orgânica. A oxidação do cromo solúvel adicionado não ocorreu em turfas. Os resultados indicaram que a oxidação e a redução do cromo solúvel adicionado aos solos depende da estrutura do solo e nas condições de redução/oxidação de cada solo em particular.

O cromo trivalente pode ser oxidado para cromo hexavalente por óxidos de manganês, como apontado pelos autores Kim et al. (2002), Negra et al. (2005), Apte et

al. (2006) e Fendorf & Zasoski (1992). Apte et al. (2006) realizaram cálculos que mostram que a oxidação de óxidos de cromo (Cr_2O_3) por oxigênio e oxidação de hidróxidos de cromo $\text{Cr}(\text{OH})_3$ por dióxidos de manganês (MnO_2) é termodinamicamente possível em ambientes aeróbicos e moderadamente anóxicos. Experimentos foram realizados para determinar as taxas e a extensão da oxidação de cromo sob várias condições como, por exemplo, quando Cr_2O_3 foi aquecido na presença de oxigênio, quando misturas de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e MnO_2 foram suspensas em meios aquosos aeróbicos e anóxicos sob valores de pH variados, quando misturas de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e MnO_2 interagiram em condições aeróbicas úmidas, e quando cromo estando como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e manganês estando como MnO_2 , interagiram na presença de elétrons doadores/receptores. Os resultados indicaram que o cromo trivalente em Cr_2O_3 pode ser prontamente convertido para cromo hexavalente em temperaturas em torno de 200-300°C, com taxas de conversão de até 50% em 12 horas. Em meio aquoso, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ foi lentamente convertido para Cr^{6+} dissolvido na presença de MnO_2 , ambos em condições aeróbicas e anóxicas, com taxas de conversão de até 1% em 60 dias. Em ambientes aeróbicos úmidos e em presença de MnO_2 , o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ lentamente converteu-se em cromo hexavalente, com até 0,05% de taxa de conversão observada em 90 dias.

Brigatti et al. (2000) estudaram as interações entre cromo em soluções aquosas e filossilicatos, para determinar: a quantidade de redução de Cr^{6+} para Cr^{3+} nessas soluções por filossilicatos contendo Fe, e a remoção das espécies de cromo, em função da concentração de Cr^{3+} e do ambiente aniônico. Os resultados indicaram que os filossilicatos contendo ferro podem adsorver e reduzir o cromo hexavalente para cromo trivalente; o grau de redução depende da concentração da solução e da química do cristal mineral; as isotermas de adsorção de Cr^{3+} mostraram que a reação depende da concentração inicial do metal em solução e do ambiente aniônico, sendo a ordem de efetividade $\text{Cl}^- \sim \text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$. O Cr^{3+} ficou retido no substrato mineral, sendo assim, sua liberação se tornou difícil.

Segundo Carry et al. (1977), a redução de cromo pode ser aumentada com a presença de matéria orgânica. Fritzen et al (2006) estudou a interação de adsorção de cromo hexavalente em solução aquosa com a superfície de argilominerais, e indicou que a eficiência de retirada de cromo hexavalente da água por argilominerais adsorventes segue a ordem *alumina* > *caulinita* > *montmorilonita* > *sílica*.

Steinpress (2005) realizou seis tipos de experimento em seu estudo de contaminação natural da água subterrânea em São Francisco, Estados Unidos, em terrenos serpentínicos. Esses experimentos foram denominados pelo autor como “ensaios de lixiviação”, onde foram colocadas cerca de 25 g de amostra de solo moídas, para aumento da área de superfície, em contato com 125 mL de solução, mantendo uma relação de massa de amostra (em g) sobre volume de solução (em mL) de 1:5. O experimento 1 consistiu apenas em analisar amostra de água deionizada a fim de se controlar o branco do experimento. O experimento 2 consistiu em colocar em contato amostra e água do aquífero para monitorar se o Cr^{6+} poderia ser lixiviado ou oxidado a partir do contato da rocha com a água do aquífero. No experimento 3 a solução colocada em contato foi a de água deionizada, para monitorar se o Cr^{6+} poderia ser lixiviado ou oxidado independentemente da química da água. Os experimentos seguintes (4, 5 e 6), foram feitos em condições químicas exageradas, para aumentar o poder de distinção das reações redox que pudessem acontecer. No experimento 4 foi colocado em contato a rocha com uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 5%, para analisar um possível aumento da oxidação de Cr^{3+} para Cr^{6+} por adição de um oxidante. Com o mesmo objetivo do experimento 4, o experimento 5 consistiu em adicionar 2,5 g de MnO_2 . No experimento 6, a rocha foi colocada em contato com uma solução de 2 mmol/L de CrCl_3 , para determinar se a solubilidade do Cr^{3+} é um fator limitante na oxidação do Cr^{3+} para Cr^{6+} . Como resultado dos experimentos, o autor verificou que: o Cr^{6+} foi detectado no experimento 3, indicando que o Cr^{6+} pode ser lixiviado a partir da rocha; as concentrações na rocha e na água subterrânea são resultados de reações de competição (p.e, dissolução e precipitação); e que a presença de oxidantes e Cr^{3+} solúvel é importante na reações químicas que comandam a geração de Cr^{6+} .

Stollenwerk & Grove (1985) conduziram investigações de laboratório para avaliar as reações entre o contaminante cromo hexavalente e o aquífero aluvionar próximo à Telluride, Colorado, Estados Unidos, e determinar os mecanismos responsáveis por essas reações. Amostras não-contaminadas do sedimento aluvionar e da água do aquífero foram usadas em experimentos tipo “batch test” e de coluna. Os resultados mostraram que o Cr^{6+} foi adsorvido pelo alúvio. O pH_{pzc} foi determinado e o valor encontrado ficou em torno de 8.3, sendo os experimentos conduzidos e ajustados, com HCl ou NaOH a 0,1 M, em pH 6.8. As amostras foram deixadas em contato durante

cinco dias, e no final foram centrifugadas, filtradas (0,45µm) e analisadas para cromo utilizando-se um espectrofotômetro pelo método da difenil-carbazida. Evidências químicas e visuais indicaram que as “capas” de óxidos e hidróxidos de ferro nos grãos do alúvio foram responsáveis pela adsorção do Cr⁶⁺. Nos experimentos de coluna, o Cr⁶⁺ foi facilmente desorvido do sedimento pela água sem conteúdo de cromo. Entretanto, a taxa de desorção diminuiu rapidamente. As quantidades de Cr⁶⁺ adsorvidas variaram com o tipo e a concentração dos outros ânions em solução.

Na metodologia adotada neste estudo, foram previstos ensaios de laboratório para uma melhor análise das interações rocha-água que ocorrem no aquífero e comportamento das espécies de cromo, baseados, e parcialmente modificados para o contexto do estudo em questão, em ensaios similares realizados por estes outros autores que apresentavam casos similares de contaminação natural.

2.2. Casos Similares de Ocorrência Natural de Cromo em Aquíferos

Muitos dos trabalhos já publicados sobre contaminação de águas subterrâneas por cromo relatam como fonte a ação antrópica. Casos de origem natural são mais escassos e foram descobertos e estudados em detalhe apenas recentemente, há menos de 20 anos, sendo a maior parte destes estudos realizados na presente década. A grande maioria dos trabalhos publicados é internacional, uma vez que a bibliografia nacional reportando casos deste tipo é muito escassa. A maioria dos estudos de contaminação natural por cromo apontam como arcabouço geológico rochas máficas e ultramáficas, ou solos derivados da alteração dessas rochas, aliados a ambientes hidrogeológicos de elevados pH e Eh.

Robertson (1991) definiu que o cromo hexavalente é um constituinte que ocorre naturalmente na água subterrânea de bacias por toda a parte central e oeste do Arizona. Cinco por cento de 436 amostras estudadas continham concentrações de Cr⁶⁺ acima do limite de potabilidade (0,05 mg/l). A ocorrência e magnitude estão associadas com o tipo de rocha-fonte e com áreas da bacia que contêm águas subterrâneas antigas, oxidadas e com pH elevado. As maiores concentrações ocorrem mais frequentemente nas bacias rodeadas por rochas vulcânicas, particularmente as de composição intermediária. As bacias que contêm as maiores concentrações são aquelas que recebem menos recarga, ou seja, águas de longo tempo de residência. O Cr⁶⁺ correlaciona-se

dentro da área de estudo com pH, flúor, vanádio e urânio. A correlação com flúor pode ser efeito indireto de um controle de troca dependente de pH-flúor. A correlação com vanádio e urânio pode ser devido à sua similaridade geoquímica. O vanádio e o urânio, assim como o cromo, são oxidados aos seus mais elevados estados de oxidação, sendo mais solúveis. Pelo fato da solubilidade do cromo estar relacionada ao pH e ao potencial redox da água subterrânea, a solubilidade das espécies foi examinada termodinamicamente por medidas de Eh-pH. A origem do Cr^{6+} é proveniente da oxidação do Cr^{3+} de dentro da bacia, já que os valores de Eh e pH deram solubilidades de equilíbrio parecidas com as observadas. O Cr^{6+} aparenta estar em equilíbrio com o oxihidróxido de Cr^{3+} .

Em León Guanajuato Valley, México central, foi detectada a presença de cromo nas águas subterrâneas, resultante de fontes naturais (Robles-Camacho & Armienta, 2000). Estudos foram realizados para se descobrir quais tipos de rochas e processos geoquímicos eram responsáveis pela presença de cromo na água. Foram realizadas análises químicas das águas superficiais e subterrâneas, difração de raios-X e determinação por espectrômetro de energia dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometry). Experimentos de lixiviação com vários tipos de rocha, incluindo determinações por microscopia eletrônica de varredura (SEM-EDS) e descrições petrográficas, foram utilizados para identificar os minerais susceptíveis de liberar cromo. Foi concluído que a leste de Leon Valley, o cromo é oriundo das unidades ultramáficas, e de seus produtos de alteração da Sierra de Guanajuato. A tectônica recente e passada e os eventos hidrotermais também contribuíram para a liberação de cromo. Entre as rochas estudadas, os serpentinitos mostraram o maior potencial de poluição de água e a desintegração de bordas de exsolução parece ser o principal processo geoquímico responsável pela liberação de cromo nas águas.

Na Itália, um estudo realizado por Fantoni et al. (2002) em águas subterrâneas da Província de La Spezia, apontou concentrações de Cr^{6+} variando de 5 a 73 ppb. A presença no local de serpentinitos e ofiolitos ricos em cromo representa a principal fonte de cromo para as águas subterrâneas sendo que não foram evidenciadas fontes antrópicas. Segundo os autores, a liberação de cromo na solução requer a oxidação do Cr^{3+} em Cr^{6+} , o que pode ser realizado através de vários receptores de elétrons tais como óxidos de manganês, H_2O_2 , oxigênio e provavelmente oxi-hidróxidos de Fe (III).

No oeste da Austrália, Gray (2003) avaliou a ocorrência natural de Cr^{6+} em 450 amostras de águas subterrâneas do Craton de Yilgarn, associada com rochas máficas frescas e alteradas apresentando concentrações variando de 0,01 a 0,43 mg/L.

Ball & Izbick (2004) estudaram a parte oeste do Deserto de Mojave, a leste de Los Angeles, Califórnia, EUA, onde quase toda a água subterrânea é bombeada de aquíferos aluviais que consistem de granitos e rochas metamórficas intemperizadas das montanhas San Bernardino e granitos e rochas metamórficas e vulcânicas intemperizadas de montanhas menores ao leste do Deserto de Mojave. Aproximadamente 200 amostras foram coletadas de poços públicos, domésticos e de observação, onde foram analisadas para Cr total dissolvido e Cr^{6+} . No estudo, os valores de Cr total dissolvido variaram de menor que o limite de detecção (0,0001 mg/L) a 0,060 mg/L e quase todo o Cr presente era Cr^{6+} . Foi observado que a concentração de Cr^{6+} era diretamente proporcional à quantidade de O_2 dissolvido e aos valores de pH. As maiores concentrações de Cr^{6+} na água subterrânea estavam associadas aos depósitos aluviais em leque Sheep Creek, resultantes do intemperismo de rochas máficas das montanhas San Gabriel.

Gonzalez et al. (2005) realizaram estudos na região do condado de Santa Cruz, Califórnia, EUA, que indicaram uma contaminação da água potável proveniente do aquífero Aromas Red Sand. As concentrações de cromo hexavalente atingiram valores de 0,006 a 0,036 mg/l, bem próximos do limite de potabilidade de 50 $\mu\text{g/l}$. O aquífero Aromas Red Sand é confinado em sua maior parte com espessura variando de 30 a 300 m e consiste de arenito quartzoso e areias marrom escuras a vermelhas bem selecionadas, friáveis. Analisando-se a geologia local desse aquífero, percebe-se haver semelhanças litológicas com as rochas aflorantes no município de Urânia. O objetivo do estudo foi de investigar a fonte e os gradientes espaciais das concentrações e especiações do cromo nos aquíferos locais. Foram coletadas 11 amostras de água subterrânea no condado de Santa Cruz, sendo dez do aquífero onde estavam sendo reportadas as elevadas concentrações de cromo, o aquífero Aromas Red Sand, e uma de um aquífero adjacente, o Purisima, que foram submetidas à análise de cromo total. Foi medida também a especiação do cromo e determinado que em média 84% do cromo total era Cr^{6+} . Também foram realizadas análises de extração sequencial em amostras de sedimento dos dois aquíferos, usadas para caracterizar a distribuição de metais traço do sedimento, como Cr, Fe, Mn, fornecendo informações sobre a origem,

disponibilidade, reatividade e mobilização desses metais traço. Os resultados das amostras de água subterrânea e sedimentos indicam que o cromo ocorre naturalmente no aquífero Aromas Red Sand, possivelmente por depósitos minerais de Cr^{3+} sendo oxidados para Cr^{6+} por óxidos de manganês do aquífero.

Steinpress (2005) realizou um estudo da contaminação natural da água subterrânea por cromo, observada em terrenos serpentínicos ultramáficos numa antiga base militar em São Francisco, Estados Unidos. O escopo do estudo compreendeu análises químicas da rocha, da água subterrânea e realização de ensaios de lixiviação. Os resultados indicaram concentrações de Cr^{6+} entre 0,06 e 0,46 mg/kg nas amostras de rocha do aquífero, entre 0,0521 e 0,0983 mg/L nas amostras de água subterrânea, e detectou concentração de cromo em ensaios de lixiviação realizados com rocha do aquífero e água destilada, evidenciando que o cromo pode ser mobilizado para a água a partir da rocha-fonte.

Izbicki et al. (2008) em um estudo mais recente no Deserto do Mojave, Califórnia, demonstrou com o uso de isótopos de cromo (^{52}Cr e ^{53}Cr) que a adição de Cr^{6+} nas águas subterrâneas era fracionada na superfície dos minerais antes de sua passagem em solução. As concentrações de Cr^{6+} mais elevadas são encontradas em aquíferos máficos e aluviais com águas subterrâneas com concentrações de O_2 maiores que 0,5 mg/L e de pH alcalino (pH > 7,5). Segundo os autores, as concentrações de Cr^{6+} são também controladas pela concentração e saturação de cromo adsorvido em óxidos de Fe e Mn na superfície dos grãos minerais.

2.3. Características Regionais do Meio Físico

2.3.1. Aspectos Fisioclimáticos

A região de pesquisa localiza-se em uma unidade geomorfológica denominada Planalto Ocidental Paulista, que abrange uma área de aproximadamente 50% do Estado de São Paulo (IPT, 2000).

Este planalto corresponde, geologicamente, aos derrames basálticos que cobrem as unidades sedimentares do final do ciclo de deposição da Bacia Sedimentar do Paraná e às coberturas sedimentares que, por sua vez, foram depositadas na Bacia Bauru, acima desses basaltos.

Ainda segundo IPT (2000), o Planalto Ocidental Paulista caracteriza-se por apresentar um relevo monótono, levemente ondulado, de colinas e morrotes, destacando-se como regiões com relevo mais enérgico apenas à porção sudeste da bacia, onde ocorrem os planaltos de Monte Alto e de Catanduva. As altitudes variam entre 400 a 700 m e as declividades médias das vertentes estão entre 2 a 10%. No município de Urânia as altitudes oscilam entre 400 a 474 m acima do nível do mar, com relevo monótono e pequenos morrotes.

Os solos da região são classificados como argilossolos vermelho-amarelos (podzólicos vermelho-amarelos). São superficialmente arenosos com nítida diferenciação textural entre os horizontes A e B, apresentando sub-horizonte A2 e transição abrupta a clara entre os horizontes (EMBRAPA & IAC, 1999). Esse espesso manto de solo, que recobre a região de estudo, é o resultado de retrabalhamento dos sedimentos do Grupo Bauru. Segundos os autores, são solos porosos *in situ*, com elevada resistência ao cisalhamento, baixa deformabilidade e permeabilidade. Estes não ocupam toda a região, sendo que nas calhas dos rios normalmente afloram solos residuais de arenito, basalto e diabásio.

Tais características geomorfológicas condicionam um sistema de drenagem organizado, na maior parte, por rios consequentes que apresentam cursos paralelos e seguem o sentido de mergulho das camadas.

A rede de drenagem possui um paralelismo de eixos alinhados para noroeste. Os rios foram condicionados em grande parte por estruturas presentes no substrato basáltico e por seus reflexos na cobertura sedimentar. Os principais córregos de Urânia são Comprido e Matadouro, os quais pertencem à Bacia do Rio Turvo, Sub-Bacia Cascavel/Cã-cã, com uma área de drenagem de aproximadamente 1.658 km². Os principais córregos da Sub-Bacia Cascavel são o Ribeirão Cã-cã e o Córrego Cascavel. A cidade de Urânia situa-se nas cabeceiras dos formadores do Córrego Cascavel.

O clima na área de estudo pode ser definido como tropical úmido até subtropical úmido. Destacam-se duas estações bem definidas: uma quente, com médias mensais acima de 20°C (outubro/março) e outra com temperaturas abaixo de 19°C (abril/setembro). A porcentagem de umidade relativa regional é maior nos meses de janeiro a março, atingindo o valor de 70% (DAEE, 1976).

Segundo os dados obtidos no posto pluviométrico de Urânia (B7-006), entre 1959 e 1999, a média anual de precipitação no município foi de 1.271 mm. Os meses de

dezembro a fevereiro são predominantemente úmidos, com uma precipitação média de 200 mm/mês. O potencial anual de evapotranspiração é de 2.200 mm (DAEE, 1976).

2.3.2. Geologia

O Planalto Ocidental Paulista corresponde, geologicamente, aos derrames basálticos que recobrem as unidades sedimentares do final do ciclo de deposição da Bacia Sedimentar do Paraná e às coberturas sedimentares que, por sua vez, foram depositadas na Bacia Bauru, acima desses basaltos.

A estratigrafia da porção nordeste da Bacia Bauru foi revista por Fernandes e Coimbra (2000). Na concepção estratigráfica destes autores, duas unidades geológicas cronocorrelatas são identificadas como formadoras desta bacia: grupos Caiuá e Bauru. Estes dois sistemas deposicionais teriam se formado sob condições geológicas semelhantes com clima semi-árido nas bordas, passando a desértico no interior da bacia. O Grupo Caiuá ocorre no extremo oeste do Estado de São Paulo, enquanto que o Grupo Bauru, predominante no Estado de São Paulo, aflora nos domínios orientais da bacia e é subdividido nas formações Vale do Rio do Peixe, Araçatuba, São José do Rio Preto, Presidente Prudente e Marília e analcimitos Taiúva.

Neste contexto, afloram na região do município de Urânia (Figura 3) os sedimentos da Formação Vale do Rio do Peixe ou, de outra forma, os sedimentos da Formação Adamantina concebidos por Soares *et al.* (1980). A Formação Vale do Rio do Peixe é constituída por arenitos muito finos a finos de cores marrom claro, rosado a alaranjado, seleção moderada a boa, com intercalações de siltitos de cores creme e marrom e cimentação carbonática localizada. A geometria dos arenitos é predominantemente tabular submétrica de aspecto maciço com zonas de estratificação/laminação plano-paralela grosseira e estratos também tabulares com estratificação cruzada tabular e acanalada de pequeno a médio porte.

Fernandes e Coimbra (2000) sugerem que a deposição da Formação Vale do Rio do Peixe se deu por ação principalmente eólica em extensas áreas planas (lençóis de areia com campos de dunas baixas) e subordinadamente por torrentes esporádicas (*wadis*). Finalmente, os autores indicam que o contato inferior da Formação Vale do Rio do Peixe é gradual com a Formação Santo Anastácio ou, conforme ocorre na área de estudo, discordante e diretamente sobre os basaltos da Formação Serra Geral. Já o contato superior é interdigitado e transgressivo com a Formação Araçatuba.

Segundo Brandt Neto *et al.* (1985) a mineralogia dos sedimentos é composta principalmente por quartzo e secundariamente feldspatos, sendo também reconhecidos os argilominerais caulinita e montmorilonita. Coimbra (1976) indica como área fonte os sedimentos fanerozóicos preexistentes a noroeste e sudeste, áreas de rochas basálticas da Formação Serra Geral, metamórficas dos Grupos Araxá e Canastra e alcalinas do Triângulo Mineiro a nordeste.

As maiores espessuras das rochas do Grupo Bauru ocorrem geralmente nas porções ocidentais dos espigões entre os grandes rios. Em Urânia, os arenitos argilo-siltosos avermelhados foram encontrados com espessuras de até 160 m (Almodovar 2000).

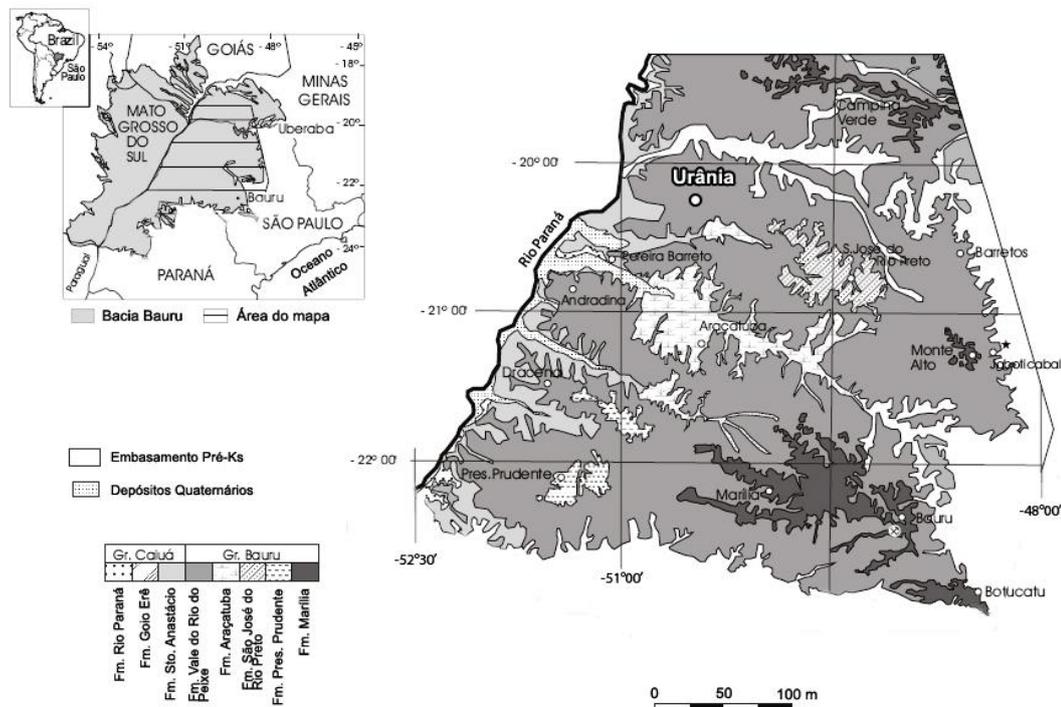


Figura 3 - Localização do município de Urânia no Estado de São Paulo e estratigrafia do Grupo Bauru na região (modificado de Fernandes e Coimbra, 2000).

2.3.3. Hidrogeologia e Hidrogeoquímica

O município de Urânia encontra-se no contexto hidrogeológico do Sistema Aquífero Bauru, que relaciona-se com as rochas do Grupo Bauru e ocupa uma área de cerca de 40% do território do Estado de São Paulo. O Sistema Aquífero Bauru é regionalmente do tipo livre, localmente semi-confinado, com espessura saturada média de 100 m e podendo chegar até 250 m, tendo as rochas basálticas da Formação Serra Geral como o seu divisor inferior (DAEE, 1976).

A recarga natural do Sistema Aquífero Bauru é dada diretamente pelas chuvas. A natureza essencialmente livre do aquífero faz surgir superfícies potenciométricas com formas que acompanham a geometria da superfície do terreno, com linhas de fluxo de água subterrânea convergindo para as calhas dos rios, e com os divisores das bacias hidrogeológicas coincidindo com os divisores das bacias hidrográficas.

Segundo Campos (1987 e 1993), as águas do Sistema Aquífero Bauru apresentam dois tipos químicos dominantes: águas bicarbonatadas cálcio-magnesianas e águas bicarbonatadas cálcicas. Os estudos estatísticos mostram que os íons HCO_3^- , Ca^{2+} e Mg^{2+} são os principais responsáveis no processo de enriquecimento salino das águas. A composição mineralógica dos sedimentos das distintas formações do Grupo Bauru (com exceção da Formação Caiuá) parece contribuir significativamente para a predominância destes íons maiores. O carbonato de cálcio (calcrete) e os argilo-minerais, constituintes do cimento das litofácies, devem ser as principais fontes de enriquecimento iônico do meio aquífero.

2.4. Hidrogeologia e Hidrogeoquímica Local

A cidade de Urânia situa-se no contexto do Sistema Aquífero Bauru, no aquífero tradicionalmente denominado Adamantina, em concordância com a designação da Formação Adamantina de Soares *et al.* (1980).

O Aquífero Adamantina possui extensão regional e tem comportamento livre a semi-confinado. A recarga ocorre naturalmente pela infiltração da água da chuva e as superfícies potenciométricas são fortemente influenciadas pela geomorfologia da área, onde os divisores de águas subterrâneas coincidem com os divisores das bacias hidrográficas. As linhas de fluxo convergem para os rios, tendo desta forma um caráter efluente (Hirata *et al.* 1997).

A área urbana do município de Urânia localiza-se no topo de uma colina suave, que corresponde ao principal divisor de água subterrânea do aquífero. As linhas de fluxo de água subterrânea convergem para o Ribeirão Comprido, que é a principal área de descarga do aquífero localmente. O gradiente hidráulico varia de 1 a 2,5% e a velocidade de fluxo advectivo da água subterrânea varia de 20 a 400 m/ano. Testes de bombeamento realizados indicaram valores de condutividade hidráulica de $8.54\text{E-}6$ e $7.17\text{E-}5$ m/s (Cagnon 2003).

Foram identificados três tipos de poços de abastecimento em Urânia (Bourotte *et al.*, 2009), cada qual explorando profundidades específicas do aquífero: poços cacimbas rasos, poços particulares de 4” e poços de abastecimento público de 6”. Os primeiros possuem 1,2 m de diâmetro médio e alcançam profundidades de 20 m, sendo característicos de aquíferos rasos, onde um sistema de fluxos locais predomina. Os poços de 4” atingem profundidades intermediárias no aquífero (média de 50 m) e apresentam-se revestidos com tubos lisos até a profundidade de 20 m. Os poços públicos de 6” variam de 100 a 160 m de profundidade e atingem o topo dos basaltos da Formação Serra Geral. Estes poços apresentam filtros instalados desde a porção intermediária até a base do aquífero, o que promove a mistura de água destas camadas. Um sistema de fluxos regional predomina nesta parte do aquífero, com maior tempo de trânsito.

Os níveis potenciométricos obtidos deste conjunto de poços indicam a ocorrência de um potencial de fluxo vertical descendente na porção urbana da área do município e um potencial de fluxo ascendente na área do Ribeirão Comprido, que é confirmado pelo poço de abastecimento PP05, localizado junto à margem do ribeirão e que apresenta condições de artesianismo controlado pela topografia. A Figura 4 apresenta o modelo hidrogeológico conceitual da área de estudo, com base nas informações destes poços.

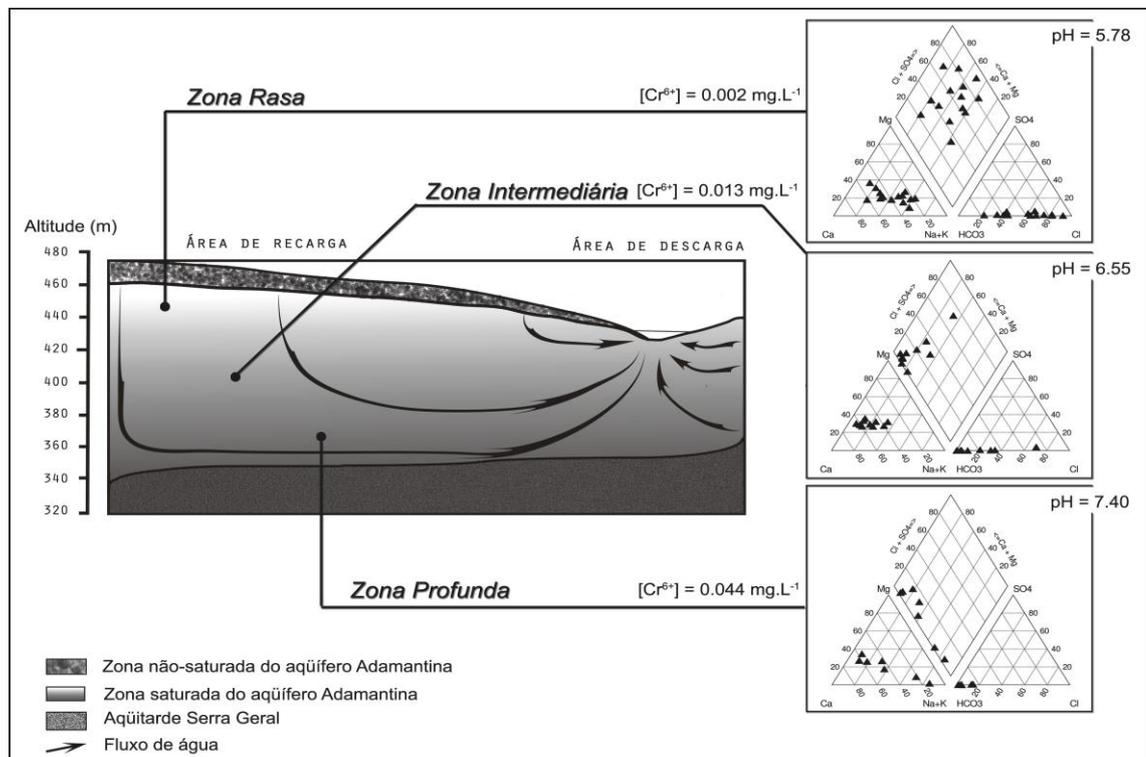


Figura 4 – Modelo hidrogeológico e hidrogeoquímico conceitual do Aquífero Adamantina em Urânia (SP) (Bourotte *et al.*, 2009).

A qualidade química da água subterrânea tem forte associação com as profundidades dos sistemas de fluxo. Três zonas hidroquímicas foram identificadas no aquífero de acordo com a profundidade dos poços estudados (Bourotte *et al.*, 2009): i) Zona Rasa (ZR) (em poços cacimba de até 21 m de profundidade), onde predominam águas cloretadas-nitratadas sódicas; ii) Zona Profunda (ZP) (>70 m), com águas bicarbonatadas cálcicas a sódicas e iii) Zona Intermediária (ZI) (21-70 m), que apresenta uma transição entre as duas zonas anteriores (Figura 3).

As águas rasas apresentam-se mais ácidas e com conteúdo de nitrato e cloreto associado à contaminação originada pelo sistema de fossas e por vazamentos do sistema de coleta de esgotos do município. As concentrações de nitrato geralmente ultrapassam o limite de potabilidade (45 mg/L). Estas concentrações gradualmente decrescem em profundidade devido à diluição/dispersão, o pH do aquífero torna-se alcalino, o íon bicarbonato predomina dentre os ânions e a calcita torna-se saturada em profundidade. A elevação do conteúdo de sódio e a diminuição do cálcio em poços que exploram exclusivamente a base do aquífero apontam para a ocorrência do fenômeno de troca iônica entre estas espécies.

2.5. Investigações Anteriores sobre o Cromo em Urânia

Almodovar (1995) identificou que uma anomalia de cromo apresentava-se distribuída no Aquífero Adamantina numa ampla região de 47 municípios localizados no noroeste do Estado de São Paulo, sendo que foram observadas as mais elevadas concentrações de cromo nos sedimentos do município de Urânia. A mesma autora (2000) realizou um cadastro e coleta de amostras de água de poços rasos e profundos na cidade de Urânia e realizou coleta de amostras de solos rasos de uma estação de monitoramento da zona não saturada para microscopia óptica, fluorescência e difração de raio X, análise química por ICP/AES-Plasma, microscopia eletrônica de varredura e extração sequencial. O estudo comprovou que a origem do cromo é natural e não está ligada a nenhum evento de poluição de origem antrópica, que os sedimentos apresentam elevadas concentrações do elemento em relação a outros contextos geológicos e que as águas de circulação mais profunda e de maior tempo de trânsito no aquífero são aquelas que apresentam as maiores concentrações de cromo.

A investigação da fração sólida de Almodovar (2000), entretanto, ocorreu basicamente em solos rasos e bastante intemperizados da zona não saturada e até aquele momento não havia material analisável disponível das porções mais profundas do Aquífero Adamantina, local este onde ocorrem as maiores concentrações de cromo na água.

Como uma continuação desta investigação, buscando complementar e estender a análise dos sedimentos por toda a seção vertical do aquífero, foram realizadas perfurações com coleta de amostras contínuas de rochas para a condução de análises mineralógicas e químicas da fração sólida, desde a parte mais superficial do aquífero, até sua base. Nas perfurações, foram construídos poços de monitoramento multiníveis com filtros instalados em posições específicas do aquífero, objetivando realizar coletas de amostras de água subterrânea para análises químicas. Com os testemunhos de sondagem provenientes da perfuração, Marcolan & Bertolo (2007, em anexo) realizaram a caracterização química, mineralógica e petrográfica da fase sólida do aquífero, através de análises granulométricas, macroscópicas, mineralógicas (Microscopia óptica, Difração de raios-X) e químicas (Fluorescência de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura). As amostras foram classificadas como arenitos de cor marrom avermelhada (indicando a presença de óxidos de ferro), granulometria predominante na faixa de areia fina (variando desde muito fina até média), moderadamente selecionada, maciças, em grande parte apresentando cimentação carbonática (disperso ou como concreções), e mineralogia largamente predominante de quartzo, seguida de feldspato, opacos e, piroxênio. As análises químicas por fluorescência de raios-X da fração total exibiram teores médios de 221 ppm de cromo total, sendo que as maiores quantidades se encontram nas profundidades na faixa de 40 a 60 m (até 336 mg/kg). Dentre os minerais reativos que contém cromo, foi observado pela análise de W-EDS (microanálise pontual em microscópio eletrônico de varredura) o mais importante é o diopsídio (piroxênio), que ocorre como mineral acessório comum na rocha sedimentar e apresenta concentrações de cromo na ordem de 1000 a 6000 ppm. Uma considerável concentração de cromo foi ainda observada nas capas de argilominerais com óxidos/hidróxidos de ferro que recobrem os minerais da rocha, com teores variando de 220 a 650 ppm. Este cromo provavelmente encontra-se adsorvido nestes argilominerais. Buchrieser (2006) analisou os mesmos sedimentos utilizados no estudo anterior pelo método de extração sequencial e concluiu que o Cr, Fe e Mn

presentes nesses sedimentos estão fortemente ligados às estruturas cristalinas do material, tendo maiores concentrações extraídas nas etapas V – óxidos e hidróxidos cristalinos, VI – silicatos menos resistentes e VII – silicatos mais resistentes. O Cr mostrou pequenas concentrações extraídas nas primeiras duas etapas, fração de adsorvidos ou trocáveis e matéria orgânica, onde o pH das soluções extratoras, 7,2 e 10, são similares ao pH das águas subterrâneas da região, aproximadamente 9 (Almodovar, 2000). Dessa forma, se faz impossível a extração dos metais presentes da etapa III a VII, que possuem pH inferior a 5. A concentração média de Cr encontrada nas amostras de rocha total para a primeira etapa foi de 0,54 ppm e para a segunda de 0,37 ppm.

Dando uma continuidade a todos os trabalhos citados acima, o presente estudo tem o objetivo de complementar a caracterização da fase sólida, apresentar os primeiros resultados das análises químicas de água subterrânea, caracterizar a estratificação hidroquímica do aquífero e identificar as possíveis relações geoquímicas entre a água e a rocha neste contexto através de experimentos de laboratório. Tais resultados já foram parcialmente apresentados e discutidos em Marcolan *et al.* (2008, em anexo) e Bertolo *et al.* (2009, em anexo). A metodologia adotada para refinamento e complementação desses dados e trabalhamento de novos dados são apresentados no capítulo a seguir.

3. Material e Método

3.1. Análises da Fase Sólida

3.1.1. MEV-WDS

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi utilizado para o aprofundamento das investigações sobre a composição química de alguns minerais e para a detecção de minerais contendo cromo. Foram selecionadas inicialmente quatro amostras, provenientes das lâminas da amostra total obtidas para análise microscópica, que foram recobertas por carbono metálico para análise pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), utilizando-se também de pontual por WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry – espectrômetro de dispersão por comprimento de onda).

A sessão de análise química pontual foi realizada no MEV do Laboratório de Caracterização Tecnológica da Poli-USP, utilizando-se o aparelho Leo 440, OXFORD Isis (EDS) integrado com Microspec 600i (WDS), enfatizando-se as análises químicas pontuais por WDS, que possuem limite de detecção menor que do EDS, com a amostra PM 03–16 (amostra total) e as amostras de minerais pesados PM 03–05 e PM 03-11.

No MEV, os átomos das amostras, quando atingidos pelo feixe eletrônico, ionizam-se e ejetam elétrons de suas camadas internas. Assim, para recuperar a estabilidade, os elétrons de outras camadas substituem as vacâncias geradas, e são medidos e identificados os elementos presentes tanto pelas quantias específicas de energia que emitem (EDS) ou por seu comprimento de onda (WDS).

3.1.2. Microsonda

Análises composicionais quantitativas e qualitativas em granadas, piroxênios e minerais opacos foram realizadas no Laboratório de Microsonda Eletrônica do Departamento de Mineralogia e Geotectônica (IGc-USP). Para tal, foi utilizada a Microsonda Eletrônica JEOL, modelo JXA 8600S, acoplado a um sistema de automação Voyager-ThermoNoran. As condições analíticas empregadas foram 15 kV, 20 mA e 1 a 10 µm para a voltagem de aceleração, a corrente e o diâmetro de feixe eletrônico, respectivamente.

As seções delgadas de amostras de rocha das sondagens PM01/02 e PM03 foram metalizadas para análise de granadas, piroxênios e minerais opacos, conforme apresentado na Tabela 2. Os minerais da lâmina PM01/02-16 total não puderam ser analisados devido à impregnação acentuada das granadas na resina.

<i>Tabela 2 - Lâminas delgadas selecionadas para a análise de minerais portadores de cromo por microsonda eletrônica</i>		
<i>Mineral/Amostra</i>	PM01/02	PM03
Granadas	1/2-6 (34-35 m) 1/2-16 total (84-85 m)	
Piroxênios	1/2-9 (49-50 m) 1/2-16 total (84-85 m)	03-8 total e pesados (54-55 m) 03-11 pesados (69-70 m) 03-16 pesados (94-95 m)
Opacos		03-08 (54-55 m) 03-11 (69-70 m) 03-16 (94-95 m)

3.1.3. Análises de Cátions Adsorvidos e CTC

Foram executadas análises químicas em 12 amostras de solo total (Tabela 3), a fim de se determinar o parâmetro capacidade de troca de cátions (CTC), os principais cátions formadores do CTC (Na, K, Ca, Mg, H, e Al), o pH do solo em solução de KCl e os teores de matéria orgânica do solo. O conjunto dessas análises é normalmente referido pelos técnicos em ciências do solo, como “análises químicas do solo para fins de fertilidade”. O método de análise corresponde ao descrito em Rajj & Quaggio (1983) e executadas no Departamento de Ciência do Solo da ESALQ-USP.

<i>Tabela 3 - Identificação e profundidade das amostras analisadas por CTC</i>			
Identificação da amostra	Profundidade média da amostra	Identificação da amostra	Profundidade média da amostra
PM 01/02 – 2	14-15m	PM 03 – 2	24-25m
PM 01/02 – 6	34-35m	PM 03 – 5	39-40m
PM 01/02 – 9	49-50m	PM 03 – 8	54-55m
PM 01/02 – 12	64-65m	PM 03 – 11	69-70m
PM 01/02 – 16	84-85m	PM 03 – 14	84-85m
PM 01/02 – 19	99-100m	PM 03 – 16	94-95m

Inicialmente as amostras são secas, desagregadas e homogeneizadas. O pH do solo é medido misturando-se 10 cm³ de solo em 25 mL de solução 0,01 M de KCl. O teor de matéria orgânica é obtido através da oxidação completa da matéria orgânica contida em determinado volume de amostra de solo com mistura de dicromato e ácido sulfúrico, seguida de titulação da solução resultante com uma solução 0,4 N de sulfato ferroso amoniacal, após adição de H₃PO₄.

O parâmetro capacidade de troca de cátions (CTC) representa a somatória das concentrações dos principais cátions trocáveis e que estão adsorvidos nos minerais do solo (Na, K, Ca, Mg, Al e H). Outros cátions encontram-se adsorvidos, porém em menores concentrações que estes principais, cuja somatória representa uma boa aproximação do CTC total.

A determinação do Al trocável é realizada através de uma solução do solo analisado com KCl 1N. Após determinado tempo, o extrato sobrenadante é titulado com uma solução 0,025N de NaOH, cujo volume é utilizado para o cálculo da concentração (em meq/kg) de Al trocável. O H⁺ trocável é determinado através da solução tampão SMP, que consiste de uma mistura de sais neutros com vários tampões. A análise é realizada adicionando-se a solução SMP à suspensão onde foi determinado o pH em KCl. Após um tempo de agitação e repouso, é realizada a leitura do pH da nova suspensão tampão, denominado pH_{smp}. A concentração de (H⁺ + Al) é obtida a partir da leitura de uma curva de regressão, dado o pH_{smp}. A determinação do H⁺ trocável é feita pela subtração do Al calculado pelo método anterior da soma (H⁺ + Al).

O processo de extração do cálcio e magnésio se dá através de uma solução do solo com KCl 1N. Após determinado tempo de contato para a ocorrência da troca iônica do cálcio e magnésio pelo potássio, a solução sobrenadante é separada e analisada por espectrofotometria de absorção atômica. A determinação do sódio é realizada através de uma solução do solo com ácido clorídrico 0,1N. Após a ocorrência da troca iônica do sódio pelo hidrogênio, a solução é separada e analisada por espectrofotometria de chama. A extração de potássio da amostra se dá com uma resina trocadora de cátions. O solo é misturado com a resina saturada em sódio, que permanece em agitação por 16 horas, até que todos os cátions do solo se transfiram para a resina. A resina é separada da argila e do solo por lavagem com água deionizada e, então, atacada com uma solução de 50 mL de NH₄Cl (0,8N) e HCl (0,2N). O extrato resultante é analisado para potássio por espectrofotometria de chama.

3.2. Construção dos Poços de Monitoramento

Para a realização das coletas de amostras de água subterrânea, foram utilizados três poços já existentes na área (poços PM-01, PM-02, PM-03C, com profundidade de 40, 97 e 100 metros, respectivamente). Para a complementação dos estudos, de forma que a amostragem abrangesse as porções rasa, intermediária e profunda do aquífero, foram construídos mais dois poços de monitoramento, com o mesmo esquema de construção dos anteriores, nas profundidades de 30 metros (PM-03A) e 50 metros (PM-03B).

Os poços PM-01 e PM-02, e os poços PM-03A, PM-03B e PM-03C formam dois conjuntos de poços multiníveis, cada qual situado em um ponto da cidade de Urânia, distantes 1,3 km entre si, e foram construídos de acordo com o indicado na Figura 5. O método de perfuração ocorreu por sondagem rotativa sem circulação de lama, seguida da instalação de revestimentos em PVC em 4" (exceto o PM-01, em 2"). Durante os trabalhos de perfuração dos poços PM-03B e PM-03C, foi necessária a execução de reabertura do furo com a instalação de um tubo de boca de 10", para garantir a sustentação da parede de perfuração.

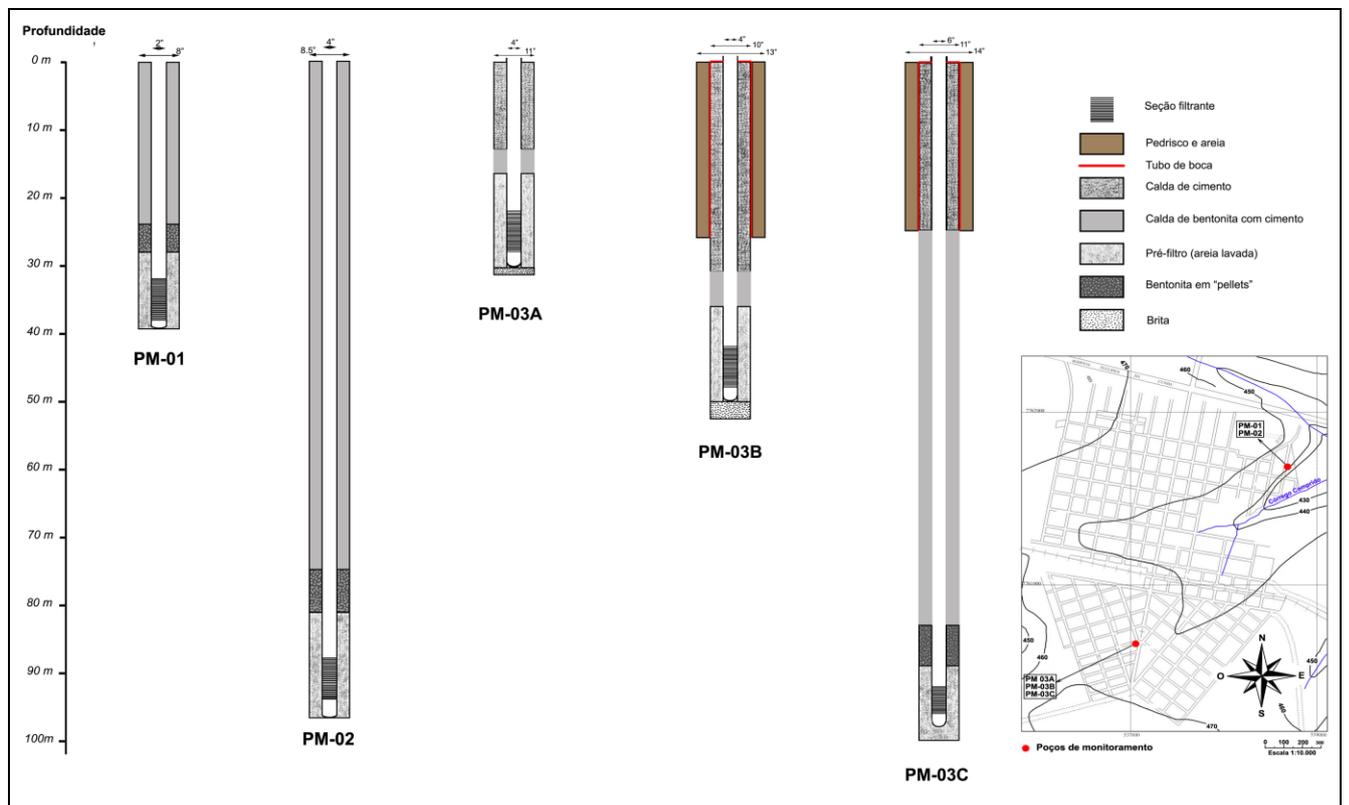


Figura 5– Perfis construtivos dos poços de monitoramento PM-01, PM-02, PM-03A, PM-03B e PM-03C.

As seções filtrantes dos poços possuem 6 metros de comprimento e situam-se na parte mais profunda do poço, salvando-se 2 metros do fundo para acúmulo de sedimentos. Este comprimento de seção filtrante foi definido de tal forma que houvesse garantia que os dados a serem trabalhados fossem representativos da profundidade específica desejada, e que não houvesse misturas de águas provenientes de estratos aquíferos mais rasos.

O espaço entre a parede de perfuração e a seção filtrante foi preenchido com pré-filtro de areia lavada de granulometria grossa. Essa camada foi vedada com uma mistura de calda de bentonita em pó com areia e cimento, de cerca de cinco metros de espessura. Após o endurecimento e expansão do volume dessa camada, garantindo impermeabilização e vedação, o espaço restante foi completado com calda de cimento até próximo a boca do poço. Na porção mais superficial do poço, foi instalada a caixa de proteção sanitária.

3.3. Coleta e Análises Químicas de Amostras de Água

3.3.1. Procedimentos de Amostragem

Foram realizadas duas campanhas de coletas de amostras de água subterrânea dos poços de monitoramento, sendo a primeira em setembro/2007 e a segunda em setembro/2008. Os poços de monitoramento estão relacionados com as três zonas de profundidade estabelecidas no modelo hidrogeológico conceitual do aquífero. Desta forma, considera-se que o PM-03A monitora o aquífero raso, os poços PM-01 e PM-03B o aquífero intermediário, e os poços PM-02 e PM-03C o aquífero profundo.

3.3.1.1. Primeira campanha de amostragem

Para a primeira campanha de amostragem, foram testados dois tipos de técnicas para a obtenção das amostras, visando verificar a possível influência do método de coleta nas concentrações de cromo na água. Foram experimentadas as coletas por bombeamento elétrico (onde a água é retirada do poço em regime turbulento) e por baixa vazão, com uma bomba de bexiga (onde a água é retirada diretamente do aquífero em regime não-turbulento). A coleta com bomba de bexiga ocorreu apenas nos poços mais rasos, PM-01, PM-3A e PM-3B (devido à restrição de profundidade no método de

baixa vazão), imediatamente antes e após o bombeamento dos poços com bomba elétrica por 24 horas, a fim de que se pudesse comparar eventuais alterações na análise química em decorrência do método de bombeamento utilizado.

Após a realização da primeira coleta com bomba de baixa vazão, todas as amostras de água (exceto PM-01) foram coletadas com bomba elétrica submersível de 4” em diferentes tempos de bombeamento de longo prazo (15 minutos, 1 hora, 3, 6, 9, 12 e 24 horas), visando verificar a existência de variações nas concentrações de cromo e dos demais parâmetros químicos ao longo do tempo de bombeamento. Finalizado o bombeamento com bomba elétrica, foi realizada uma última coleta, com bomba de baixa vazão (bomba de bexiga). No poço PM-01, que possui diâmetro de 2”, foi utilizada apenas a técnica de amostragem por baixa vazão com bomba de bexiga, tendo sido coletada uma única amostra.

Os parâmetros pH, potencial redox, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e temperatura foram medidos em campo através de eletrodos da WTW conectados a uma célula de fluxo, evitando assim contato com os gases atmosféricos. Aos valores medidos em campo de potencial redox, somou-se um valor de 210 mV, de acordo com o método de calibragem fornecido pelo fabricante, a título de ajuste para obtenção do valor real de Eh. Mediu-se também, durante as coletas de água, as alcalinidades total, utilizando-se indicador misto, e parcial, utilizando-se fenolftaleína, determinadas por titulação com ácido sulfúrico a 0,1M ou a 0,01M, respectivamente.

Ainda em campo, foram determinadas as concentrações de cromo hexavalente pelo método de espectrofotometria, através do aparelho DR-2000, marca HACH, utilizando-se do reagente difenilcarbazida, e com precisão do aparelho de 0,01 mg/L.

Após as coletas, as amostras destinadas para análises de metais em laboratório foram filtradas em filtros de acetato celulose de 0,2 µm, utilizando-se de uma bomba manual à vácuo conectada a um porta-filtro, e armazenadas em frascos novos de polietileno. Nestas amostras destinadas às análises de cátions, adicionou-se cerca de três gotas de HNO₃ ultrapuro 1:1 para preservação química. Todas as amostras foram mantidas a uma temperatura de 4°C para serem enviadas para o laboratório, onde foram efetuadas as análises químicas. A Tabela 4 sintetiza as informações de parâmetros analisados, tipos de preservação das amostras, método analítico utilizado e o laboratório onde as análises foram efetuadas.

Tabela 4 – Relação dos parâmetros analisados, método de preservação e método de análise das amostras da primeira campanha de amostragem			
Parâmetros	Preservação	Método de Análise	Laboratório
Na, K, Ca, Mg, Ba, Sr, Al, Fe, Mn, Ag, Cr ^t , Cu, Ni, Pb, Zn	HNO ₃	ICP-OES/MS	ICP – IGc/USP
SO ₄ , Cl, Br, F, PO ₄ , NO ₂ , NO ₃	Resfriamento	Cromatografia iônica de alta resolução (método SMWWE 4110C)	CTQ Química
Fe, Mn, Cr ^t	HNO ₃	ICP-OES (método SMWWE 3120B)	
Cr ⁶⁺ , SiO ₂	Resfriamento	Espectrofotometria por U.V. visível (método SMWWE 4110C)	
NH ₄ ⁺	H ₂ SO ₄	Destilação + Espectrofotometria por U.V. visível (método SMWWE 4500)	

3.3.1.2. Segunda campanha de amostragem

Na segunda campanha, foi coletada apenas uma amostra por poço de monitoramento utilizando-se uma bomba elétrica submersível Grundfos de 2” de diâmetro. Nesta ocasião, procurou-se realizar a coleta da amostra de água após a retirada de um volume equivalente a 3 vezes do poço mais o espaço poroso de pré-filtro, a fim de se retirar toda a água que pudesse estar estagnada no poço. A Tabela 5 apresenta os dados de tempo de bombeamento necessário para o esgotamento do volume determinado, em função da vazão de bombeamento.

<i>Tabela 5 - Relação do volume a se esgotar, vazão média e tempo da amostragem após início do bombeamento de cada poço</i>			
Poço	Volume aproximado a se esgotar (litros)	Vazão média de bombeamento (L/hora)	Tempo de bombeamento até a coleta
PM-01	70	20	4 horas
PM-02	700	30	8 horas
PM-03A	440	1600	3 horas
PM-03B	560	400	4 horas
PM-03C	780	80	11 horas

Os poços PM-01, PM-02 e PM-03C foram bombeados num período menor que aquele previsto inicialmente. No poço PM-01, a bomba elétrica não atingiu a profundidade necessária durante sua instalação devido a algum obstáculo que impedia o seu aprofundamento. Desta forma, apenas uma pequena lâmina de água ocorria sobre a bomba, provocando o seu crivo com pouco tempo de bombeamento. Nos poços PM-02 e PM-03C, ocorreu uma progressiva diminuição da vazão de bombeamento, provavelmente por problemas de colmatção da seção filtrante por carbonato de cálcio, que foi identificada posteriormente na própria parede da bomba. Por esse motivo, nestes poços não foi possível realizar a coleta das amostras após o esgotamento dos volumes necessários. Desta forma, considera-se que as amostras coletadas nestes poços não são totalmente representativas da água do aquífero.

Os procedimentos de obtenção dos parâmetros de campo (pH, potencial redox, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e temperatura), análise de alcalinidade em campo, medição de concentrações de Cr^{6+} , além da filtração e conservação das amostras para análise de cátions e ânions, foram os mesmos utilizados na primeira campanha de amostragem. Adicionalmente, foram utilizados outros métodos de análise química, especialmente do cromo total e hexavalente, visando comparar diferentes métodos analíticos e também de diminuir o limite de detecção destes parâmetros. A Tabela 6 identifica, além das técnicas utilizadas na primeira campanha, aquelas executadas nos laboratórios do IQ-USP.

Tabela 6 – Técnicas analíticas empregadas na segunda campanha de coleta de amostras de água subterrânea

	Cátions Maiores	Ânions e sílica	Cromo ⁶⁺	Cr total, Fe, Mn	Cromo ⁶⁺ lab.	Cromo ⁶⁺ Resina + Lab.
Laboratório	CTQ	CTQ	Campo	IQ-USP	IQ-USP	IQ-USP
Método Analítico	ICP-MS	Cromatografia iônica	DR2000	Abs. Atômica Forno Grafite	Espectrofotom. Cella longo caminho óptico	Abs. Atômica Forno Grafite
Volume (ml)	100	250	50	20	10	5
Tipo frasco	Plástico	Plástico	Plástico	Plástico	Plástico	Plástico
Filtrar 0,2 µm	sim	não	sim	sim	sim	sim
Retenção de cátions em resina de troca catiônica	não	não	não	não	não	sim
Preservação	HNO ₃ pH<2	Refrig.	não	HNO ₃ pH<2	congelamento	HNO ₃ pH<2

As análises de cromo total, ferro e manganês foram realizadas pelo método de absorção atômica em forno de grafite (AAFG), que permitiu obter valores de limite de detecção da ordem de 0,15 µg/L para o cromo, 0,52 µg/L para o ferro e de 0,04 µg/L para o manganês. O método AAFG baseia-se na absorção da energia radiante pelas espécies atômicas neutras, não-excitadas, em estado gasoso. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma série de estreitas raias características devidas a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos.

As análises de cromo hexavalente foram realizadas por duas técnicas adicionais àquela utilizada em campo: por espectrofotometria com cela de longo caminho óptico e também por AAFG, precedida por um tratamento especial da amostra em campo com resina trocadora de cátions.

No método de espectrofotometria com cela de longo caminho óptico, utiliza-se da reação de Cr⁶⁺ com difenil-carbazida em meio ácido em sistema de análise por injeção em fluxo com detecção espectrofotométrica em cela com caminho óptico de 100 cm. Este método analítico permite atingir um limite de detecção de Cr⁶⁺ de 0,5 µg/L, valor este expressivamente menor que aquele obtido em campo com o DR2000 (10 µg/L).

O Cr⁶⁺ também foi determinado por absorção atômica em forno de grafite (AAFG) após as amostras serem preparadas em campo com uma resina trocadora de cátions. Cerca de 5 mL de amostra de água subterrânea foi injetada através de uma quantidade aproximada de 1 mL de resina de troca catiônica (Bio-Rad AG50WX8, 100–200 mesh),

em um tubo específico de polietileno (figura 6). Desta forma, o cátion Cr^{3+} é retido, enquanto que os ânions de Cr^{6+} passam através da resina, juntamente com a amostra. Todo o cromo detectado pela técnica de espectrometria de absorção atômica por forno de grafite pode ser então atribuído ao Cr^{6+} .

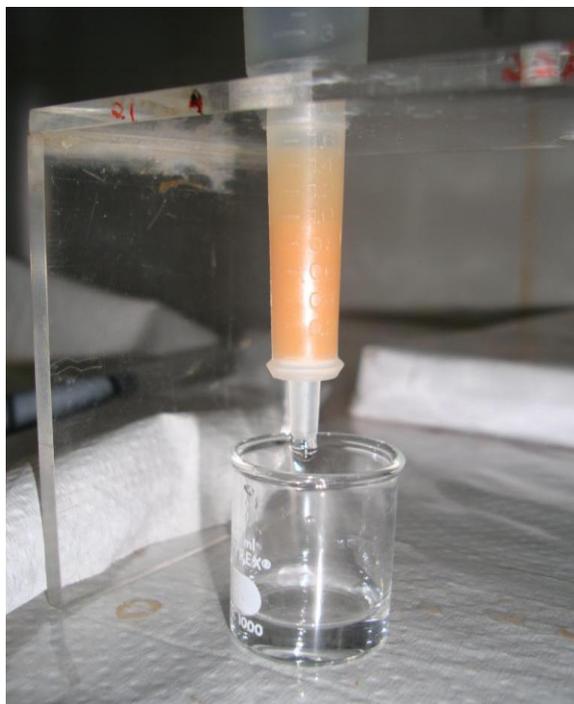


Figura 6 – Amostra de água passando por resina de troca catiônica

3.4. Ensaios de Bancada

Várias das hipóteses formuladas para explicar a passagem do cromo da fase sólida para a água subterrânea foram fundamentadas por referências bibliográficas consultadas. Com o objetivo de se realizar a comprovação prática de algumas hipóteses levantadas sobre o comportamento hidrogeoquímico do cromo, especialmente quanto à possibilidade de ocorrência de reações de dissolução de minerais cromíferos e também de reações de adsorção, foram propostos alguns experimentos de bancada, simulando condições de laboratório que poderiam ocorrer no aquífero em estudo.

3.4.1. Definição do pH_{PZC}

O pH_{PZC} (Ponto de Carga Zero) representa o valor de pH no qual a carga elétrica líquida total na superfície da partícula do mineral é nula, em um pH em equilíbrio.

Neste ponto há uma mesma quantidade de cátions e ânions (H⁺ e OH⁻) adsorvidos na superfície. Este experimento serviu como base para todos os experimentos seguintes, pois era de necessário o conhecimento do valor do pH_{pzc} para definição do pH das soluções a serem utilizadas para análise dos efeitos de adsorção e dessorção. Este parâmetro foi obtido utilizando a equação descrita por Casanova (1989):

$$\underline{\text{pH}}_{\text{pzc}} = (2x \text{ pH em KCL} - \text{pH em água destilada})$$

A determinação do pH em água e em cloreto de potássio (1N) foi realizada segundo Camargo *et al* (1986). Para a medida do pH foi utilizado a proporção 1:2,5 de solo/solução, seguido de agitação manual. O pH foi determinado somente depois de atingido o equilíbrio. O resultado da diferença entre o pH KCl e o pH H₂O define a variação do potencial hidrogeniônico (ΔpH). O sinal e a magnitude do ΔpH correspondem aos das cargas existentes na superfície das partículas.

Portanto, foram realizadas duas medições, colocando em contato a amostra de sedimento PM-01/02 18 (12 g), com a amostra de água (30 mL) em um becker, e de KCl 1M (30 mL) em outro, e medidos o pH de cada um após 1 hora e 24 horas.

3.4.2. Experimento de Dissolução de Minerais Pesados

O objetivo desse experimento foi observar se minerais pesados não-magnéticos (especialmente os piroxênios) sofrem intemperismo após o contato com uma solução em pH fixado em 5. Decorrido um determinado tempo de contato, os minerais foram separados da solução, que foi analisada, para depois serem colocados em contato com uma solução com pH fixado em 10. Tal atividade foi realizada para verificar uma possível dessorção do cromo em minerais secundários produzidos pelo intemperismo dos minerais primários. Este experimento foi proposto pois modelagens do programa PHREEQC indicaram índice de saturação negativo para piroxênios, ou seja, apresentaram-se em condições de dissolução, e saturação positiva para ferridrita, estando em condições de precipitação.

Neste experimento, foi utilizada a fração de minerais pesados, e desta fração, foram separados com imã e utilizados apenas os minerais não-magnéticos. Como resultado, predominaram largamente os grãos de piroxênio na amostra.

Um total de 12 gramas de amostra de minerais pesados foi finamente moído (para aumentar a área de superfície específica) e colocados em contato com 100 mL de água destilada com pH ajustado para em torno de 5 com ácido nítrico 4 M por um período de 30 dias. Em seguida, a solução foi filtrada em filtros de acetato celulose 0,2 µm e analisada para cromo hexavalente através do espectrofotômetro DR2000 da HACH, e para cromo total, ferro e manganês por ICP. Em seguida, os minerais foram lavados e colocados em contato com uma solução alcalina, com pH mantido em um valor em torno de 10 também por 30 dias.

3.4.3. Ensaios tipo “Batch Test”

Foram realizados ensaios tipo “batch tests”, onde amostras do sedimento foram colocadas em contato com soluções de diferentes concentrações conhecidas de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$, contendo a espécie Cr^{6+}), de modo a avaliar a capacidade do material geológico em realizar a adsorção do cromo hexavalente em solução. Esta técnica é comumente utilizada para a determinação do coeficiente de partição solo-água (K_d) de um contaminante inorgânico.

O método de execução do ensaio, com relação a quantidades e procedimentos, foi inspirado no descrito em Stollenwerk & Grove (1985). Numa primeira tentativa de montagem do experimento, foram utilizados 50 gramas de amostra total, da profundidade de 90 metros (caixa PM-01/02 18, profundidade de amostragem equivalente àquelas onde ocorrem as maiores concentrações de cromo no aquífero) e passadas em peneira com abertura de 2,38 mm, para que fossem retidos os grãos mais grossos (geralmente concreções carbonáticas).

Em seguida, em cada becker foram adicionados 200 mL de uma solução tampão de pH 4,5, de modo que não houvesse variações de pH, preparada, de acordo com Morita e Assunção (2007), com a proporção de 43 mL de acetato de sódio ($H_3C-COO-Na$) 2M e 57 mL de ácido acético ($H_3C-COOH$) 2M e completadas com água destilada até o volume de 1000 mL. Em seguida, foram adicionados diferentes volumes de dicromato de potássio [1000 ppm de Cr^{6+}], para que as soluções ficassem com concentrações de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5 mg/L. Essas diferentes soluções foram mantidas em contato com o sedimento em constante agitação por agitadores magnéticos, além de constante aferição de pH, durante 48 horas. Concomitantemente, foi realizada a aferição de um

branco, para observar uma possível interação das diferentes soluções de cromo com o tampão. Após esse acompanhamento de cerca de uma semana, foi observado que ocorreu reação de interação entre as soluções, uma vez que as concentrações de cromo ficaram reduzidas após o contato com a solução tampão. Provavelmente o Cr^{6+} sofreu uma reação de redução com o carbono orgânico do íon acetato.

O experimento foi repetido, então, sem a solução tampão, mas com o controle manual do pH. Foi utilizado o gotejamento de ácido nítrico (puro – 16M, para ajuste grosso, devido à alta presença de carbonatos, de forma que não houvesse alteração substancial no volume final, e 2M para um ajuste mais fino) para o controle manual do pH em torno de 4,5, em 200 mL de água destilada, aproveitando-se as mesmas proporções de sedimento e concentrações de soluções de cromo utilizadas anteriormente. As amostras foram mantidas em constante agitação por agitadores magnéticos, além de constante aferição de pH, durante 3 semanas. No entanto, no momento da realização das análises, mesmo após filtração em filtros de acetato celulose com abertura de 0,2 μm , e após a mistura dos reagentes, a solução apresentou floculação com os reagentes do espectrofotômetro DR 2000 (difenil-carbazida), não sendo possível assim, realizar a análise.

Realizou-se então o experimento de acordo com o procedimento anterior, porém com um menor tempo de contato da fase sólida com a solução. As amostras foram mantidas em constante agitação por agitadores magnéticos durante 48 horas, com constante aferição de pH. Em seguida, foram filtradas e medidas as concentrações de cromo hexavalente por espectrofotometria.

Adicionalmente, para se obter uma melhor definição e maior precisão no ajuste da curva de solubilidade, foi realizada mais uma etapa de “batch tests” com concentrações menores de cromo hexavalente. Para tanto, foram definidas complementarmente soluções com concentrações de cromo de aproximadamente 0,03; 0,07; 0,11; 0,17 e 0,22 mg/L, utilizando-se da mesma metodologia empregada anteriormente.

3.4.4. Ensaio de Interação Água-Rocha em pH 10

O ensaio de interação água-rocha em pH 10 objetivou, a partir do monitoramento e manutenção de uma solução alcalina em contato com o sedimento, analisar possíveis fenômenos de dessorção do cromo hexavalente, a partir da amostra total de rocha, uma

vez que esse elemento é móvel em meio alcalino. Neste ensaio, foram utilizadas menores quantidades de sedimento e solução (50 gramas de sedimento/200 mL de água destilada), mas mantendo-se a mesma proporção sedimento/solução utilizada nos ensaios de solubilização. Primeiramente, foi preparada uma solução tampão de pH=10, segundo Morita e Assunção (2007), feita com 50 mL de Na₂CO₃ 0,1 M e 20 mL de solução de HCl 0,1 M, completadas até o volume de 100 mL; porém essa solução foi descartada visto o problema acontecido com o ensaio batch test, onde houve reação da solução com o tampão. Foi decidido, por segurança, realizar o experimento em duplicata, mas controlando e ajustando o pH para valores em torno de 10 de duas formas distintas: a primeira apenas com hidróxido de sódio (1M), com ajuste manual, e a segunda utilizando-se uma solução de pH básico com concentração de 100mg/L de carbonato de sódio (Na₂CO₃), para verificar se haveria competição do elemento cromo com o íon bicarbonato, sendo feitos reajustes para pH=10 com NaOH (1M). As amostras foram agitadas constantemente por agitadores magnéticos, protegidas da luz do sol e vedadas para evitar a evaporação da solução por um período de 2 meses. As amostras foram filtradas com filtro de acetato celulose com abertura de 0,2 µm e medidas as concentrações de cromo hexavalente e cromo total através do espectrofotômetro DR2000, da HACH.

3.4.5. Ensaio de Solubilização

Amostras de diferentes profundidades foram colocadas em contato com água destilada, para observação da interação rocha-água e, se possível, após o equilíbrio, a reprodução de uma água com composição química e concentrações de cromo semelhantes às encontradas no aquífero. Para tanto, foram escolhidas amostras de sedimento correlacionáveis com a posição dos filtros dos poços (Tabela 7), que após serem colocadas em contato com água destilada, foram comparadas às amostras de água coletadas na primeira campanha de amostragem, após bombeamento de 24 horas (por ser mais representativa do aquífero). Foi realizado o monitoramento do pH e condutividade elétrica uma vez a cada semana até a estabilização dos parâmetros.

Foram utilizados 250 gramas de amostra total, das profundidades listadas na tabela 7, colocadas em contato com 1 litro de água destilada, agitadas com bastões de vidro

periodicamente, por um período de 3 meses, sendo monitorados o pH e condutividade elétrica até sua total estabilização, protegidas do sol e vedadas para evitar evaporação da solução.

<i>Tabela 7 – Amostras de sedimento utilizadas no experimento de solubilização, respectivas profundidades e poço correlacionável</i>		
Amostras de sedimento utilizadas	Profundidade da amostra	Poço correlacionável
PM 01/02 - 5	30 metros	PM-01
PM 01/02 - 17	90 metros	PM-02
PM 03 - 4	35 metros	PM-03A
PM 03 - 8	55 metros	PM-03B
PM 03 - 16	95 metros	PM-03C

Para o ensaio de solubilização, foi medida a alcalinidade das amostras em laboratório pelo método de titulação de H₂SO₄, e em seguida, foram filtradas com filtro de acetato celulose com abertura de 0,2 µm para análise completa dos cátions e ânions maiores, além da medição das concentrações de Cr⁶⁺, através do espectrofotômetro DR2000, da HACH.

3.4.6. Ensaio de Interação Água do Aquífero-Rocha

Utilizando-se as amostras de água coletadas na segunda campanha de amostragem, foi realizado um ensaio de interação rocha-água, a fim de que pudessem ser recriadas as mesmas condições químicas encontradas no aquífero.

Para tal, foram utilizadas amostras de sedimento correlacionáveis com a profundidade da seção filtrante dos poços (Tabela 8).

<i>Tabela 8 – Relação das amostras de água, seções filtrantes do poço e amostras de sedimento utilizadas no ensaio de água do aquífero - sedimento</i>		
Amostra de água	Seção filtrante do poço	Amostra de sedimento
PM-01	32-38 metros	PM 01/02 – 6 (35 metros)
PM-02	88-94 metros	PM 01/02 – 18 (94 metros)
PM-03A	22-28 metros	PM 03 – 2 (25 metros)
PM-03 B	42-48 metros	PM 03 – 6 (45 metros)
PM-03 C	92 – 98 metros	PM 03 – 16 (95 metros)

As amostras permaneceram em contato com a água do aquífero durante dois meses, acondicionadas longe da luz e vedadas para evitar evaporação da solução. Em seguida, as amostras foram filtradas em filtros de acetato celulose de 0,2 µm e as concentrações

de cromo hexavalente e cromo total foram analisadas pelo espectrofotômetro DR2000, da HACH, para análise comparativa de variação entre as concentrações de cromo iniciais (encontradas no aquífero) e as medidas após o contato com os sedimentos da profundidade respectiva, além do acompanhamento das variações de pH, Eh e condutividade elétrica.

3.5. Tratamento de Dados

Os dados hidroquímicos foram tratados e compilados no software AquaChem 5.1. Aos dados de Eh foram adicionados valores em torno de 210 mV, de acordo com dados do fabricante do eletrodo, para obtenção do valor real de Eh.

Aos valores obtidos de alcalinidade (total, realizadas com ácido 0,1M e parcial, com ácido mais fraco, 0,01M), obtidos em mg/L de CaCO₃, através da seguinte fórmula:

$$\text{Alcalinidade (CaCO}_3\text{)} : \frac{\text{mL ácido} \times \text{N ácido} \times \text{Peso equivalente CaCO}_3 \times 1000 \text{ (mg/g)}}{\text{mL de amostra}}$$

A partir dessa fórmula, foram obtidos os valores em mg/L de HCO₃⁻ e CO₃⁻².

Foram calculados então, os índices de saturação dos minerais, as relações molares e os modelos de especiação foram calculados através do programa PHREEQC, utilizando-se dos dados termodinâmicos do MINTEQA2. A especiação do cromo foi obtida por modelagem matemática (PHREEQC) e calculada com base no pE (Eh) obtido pela equação de Nernst a partir das concentrações de cromo total e de cromo hexavalente obtidas em laboratório. O pE foi calculado desta forma pois os valores de Eh medidos em campo em geral não correspondem àqueles de equilíbrio do par redox específico.

4. Mineralogia e Composição Química da Fase Sólida

Uma vez que a contaminação por cromo no aquífero em questão é comprovadamente natural, a realização da caracterização mineralógica e química é fundamental para complementar e entender melhor os processos hidrogeoquímicos que interferem na composição química da água e na anomalia de cromo hexavalente.

4.1. Resultados de Trabalhos Anteriores

Marcolan (2006) e Marcolan & Bertolo (2007), utilizando-se das amostras da fase sólida dos dois conjuntos de poços deste estudo (PM-01/02 e PM-03), realizaram análises macroscópicas que indicaram que as amostras são de cor marrom avermelhada (indicando a presença de óxidos de ferro), granulometria predominante na faixa de areia fina (variando desde muito fina até média), moderadamente selecionada, maciças, em grande parte apresentando cimentação carbonática (disperso ou como concreções), e mineralogia largamente predominante de quartzo, seguida de feldspato, opacos e, no poço PM-03, piroxênio.

As análises granulométricas das amostras das duas sondagens indicaram o predomínio de areia, com cerca de 90% da quantidade (sendo areia fina a fração predominante), seguida de silte, com valores de 5 a 10 %, e pouca quantidade de argila, muitas vezes menor que 1%. As porções mais rasas das perfurações exibem proporções mais elevadas de argila e silte, indicando a influência do intemperismo.

Pelas análises microscópicas, as amostras foram classificadas como moderadamente selecionadas, subarredondadas, supermaturas mineralogicamente, submaturas texturalmente, não possuindo matriz, orientação, imbricação ou empacotamento de grãos; possuem em média cerca de 10% de poros, 10% cimento e 80% de arcabouço, e proporção mineralógica aproximada de quartzo \pm 80%, feldspato \pm 5% e minerais pesados de 10 a 20%; possuem cimentação por carbonato (calcita) e por óxidos de ferro. Foram observadas porções marrons em lâmina, composta de uma mistura de argilomineral (detectado posteriormente por difração de raios-X como esmectita) e óxido de ferro, ocorrendo como “capas” nos grãos de quartzo. A análise petrográfica da fração de minerais pesados indicou a predominância de cianita, granada, opacos e diopsídio (Figura 7), e em menores quantidades, titanita, hornblenda, zircão e turmalina.



Figura 7 - Cristal de diopsídio (piroxênio) – mineral comum dentre os pesados nos sedimento - exibindo capas de argilomineral com óxido de ferro e feições de dissolução.

As análises químicas por fluorescência de raios-X da fração total exibiram teores médios de 221 ppm de cromo total, sendo que as maiores quantidades se encontram nas profundidades na faixa de 40 a 60 m (até 336 mg/kg), conforme observado na figura 8. Os valores obtidos representam uma anomalia geoquímica, pois são consideravelmente mais elevados que as concentrações de cromo reportadas para um arenito genérico (35 mg/kg – Callender, 2004) e para os solos do Estado de São Paulo (26,3 mg/kg – CETESB, 2001).

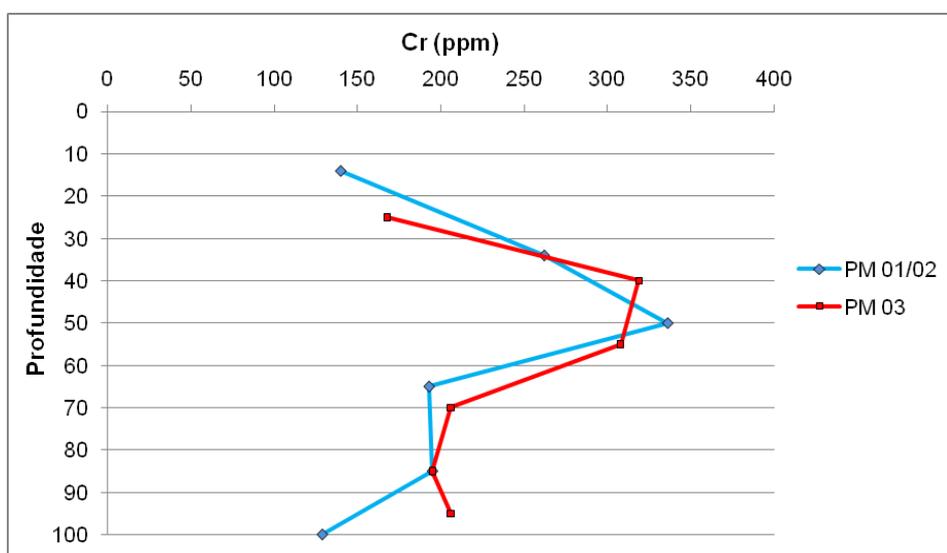


Figura 8 – Distribuição das concentrações de cromo na rocha (ppm) em função da profundidade (m)

As análises mineralógicas por difração de raios-X (DRX) da fração fina indicaram que o argilomineral predominante é a esmectita. As análises químicas por fluorescência

de raios-X desta fração também indicaram elevadas concentrações de cromo, com teores médios de 236 ppm, chegando a valores máximos de até 430 ppm.

As análises mineralógicas por DRX da fração pesada mostraram a presença de piroxênio, hematita, goetita, cromita, manganocromita, manganosita, maghemita e margarita. As análises químicas por ICP-AES/Plasma desta fração mostraram elevadas concentrações de cromo, que chegam a até 5.600 ppm, com valores médios de 3.300 ppm, indicando portanto que as maiores quantidades do elemento estão presentes nessa fração, comparando-se com as outras.

Buchrieser (2006) analisando as mesmas amostras de sedimento utilizadas no estudo de Marcolan (2006) e Marcolan & Bertolo (2007), efetuou o método de extração seqüencial nas mesmas e concluiu que o Cr, Fe e Mn presentes nesses sedimentos estão fortemente ligados às estruturas cristalinas do material, tendo maiores concentrações extraídas nas etapas V – óxidos e hidróxidos cristalinos, VI – silicatos menos resistentes e VII – silicatos mais resistentes. O Cr mostrou pequenas concentrações extraídas nas primeiras duas etapas, fração de adsorvidos ou trocáveis e matéria orgânica, onde o pH das soluções extratoras, 7,2 e 10, são similares ao pH das águas subterrâneas da região, aproximadamente 9 (Almodovar, 2000). Dessa forma, se faz impossível a extração dos metais presentes da etapa III a VII, que possuem pH inferior a 5. A concentração média de Cr encontrada nas amostras de rocha total para a primeira etapa foi de 0,54 ppm e para a segunda de 0,37 ppm. Considerando apenas os 0,54 ppm encontrado adsorvido nas amostras, que é proveniente de ligações fracas, e considerando-se o cálculo de partição solo/água de Appelo & Postma (1993), essa concentração encontrada nessa etapa seria potencialmente responsável por concentrações na ordem de 7,15 mg/L na água, muito acima das concentrações máximas de Cr^{6+} observadas na água do aquífero (0,12 mg/L). A figura 9 detalha a porcentagem de cromo extraída nas amostras de diferentes profundidades.

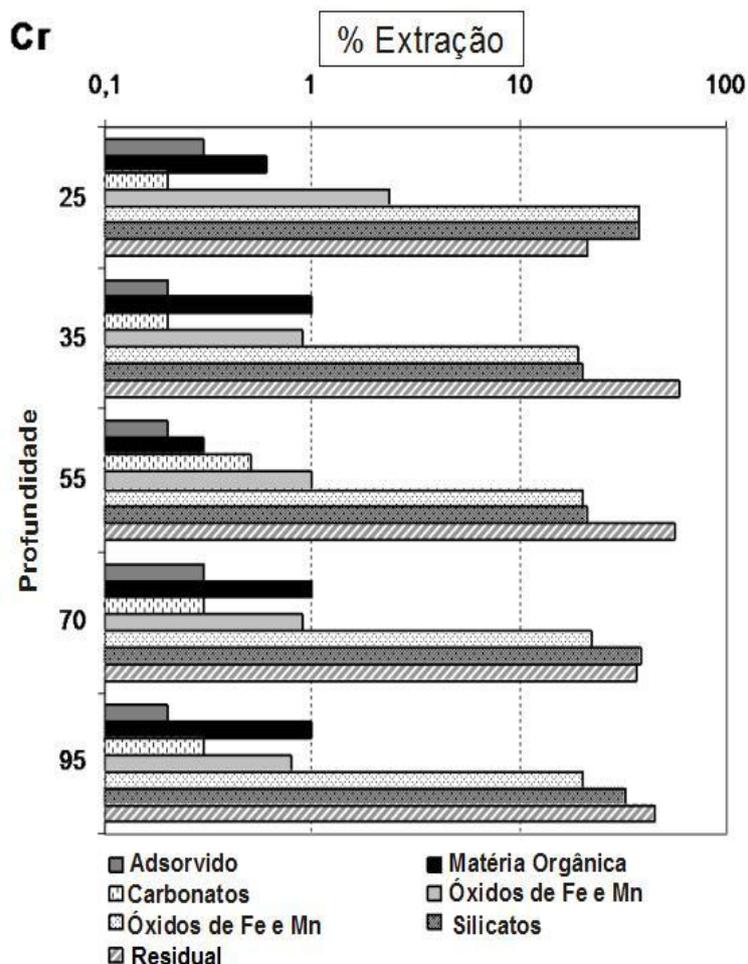


Figura 9 – Porcentagem de cromo extraído das amostras de diferentes profundidades

4.2. Resultados das Análises de WDS e Microsonda

4.2.1. WDS

As análises químicas em MEV por WDS objetivaram a investigação mais detalhada das capas de argilominerais contendo óxido de ferro e dos cristais de piroxênio, para verificar a possibilidade de existência de cromo neles, com limite inferior de detecção de 500 ppm.

Foram analisadas porções da lâmina PM-03 16 contendo as capas de argilominerais, sendo detectados teores de cromo nessas capas desde 220 ppm a 650 ppm (Figura 10).

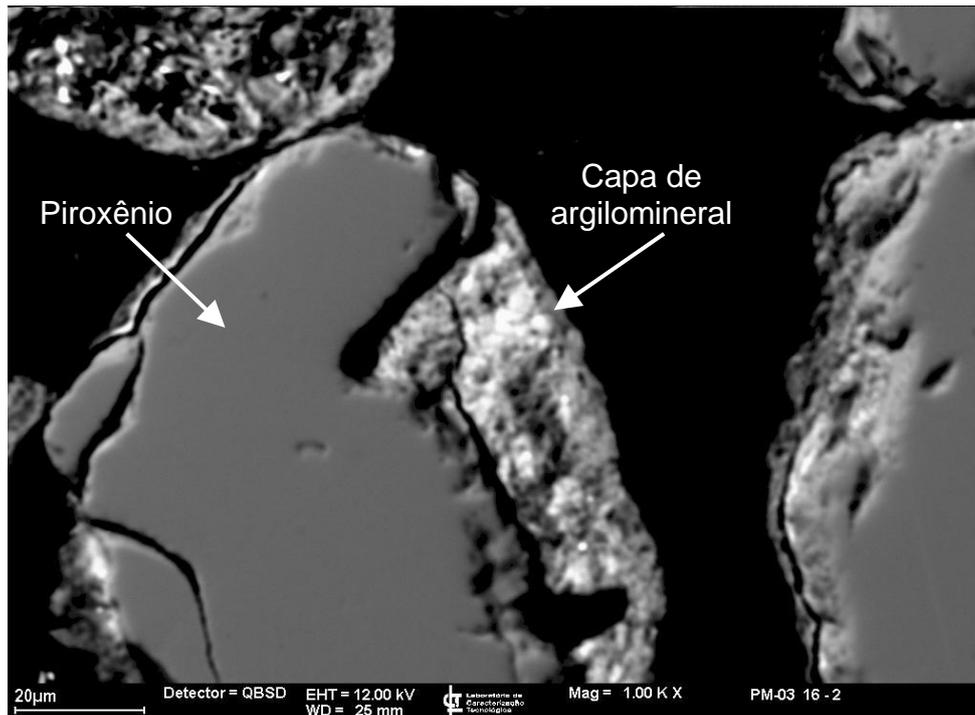


Figura 10 - Capa de argilomineral em piroxênio analisada por WDS da lâmina PM-03 16 (aumento de 1000x).

Foram escolhidas também duas lâminas (PM-03-5 e PM 03-11) de minerais pesados, para serem analisadas por WDS, sendo focadas as análises nos grãos de piroxênio (Figura 11), onde foram registradas elevadas concentrações de cromo, que variaram desde 1100 a 5950 ppm (Tabela 9).

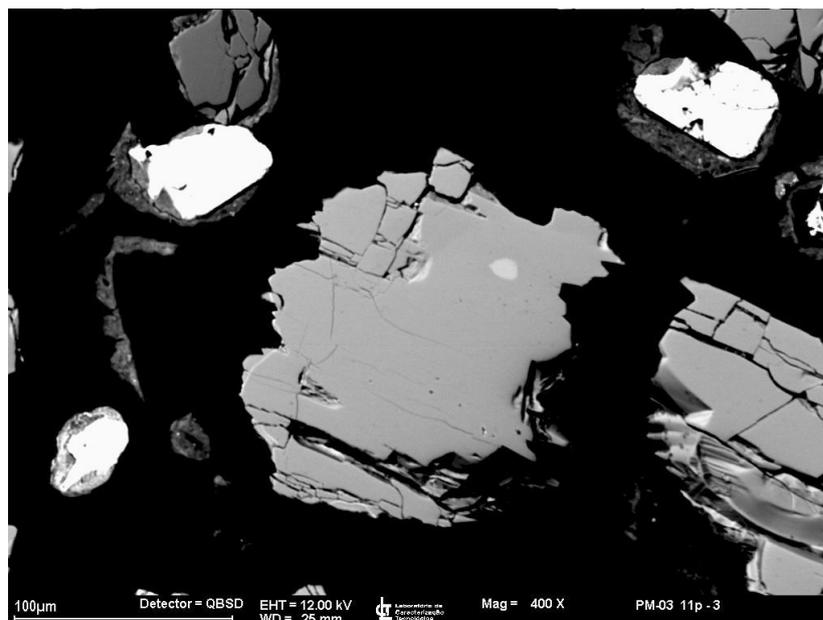


Figura 11 - Cristal de piroxênio da lâmina PM 03-11 analisado por WDS (aumento de 400x).

Tabela 9 - Composição química dos cristais de piroxênio das lâminas PM 03-5 e PM 03-11 (em porcentagem de peso).

	PM 03-5p1	PM 03-5p2	PM 03-5p4	PM 03-11p1	PM 03 11p2	PM 03-11p3
Cr	0,278	0,246	0,399	0,585	0,111	0,595
O	36,257	33,636	35,916	36,930	36,026	35,699
Mg	10,161	10,352	10,218	10,853	8,636	10,447
Al	1,774	1,413	2,250	0,855	2,928	1,519
Si	26,574	27,848	27,761	27,160	25,479	27,237
K	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	18,846	19,438	17,635	18,879	17,972	18,972
Ti	1,337	1,374	0,919	0,857	1,567	0,857
Mn	0,000	0,000	0,039	0,000	0,016	0,000
Fe	4,413	5,334	4,386	3,514	6,857	4,215
Mo	0,360	0,361	0,477	0,366	0,344	0,378
Ni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,063	0,080

4.2.2. Microsonda eletrônica

A microsonda eletrônica foi utilizada para identificar os minerais portadores de cromo e refinar sua análise química. Os resultados das análises obtidas estão apresentados de forma resumida na Tabela 10 e em detalhes no Anexo 2. Os resultados mostraram que os principais minerais portadores de cromo são o piroxênio (diopsídio), a granada e minerais opacos, tais como a ilmenita. Embora uma diferença de concentração possa ser observada entre o centro e a borda de alguns grãos de diopsídio, estes representam os minerais de maior concentração de cromo.

Algumas microfotografias dos minerais analisados, com suas respectivas análises químicas, estão apresentadas na Figura 12. Nota-se a elevada concentração de cromo no mineral D (diopsídio - 12600 mg/kg), que apresenta feições de dissolução por intemperismo.

Tabela 10 – Resultados da análise química (em %) obtida por microsonda eletrônica para os minerais portadores de cromo (n= número de análises)

	Diopsídio (centro)		Diopsídio (borda)		Granada		Opacos	
	n = 29		n = 6		n = 17		n = 9	
	Média	Variação	Média	Variação	Média	Variação	Média	Variação
SiO ₂	49,7	38,2-54,2	49,5	47,2-51,1	38,6	37,8-39,6	0,42	0,00-3,48
TiO ₂	1,56	0,26-3,17	1,84	1,29-2,20	0,06	0,00-0,13	52,1	42,3-71,1
Al ₂ O ₃	4,39	1,18-26,0	3,70	2,23-4,80	21,8	21,2-22,4	0,12	0,05-0,19
Cr ₂ O ₃	0,44	0,01-1,26	0,19	0,01-0,59	0,05	0,003-0,17	0,02	0,004-0,04
FeO	5,42	2,69-9,37	5,69	3,75-6,96	26,3	16,7-29,9	39,0	20,8-47,2
MnO	0,09	0,01-0,33	0,09	0,05-0,14	1,28	0,28-1,52	1,27	0,26-3,8
MgO	14,6	0,06-18,1	14,5	13,5-15,9	9,94	3,43-12,0	0,65	0,04-1,38
CaO	23,2	21,6-24,3	23,0	22,4-23,3	2,27	1,03-9,82	0,05	0,01-0,11
Na ₂ O	0,30	0,01-0,54	0,37	0,20-0,49	0,01	0,00-0,02	-	-
K ₂ O	0,01	0,00-0,02	0,01	0,00-0,02	-	-	-	-
Total	99,7	98,1-102	98,9	97,2-100	100	98,8-101	93,7	89,3-99,8

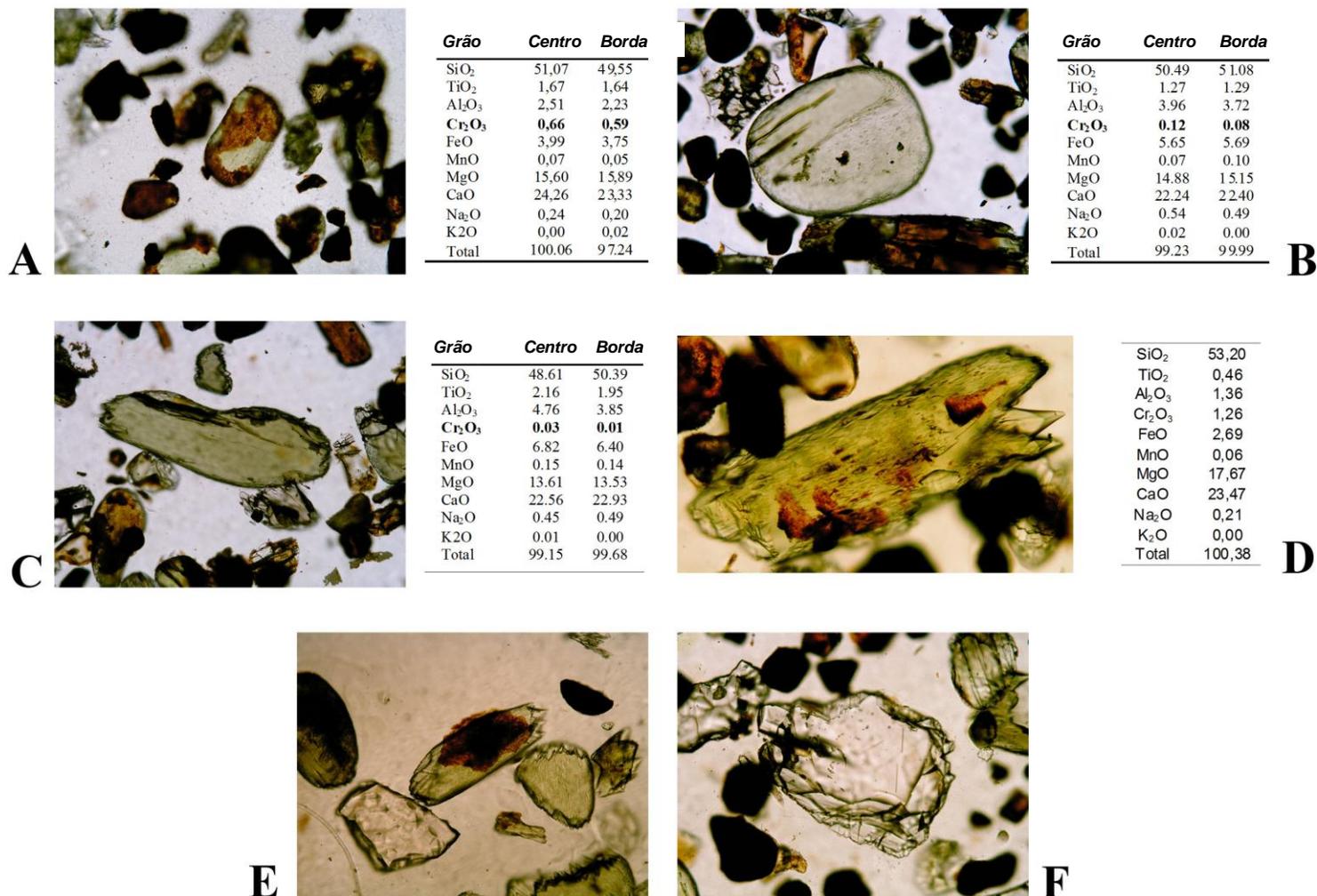


Figura 12 – Microfotografias e respectivas análises químicas dos minerais portadores de cromo analisados por Microsonda Eletrônica, (A) cristal de diopsídio com capa de argilominerais contendo hidróxidos de ferro; (B) cristal de diopsídio arredondado e esférico; (C) cristal de diopsídio; (D) cristal de diopsídio mostrando feições de dissolução; (E) cristais de diopsídio com e sem capa de argilominerais, granada e opacos; (F) cristal de granada. Concentrações dadas em mg/L

4.3. Análises de Cátions Adsorvidos

Os resultados das análises de capacidade de troca de cátions (CTC) e dos principais cátions formadores da CTC são apresentados na Tabela 11 e na Figura 13. Observa-se que predominam valores de CTC da ordem de 30 meq/100 g, valores estes substancialmente mais elevados que a CTC de solos rasos da mesma região, que apresenta CTC médio de 4 meq/100 g (Bertolo et al., 2006). Tal disparidade está relacionada com a composição dos argilominerais, sendo que predominam argilas esmectitas nas porções não intemperizadas da rocha, minerais estes que possuem elevada capacidade de adsorção. Já o solo raso possui predomínio de caulinita dentre os argilominerais, que apresentam baixa capacidade de troca catiônica. Observa-se que os valores mais baixos de CTC coincidem, inclusive, com as amostras mais rasas (PM 1/2-2 e PM3-2). Nota-se também uma diminuição dos valores de CTC com a profundidade na sondagem PM 1/2-2.

Tabela 11 – Resultados das análises de cátions adsorvidos (em meq/100 g) capacidade de troca de cátions (CTC), matéria orgânica e pH										
Amostra	Prof. (m)	M.O. (g/kg)	pH KCl	Na	K	Ca	Mg	Al	H	CTC
PM 1/2-2	15	6	6.0	0.19	0.56	9	4.5	0	0.2	14.5
PM 1/2-6	35	5	7.4	0.21	0.25	24.5	5.5	0	0.3	30.8
PM 1/2-9	50	6	7.4	0.41	0.18	57.5	5.5	0	0.3	63.9
PM 1/2-12	65	5	7.4	0.48	0.2	9	2.5	0	0.3	12.5
PM 1/2-16	85	5	7.5	3.8	0.14	20	1.5	0	0.3	25.7
PM 1/2-19	100	5	7.4	3.2	0.17	10.5	1.5	0	0.4	15.8
PM 3-2	25	5	5.1	0.18	0.25	6	2.5	0	0.3	9.2
PM 3-5	40	5	7.3	0.2	0.27	28	6	0	0.3	34.8
PM 3-8	55	5	7.4	0.19	0.3	25	6.5	0	0.2	32.2
PM 3-11	70	5	7.4	0.2	0.31	33	7	0	0.2	40.7
PM 3-14	85	7	7.3	0.15	0.28	15.5	5.5	0	0.4	21.8
PM 3-16	95	5	7.4	0.27	0.33	30	5.5	0	0.3	36.4

M.O. = conteúdo de matéria orgânica

Unidades em meq/100 g, exceto matéria orgânica e pH em KCl.

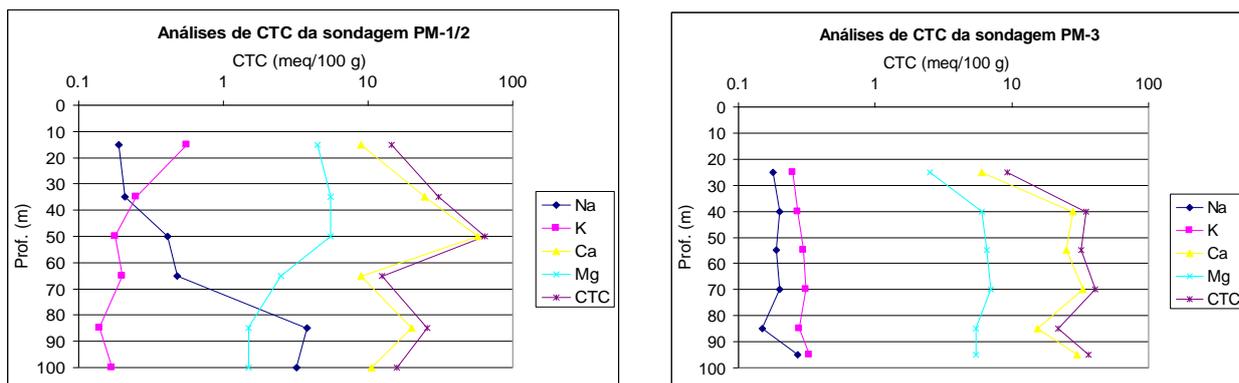


Figura 13 – Resultados das análises de capacidade de troca de cátions das sondagens PM-1/2 e PM-3

Quanto aos cátions, verifica-se no geral a seguinte ordem de abundância: $Ca \gg Mg \gg K > Na$, principalmente na sondagem PM-3 (Figura 13). O largo predomínio de cálcio está relacionado com a ocorrência do elemento na cimentação carbonática da rocha. A Figura 14 apresenta uma normalização das concentrações dos cátions adsorvidos em relação à CTC, onde fica mais nítida a elevação das concentrações de sódio adsorvido com a profundidade na sondagem PM - 1/2, que chega a ocupar 20% dos sítios de adsorção dos minerais da rocha. Com a elevação das concentrações de sódio no PM - 3, há uma proporcional diminuição das concentrações adsorvidas dos demais elementos. Tais observações são importantes para as interpretações hidroquímicas, pois há efetivamente uma elevação do conteúdo de sódio na água subterrânea no poço PM-1/2, cuja origem deve estar relacionada com os fenômenos de troca catiônica.

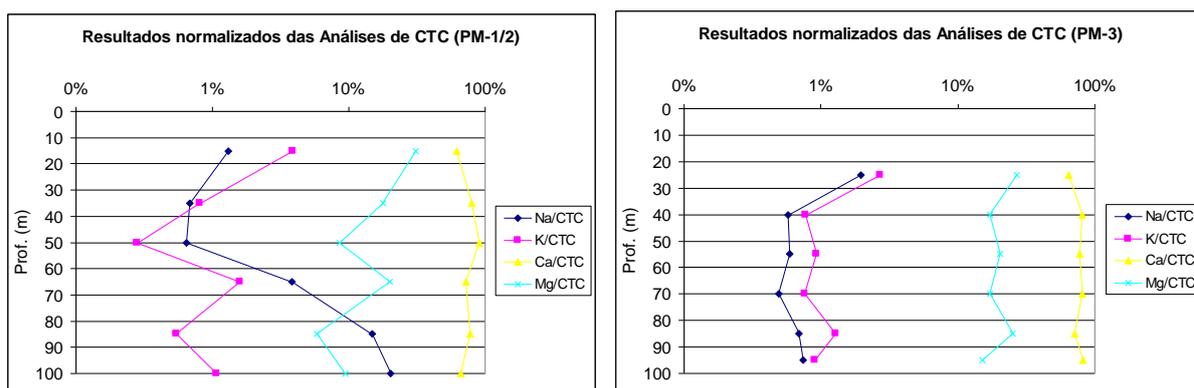


Figura 14 – Resultados normalizados das análises de cátions adsorvidos em relação ao CTC das sondagens PM-1/2 e PM-3

5. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

5.1. Primeira Campanha de Coleta de Amostras

5.1.1. Resultados das Análises

Os resultados das análises químicas da primeira campanha de amostragem são apresentados na Tabela 11.

Os procedimentos de garantia e controle de qualidade das análises químicas incluíram análises em amostras de brancos, spikes e duplicatas em laboratório, cujos resultados indicaram que as análises apresentaram precisão e exatidão satisfatórias. O erro analítico global das análises de cátions e ânions foi avaliado através da checagem do balanço iônico, cujos resultados situam-se dentro do limite de erro considerável bom, de $\pm 5\%$ (Tabela 11), com exceção da amostra PM- 02 -12.

5.1.2. Avaliação dos Métodos de Coleta de Amostras

A fim de se comparar a possível influência do regime de bombeamento sobre as concentrações de cromo na água, foram realizadas duas técnicas de coleta de amostras de água dos poços de monitoramento PM-3A e PM-3B (somente nos poços mais rasos, devido à restrição de profundidade no método de baixa vazão): bombeamento em regime turbulento (com uma bomba elétrica) e bombeamento sem turbulência (com uma bomba de bexiga). Em cada um destes poços, foram coletadas amostras de água com bomba de bexiga antes (amostras PM-3A-BX-1 e PM-3B-BX-1) e após o bombeamento de 24 horas (amostras PM-3A-BX-2 e PM-3B-BX-2) (Tabela 12).

No poço PM-3A observam-se variações expressivas nas concentrações de vários parâmetros químicos entre a primeira e a segunda amostras coletadas com bomba de bexiga, dentre eles a condutividade elétrica, alcalinidade total, cátions maiores (Ca, Mg, K), bário, e principalmente, o cromo, que se elevou de 0,003 mg/L para 0,011 mg/L. Todos estes parâmetros mostraram elevação nas concentrações da primeira para a segunda amostra. Já o nitrato e o cloreto, mostraram queda nas concentrações. Interpreta-se que a primeira amostra de água tomada pelo método de baixa vazão reflete as condições hidroquímicas da água estagnada dentro do poço. Com o bombeamento do poço pela bomba submersa, as condições de renovação da água e

captação de fluxos mais profundos fizeram alterar a sua composição química, refletindo uma água retirada mais diretamente do aquífero. A amostra coletada por baixa vazão realizada em seguida ao bombeamento mostra uma água de composição semelhante à última coletada por bombeamento, embora se observe uma queda nas concentrações de cromo (de 0,017 mg/L para 0,011 mg/L) e sílica (de 44,7mg/L para 26,3 mg/L) e um aumento nas concentrações de manganês (de 0,004mg/L para 0,02 mg/L) e de zinco (de 0,01mg/L para 0,04 mg/L).

No poço PM-3B as variações da composição química da água foram menos expressivas que no poço PM-3A, porém nota-se uma variação considerável nas concentrações de cromo da primeira amostra coletada com bomba de bexiga (0,051 mg/L) para a última coletada por bombeamento (0,089 mg/L), seguida de queda nas concentrações do elemento para a última coletada com bomba de bexiga (0,078 mg/L), e diminuição dos parâmetros nitrato e cloreto, padrões que também se repetem com o poço PM-3A. Ao contrário do observado no poço PM-3A, as concentrações de manganês apresentaram significativa redução da primeira amostra coletada com bomba de bexiga (0,044 mg/L) para a segunda coletada pelo mesmo método (0,007 mg/L), mas sem grande diferença nas concentrações entre a última coletada por bombeamento com a última por baixa vazão.

Em síntese, portanto, a elevação ou redução das concentrações dos parâmetros químicos da primeira amostra coletada com bomba de bexiga para a última amostra coletada com bomba submersa parece estar ligada com a renovação da água subterrânea dentro do poço. No caso do cromo, onde há elevação dessas concentrações, há diminuição das concentrações do elemento quando a água permanece estagnada por muito tempo dentro do poço. No caso do manganês, onde houve redução dessas concentrações, há um aumento quando a água permanece estagnada por muito tempo dentro do poço. Se tal hipótese for válida, o método de baixa vazão (bomba de bexiga), que a princípio deveria retirar água diretamente do aquífero, mostrou-se ineficaz em sua proposta, pois observou-se que a água coletada não era representativa do aquífero, visto que sua análise química apresentou-se diferente da primeira para a última amostra coletada, além de esta última ser diferenciada quando comparada com as demais amostras com maior tempo de bombeamento.

Tabela 12 – Resultados das análises químicas da primeira campanha de amostragem de água subterrânea dos poços de monitoramento.

Amostra	Unidade	PM1-BX-1	PM-2-15m	PM-2-1h	PM-2-3h	PM-2-6h	PM-2-12h	PM-2-24h	PM3A-BX-1	PM-3A-15m	PM-3A-1h	PM-3A-3h	PM-3A-6h	PM-3A-12h	PM-3A-24h	PM3A-BX-2	PM3B-BX-1
Poço		PM-1	PM-2	PM-2	PM-2	PM-2	PM-2	PM-2	PM-3A	PM-3A	PM-3A	PM-3A	PM-3A	PM-3A	PM-3A	PM-3A	PM-3B
Tempo	h	0	0,25	1	3	6	12	24	0	0,25	1	3	6	12	24		0
Temperatura	°C	26,2	26,2	26,5	25,9	25,2	25	26,9	28,6	27,2	27,4	27,6	27,6	27,1		30,5	34,7
pH		7,465	10,674	10,015	9,604	9,397	9,292	9,172	5,93	6,422	6,383	6,371	6,369	6,376	6,366	6,333	7,817
Oxig.Dissolvido	mg/l	0,8	0,4	1,7	2,1	2,7	3,1	3,3	3,5	3,8	4	3,3	3,9	4,1	4,1	4,2	1,9
Alcalinidade total	mg/l CaCO3	165,05	139,88	139,88	106,31	96,51	92,32	97,91	29,63	65,19	65,73	66,00	65,19	65,19	64,38	65,19	128,69
HCO3	mg/l	201,36	70,74	116,75	126,73	115,61	110,00	117,97	36,15	79,53	80,19	80,52	79,53	79,53	78,54	79,53	157,00
CO3	mg/l	0,35	49,04	26,45	1,45	1,05	1,29	0,73		0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	0,66
Cond. elétrica	uS/cm	413	382	277	232	232	205	196	107,1	166,3	163,2	162,9	162,7	163,6	164,4	162,5	245
Eh	mV	418	385	277	350	350	416	386	514	435	470	478	450	462	450	491	406
Al	mg/l	<0,01	0,670	0,310	0,160	0,090	0,060	0,050	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,010
Cr	mg/l	0,009	0,016	0,095	0,113	0,125	0,133	0,139	0,003	0,013	0,014	0,015	0,016	0,015	0,017	0,011	0,051
Cu	mg/l	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Ba	mg/l	0,419	0,032	0,02	0,019	0,019	0,018	0,017	0,118	0,195	0,2	0,199	0,204	0,204	0,208	0,217	0,113
Ca	mg/l	44	4,8	3,1	2,4	2,2	2	1,9	8,6	15	15	15	15	15	15	15	20
Ni	mg/l	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	<0,001
Fe	mg/l	<0,001	0,057	0,061	0,024	0,018	0,004	0,003	<0,001	<0,001	0,006	<0,001	0,002	<0,001	0,009	<0,001	<0,001
K	mg/l	6,4	13	8,5	7	5,9	5,1	3,6	3,2	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	4	4,3	4
Mg	mg/l	21	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	2,8	5,3	5,4	5,5	5,8	5,7	5,8	5,7	10
Mn	mg/l	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,016	0,008	0,007	0,005	0,004	0,004	0,004	0,02	0,044
Na	mg/l	8,4	54	56	49	47	46	45	7,8	8,3	8	8,2	8,1	8,1	8,1	9,2	21
Sr	mg/l	0,548	0,293	0,145	0,112	0,101	0,093	0,088	0,064	0,114	0,11	0,107	0,109	0,111	0,113	0,12	0,656
Zn	mg/l	0,01	0,01	0,02	0,02	<0,01	<0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,02
Br	mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cl	mg/l	8,2	1,8	1,1	1,1	1,2	1,3	1,2	4,9	3,2	3,1	2,9	2,9	3	3,1	3	0,51
F	mg/l	0,28	0,54	0,46	0,44	0,4	0,36	0,32	0,09	0,16	0,15	0,15	0,14	0,14	0,14	0,14	0,27
PO4	mg/l	<0,05	0,27	0,21	0,19	0,2	0,22	0,24	0,14	0,11	0,09	0,11	0,09	0,07	0,12	0,1	0,09
NO3	mg/l	40	0,25	0,6	0,32	0,27	0,27	0,23	15	10	10	10	9,9	11	11	11	0,07
Nitrito	mg/l	<0,02	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
SO4	mg/l	0,27	8,5	4,4	3,4	3,1	2,4	1,7	0,23	0,18	0,22	0,17	0,15	0,34	0,37	0,28	0,31
NH4	mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
SiO2	mg/l	65,6	17,1	16,4	15,2	16,1	16,9	17,5	44,3	42,2	43,3	45,3	45,6	46,5	44,7	26,3	59,7
Erro Analítico	%	2,99	-3,50	-2,97	3,06	4,98	6,03	2,17	4,82	2,57	2,13	2,71	3,93	2,78	3,46	4,61	4,03

Tabela 12 – Resultados das análises químicas da primeira campanha de amostragem de água subterrânea dos poços de monitoramento (continuação).

Amostra	Unidade	PM-3B-15m	PM-3B-1h	PM-3B-3h	PM-3B-6h	PM-3B-12h	PM-3B-24h	PM-3B-27h	PM3B-BX-2	PM-3C-15m	PM-3C-30m	PM-3C-1h	PM-3C-3h	PM-3C-6h	PM-3C-12h	PM-3C-24h
Poço		PM-3B	PM-3B	PM-3B	PM-3B	PM-3B	PM-3B	PM-3B	PM-3B	PM-3C	PM-3C	PM-3C	PM-3C	PM-3C	PM-3C	PM-3C
Tempo	h	0,25	1	3	6	12	24	27		0,25	0,5	1	3	6	12	24
Temperatura	°C	29,6	29,8	28,5	27,2	26,6	29	28,2	30,4	26,7	27	28	29,1	29,1	27,4	28,9
pH		7,716	7,726	7,695	7,682	7,697	7,658	7,677	7,773	11,22	11,2	11,21	11,12	11,02	10,95	10,71
Oxig.Dissolvido	mg/l	1,8	5	2,3	2,6	2,7	2,4	2,5	2,4	1,3	1,3	1,2	0,9	0,7	0,7	0,9
Alcalimidade total	mg/l CaCO3	145,47	139,88	135,68	134,28	137,08	135,68	134,28	121,69	156,66	162,26	173,45	156,66	128,69	111,90	86,72
HCO3	mg/l	177,47	170,65	165,53	163,82	167,23	165,53	163,82	148,46	26,81	29,03	34,80	34,04	12,40	33,33	24,30
CO3	mg/l	0,55	0,55	0,48	0,45	0,47	0,45	0,46		80,65	82,91	86,78	77,10	70,97	50,65	40,00
Cond. elétrica	uS/cm	284	276	267	265	264	264	264	236	669	682	706	651	543	432	339
Eh	mV	429	437	449	454	452	444,5	443	461	235,2	265,2	247,8	255	247	246,5	269
Al	mg/l	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	2,940	2,930	2,900	2,700	2,390	1,910	1,430
Cr	mg/l	0,054	0,072	0,082	0,085	0,086	0,088	0,089	0,078	0,026	0,029	0,031	0,027	0,021	0,021	0,022
Cu	mg/l	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Ba	mg/l	0,157	0,144	0,151	0,152	0,151	0,158	0,155	0,116	0,076	0,08	0,084	0,08	0,067	0,053	0,043
Ca	mg/l	23	22	24	24	24	26	26	23	45	47	48	41	32	21	15
Ni	mg/l	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Fe	mg/l	0,007	0,01	0,006	<0,001	0,005	<0,001	0,006	<0,001	0,009	0,007	<0,001	<0,001	<0,001	0,016	<0,001
K	mg/l	5,2	4,2	4,5	4,4	4,4	4,5	4,6	4,3	11	11	11	12	11	11	10
Mg	mg/l	13	12	14	14	14	15	15	13	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Mn	mg/l	0,048	0,033	0,023	0,016	0,01	0,006	0,006	0,007	0,003	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Na	mg/l	19	19	13	11	8,4	7,5	7,6	8,4	24	23	23	24	26	26	25
Sr	mg/l	0,602	0,611	0,682	0,693	0,699	0,727	0,72	0,832	1,35	1,37	1,41	1,26	1,16	1,01	0,882
Zn	mg/l	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,03	0,01	0,02	<0,01	0,01
Br	mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cl	mg/l	2,2	0,79	0,53	0,48	0,4	0,38	0,38	0,25	3	3,1	3	3,2	3,2	3,5	3,8
F	mg/l	0,37	0,32	0,25	0,21	0,19	0,18	0,18	0,17	0,55	0,52	0,52	0,5	0,49	0,46	0,43
PO4	mg/l	0,08	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,012	<0,05	0,05	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
NO3	mg/l	0,15	0,08	0,09	0,06	0,04	0,03	0,02	0,06	0,38	0,32	0,34	0,27	0,25	0,21	0,23
Nitrito	mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,14	0,15	0,17	0,13	0,08	0,03	0,02
SO4	mg/l	0,82	0,42	0,31	0,23	0,21	0,13	0,13	0,11	14	14	14	14	13	13	13
NH4	mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
SiO2	mg/l	58,5	62,7	64,9	68,4	67,9	68,3	0,99	62,6	14,3	14,5	14,1	13,7	16	16,8	19,3
Erro Analítico	%	2,47	2,86	4,87	4,03	1,15	4,24	4,86	5,11	1,42	0,68	-1,45	-1,24	1,26	-3,48	-2,66

Já a diminuição das concentrações de cromo, sílica, nitrato e cloreto e o aumento das concentrações de zinco e manganês da última amostra coletada com bomba submersa para a segunda amostra coletada por baixa vazão pode estar ligada com o próprio regime de bombeamento, ou seja, a turbulência gerada pela bomba elétrica pode influenciar na elevação das concentrações de cromo, sílica, nitrato e cloreto, e na diminuição das concentrações de zinco e manganês na água.

5.1.3. Variação Temporal da Composição Química da Água

Os poços que foram bombeados por 24 horas (PM-02, PM-03A, PM-03B e PM-03C) apresentaram alguma variação na composição química da água. A Tabela 13 apresenta os resultados de análises químicas da primeira amostra coletada no início do bombeamento (a 15 minutos) e a última, coletada 24 horas depois. As amostras coletadas a 3, 6, 9 e 12 horas de bombeamento apresentaram, dependendo do parâmetro, um contínuo aumento ou diminuição dos valores em relação à primeira amostra coletada (Tabela 12).

Os poços profundos (PM-02 e PM-03C) apresentaram especial alteração, com diminuição contínua do pH, alcalinidade total e de concentrações de alguns íons maiores como o cálcio (PM-03C) e o sódio, potássio e sulfato (PM-02). Em todos os poços notou-se, também, a diminuição das concentrações de manganês e a elevação das concentrações de cromo.

As alterações temporais na composição química estão relacionadas, principalmente nos poços mais profundos, com a hidroquímica da água estagnada no poço antes do seu bombeamento. Foi necessário um tempo relativamente longo para a renovação da água do aquífero no poço, dada à baixa vazão do sistema de bombeamento e ao elevado volume inicial de água estagnada dentro do poço. Considerando estas observações, as interpretações hidrogeoquímicas que se seguem se relacionam com as amostras de água coletadas após 24 horas de bombeamento.

Tabela 13 – Resultados analíticos da água dos poços de monitoramento de Urânia SP. Amostras coletadas após 24 horas de bombeamento (exceto PM-01 – amostra coletada por método de baixa vazão).

Poço	Unidade	PM-01	PM-02		PM-03A		PM-03B		PM-03C	
Prof. Filtros	metros	32-38m	88-94m		22-28m		42-48m		92-98m	
Tempo	hora	0h	0h	24h	0h	24h	0h	24h	0h	24h
Temp.	°C	26,2	26,2	26,9	27,2	27,3	29,6	29,0	26,7	28,9
pH	U. pH	7,47	10,68	9,17	6,42	6,37	7,72	7,66	11,22	10,71
Eh	mV	418	385	386	435	450	429	445	235	269
Cond. Elétr.	uS/cm	413,0	382,0	196,0	166,3	164,4	284,0	264,0	669,0	339,0
STD	mg/L	396,8	220,4	190,7	171,2	171,2	301,2	289,0	221,2	152,1
Cr total	mg/L	0,009	0,016	0,139	0,013	0,017	0,054	0,088	0,026	0,022
Cr ⁺⁶	mg/L	0,01	0,01	0,13	0,01	0,01	0,04	0,08	0,01	0,01
Ca	mg/L	44,0	4,8	1,9	15,0	15,0	23,0	26,0	45,0	15,0
Mg	mg/L	21,0	0,1	0,2	5,3	5,8	13,0	15,0	0,1	0,1
Na	mg/L	8,4	54,0	45,0	8,3	8,1	19,0	7,5	24,0	25,0
K	mg/L	6,4	13,0	3,6	3,9	4,0	5,2	4,5	11,0	10,0
Sr	mg/L	0,55	0,293	0,088	0,114	0,113	0,602	0,727	1,35	0,882
Ba	mg/L	0,42	0,032	0,017	0,195	0,208	0,157	0,158	0,076	0,043
Al	mg/L	<0,01	0,670	0,050	<0,01	<0,01	0,01	0,01	2,94	1,43
Fe	mg/L	<0,001	0,057	0,003	<0,001	0,009	0,007	<0,001	0,009	<0,001
Mn	mg/L	<0,001	0,002	<0,001	0,008	0,004	0,048	0,006	0,003	<0,001
Alcal. total	mg/L CaCO ₃	165,1	139,9	97,9	65,2	64,4	145,5	135,7	156,7	86,7
HCO ₃	mg/L	201,36	70,74	117,97	79,53	78,54	177,47	165,53	26,81	24,30
CO ₃	mg/L	0,35	49,04	0,73	0,01	0,04	0,66	0,45	80,65	40,00
Cl	mg/L	8,20	1,80	1,20	3,20	3,10	2,20	0,38	3,00	3,80
SO ₄	mg/L	0,27	8,50	1,70	0,18	0,37	0,82	0,13	14,00	13,00
F	mg/L	0,28	0,54	0,32	0,16	0,14	0,37	0,18	0,55	0,43
PO ₄	mg/L	<0,05	0,27	0,24	0,11	0,12	0,08	0,15	<0,05	<0,05
NO ₃	mg/L	40,0	0,25	0,23	10,0	11,0	0,15	0,03	0,38	0,23
NO ₂	mg/L	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,14	0,02
NH ₄	mg/L	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
SiO ₂	mg/L	65,60	17,1	17,5	42,2	44,7	58,5	68,3	14,3	19,3
O ₂ diss.	mg/l	0,80	0,4	3,3	3,8	4,1	1,8	2,4	1,3	0,9
Erro	%	2,99	-3,50	2,17	2,57	3,46	2,47	4,24	1,42	-2,66

5.1.4. Hidroquímica das Espécies Maiores

As análises indicam a ocorrência de um aquífero com água subterrânea predominantemente alcalina e sob condições oxidantes. O pH eleva-se com a profundidade, evidenciando a existência de ambientes hidroquímicos distintos nas profundidades investigadas. Os valores de pH da água dos poços mais profundos (PM-02 e PM-03C) são elevados e anômalos, atingindo valores próximos a 11, como no PM-03C. Os valores de Eh indicam condições oxidantes do

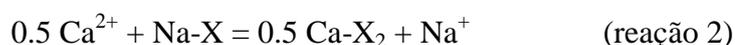
aquífero, porém com tendência de diminuição dos valores com a profundidade, principalmente nos poços multiníveis PM-03. Esta tendência é coerente com os valores de oxigênio dissolvido, que diminuem de 4,1 a 0,9 mg/L nestes poços.

O conteúdo de sólidos totais dissolvidos da água não apresenta correlação direta com os ambientes hidroquímicos. Verifica-se um maior conteúdo de sais no poço PM-01 em relação ao PM-02 devido à contaminação de origem antrópica presente no aquífero raso, evidenciado pelo conteúdo elevado de nitrato (40 mg/L). Nota-se, também, que o conteúdo salino das águas é controlado pela sílica, que apresenta elevadas concentrações nas porções rasas e intermediárias do aquífero (na ordem de mais que 50 mg/L) e concentrações mais baixas nos poços profundos PM-02 e PM-03C (ao redor de 15 mg/L). Entretanto, subtraindo-se os efeitos da poluição e da sílica, nota-se, principalmente pelos poços multiníveis PM-03, que há uma tendência de elevação das concentrações dos cátions e ânions da porção rasa para a profunda do aquífero. Esta afirmação é visível através dos valores de condutividade elétrica, que se elevam de 164 a 339 $\mu\text{S}/\text{cm}$ do poço PM-03A para o PM-03C. Tal fato deve-se ao tempo de residência da água maior nas porções mais profundas do aquífero.

Os diagramas de Stiff da Figura 15 indicam que as águas, no geral, são do tipo bicarbonatadas cálcicas, porém com uma elevação do conteúdo de sódio na base do aquífero (PM-02 e PM-03C – Tabela 12). A elevação do pH e da alcalinidade do topo para a base do aquífero controla a solubilidade da calcita (reação 1), que exhibe valores crescentes de índice de saturação, até a sua saturação/supersaturação na base do aquífero (Tabela 13). A supersaturação da calcita no poço PM-03C foi visível em campo, já que houve deposição do mineral no sistema bomba/poço, levando à diminuição da vazão do poço ao longo do tempo de 24 horas de bombeamento.



A elevação de Na^+ na base do aquífero, seguida da diminuição das concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} e da relação molar $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ (Tabela 14), sugere a ocorrência de uma reação de troca catiônica nas porções mais profundas do aquífero (reação 2). Tal afirmação é corroborada pelos resultados das análises de capacidade de troca de cátions (CTC), que apresentou uma contínua elevação de sódio adsorvido na base do aquífero junto ao poço PM-2.



De acordo com o observado inicialmente em Bourotte *et al.* (2009), a Reação 2 faz diminuir as concentrações de Ca^{2+} e parece controlar a dissolução de minerais carbonáticos, deslocando a Reação 1 para a direita, elevando o pH e as concentrações de HCO_3^- .

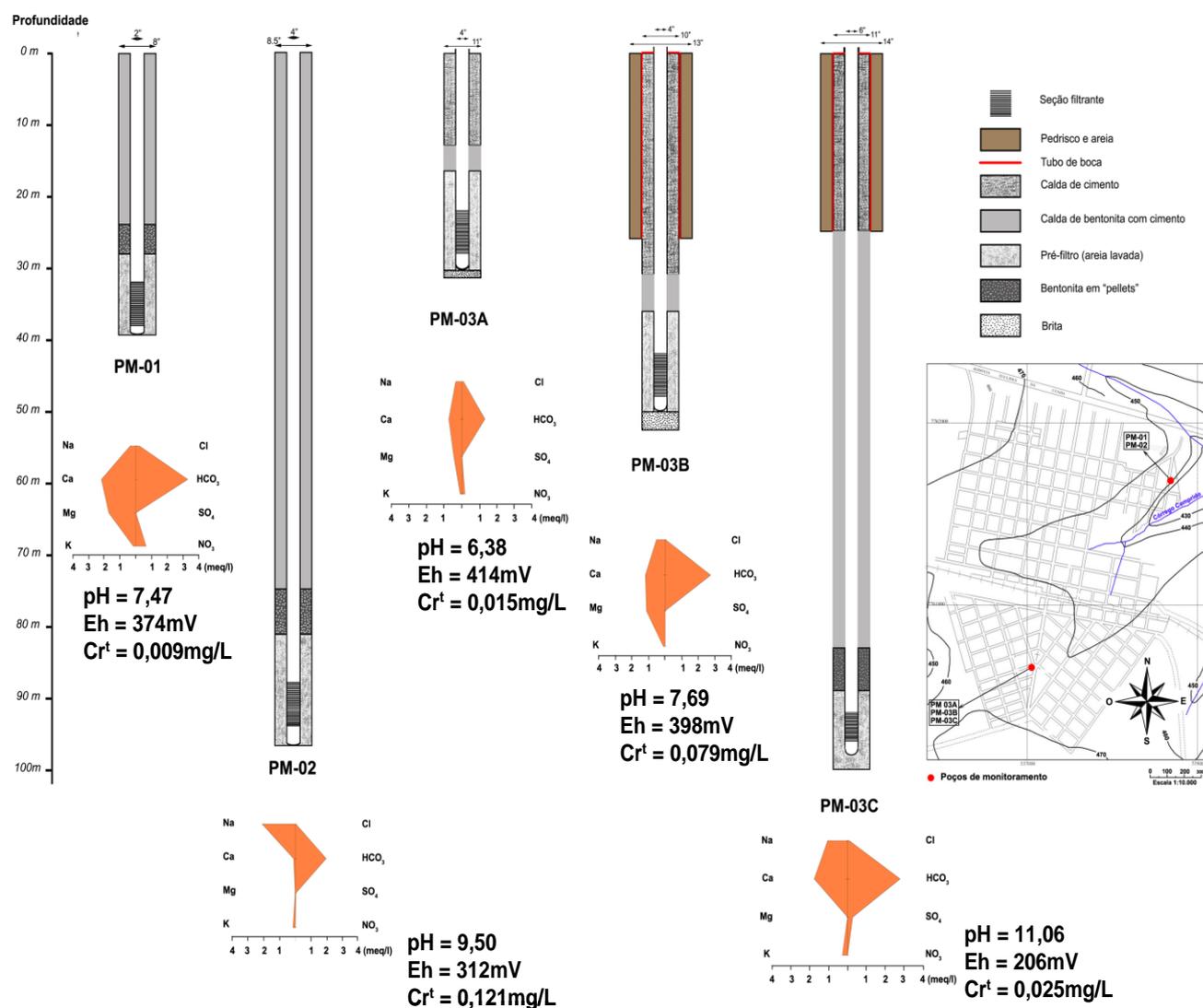


Figura 15 – Diagramas de Stiff da água dos poços de monitoramento.

Tabela 14 – Resultados de relações molares e do modelo de especiação PHREEQC.

Poço	Unidade	PM-01	PM-02	PM-03A	PM-03B	PM-03C
Prof. Filtros	metros	32-38m	88-94m	22-28m	42-48m	92-98m
Relação molar Ca/(HCO ₃ +CO ₃)	meq/L/meq/L	0,66	0,05	0,58	0,48	0,43
I.S. Calcita	adim.	-0,02	0,05	-1,90	-0,06	0,99
I.S. SiO ₂ (amorfa)	adim.	0,04	-0,62	-0,14	0,03	-1,53
I.S. Calcedônia	adim.	0,55	-0,11	0,37	0,53	-1,02
I.S. Montmorilonita	adim.	7,40	4,50	6,19	7,42	1,43

I.S. = índice de saturação do mineral; adim. = adimensional

A sílica amorfa apresenta valores de índice de saturação próximos de zero nas porções rasas e intermediárias do aquífero, indicando condições próximas do equilíbrio químico (Tabela 13). Nestas porções, entretanto, como reflexo das elevadas concentrações de sílica, a calcedônia encontra-se supersaturada, indicando que as formas menos cristalinas da sílica podem se precipitar na matriz do aquífero. A montmorilonita (esmectita) é o argilomineral mais estável nos pontos monitorados, mesmo no ambiente fortemente alcalino do aquífero profundo, que possibilita uma maior solubilização do alumínio, que apresenta, inclusive, maiores concentrações nos poços profundos PM-2 e PM-03C (Tabela 12).

5.1.5. Concentrações de Cromo na Água

As concentrações de Cr^{6+} obtidas são aproximadamente equivalentes às obtidas para cromo total (Tabela 33), o que faz acreditar que praticamente todo o cromo detectado no aquífero esteja presente na forma hexavalente.

As concentrações mais elevadas ocorrem no poço PM-02 (base do aquífero), com 0,139 mg/L, seguida do poço de profundidade intermediária PM-03B, com 0,088 mg/L. A ocorrência dos valores mais elevados parece estar ligada a uma associação de valores elevados de pH e Eh, tal como ocorre no PM-02. O PM-03C não apresenta concentrações de cromo elevadas provavelmente porque o Eh é o mais baixo dentre os poços de monitoramento, apesar de apresentar o pH mais elevado. As concentrações de cromo mais baixas estão associadas com as profundidades mais rasas do aquífero (PM-03A e PM-01), onde ocorrem condições hidroquímicas de pH mais baixos. Tais observações são coerentes com a ideia do diagrama pH-Eh apresentado na Figura 16.

A especiação do cromo foi obtida por modelagem matemática (PHREEQC) e calculada com base no pE (Eh) obtido pela equação de Nernst a partir das concentrações de cromo total e de cromo hexavalente obtidas em laboratório. O pE foi calculado desta forma pois os valores de Eh medidos em campo em geral não correspondem àqueles de equilíbrio do par redox específico. Nota-se que a espécie de Cr^{6+} predominante é o ânion CrO_4^{2-} , enquanto que a espécie de Cr^{3+} mais comum é o $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$, desprovida de carga (Tabela 15). Os dados de pH e pE da água dos poços de monitoramento foram plotados no gráfico da Figura 16, onde se nota que os pontos situam-se nos campos das espécies de Cr^{6+} , porém próximos do limite com o campo do Cr^{3+} . Nota-se mais claramente que há uma tendência de ligeira queda do Eh e elevação do pH com o aumento da profundidade no aquífero.

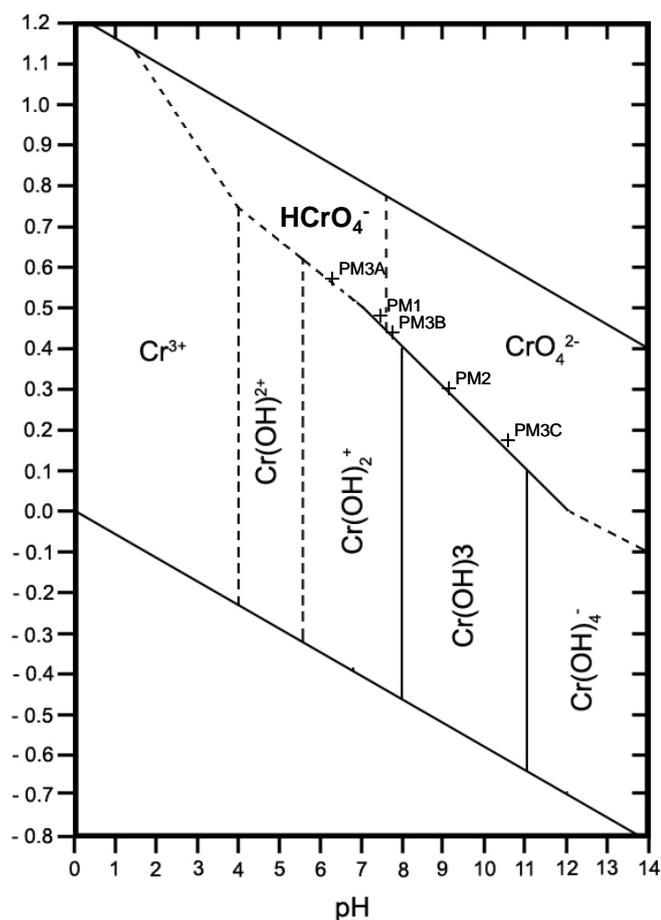


Figura 16 – Diagrama pH - Eh de especiação do cromo (modificado de Deutsch, 1997).

Tabela 15 – Resultados do modelo de especiação PHREEQC para as espécies de cromo

Poço	Unidade	PM-01	PM-02	PM-03A	PM-03B	PM-03C
Prof. Filtros	metros	32-38m	88-94m	22-28m	42-48m	92-98m
pE – calculado	adim.	7,74	4,95	9,64	7,27	2,36
Conc. Espécie Cr ³⁺ predominante	µg/L	Cr(OH) ₃ = 1,3	Cr(OH) ₃ = 11,3	Cr(OH) ₂ ⁺ = 2,2	Cr(OH) ₃ = 7,5	CrO ₂ ⁻ = 0,9
Conc. Espécie Cr ⁶⁺ predominante	µg/L	CrO ₄ ²⁻ = 7,4	CrO ₄ ²⁻ = 125,8	HCrO ₄ ²⁻ = 6,5	CrO ₄ ²⁻ = 73,3	CrO ₄ ²⁻ = 19,9

5.2. Segunda Campanha de Coleta de Amostras

5.2.1. Resultados das Análises

Os resultados das análises químicas da segunda campanha de amostragem são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Resultados das análises químicas da segunda campanha de amostragem

Amostra	Unidade	PM-1	PM-2 1 hora	PM-2 6 horas	PM-3A 1 hora	PM-3A 4 horas	PM-3B 1 hora	PM-3B 4 horas	PM-3C 1 Hora	PM-3C 11 Horas
Poço		PM-1	PM-2	PM-2	PM-3A	PM-3A	PM-3B	PM-3B	PM-3C	PM-3C
pH		7,68	10,3	9,54	6,34	6,48	7,86	7,81	11,07	10,96
Oxig. Dissolvido	mg/l	1,8	0,3	1,4	2	2,4	1	1,2	1	0,7
HCO₃	mg/l	183,12	68,73	93,5	61,25	66,36	167,23	163,82	27,41	19,8
CO₃	mg/l	-	24,9	11,9	-	-	-	-	53,55	50,59
Cond. Elétrica	uS/cm	408	254	206	130,4	135,8	266	261	456	374
Eh	mV	430	162	195	432	434	40	420	223	222
Al	mg/l	<0,001	0,31	0,079	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	1,7	1,4
As	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Ba	mg/l	0,35	0,002	<0,002	0,15	0,16	0,12	0,13	0,037	0,032
Ca	mg/l	43	2,3	2,4	15	15	28	28	34	29
Cr	mg/l	0,007	0,033	0,12	0,011	0,014	0,034	0,055	0,041	0,036
Sr	mg/l	0,6	0,16	0,11	0,093	0,1	0,82	0,8	1	0,95
Fe	mg/l	<0,001	0,005	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,006	<0,001	<0,001
Mg	mg/l	19	0,009	0,059	4,7	4,9	15	15	<0,002	<0,002
Mn	mg/l	0,002	<0,001	<0,001	0,002	0,002	0,019	0,014	<0,001	<0,001
Mo	mg/l	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
K	mg/l	14	6,5	4,3	2,5	2,7	3,3	3,2	7,5	7,3
Se	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
SiO₂	mg/l	54	17	16	41	40	52	56	20	19
Na	mg/l	14	47	46	6	6,3	12	11	22	21
V	mg/l	<0,005	0,15	0,18	<0,005	<0,005	0,016	0,022	0,06	0,058
Cl	mg/l	9,3	0,94	0,81	2,1	2,1	0,44	0,47	4,2	4,2
F	mg/l	0,26	0,38	0,33	0,12	0,12	0,3	0,22	0,43	0,4
PO₄	mg/l	0,011	0,23	0,061	0,083	0,097	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
NO₃	mg/l	43	0,6	0,58	8,3	8,5	0,063	0,06	0,29	0,22
Nitrito	mg/l	0,076	0,12	0,019	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,088	0,086
SO₄	mg/l	1,2	2,1	0,53	0,067	0,093	0,32	0,22	12	12
Erro analítico	%	7,74	5,95	5,90	9,70	7,38	7,90	8,34	3,03	1,36

Foram executadas nesta segunda etapa, análises adicionais dos elementos cromo, ferro e manganês, com limites de detecção menores do que os utilizados na primeira campanha, no intuito de se obter maior precisão e exatidão nas determinações. Nas análises de cromo, foram utilizadas, no total, cinco técnicas diferentes, conforme apresentado na Tabela 17.

Tabela 17 – Concentrações de cromo total e hexavalente obtidas por diferentes métodos analíticos ($\mu\text{g/L}$)					
Amostra/Método	AAFG (Cr total)	ICP-AES (Cr total)	Espectrofotometria de longo caminho óptico (Cr VI)	Resina trocadora + AAFG (Cr VI)	Espectrofotometria DR2000 (Cr VI)
Laboratório	IQ-USP	CTQ Química	IQ-USP	IQ-USP	Campo
PM01	8,0	7	18,3	6,7	<10
PM02	129,4	120	122,5	118,2	110
PM03A	13,5	14	41,4	11,3	10
PM03B	54,5	55	58,3	48,5	40
PM03C	38,7	36	38,3	34,9	20

*AAFG – Absorção atômica em forno de grafite

Os resultados das análises adicionais de ferro e manganês por absorção atômica em forno de grafite, com limites de detecção menores do que os praticados pelo método de ICP-AES, são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Resultados das análises de Fe e Mn obtidos pelo método de absorção atômica em forno de grafite ($\mu\text{g/L}$)				
Amostra/Método	Ferro		Manganês	
	AAFG (Fe)	Resina trocadora + AAFG	AAFG	Resina trocadora + AAFG
PM01	1,23	1,25	1,12	<LD
PM02	1,1	1,56	0,17	<LD
PM03A	1,15	0,81	1,98	<LD
PM03B	4,45	3,69	13,96	<LD
PM03C	1,36	1,4	<LD	<LD

Na segunda campanha de amostragem também foram utilizados procedimentos de garantia e controle de qualidade das análises químicas que incluíram análises em amostras de brancos, spikes e duplicatas em laboratório, cujos resultados indicaram que as análises apresentam

precisão e exatidão satisfatórias. O erro analítico global das análises de cátions e ânions da segunda campanha (Tabela 16) apresentou-se maior do que os obtidos na primeira campanha, porém, ainda assim com valores satisfatórios para a condução de interpretações hidroquímicas (erro < 10%).

5.2.2. Avaliação dos resultados das análises

De uma maneira geral, os resultados da segunda campanha de amostragem apresentam-se semelhantes aos obtidos na primeira campanha, com variações pequenas, não consideradas significativas.

Nesta campanha, foram utilizados menores limites de detecção de elementos como cromo, ferro e manganês, para uma melhor precisão e exatidão no tratamento dos dados. Foram analisados, adicionalmente à primeira campanha de amostragem, os elementos arsênio, selênio e vanádio, a fim de se observar se tais elementos possuem correlação geoquímica com o cromo.

Os valores de arsênio e selênio apresentaram-se abaixo do limite de detecção (0,002mg/L). Os teores de vanádio aparentemente apresentaram alta correlação positiva com os teores de cromo (coeficiente de correlação = 0,9), conforme observado na Figura 17.

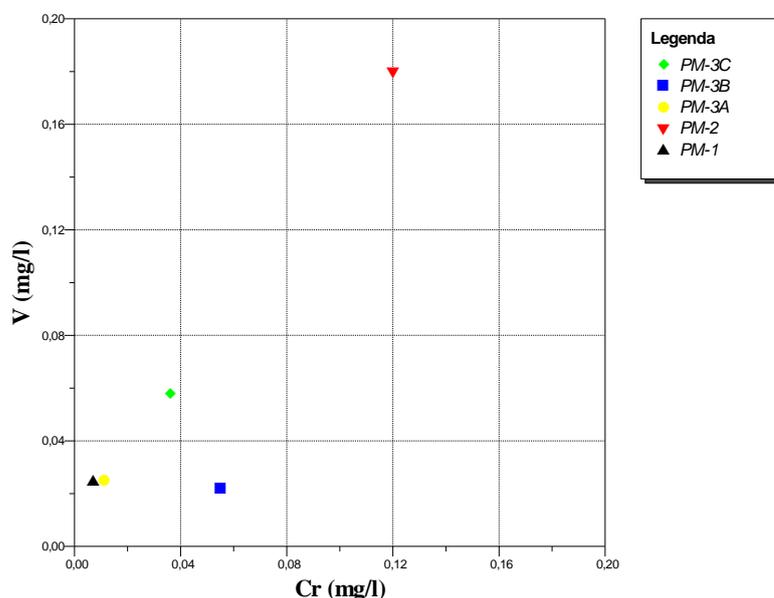


Figura 17 – Gráfico de correlação das concentrações de cromo e vanádio (mg/L)

Observa-se que as concentrações de cromo estão diretamente ligadas às concentrações de vanádio, evidenciando que os mecanismos que controlam as concentrações de cromo devem ser os mesmos que controlam as concentrações de vanádio. Ambos os elementos possuem

propriedades químicas semelhantes, tendo valores muito próximos de número atômico (Cr=23 e V=24) e massa molecular (Cr = 52 e V = 51) e apresentam a mesma tendência de formação de ânions em seus estados oxidados.

As diferentes técnicas analíticas realizadas mostraram boa reprodutibilidade, com exceção da técnica de espectrofotometria de longo caminho óptico, no caso do cromo hexavalente, que apresentou resultados aparentemente superdimensionados no caso das amostras dos poços PM-01 e PM-03A (Tabela 17).

O método de análise de absorção atômica em forno de grafite passando por resina trocadora de cátions, onde é retido o cromo na forma trivalente e passa-se somente o cromo hexavalente (que se apresenta em um complexo aniônico), mostrou-se eficiente, já que os valores obtidos mostraram-se sempre menores do que os analisados para cromo total, utilizando-se o mesmo método. Com isso foi possível estudar a especiação do elemento cromo e estabelecer uma relação de proporção entre o teor de cromo trivalente e hexavalente nas amostras (Tabela 19).

<i>Tabela 19 - Proporções das espécies de cromo hexavalente e trivalente nas amostras de água analisadas</i>		
<i>Amostra</i>	Cr VI (%)	Cr III (%)
PM01	83,7	16,3
PM02	91,3	8,7
PM03A	83,7	16,3
PM03B	89,0	11,0
PM03C	90,2	9,8

Nota-se que o estado de oxidação predominante é o do cromo hexavalente, com predominância mínima na proporção de 83,7%, evidenciando, como já mostrava a bibliografia, que a forma hexavalente deve ser predominante, uma vez que é mais móvel e apresenta as condições de pH e Eh favoráveis para sua estabilidade (Figura 16).

De acordo com a Tabela 18, observa-se que o manganês ficou todo retido na resina trocadora, uma vez que o parâmetro químico não foi detectado nas análises. Já o ferro dissolvido, que se encontra normalmente complexado como cátion bivalente, não foi removido pela resina trocadora.

Observa-se também, pela Tabela 16, que há um aumento das concentrações de cromo nas últimas amostras coletadas dos poços de monitoramento PM2 e dos demais poços multiníveis PM3. Isto se deve provavelmente ao fato das primeiras amostras de água não serem

representativas do aquífero, mas provenientes de água estagnada dentro do poço, e que por isso, não são plenamente representativas da água do aquífero.

6. Ensaio de Bancada

6.1. Definição do pH_{pzc}

A tabela 20 mostra os valores de condutividade elétrica e de pH nas diferentes soluções, analisadas para obtenção do valor de pH_{pzc} :

Tabela 20 – Resultados do experimento pH_{pzc}			
Amostra do PM-01/02 18			
Tempo	Valor de pH solução com água destilada - (A)	Valor de pH solução com KCl (1M) - (B)	pH_{pzc} [2x(A)-(B)]
1 hora	9,14	7,84	6,54
24 horas	8,59	7,62	6,65
Amostra do PM-03 16			
Tempo	Valor de pH solução com água destilada - (A)	Valor de pH solução com KCl (1M) - (B)	pH_{pzc} [2x(A)-(B)]
1 hora	8,41	7,67	6,93
24 horas	7,91	7,51	7,11

O valor de pH_{pzc} encontrado para as amostras de profundidade de cada poço, considerando-se o valor de medição após 24 horas, pois representa o tempo onde já foi atingido o equilíbrio entre o sedimento e a solução, foi de 6,65 para a amostra do PM-01/02 18, e de 7,11 para a amostra do PM-03 16, ou seja, devem ser usados valores de pH maiores do que o encontrado em cada poço para análise de efeito de dessorção, e valores menores para análise de efeitos de adsorção.

6.2. Ensaio de Dissolução de Minerais Pesados

O ensaio de dissolução de minerais pesados consistiu em procurar observar se minerais pesados não-magnéticos, especialmente os piroxênios, como o diopsídio, sofrem intemperismo após contato por 30 dias com uma solução de pH 5, que é comum em ambiente de aquífero

freático raso. A descrição do experimento é detalhada no item 3.4.2 e os resultados são apresentados na Tabela 21.

<i>Tabela 21 – Resultados do ensaio de dissolução de minerais pesados com solução de pH=5</i>		
Elemento	Concentração (mg/L)	Limite de quantificação (mg/L)
Cromo Hexavalente	<0,01	0,01
Cromo Total	0,008	0,001
Ferro	0,020	0,001
Manganês	<0,001	0,001

Do resultado, nota-se que o cromo total e o ferro foram detectados na solução, indicando a ocorrência do intemperismo do piroxênio e a consequente liberação dos metais contidos no mineral para a solução. O cromo hexavalente não foi detectado provavelmente porque a espécie predominante é a do cromo trivalente, que tende a ser a espécie estável nas condições de pH ácido. O limite de detecção empregado na análise de Cr⁶⁺ foi, entretanto, relativamente elevado para observar a possível existência da espécie, o que poderia comprovar a ocorrência de alguma reação redox no processo.

O experimento teve continuação com a separação da fase sólida do experimento inicial e a criação de uma nova solução de pH 10 com esta fase sólida. A expectativa era de que, caso houvesse a detecção de Cr⁶⁺ na solução, alguma reação redox deveria ter acontecido, assim como uma possível reação de dessorção do Cr⁶⁺ a partir de algum mineral secundário produzido (hidróxidos de ferro) com o intemperismo. O pH elevado produziria uma maior competição por sítios de adsorção de ânions. Entretanto, como resultado, não foram detectadas concentrações de cromo na água após 30 dias de tempo de contato da solução com a fase sólida (Tabela 22). Provavelmente, todo o ferro e cromo em solução produzidos no primeiro experimento sofreram precipitação na forma de hidróxidos com a elevação do pH.

<i>Tabela 22 - Resultados do ensaio de dissolução de minerais pesados com solução de pH=10</i>		
Elemento	Concentração (mg/L)	Limite de quantificação
Cromo hexavalente	<0,01	0,01
Cromo Total	<0,01	0,01

Em resumo, este experimento indicou a possibilidade de ocorrência de intemperismo de minerais cromíferos, como o diopsídio, mas não indicou a possibilidade de ocorrência de reações de oxidação do cromo trivalente para hexavalente, tampouco de reações de dessorção.

6.3. Ensaio tipo “Batch Test”

Os ensaios “batch test” realizados objetivaram avaliar a capacidade do material geológico em realizar a adsorção de cromo hexavalente dissolvido em um conjunto de soluções contendo a espécie em várias concentrações. A Tabela 23 apresenta os resultados do ensaio.

<i>Tabela 23 – Resultados dos ensaios tipo batch test</i>			
Concentração de Cr⁶⁺ da solução (mg/L)	Cr⁶⁺ medido na solução após equilíbrio (mg/L)	Concentração de Cr⁶⁺ adsorvida (mg/kg)	pH solução final
0,1	0,08	0,08	8,95
0,2	0,17	0,12	8,5
0,3	0,32	-	8,35
0,4	0,37	0,12	8,96
0,5	0,47	0,12	8,52

As concentrações de Cr⁶⁺ observadas em solução após o equilíbrio da fase sólida com os íons cromato são ligeiramente menores que as concentrações iniciais da solução, exceto pela solução com concentração inicial de 0,3 mg/L de Cr⁶⁺, que possivelmente apresentou algum problema analítico. A pequena queda dos valores das concentrações iniciais indica que os minerais da rocha apresentam alguma capacidade de adsorção dos ânions cromato, mas que o Cr⁶⁺ apresenta uma maior afinidade à água do que ao material sólido.

Levando-se em consideração as concentrações iniciais e finais das soluções e também os dados de volume de solução (200 mL) e da massa dos sedimentos em cada béquer (50 g), foi possível calcular as concentrações de Cr⁶⁺ adsorvidas na fase sólida (Tabela 23) a partir da equação:

$$[\text{Cr}]_{\text{adsorvido}} = ([\text{Cr}]_{\text{sol.inicial}} - [\text{Cr}]_{\text{sol.final}}) * V_{\text{solução}} / M_{\text{sólidos}}$$

Os dados de concentrações de Cr^{6+} na solução de equilíbrio e de Cr^{6+} adsorvido na fase sólida foram plotados em gráfico para a obtenção da isoterma de adsorção de Cr^{6+} pelo material rochoso (Figura 16).

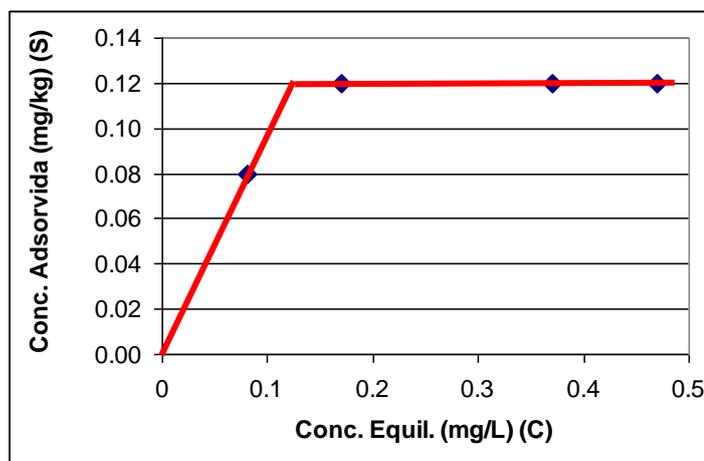


Figura 18 – Curva de resposta à adsorção

Pela Tabela 23 e pela Figura 18, nota-se que o material geológico não tem capacidade de adsorver Cr^{6+} em concentrações mais elevadas que 0,12 mg/kg, sendo que a curva resultante lembra o comportamento de uma isoterma de Langmuir (Deutsch, 1997). As concentrações de Cr^{6+} das soluções iniciais são, portanto, elevadas para a capacidade de adsorção do material geológico.

Pela Figura 18, nota-se que o limite de capacidade de adsorção do material geológico é de 0,12 mg/kg. Considerando-se este valor, além do peso específico dos minerais da fase sólida ($2,65 \text{ g/cm}^3$) e a porosidade do aquífero (0,2), é possível calcular as concentrações teóricas de Cr^{6+} na água subterrânea, caso todo o Cr^{6+} sofresse dessorção, pela seguinte equação (Appelo & Postma 1993):

$$[\text{Cr}]_{\text{água}} \text{ (mg/L)} = [\text{Cr}]_{\text{solo}} \text{ (mg/kg)} * (\text{peso específico} / \text{porosidade})$$

Na tentativa de se obter maior precisão no dados para avaliação da capacidade de adsorção e ajuste da curva de solubilidade, foi realizada uma segunda etapa do experimento, utilizando-se da mesma metodologia da primeira, porém com concentrações iniciais mais diluídas e também com a utilização do aparelho DR2800, que possibilita um menor limite de quantificação para o cromo hexavalente (0,001 mg/L). Os dados são apresentados na tabela 24.

Tabela 24 – Resultados dos ensaios tipo batch test (etapa II)		
Concentração de Cr⁶⁺ da solução (mg/L)	Cr⁶⁺ medido na solução após equilíbrio (mg/L)	pH solução final
0,037	0,039	8,86
0,069	0,077	8,9
0,111	0,122	8,94
0,167	0,169	8,74
0,216	0,216	8,87

Nota-se, pela Tabela 24, que após o equilíbrio da fase sólida com os íons cromato, não houve mudanças de valores significantes, sendo que os valores que se encontraram acima das concentrações iniciais na solução após o equilíbrio podem estar associados à imprecisão analítica do aparelho de medição. Com isso, concluiu-se que não ocorreu adsorção dos íons cromato pela amostra de sedimento nesta segunda etapa do experimento. Portanto, considerando-se apenas os dados obtidos na primeira etapa do experimento, apresentados na Tabela 23, estima-se que as concentrações de Cr⁶⁺ na água podem chegar a 1,59 mg/L nestas condições, valor este uma ordem de magnitude maior que as mais elevadas concentrações observadas na água subterrânea em Urânia (0,139 mg/L – Tabela 12). Considerando-se que boa parte do Cr⁶⁺ esteja adsorvido na fase sólida através de ligações relativamente fracas na camada dupla difusa (Kehew, 2001), é possível que a competição de ânions por sítios de adsorção (elevação de pH no aquífero, por exemplo) possa deslocar o Cr⁶⁺ da fase sólida para a água subterrânea nos níveis de concentrações observados.

6.4. Ensaio de Interação Água-Rocha em pH 10

Este ensaio foi realizado como uma continuação do ensaio de *batch test*, tendo como objetivo verificar a possível competição de íons Cr⁶⁺ com íons OH⁻ por sítios de adsorção do material sólido. Para tanto, preparou-se uma solução de hidróxido de sódio a pH 10 para entrar em contato com as fases sólidas. Os resultados do experimento são reportados na Tabela 25.

<i>Tabela 25 – Resultados do ensaio de interação água-rocha em pH 10 com ajuste de NaOH</i>			
Amostra	pH	Cr⁶⁺ (mg/L)	Cr total (mg/L)
PM-01/02-9	10,04	<0,01	<0,01
PM-01/02-16	10,27	<0,01	<0,01
PM-03-8	10,28	<0,01	<0,01
PM-03-16	10,06	<0,01	<0,01

Os resultados indicaram concentrações de Cr⁶⁺ e Cr total abaixo dos limites de detecção do método de espectrofotometria, e aparentemente, os íons OH⁻ não competem com o Cr⁶⁺ por sítios de adsorção nas condições do teste. Stollenwerk and Grove (1985), em experimento semelhante, observaram uma recuperação de 13% de Cr⁶⁺ adsorvido após o contato da fase sólida com uma solução de KOH em pH 13, consideravelmente mais elevado do que o utilizado neste experimento. Os autores também observaram remoção de cromo adsorvido na fase sólida com a competição de outros ânions em solução alcalina, como o sulfato e bicarbonato.

Sabendo-se disso foi realizado o mesmo tipo de experimento, mas utilizando-se uma solução rica em bicarbonato de sódio, com 100 mg/L de Na₂CO₃, colocada em contato com as amostras de sedimento do mesmo poço e mesma profundidade usadas anteriormente. Os valores de pH obtido após uma hora de contato, resultaram em pHs que variaram entre 9,5 e 10. Após esse tempo, foi verificada uma ligeira diminuição nos valores de pH, que foram ajustados com NaOH. As amostras foram agitadas durante 1 semana por agitadores magnéticos, e, após 1 mês, foi realizada a medição dos valores para cromo hexavalente, apresentados na tabela 26:

<i>Tabela 26 – Resultados do ensaio de interação água-rocha em solução rica em bicarbonato, em pH 10</i>		
Amostra	pH	Cr⁶⁺ (mg/L)
PM-01/02-9	10,08	<0,01
PM-01/02-18	10,15	<0,01
PM-03-8	9,98	<0,01
PM-03-16	10,12	<0,01

Os resultados indicaram que não houve competição dos íons bicarbonato (HCO₃⁻) com sítios de adsorção de Cr⁶⁺. Considera-se que, dada a não verificação de concentrações de cromo

no ensaio de interação água-rocha a pH 10, é necessário de utilização de equipamento analítico com limite de detecção menor, e/ou ajuste de tempo da cinética para que a reação possa ocorrer.

6.5. Ensaio de solubilização

O objetivo dos ensaios de solubilização foi o de verificar se as soluções resultantes do contato com os minerais da rocha seriam semelhantes hidroquimicamente com a água do aquífero, notadamente com relação ao cromo. Os resultados das análises químicas de cátions e ânions dos ensaios de solubilização são apresentados na Tabela 27.

<i>Tabela 27 – Resultados dos ensaios de solubilização</i>					
Parâmetro	PM-01/02 5 (30 metros)	PM-01/02 17 (90 metros)	PM-03 4 (35 metros)	PM-03 8 (55 metros)	PM-03 16 (95 metros)
pH	8,01	8,12	8,07	8,08	8,02
Cond.El.	167,8	158,9	234	260	211
HCO ₃	94,43	104,17	103,84	112,60	100,92
Cloreto	2,3	1,1	1,4	1,7	1,4
Fluoreto	0,19	0,092	0,15	0,10	0,11
Fosfato	<0,010	0,017	<0,010	0,079	<0,010
Sulfato	0,021	0,40	0,11	0,053	0,63
Alumínio	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Arsênio	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Bário	0,18	0,069	0,15	0,076	0,078
Cálcio	27	25	24	24	26
Cromo total	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Cr ⁶⁺	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Estrôncio	0,32	0,95	0,22	0,73	1,6
Ferro	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Magnésio	11	2,9	9,2	11	7,4
Manganês	<0,001	<0,001	<0,001	0,003	<0,001
Molibdênio	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Potássio	3,1	0,98	3,3	3,5	2,6
Selênio	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Sílica	34	16	39	32	30
Sódio	2,3	25	2,9	2,6	3,7
Vanádio	<0,005	<0,005	<0,005	0,018	0,016

As amostras de material rochoso escolhidas para este ensaio são provenientes das mesmas profundidades dos filtros dos poços de monitoramento instalados. Desta forma, os resultados da Tabela 27 se relacionam com os resultados das análises químicas da água subterrânea dos poços de monitoramento apresentados na Tabela 16. Pouca correlação foi obtida, entretanto, entre

estes resultados de análises, não tendo sido possível reproduzir a água subterrânea em laboratório a partir da água destilada em contato com a rocha do aquífero. Os principais destaques que diferenciam os dois conjuntos de amostras são:

- os valores de pH das amostras de solubilizado são próximas de 8, enquanto que as amostras de água subterrânea variam de 6,4 a 10,7;
- o Cr^{6+} não foi detectado em nenhuma amostra de solubilizado, provavelmente devido ao elevado limite de quantificação. Já o Cr total foi detectado em todas as amostras de solubilizado em concentrações baixas e constantes (0,02 mg/L). A água subterrânea exibiu valores variáveis de concentração de Cr^{6+} e Cr total;
- a condutividade elétrica e os cátions maiores, que apresentaram concentrações distintas nas amostras de solubilizado em relação às amostras de água subterrânea.

As principais semelhanças entre as amostras de solubilizado e as amostras de água subterrânea são:

- todas as águas são bicarbonatadas cálcicas;
- há uma maior concentração de sílica nas amostras de solubilizado e de água subterrânea dos poços PM-1, PM-3A e PM-3B;
- há uma maior concentração de sódio na água do poço PM-2 e na amostra de solubilizado correlata (PM-01/02 17) que, por sua vez, guarda boa correlação com os resultados de sódio adsorvido nos ensaios de capacidade de troca de cátions desta amostra (Tabela 11).

Vários fatores devem contribuir para as diferenças notadas entre as amostras de água, dentre elas estão: (1) a herança hidroquímica da água subterrânea que se desloca de profundidades mais rasas do aquífero e numa mesma linha de fluxo; (2) as diferenças de condições do laboratório e do aquífero, especialmente no que se refere aos gases dissolvidos, potencial redox, luz e temperatura; e (3) a cinética das reações químicas no aquífero e no laboratório.

6.6. Ensaio de Interação Água do Aquífero-Rocha

O ensaio realizado em que a própria água do aquífero entrou em contato com a rocha do aquífero serviu para complementar os ensaios de solubilidade descritos acima. A Tabela 28 apresenta a comparação dos resultados de análises de pH, Eh, CE e Cr^{6+} obtidos para a água subterrânea no campo (setembro/2008), antes do experimento (outubro/2008) e após o experimento (dezembro/2008).

Tabela 28 - Resultados dos parâmetros hidroquímicos obtidos em campo, antes do experimento e após o experimento de contato da água subterrânea com a rocha

	pH			Eh			Cond. Elétr.			Cr ⁶⁺		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
PM01	7,68	8	7,4	230	206	285	408	400	491	<0,01	<0,01	<0,01
PM02	9,54	9,48	8,73	-12	146	225	206	236	212	0,11	0,10	0,09
PM03A	6,48	7,01	6,67	227	286,6	266,5	135,8	132,9	140,3	0,01	0,01	<0,01
PM03B	7,81	8	7,72	213	242	257,5	261	256	319	0,04	0,04	0,02
PM03C	10,96	10,65	8,19	15	98	223	374	331	196,2	0,02	0,03	0,02

Observações: Eh em mV, Condutividade elétrica em $\mu\text{S}/\text{cm}$ e concentração de Cr⁶⁺ em mg/L;

A – dados de parâmetros hidroquímicos da água subterrânea obtidos em campo em setembro/2008;

B – dados de parâmetros hidroquímicos da amostra de água subterrânea obtida em laboratório em outubro/2008;

C – dados de parâmetros hidroquímicos da mesma água após o contato com a rocha, em dezembro/2008.

As seguintes observações foram notadas após o experimento: (1) não há modificações significativas nos valores de pH, condutividade elétrica e Cr⁶⁺ nas amostras de água obtidas em setembro (campo) e outubro/2008 (antes do experimento); (2) há uma diminuição do pH em todas as amostras até o final do experimento, especialmente naquelas em que o pH era muito elevado no aquífero (PM-02 e PM-03C), provavelmente por conta do contato com o CO₂ atmosférico e com a precipitação de minerais carbonáticos (vide reação 1, item 5.1.4); (3) há uma substancial elevação do Eh especialmente nos poços mais profundos devido ao contato com O₂ atmosférico; (4) há uma diminuição da condutividade elétrica, especialmente no PM-03C, também provavelmente devido à precipitação de minerais carbonáticos; há porém uma expressiva elevação do conteúdo de sais dissolvidos na água do PM-03B no final do experimento (dissolução de carbonatos?); (5) há uma diminuição sutil nas concentrações de Cr⁶⁺ nas amostras ao final do experimento, que pode estar ligada com a diminuição de pH em todos os poços, mas que também pode ser atribuída ao erro do método analítico empregado (elevado limite de quantificação).

Neste experimento verificou-se que a água subterrânea sofre alterações na sua composição mesmo após o contato com a rocha original proveniente da mesma profundidade da amostra de água, indicando que a falta de controle em algumas condições em laboratório (tal como o contato com gases atmosféricos) interfere no resultado final do experimento, podendo torná-los inconclusivos e apenas indicativos.

7. Modelo Geoquímico Conceitual

As concentrações de cromo na água dependem da química das espécies de cromo trivalente e hexavalente e podem ser controladas por processos de precipitação/dissolução de minerais contendo cromo, reações redox e reações de adsorção/desorção. O modelo hidrogeoquímico conceitual do aquífero foi construído com base principalmente nas observações da mineralogia, da composição química da fase sólida e da água subterrânea e em pesquisa bibliográfica. Os resultados dos experimentos de laboratório contribuíram apenas de forma limitada para a construção deste modelo, uma vez que não puderam ser comprovadas algumas afirmações baseadas em bibliografia com os experimentos executados no presente trabalho.

Uma avaliação da possibilidade de ocorrência de cada um destes processos hidrogeoquímicos no aquífero é realizada a seguir.

Precipitação e dissolução de minerais

De acordo com Richard & Bourg (1991), minerais de Cr^{6+} são muito raros na natureza, principalmente por conta de sua elevada solubilidade. Os autores indicam que os minerais de Cr^{3+} são os que controlam as concentrações de cromo na água, sendo os mais importantes a cromita (FeCr_2O_4) e o hidróxido de ferro-cromo amorfo ($[\text{Fe}_{1-x},\text{Cr}_x](\text{OH})_3$), onde a fração molar (x) de cromo é pequena (ao redor de 1%) para condições naturais típicas. O hidróxido de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) é uma outra fase mineral que se forma a partir de soluções livres de ferro. Destes minerais, o $[\text{Fe}_{1-x},\text{Cr}_x](\text{OH})_3$ é a fase mais comum que controla a solubilidade do cromo em ambientes naturais.

As análises mineralógicas e químicas realizadas por diferentes técnicas indicaram a ocorrência dos seguintes minerais portadores de cromo: diopsídio (mais comum em volume - $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$), cromita (FeCr_2O_4), manganocromita ($(\text{Mn,Fe})(\text{Cr,V})_2\text{O}_4$) e as capas de argilominerais contendo hidróxidos de ferro. Quantidades expressivas de cromo também foram identificadas na hematita (Fe_2O_3), ilmenita (FeTiO_3) e rutilo (TiO_2) provenientes de amostras de solo raso, em concentrações que alcançam 5% (Almodovar 2000).

A Tabela 29 apresenta o índice de saturação de alguns minerais que podem fornecer indicações sobre o comportamento dos minerais cromíferos no aquífero. Dada a ausência de dados termodinâmicos da augita, devido à sua complexidade e heterogeneidade química, os índices de saturação do diopsídio, um piroxênio de composição e estrutura química similar à da augita, são apresentados. Notam-se valores negativos do índice de saturação do diopsídio para as

amostras de água dos poços mais rasos a intermediários do aquífero (PM-01, PM-03A e PM-03B), indicando que os minerais desta família tendem a apresentar condições de dissolução no aquífero, tal como se observa na Figura 7. De acordo com Richard & Bourg (1991), o Cr^{3+} produzido nas reações de intemperismo rapidamente precipita como hidróxidos ou é adsorvido por hidróxidos de ferro e manganês. Já na base do aquífero, os piroxênios tendem a apresentar valores positivos de índice de saturação, denotando condições não propícias para o intemperismo. Os piroxênios são um grupo de minerais dos mais reativos nos processos de intemperismo de acordo com a série de estabilidade de minerais de Goldich (Kehew 2001). Considerando estas observações, indica-se que as augitas cromíferas são as principais fontes primárias de cromo para a água. Os ensaios de dissolução de minerais pesados (Tabela 21) confirmaram, inclusive, a ocorrência de dissolução de minerais e a detecção de cromo na água.

Tabela 29 – Índice de saturação dos principais minerais portadores de cromo do aquífero

Poço Prof. filtros	Unidade metros	PM-01 32-38m	PM-02 88-94m	PM-03A 22-28m	PM-03B 42-48m	PM-03C 92-98m
I.S. Diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)	<i>adim.</i>	-2,20	0,03	-7,74	-1,49	5,09
I.S. Cromita ($\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$)	<i>adim.</i>	2,75	5,92	1,14	4,74	2,35
I.S. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (am)	<i>adim.</i>	0,28	1,22	-0,29	1,04	0,01
I.S. Ferridrita ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)	<i>adim.</i>	0,01	0,22	0,32	0,12	-2,07
I.S. Hematita (Fe_2O_3)	<i>adim.</i>	13,90	14,37	14,60	14,33	9,93

I.S. = Índice de saturação do mineral *adim.* = adimensional

Os índices de saturação da cromita são sempre positivos no aquífero (Tabela 29), o que faz acreditar que este mineral seja geoquimicamente estável no aquífero, não sofrendo dissolução. A manganocromita não possui dados termodinâmicos no MINTEQA2, porém seu comportamento geoquímico deve ser semelhante à da cromita. A possibilidade de dissolução do hidróxido de ferro-cromo amorfo ($[\text{Fe}_{1-x},\text{Cr}_x](\text{OH})_3$), mineral possivelmente presente nas capas de argilominerais observadas, foi avaliada através dos valores de índices de saturação do $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ e da ferridrita ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), que correspondem aos extremos da solução sólida avaliada. A maior parte dos índices de saturação destes minerais possui valores positivos, indicando condições de estabilidade geoquímica do mineral no aquífero, exceto no PM-03C que apresenta valor negativo de índice de saturação da ferridrita. Ademais, os poços que

apresentaram as maiores concentrações de cromo no aquífero (PM-02 e PM-03B) são aqueles em que os índices de saturação do $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ e da ferridrita se mostram mais positivos.

Reações redox

O cromo presente nos minerais encontra-se no estado Cr^{3+} . Para ser possível a existência de Cr^{6+} na água, uma reação redox necessariamente precisa acontecer para oxidar o Cr^{3+} para o Cr^{6+} . As reações redox para esta transformação somente podem acontecer na presença de um outro par redox, como o $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2(\text{aq.})$ e $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ em ambientes aquáticos naturais (Richard & Bourg 1991). O oxigênio dissolvido pode oxidar pequenas quantidades de Cr^{3+} em pH maior que 9 (Fendorf & Zazoski 1992), entretanto, de acordo com Richard & Bourg (*op cit.*), a velocidade de oxidação é muito lenta, favorecendo que o Cr^{3+} seja envolvido em reações paralelas mais rápidas, como a adsorção e a precipitação. Considerando, entretanto, que o tempo de residência da água em aquíferos pode chegar a milhares de anos e que os valores de pH são relativamente elevados no aquífero profundo, considera-se que a possibilidade de ocorrência desta reação não pode ser negligenciada.

Entretanto, os óxidos de manganês, geralmente presentes nas capas dos grãos maiores ou disseminados na matriz como grãos finos, são considerados como os principais agentes responsáveis pela oxidação do Cr^{3+} para Cr^{6+} em aquíferos (Apte et al 2006; Kim *et al.* 2002; Sedlak and Chan 1997; Richard and Bourg 1991; Eary and Rai 1987; Fendorf and Zazoski 1992; Fendorf 1995; Bartlett and James 1979).



De acordo com a reação 3, poderia se esperar que as concentrações de Cr^{6+} teriam correlação com as concentrações de Mn^{2+} na água, embora isto não se observe na prática, dado que o Mn^{2+} não é frequentemente detectado nas porções intermediárias e profundas do aquífero, onde o Cr^{6+} é detectado em concentrações mais elevadas. Entretanto, qualquer Mn^{2+} formado durante a oxidação do Cr^{3+} é convertido de volta à MnO_2 na presença de oxigênio dissolvido (Apte *et al.* 2006). De fato, o cromo e o manganês formam um par de elementos químicos de tendências geoquímicas opostas já que, sob condições oxidantes, o Cr^{6+} é solúvel como CrO_4^{2-} e o Mn^{4+} está presente como MnO_2 ; sob condições redutoras, o Cr^{3+} é removido da solução como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e o Mn^{2+} é solúvel (Richard & Bourg 1991). A mesma relação (correlação inversa entre

o Cr^{6+} e o Mn^{2+}) também foi observada por Gonzalez et al. (2005) no caso de ocorrência de Cr^{6+} natural nos aquífero Aroma Red Sands na Califórnia.

As concentrações mais baixas de cromo na água do aquífero mais raso estão provavelmente relacionadas com o pH tendendo para a acidez. Algumas reações redox prevalecem em meio relativamente mais ácido e que provocam a redução do Cr^{6+} para Cr^{3+} , como a oxidação da matéria orgânica, oxidação do ferro ferroso e os processos de nitrificação (Charlet and Manceau 1992; Rai *et al.* 1989).

Reações de adsorção

A adsorção é um processo bastante importante que controla a mobilidade do cromo. O Cr^{3+} é rapidamente e fortemente imobilizado por adsorção em argilominerais de baixo valor de pH_{pzc} (tal como as esmectitas presentes), processo este que é intensificado com a elevação do pH da água. Já o Cr^{6+} , devido à sua natureza aniônica, é preferencialmente retido em superfícies carregadas positivamente, como os hidróxidos de ferro e alumínio (minerais com elevados valores de pH_{pzc}), principalmente em condições hidroquímicas neutras a ácidas. Desta forma, grande parte do Cr^{6+} produzido pela oxidação do Cr^{3+} pode ser adsorvido por estes hidróxidos de ferro e alumínio presentes no aquífero.

Entretanto, segundo Rai *et al.* 1989 e Zachara *et al.* 1987, a adsorção do Cr^{6+} decresce em pH alcalino e na presença de outros ânions competidores, elevando a sua mobilidade, sendo este, possivelmente, o fenômeno mais provável que ocorre na água do PM-02 e na água dos poços de abastecimento PP-04 e PP-05 (Bourotte *et al.*, 2009), que apresenta as mais elevadas concentrações de Cr^{6+} dentre os poços analisados, embora neste trabalho não tenha sido possível observar esse fenômeno com os ensaios de dissolução de minerais pesados em $\text{pH}=10$ (item 6.2) e com o ensaio de interação água rocha com ânions competidores em $\text{pH}=10$ (item 6.4), que poderiam comprovar tal afirmação. A elevação do pH para valores anômalos, que está provavelmente relacionada com as reações de dissolução de minerais carbonáticos e de troca iônica envolvendo o sódio e cálcio na base do aquífero, está provavelmente causando a dessorção dos ânions de Cr^{6+} para a água do aquífero.

8. Conclusões

Tendo em vista o descrito neste trabalho e considerando os objetivos propostos, as seguintes conclusões são apresentadas:

1. Quanto à caracterização da fase sólida do aquífero

Marcolan (2006) e Marcolan & Bertolo (2007) indicaram que as amostras são de cor arenitos finos marrom avermelhados (indicando a presença de óxidos de ferro), apresentando cimentação carbonática (disperso ou como concreções), e mineralogia largamente predominante de quartzo, seguida de feldspato, opacos e piroxênio.

Neste estudo foram efetuadas análises por WDS e microsonda eletrônica que indicaram concentrações de cromo de até 12.600 ppm em cristais de diopsídio. Uma considerável concentração de cromo é ainda observada em capas de argilomineral, atingindo valores de até 650 ppm.

O material sólido apresenta ainda uma capacidade de troca de cátions da ordem de 30 meq/100g, valor expressivamente maior que a capacidade de troca de cátions do solo superficial do local (4 meq/100g). A seguinte ordem de abundância de cátions adsorvidos é observada: Ca>>Mg>>K>Na. Há, porém, na porção mais profunda do aquífero junto ao poço PM-2, uma anomalia de sódio adsorvido (cerca de 20% do CTC total) que influencia na composição química da água subterrânea.

2. Quanto às características hidroquímicas da água do aquífero

As análises químicas das amostras de água provenientes dos poços de monitoramento instalados indicaram a ocorrência de estratificação de águas de diferentes perfis hidroquímicos, formando zonas hidrogeoquímicas diferenciadas no aquífero. Chama a atenção a identificação de águas localizadas na base do aquífero com pH anormalmente alcalino, alcançando valores superiores a 10. Os poços de monitoramento mais rasos apresentam pH neutro a ligeiramente ácido.

As águas, no geral, são do tipo bicarbonatadas cálcicas, porém com uma elevação do conteúdo de sódio na base do aquífero. A elevação do pH e da alcalinidade do topo para a base do aquífero controla a solubilidade da calcita, que exibe valores crescentes de índice de saturação, até a sua saturação/supersaturação na base do aquífero. A elevação de Na⁺ na base do aquífero, seguida da diminuição das concentrações de Ca²⁺ e Mg²⁺ e da relação molar

$\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$, sugere a ocorrência de uma reação de troca catiônica nas porções mais profundas do aquífero. Tal afirmação é corroborada pelos resultados das análises de capacidade de troca de cátions (CTC), que apresentou uma contínua elevação de sódio adsorvido na base do aquífero junto ao poço PM-2. A reação de troca catiônica de sódio pelo cálcio faz diminuir as concentrações de Ca^{2+} na água do aquífero e parece controlar a dissolução de minerais carbonáticos, elevando o pH e as concentrações de HCO_3^- .

O cromo foi identificado na água predominantemente na forma hexavalente, com concentrações que atingiram 0,139 mg/L, acima, portanto do limite de potabilidade (0,05 mg/L). A ocorrência de valores mais elevados de cromo na água parece estar associada a ambientes de elevados pH e Eh, tal como ocorre no poço PM-02. Já os poços rasos, que apresentam águas neutras, apresentam baixo conteúdo de cromo.

A especiação do cromo foi obtida por modelação matemática (PHREEQC) e calculada com base no pE (Eh) obtido pela equação de Nernst a partir das concentrações de cromo total e de cromo hexavalente obtidas em laboratório. A espécie de Cr^{6+} predominante é o ânion CrO_4^{2-} , enquanto que a espécie de Cr^{3+} mais comum é o $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$, desprovida de carga.

Diferentes métodos de coleta das amostras de água interferem na sua composição química. Em geral, as amostras de água coletadas pelo método de baixa vazão com bomba de bexiga resultaram em concentrações de cromo relativamente menores que aquelas coletadas com bomba elétrica submersa. As razões para esta variação estão ligadas com a coleta de amostra de água estagnada dentro do poço pelo método de baixa vazão (menores concentrações) e, possivelmente, com a turbulência gerada no aquífero pela bomba elétrica (maiores concentrações). Nos poços profundos, identificou-se que a elevação das concentrações de cromo com o tempo de bombeamento está relacionada com a captação de fluxos mais profundos no aquífero (Bourotte, 2009). Novos estudos necessitam ser realizados para relacionar as concentrações de cromo com taxas de bombeamento diferentes num mesmo poço.

Diferentes técnicas analíticas e de preparação de amostras foram empregadas para as determinações de cromo total e hexavalente numa segunda campanha de coleta de amostras de água subterrânea. O método de análise por absorção atômica em forno de grafite precedido pela preparação das amostras de água com resina trocadora de cátions mostrou-se muito interessante, pois foi possível realizar as análises de cromo total e hexavalente com limites de quantificação substancialmente menores (da ordem de 0,1 $\mu\text{g/L}$), e estabelecer uma relação de proporção mais confiável entre as espécies de Cr^{6+} e Cr^{3+} na água subterrânea. Nesta ocasião, verificou-se

também que ocorre uma forte correlação entre as concentrações de cromo e vanádio na água subterrânea, confirmando a informação de que o Cr^{6+} e o V apresentam comportamento geoquímico semelhante.

Foram realizados experimentos em laboratório para que pudessem tentar serem recriadas possíveis condições e reações do aquífero em laboratório, mas contribuíram apenas de forma limitada, uma vez que não puderam ser observadas algumas afirmações da bibliografia. Os resultados indicaram: (1) o pH_{pzc} é neutro, ficando em valores em torno de 7; (2) o ensaio de dissolução de minerais pesados indicou que há a passagem de cromo (na forma trivalente) para a água, provavelmente da dissolução do diopsídio; (3) os ensaios de “batch test” realizados indicaram que o material sólido do aquífero apresenta alguma capacidade de adsorção de Cr^{6+} , chegando a um máximo de 0,12 ppm. Caso todo este Cr^{6+} sofresse dessorção, a concentração teórica possível de Cr^{6+} dissolvido na água seria de 1,59 mg/L, valor este uma ordem de magnitude maior que as mais elevadas concentrações observadas na água subterrânea em Urânia (0,139 mg/L); (4) O ensaio de interação água-rocha em $\text{pH} = 10$, não evidenciou uma possível competição entre os ânions (OH^-) e (HCO_3^-) com o Cr^{6+} , provavelmente pelo alto limite de detecção do método analítico; (5) o ensaio de solubilização indicou a passagem de pequenas concentrações de cromo para a água e que a composição química da água do ensaio é semelhante à água do aquífero; (6) o ensaio de interação água do aquífero-rocha relatou algumas diferenças na composição química da água após o contato da água do aquífero com o sedimento, devido às condições diferenciadas de laboratório em relação ao aquífero.

3. Quanto às reações geoquímicas no aquífero

As reações geoquímicas que explicam a passagem do cromo da fase sólida para a água são complexas e provavelmente envolvem a ocorrência de dissolução de minerais contendo Cr^{3+} , seguida de uma reação redox que oxida o Cr^{3+} para o Cr^{6+} e de reações de adsorção/troca iônica, em que o pH controla a mobilidade do Cr^{6+} .

Dentre as reações de dissolução de minerais cromíferos, destaca-se a ocorrência de dissolução do diopsídio cromífero. As análises de microscopia óptica indicaram a ocorrência de feições de dissolução neste mineral, que também apresentou índices de saturação negativos, principalmente nas porções rasas e intermediárias do aquífero. De acordo com a bibliografia, o cromo produzido no intemperismo de minerais primários rapidamente se precipita como hidróxidos ou é adsorvido por hidróxidos de ferro e manganês. Indica-se que o intemperismo dos diopsídios cromíferos deve ser o processo inicial de disponibilização de cromo para a água. Os

ensaios de bancada de dissolução de minerais pesados confirmaram, inclusive, a ocorrência de dissolução dos minerais e a detecção de cromo na água do experimento. Outros minerais cromíferos, como a cromita e os óxidos e hidróxidos de ferro não apresentaram índices de saturação indicando condições de dissolução no aquífero, não sendo considerados, portanto, fontes potenciais importantes.

O Cr^{6+} somente pode ocorrer na água subterrânea após a ocorrência de uma reação de oxidação-redução a partir do Cr^{3+} que ocorre nos minerais. Vários autores reconhecem que esta oxidação ocorre a partir da redução de óxidos de manganês presentes como minerais em aquíferos, liberando Mn^{2+} , que posteriormente sofre nova oxidação. A ocorrência desta reação é fortemente dependente das condições de Eh e pH das soluções, em que se exigem condições oxidantes e de pH elevado. Nesta pesquisa, a ocorrência das reações de oxidação Cr^{3+} para o Cr^{6+} não foram observadas experimentalmente, entretanto, há elementos que fazem acreditar pela ocorrência dessas reações, pois o aquífero apresenta conteúdo expressivo de óxidos de manganês na fase sólida, que faria possível a oxidação do Cr^{3+} para o Cr^{6+} nas porções intermediárias e profundas do aquífero.

A adsorção é um processo bastante importante que controla a mobilidade do cromo. O Cr^{3+} é rapidamente e fortemente imobilizado por adsorção em argilominerais de baixo valor de pH_{pzc} , enquanto que Cr^{6+} , devido à sua natureza aniônica, é preferencialmente retido em superfícies carregadas positivamente, como os hidróxidos de ferro e alumínio (minerais com elevados valores de pH_{pzc}), principalmente em condições hidroquímicas neutras a ácidas. Desta forma, grande parte do Cr^{6+} produzido pela oxidação do Cr^{3+} pode ser adsorvido pelos hidróxidos de ferro e alumínio presentes no aquífero.

Segundo a bibliografia, a adsorção do Cr^{6+} decresce na medida da elevação dos valores de pH e na presença de outros ânions competidores, como o sulfato e o bicarbonato, elevando a sua mobilidade. Este é, possivelmente, o fenômeno mais provável que ocorre na água do PM-02 e na que apresenta as mais elevadas concentrações de Cr^{6+} dentre os poços analisados, embora os experimentos realizados não tenham comprovado tal afirmação.

A elevação da alcalinidade e do pH para valores anômalos está provavelmente relacionada com as reações de dissolução de minerais carbonáticos e de troca iônica envolvendo o sódio e cálcio na base do aquífero. A elevação das concentrações de OH^- , de HCO_3^- e de CO_3^{2-} relacionada com estas reações estão provavelmente elevando a competição pelos sítios de

adsorção de ânions e causando a dessorção dos ânions de Cr^{6+} para a água do aquífero. Embora tal indicação não tenha sido confirmada pelos ensaios de laboratório executados, acredita-se que pequenas alterações das condições hidroquímicas globais da água subterrânea já sejam suficientes para promover a remoção de uma pequena parcela de Cr^{6+} fracamente adsorvido no material sólido, parcela esta que já justificaria as concentrações de Cr^{6+} detectadas na água.

9. Referências Bibliográficas

- ALMODOVAR, M. L. N.; (1995). Estudo da anomalia de cromo nas águas subterrâneas da região noroeste do Estado de São Paulo. São Paulo, 101 p. (Dissertação de Mestrado) – Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo.
- ALMODOVAR, M.L.N.; (2000). A origem natural da poluição por cromo no Aquífero Adamantina, município de Urânia (SP), Tese de doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 199 p.
- APPELO, C. A. J. & POSTMA, D.; (1993). Geochemistry, groundwater and pollution. Taylor & Francis Books, London, 649 pp.
- APTE, A. D., TARE, V., BOSE, P. ; (2006). Extent of oxidation of Cr^{3+} to Cr^{6+} under various conditions pertaining to natural environment. Journal of Hazardous Materials, B128, p.164–174.
- BALL, J. W., IZBICKI, J. A.; (2004). Occurrence of hexavalent chromium in ground water in the western Mojave Desert, California. Applied Geochemistry 19 1123-1135.
- BARTLETT, R. J., JAMES, B.; (1979). Behavior of chromium in soils: III. Oxidation. Journal of Environmental Quality. American Society of Agronomy, v.8, p. 31-35.
- BECQUER T., QUANTIN C., ROTTE-CAPET S., GHANBAJA J., MUSTIN C., HERBILLON A.J.; (2006). Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia. European Journal of Soil Science, 57, 200-213.
- BERTOLO R., HIRATA, R., SRACEK, O.; (2006). Geochemistry and geochemical modeling on unsaturated zone in a tropical region in Urânia, São Paulo State, Brazil. Journal of Hydrology 329, 49-62.
- BERTOLO, R.; (2009). Complementação da investigação hidrogeoquímica do cromo no aquífero Adamantina em Urânia, SP. Relatório Científico Final de Projeto de Auxílio Pesquisa da FAPESP, processo número 05/60502-3. 161 p.
- BERTOLO, R.; MARCOLAN, L., BOUROTTE, C.; (2009). Relações Água-Rocha e a Hidrogeoquímica do Cromo na Água Subterrânea de Poços de Monitoramento Multiníveis de Urânia, SP, Brasil. Revista do IGc-USP.
- BOUROTTE, C., BERTOLO, R., ALMODOVAR, M.; HIRATA, R.; (2009). Natural occurrence of hexavalent chromium in a sedimentary aquifer in the State of São Paulo, Brazil. Annals of the Brazilian Academy of Sciences. No prelo.

- BRANDT NETO, M., PETRI, S., COIMBRA, A. M.; (1985). Argilominerais do Grupo Bauru: considerações genéticas. In: Simpósio Regional de Geologia, 5., São Paulo. Atas. São Paulo, SBG – Núcleo São Paulo. V.1, p. 61-74.
- BRIGATTI, M. F., FRANCHINI, G., LUGLI, C., MEDICI, L., POPPI, L., TURCI, E. ; (2000). Interaction between aqueous chromium solutions and layer silicates. *Applied Geochemistry* 15, p. 1307-1316
- BUCHRIESER, D. ; (2006). Extração seqüencial de Cr, Fe e Mn em sedimentos da Formação Adamantina, Grupo Bauru (Cretáceo Superior). (Monografia de Trabalho de Formatura), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 45 p.
- CAGNON, F.A.; (2003). Origem e hidroquímica do nitrato nas águas subterrâneas do Aquífero Adamantina em Urânia SP. São Paulo. 1489 p. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências/USP).
- CALDER, L. M.; (1988). Chromium in Groundwater. In: NRIAGU, J.; NIEBOER, E. Chromium in the natural and human environments-advances in environmental science and technology. Ontario, John Wiley & Sons. 31 p.
- CALLENDER, E.; (2004). Treatise on geochemistry – Vol. 9: environmental geochemistry, Chap. 9.03 “Heavy metals in the environment – Historical Trends”. Elsevier Pergamon, 67-105.
- 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. Campinas, Instituto Agronômico, 94pp.
- CAMPOS, H. C. N. S.; (1987). Contribuição do estudo hidrogeoquímico do Grupo Bauru no Estado de São Paulo. São Paulo, 158 p. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências/USP).
- CAMPOS, H. C. N. S.; (1993). Caracterização e cartografia das províncias hidrogeoquímicas do Estado de São Paulo. São Paulo, 177 p. (Tese de Doutorado - Instituto de Geociências/USP).
- CARRY, E. E., Allaway, W. H., Olson, O. E.; (1977). Control of the chromium concentrations in food plants. 2. Chemistry of chromium in soils and its availability to plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 25. p 305-309.

- CASANOVA, F. J. O. C.; (1989). Eletroquímica e propriedades mecânicas dos solos. *In: Colóquio de solos tropicais e subtropicais e suas aplicações em engenharia civil, 2, Porto Alegre, CPGEC, pp. 43-59.*
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2001) - Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, 231 p. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>.
- CHARLET, L.; MANCEAU, A.A.; (1992). X-Ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr³⁺ at the oxide-water interface II. Adsorption, coprecipitation and surface precipitation on hydrous ferric oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 148, p.443-458.
- COIMBRA, A. M.; (1976). Arenitos da Formação Bauru: estudo de áreas-fonte. São Paulo, 2v. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências/USP).
- COOPER, G.R.C.; (2002). Oxidation and toxicity of chromium in ultramafic soils in Zimbabwe. *Applied Geochemistry* 17, 981-986.
- DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica (1976) – Estudo de Águas Subterrâneas. Região Administrativa 7, 8 e 9, Bauru, São José do Rio Preto e Araçatuba. 4v. São Paulo.
- DEUTSCH, W. J.; (1997) *Groundwater Geochemistry – Fundamentals and Applications to Contamination*. Lewis Publishers, 221 p.
- DONAT, J.R. e BRULAND, K. W.; (1995). Trace elements in the oceans, in Sabu, B. and Steinnes, E., Eds., *Trace Elements in Natural Waters*, CRC Press, Boca Raton, FL, pp 247-281
- DURFOR, C.N., BECKER, E.; (1964). Public water supplies of the 100 largest cities in the United States, 1962. U. S. Geological Survey Water Supply Paper, v. 1812, p. 1-364.
- EARY, L.E., RAI, D.; (1989). Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25°C. *American Journal of Science*, 289, 180-213.
- EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) & IAC (Instituto Agrônomo de Campinas) (1999) – Mapa Pedológico do Estado de São Paulo – escala 1:500.000. Folha 1 – noroeste.
- FANTONI, D., BROZZO G., CANEPA M., CIPOLLI F., MARINI L., OTTONELLO G., ZUCCOLLINI M.V.; (2002). Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks. *Environmental Geology*, 42, 871-882.
- FENDORF, S. E., ZASOSKI, R.; (1992). Chromium (III) oxidation by MnO₂ 1- Characterization. *Environmental Science & Technology*, v.26, p. 79-85.

- FENDORF, S.E.; (1995). Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, Vol. 67, p.55-71.
- FERNANDES, L. A.; COIMBRA, A. M.; (2000). Revisão estratiográfica da parte oriental da Bacia Bauru (Neocretáceo). *Revista Brasileira de Geociências*, v. 30, p. 723-734
- FRITZEN, M. B., SOUZA, A. J., SILVA, T. A. G., SOUZA, L., NOME, R. A., FIEDLER H. D., NOME, F.; (2006). Distribution of hexavalent Cr species across the clay mineral surface–water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 296, p 465–471.
- GARNIER, J., QUANTIN C., MARTINS E.S., BECQUER T. 2006. Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelândia, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 88, 206-209.
- GONZALEZ, A.R., NDUNG U.K., FLEGAL, A.R.; (2005). Natural Occurrence of Hexavalent Chromium in the Aromas Red Sands aquifer, California. *Environmental Science & Technology*, vol. 39, p 5505-5511.
- GRAY, D.J.; (2003). Naturally occurring Cr⁶⁺ in shallow groundwaters of the Yilgarn Craton, Western Austrália. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 3, 359-368.
- HEM, J. D.; (1985). Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U. S. Geological Survey Water Supply Paper, v. 2254, p. 138-139.
- HIRATA, R.; BASTOS, C.; ROCHA, G.; (1997). Mapeamento da vulnerabilidade a poluição dos aquíferos do Estado de São Paulo. Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. São Paulo, 2v.
- IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas (2000). Mapa Geológico do Estado de São Paulo. São Paulo, IPT. V. 1. Escala 1:500.000.
- IZBICKI, J.A., BALL J.W., BULLEN T.D., SUTLEY S.J.; (2008). Chromium, chromium isotopes and selected trace elements, western Mojave Desert, USA. *Applied Geochemistry* 23, 1325-1352.
- KEHEW, A.E.; (2001). Applied chemical hydrogeology. Prentice-Hall, 368 p.
- KIM, J. G.; DIXON, J. B.; CHUSUEI, C.C.; DENG, Y.; (2002). Oxidation of Chromium(III) to (VI) by Manganese Oxides. *Soil Science Society of America Journal* , Vol. 66, p. 306-315.
- KOZUH, N., STUPAR, J., GORENC, B.; (2000). Reduction and Oxidation Processes of Chromium in Soils – *Environmental Science & Technology*, Vol. 34. N °1, p 112-119.

- LOVE, S. K.; (1967). Quality of surface waters of the United States (1963) Parts 1 and 2. North Atlantic Slope and South Atlantic Slope and Eastern Gulf of Mexico Basins.
- MARCOLAN, L.N.O.; (2006). Caracterização Química e Mineralógica dos Sedimentos da Formação Adamantina em Urânia – SP. (Monografia de Trabalho de Formatura), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 56 p.
- MARCOLAN, L.; BERTOLO, R.; (2007). Anomalias Geoquímicas de Cromo em Arenitos da Formação Adamantina em Urânia-SP. XI Congresso Brasileiro de Geoquímica. 2007
- MARCOLAN, L., BOUROTTE, C. E BERTOLO, R.; (2008). Estratificação das Concentrações de Cromo Hexavalente nas Águas Subterrâneas do Aquífero Adamantina, Município de Urânia, SP, Brasil. Anais do XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Natal RN.
- MASON, B. H.; (1971). Princípios de Geoquímica. São Paulo, EDUSP. 403 p.
- MCGRATH, S. P.; (1995). Chromium and Nickel *In: Alloway B. J. Heavy metals in soils.* Glasgow, Blackie. pp.152-178.
- MORITA, T & ASSUNÇÃO, R. M. V.; (2007). Manual de soluções, Reagentes e solventes, 2ª edição, Ed. Blücher; 724 p.
- NEGRA, C., ROSS, D. S., LANZIROTTI, A.; (2005). Oxidizing Behavior of Soil Manganese: Interactions among Abundance, Oxidation State, and pH. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 69, p. 87-95.
- OZE, C., FENDORF S., BIRD D.K., COLEMAN R.G.; (2004). Chromium geochemistry in serpentine soils. *International Geology Review*, 46, 97-126.
- PEATE, D.W. & HAWKESWORTH C.J.; (1996). Lithospheric to asthenospheric transition in Low-Ti flood basalts from southern Paraná, Brazil. *Chemical Geology*, 127, 1-24.
- RAI, D., EARY, L.E.; ZACHARA, J.M.; (1989). Environmental chemistry of chromium. *The Science of the Total Environment*, Vol. 86, p.15-23. 1989
- RAIJ, B. VAN & QUAGGIO, J. A .; (1983). Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. Boletim Técnico 81. Instituto Agronômico de Campinas. Campinas – SP.
- RICHARD, F.C.; BOURG, A.C.M.; (1991). Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Research*, Vol. 25, p.807-816. 1991
- ROBERTSON, F. N.; (1991). Geochemistry of Ground Water in Aluvial Basins of Arizona and adjacent parts of Nevada, New Mexico & California. US Geological Survey Professional paper 1406-C.

- ROBLES-CAMACHO, J., ARMIENTA, M.A.; (2000). Natural chromium contamination of groundwater at León Valley, México. *Journal of Geochemical Exploration* 68, 167-181.
- RUDNICK, R.L. & GAO, S.; (2004). *Treatise on geochemistry, Vol. 3 – The crust. Chap. 3.01 “Composition of the continental crust”*, Elsevier Pergamon, p 1.
- SEDLAK, D.L.; CHAN, P.G.; (1997). Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. *Geochimica Cosmochimica Acta*, Vol. 61, p.2185-2192.
- SOARES, P. C., LANDIM, P. M. B., FÚLFARO, V. J., SOBREIRO NETO, A. F.; (1980). Ensaio de caracterização estratigráfica do Cretáceo no Estado de São Paulo: Grupo Bauru. *Revista Brasileira de Geociências*, v.10, n.3, p. 177-185.
- SOUBRAND-COLIN M., NEEL C., BRIL H., GROSBOIS C., CANER L. ET AL.; (2007). Geochemical behaviour of Ni, Cr, Cu, Zn and Pb in an Andosol–Cambisol climosequence on basaltic rocks in the French Massif Central, *Geoderma*, 137, 340-351.
- SPALLETTI, L.A., QUERALT I., MATHEOS S.D., COLOMBO F., MAGGI J.; (2008). Sedimentary petrology and geochemistry of siliciclastic rocks from the upper Jurassic Tordillo Formation (Neuquén Basin, western Argentina): Implications for provenance and tectonic setting. *Journal of South American Earth Sciences*, 25, 440-463.
- STEINPRESS, M. G.; (2005) Naturally Occurring Chromium (VI) in Groundwater, Including the Presidio of San Francisco Case Study, in Guertin, J.; Jacobs, J. A., Avakian, C. P.; *Chromium (VI) handbook*, Independent Environmental Technical Evaluation Group, CRC Press, pp 93-142
- STOLLENWERK, K.G.; GROVE, D.B.; (1985). Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer near Telluride, Colorado. *J. Environ. Qual.* Vol. 14, no. 1., p. 150-155.
- ZACHARA J.M., GIRVIN D.C., SCHMIDT R.L., RESCH C.T.; (1987). Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions. *Environ Sci Technol* 21: 589-594.

10. Anexos

10.1. ANEXO 1 – Artigos publicados

Anomalias Geoquímicas de Cromo em Arenitos da Formação Adamantina em Urânia – SP

Leonardo Marcolan & Reginaldo Bertolo

Instituto de Geociências – USP – Rua do Lago, 562, Cid. Universitária, São Paulo SP. Email bertolo@igc.usp.br

Abstract

Anomalous concentrations of chromium VI, sometimes exceeding the maximum limit permitted for human consumption (0.05 mg/L), have been detected in groundwater from the Northwestern region of São Paulo state. Previous studies indicated that this occurrence is of natural origin. The city of Urânia was selected for the study since the local aquifer has the highest and most persistent contents of chromium in this region.

As part of a geochemical investigation of rock-water interaction, this article describes the chemical, mineralogical and petrographical characterization of sandstone samples taken from boreholes that reached the depth of 100 m, aiming to identify in which layers and in which manner chromium is inserted in the solid phase. Solid phase analyses were performed by X-ray fluorescence, X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM).

The results of this investigation indicated that: (1) the concentration of chromium in the Urânia sandstones is anomalous, since the average value obtained (221 mg/kg) is quite higher than the reported average concentration for a generic sandstone (35 mg/kg) and for soils from another regions of São Paulo state (26,3 mg/kg); (2) the highest chromium concentrations were detected in the depths of around 50 meters (336 mg/kg); (3) chromium concentrations reached values of 6.000 ppm in pyroxen (augite) crystals, which is one of the main heavy minerals of the sandstones; and (4) chromium concentrations on clay minerals and on iron hydroxydes are also relatively high (up to 650 ppm).

Key Words: chromium, Adamantina Formation, rock-water interaction

Introdução

Na região noroeste do Estado de São Paulo, numa área abrangendo ao menos 53 municípios, teores anômalos de cromo hexavalente têm sido detectados nas águas subterrâneas, algumas vezes ultrapassando o limite máximo permitido para consumo humano (0,05 mg/L) (Almodovar, 1995).

Estudos realizados por Almodovar (2000) em Urânia (SP) comprovaram que a origem do cromo na água subterrânea é natural, proveniente da dissolução de minerais cromíferos dos sedimentos da Formação Adamantina. Tal observação motivou a execução de um projeto visando detalhar a geoquímica da interação água/rocha na região.

Este trabalho objetivou realizar a caracterização química, mineralógica e petrográfica de amostras de rochas sedimentares provenientes dos testemunhos de sondagens de dois poços profundos perfurados em Urânia (Fig. 1), visando identificar as principais espécies portadoras de cromo nas rochas, bem como identificar em quais fácies sedimentares estes minerais se concentram, através de análises granulométricas, macroscópicas, mineralógicas (Microscopia óptica, Difração de raios-X) e químicas (Fluorescência de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura).

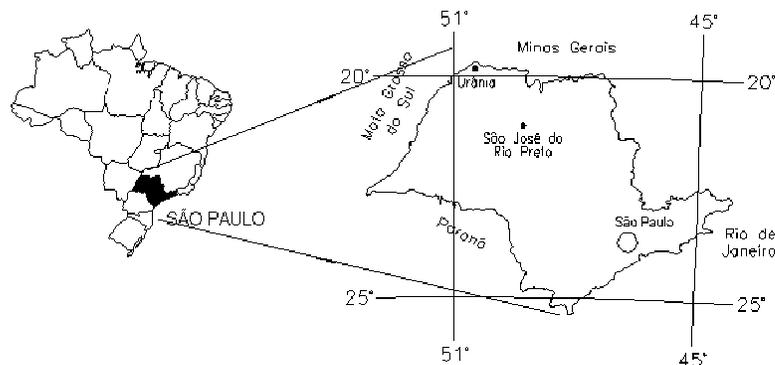


Figura 1 – Localização da área de estudo.

A Formação Adamantina (Grupo Bauru, Bacia Sedimentar do Paraná – Cretáceo Superior) é constituída por bancos de arenitos finos de coloração rósea a creme e cimentação carbonática localizada. Podem ocorrer de forma alternada com lamitos, siltitos e arenitos lamíticos de cores avermelhadas (Soares et al., 1980). A mineralogia dos sedimentos é composta principalmente por quartzo e secundariamente feldspatos, caulinita e montmorilonita. Coimbra (1976) indica, como área fonte, os sedimentos fanerozóicos preexistentes a noroeste e sudeste, áreas de rochas básicas do Grupo São Bento, metamórficas dos Grupos Araxá e Canastra e alcalinas do Triângulo Mineiro, a nordeste.

Outros trabalhos reportam a ocorrência de cromo hexavalente natural em aquíferos. Ball & Izbeck (2004) relatam a ocorrência de cromo natural em um aquífero composto de rochas máficas intemperizadas, sendo as concentrações de cromo hexavalente proporcionais à quantidade de oxigênio dissolvido e aos valores mais elevados de pH. Robertson

(1991) observou concentrações acima do limite de potabilidade em águas subterrâneas na parte central e oeste do estado do Arizona, Estados Unidos, sendo a ocorrência relacionada com a geologia local, bacias rodeadas de rochas vulcânicas, de composição intermediária, em áreas da bacia que contém águas subterrâneas antigas, oxidadas e com pH elevado. Em León Guanajuato Valley, México central, Camacho & Armienta (2000) relacionaram concentrações de cromo detectadas na água subterrânea a unidades ultramáficas e seus produtos de alteração, além de contribuições ligadas a eventos tectônicos e hidrotermais. Entre as rochas estudadas pelos autores, o serpentinito apresentou o maior potencial de contaminação da água.

Materiais e Métodos

Análises macroscópicas foram realizadas em 36 amostras de rocha de 2 poços (PM-01/02, com 19 amostras, e PM-03, com 17 amostras), cada qual com profundidades de aproximadamente 100 m, sendo realizadas amostragens de 1 m de comprimento para cada 5 m perfurados. Foram analisados parâmetros como presença de matriz, cor, granulometria, seleção, arredondamento, mineralogia, estruturas, cimentação.

Em seguida foram selecionadas 12 amostras (6 de cada poço), seguindo-se critérios de separação por fácies sedimentares (separadas de acordo com critérios como cor, granulometria, presença maior ou menor de cimentação carbonática, presença de anfibólio/piroxênio, intraclastos de argila e grânulos), para a realização de todas as etapas seguintes. Análises granulométricas, juntamente com a separação granulométrica das frações fina (< silte), leve e pesada ($d > 2,89 \text{ g/cm}^3$) por peneiramento via úmida, foram realizadas nas amostras selecionadas.

As amostras foram laminadas para execução das análises petrográficas, onde foram realizadas estimativas modais dos componentes (arcabouço, matriz, cimento e poros), detalhando-os, segundo sua mineralogia e textura. Também foram definidas a maturidade mineralógica e textural, e sua classificação petrográfica.

Foram realizadas separadamente análises por Difração de Raios-X (difratômetro Siemens-Bruker, modelo D5000) com a fração fina, para determinação do argilomineral predominante, e com a fração de pesados, para a determinação dos principais minerais presentes nessa fração.

Análises químicas foram executadas por Fluorescência de Raios-X em amostras brutas e nas frações fina e por ICP-AES/Plasma na fração pesada. No processo de investigação de detalhe da composição química de alguns minerais específicos contendo cromo, foram selecionadas inicialmente 4 amostras, provenientes das lâminas obtidas para análise microscópica, que foram recobertas por carbono, para microanálise pontual em microscópio eletrônico de varredura com espectrômetro acoplado (MEV/EDS e MEV/W-EDS).

Resultados

As análises macroscópicas realizadas indicam que as amostras são de cor marrom avermelhada (indicando a presença de óxidos de ferro), granulometria predominante na faixa de areia fina (variando desde muito fina até média), moderadamente selecionada, maciças, em grande parte apresentando cimentação carbonática (disperso ou como concreções), e mineralogia largamente predominante de quartzo, seguida de feldspato, opacos e, no poço PM-03, piroxênio.

As análises granulométricas das amostras dos dois poços (Fig. 2) evidenciam o predomínio de areia, com cerca de 90% da quantidade (sendo areia fina a fração predominante), seguida de silte, com valores de 5 a 10 %, e pouca quantidade de argila, muitas vezes menor que 1%. As porções mais rasas das perfurações exibem proporções mais elevadas de argila e silte, indicando a influência do intemperismo.

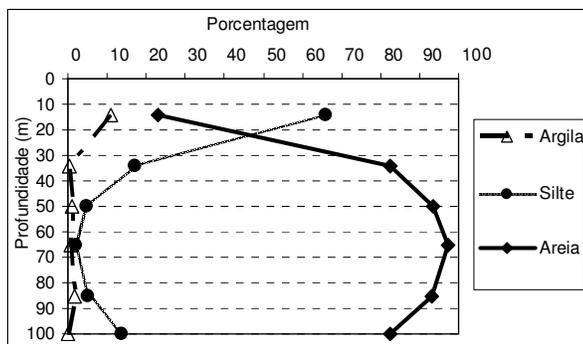


Figura 2 – Distribuição da granulometria em função da profundidade

Pelas análises microscópicas, as amostras foram classificadas como sendo moderadamente selecionadas; subarredondadas; supermaturas mineralogicamente; submaturas texturalmente; não possuem matriz; não possuem orientação, imbricação ou empacotamento de grãos; possuem em média cerca de 10% de poros, 10% cimento e 80% de arcabouço, e proporção mineralógica aproximada de quartzo \pm 80%, feldspato \pm 5% e minerais pesados de 10 a 20%; possuem cimentação por carbonato (calcita) e por óxidos de ferro. Foram observadas porções marrons em lâmina,

composta de uma mistura de argilomineral (detectado posteriormente por Difração de Raios-X como esmectita) e óxido de ferro, ocorrendo como “capas” nos grãos de quartzo.

A análise petrográfica da fração de minerais pesados indicou a predominância de cianita, granada, opacos e augita, e em menores quantidades, titanita, hornblenda, zircão e turmalina. Notou-se que nas lâminas de profundidade intermediária, os cristais de augita apresentavam forma de “espinhos” em suas bordas, indicando que o cristal foi consumido, indicando que o cristal sofreu reação química (Fig. 3).

As análises químicas por fluorescência de raios-X da fração total (Fig. 4) exibiram teores médios de 221 ppm de cromo total, sendo que as maiores quantidades se encontram nas profundidades na faixa de 40 a 60 m (até 336 mg/kg). Os valores obtidos representam uma anomalia geoquímica, pois são consideravelmente mais elevados que as concentrações de cromo reportadas para um arenito genérico (35 mg/kg – Mielke, 1979) e para os solos do Estado de São Paulo (26,3 mg/kg – CETESB, 2001).

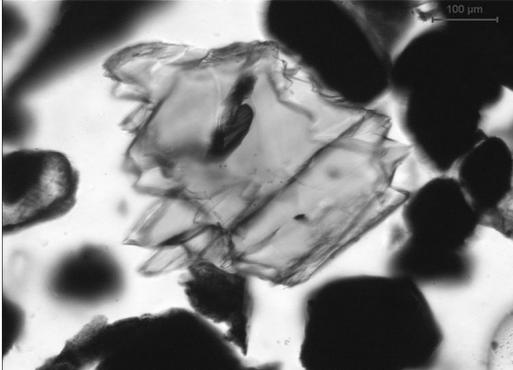


Figura 3- Cristal de augita (piroxênio) com bordas em “espinhos”

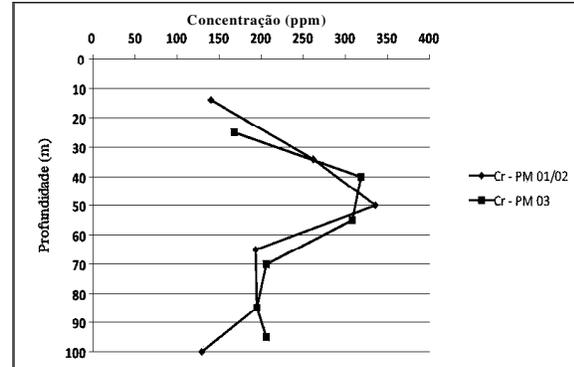


Figura 4 - Distribuição das concentrações de cromo na rocha (ppm) em profundidade (m)

As análises mineralógicas por Difração de Raios-X (DRX) da fração fina indicaram que o argilomineral predominante é a esmectita. As análises químicas por Fluorescência de raios-X desta fração também indicaram elevadas concentrações de cromo, com teores médios de 236 ppm, chegando a valores máximos de até 430 ppm.

As análises mineralógicas por DRX da fração pesada mostram a presença de piroxênio, hematita, goetita, cromita, manganocromita, manganosita, maghemita e margarita. As análises químicas por ICP-AES/Plasma desta fração mostraram elevadas concentrações de cromo, que chegam a até 5.600 ppm, com valores médios de 3.300 ppm, indicando portanto que as maiores quantidades do elemento estão presentes nessa fração, comparando-se com as outras.

Para a análise de MEV, foi realizada uma varredura na lâmina no intuito de examinar diferentes minerais. Foram escolhidos seis minerais e realizada análise química pontual em cada um deles. Apenas um mineral – cristal de augita (piroxênio) (fig.5) - apresentou concentrações de cromo (2.600 ppm). Em seguida, foi realizada a análise química por W-EDS objetivando a investigação das “capas” de argilominerais (Fig. 6) contendo óxido de ferro, para verificar a possibilidade de existência de cromo. Foram detectados teores de cromo nessas capas desde 220 ppm a 650 ppm. Também por W-EDS, foram enfocadas as análises em diversos grãos de augita (fig. 5), onde foram registradas elevadas concentrações de cromo, que variaram desde 1.100 a 5.950 ppm.

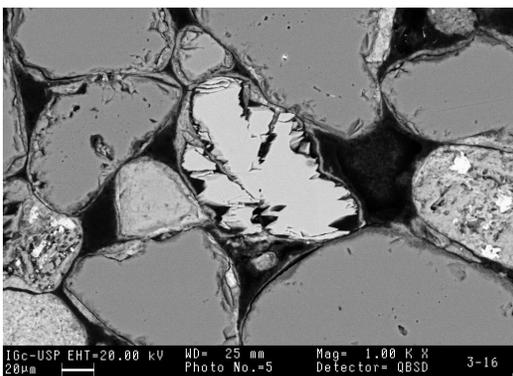


Figura 5 – Augita (piroxênio) com bordas de reação analisado por EDS, contendo 2600 ppm de cromo (aumento de 1000 x)

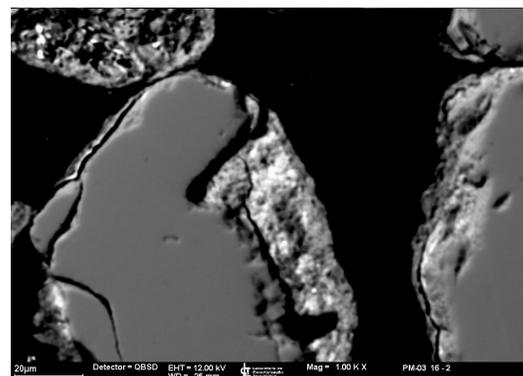


Figura 6- Capa de argilomineral analisada por W- EDS (aumento de 1000 x)

Conclusões

As rochas sedimentares da Formação Adamantina analisadas correspondem a quartzos arenitos finos, maciços, moderadamente selecionados, apresentando considerável cimentação carbonática nas profundidades intermediárias. A mineralogia é predominantemente composta por quartzo, feldspato, augita, granada, cianita e opacos, sendo também identificados hematita, goetita, cromita, manganocromita, manganosita, maghemita por Difração de Raios-X. Estas análises detectaram, ainda, minerais como piroxênio, ankerita e margarita.

As análises químicas destas rochas, realizadas por Fluorescência de Raios X, indicaram a ocorrência de concentrações anômalas de cromo (média de 221 mg/kg), valores estes mais elevados que as concentrações médias para arenitos (35 mg/kg) e para os solos do Estado de São Paulo (26,3 mg/kg). As maiores concentrações foram observadas em profundidades próximas a 50 m (até 336 mg/kg).

As análises químicas realizadas em cristais de augita por W-EDS resultaram em elevadas concentrações de cromo, que variaram de 1.100 a 5.950 ppm. Os cristais de augita apresentam bordas de reação, indicando ocorrência de intemperismo químico, o que sugere que este mineral participa como provável fonte de cromo para a água subterrânea. Uma considerável concentração de cromo é ainda observada nas capas de argilominerais, com teores variando de 220 a 650 ppm. Este cromo provavelmente se encontra adsorvido nas capas de argilominerais.

Novas determinações encontram-se em execução, como a condução de extrações sequenciais e *batch tests* de algumas das amostras de rocha e análises químicas de amostras de água subterrânea coletadas dos referidos poços. Espera-se que, na conclusão dos experimentos, as reações químicas que justificam a passagem do cromo da fase sólida para a água subterrânea sejam determinadas.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP pelo suporte financeiro à pesquisa e pela concessão de bolsa de iniciação científica (processos 05/60502-3 e 05/57942-1).

Referências Bibliográficas

- ALMODOVAR, M.L.N. 1995. Estudo da anomalia de cromo nas águas subterrâneas da região noroeste do Estado de São Paulo. São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências/USP. 101 p.
- ALMODOVAR, M.L.N. 2000. A origem natural da poluição por cromo no Aquífero Adamantina, município de Urânia SP. São Paulo. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências/USP. 199 p.
- BALL, J.W. & IZBICKI, J.A. 2004. Occurrence of hexavalent chromium in ground water in the western Mojave Desert, California. *Applied Geochemistry* **19**:1123-1135.
- CAMACHO, J.R. & ARMIENTA, M.A. 2000. Natural chromium contamination of groundwater at León Valley, México. *Journal of Geochemical Exploration* **68**:167-181.
- CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2001. Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, 231 p.
- COIMBRA, A.M. 1976. Arenitos da Formação Bauru: estudo de áreas-fonte. São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências/USP. 2v.
- MIELKE, J.E. 1979. Composition of the Earth's crust and distribution of the elements. *Earth Sciences*, **16** (Rev. Res. Mod. Probl. Geochem.), 13-37.
- ROBERTSON, F.N. 1991. Geochemistry of Ground Water in Alluvial Basins of Arizona and adjacent parts of Nevada, New Mexico & California. US Geological Survey Professional paper 1406-C.
- SOARES, P.C.; LANDIM, P.M.B.; FÚLFARO, V.J.; SOBREIRO NETO, A.F. 1980. Ensaios de caracterização estratigráfica do Cretáceo no Estado de São Paulo: Grupo Bauru. *Rev. Bras. Geoc.*, **10**:177-185.

Relações Água-Rocha e a Hidrogeoquímica do Cromo na Água Subterrânea de Poços de Monitoramento Multiníveis de Urânia, SP, Brasil

Water-Rock Interaction and the Hydrogeochemistry of Chromium in Groundwater from Multilevels Monitoring Wells in Urania, SP, Brazil

Reginaldo Antonio Bertolo (bertolo@igc.usp.br), Leonardo Nobuo Oshima Marcolan (leomarcolan@uol.com.br),
Christine Laure Marie Bourotte (chrisbourotte@yahoo.com.br)
Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental - Instituto de Geociências - USP
R. do Lago 562, CEP 05508-080, São Paulo, SP, BR

Recebido em 12 de janeiro de 2009; aceito em 15 de abril de 2009

RESUMO

Teores anômalos e naturais de cromo ocorrem nas águas subterrâneas do Aquífero Adamantina no município de Urânia (SP) e em uma ampla região do oeste do Estado de São Paulo, algumas vezes ultrapassando o limite de potabilidade ($0,05 \text{ mg.L}^{-1}$). Visando identificar as possíveis reações geoquímicas que justificam a ocorrência do cromo na água subterrânea em Urânia, foram realizadas perfurações com coleta de amostras contínuas de rocha para a condução de análises mineralógicas e químicas, construídos poços de monitoramento multiníveis e realizadas coletas e análises de amostras estratificadas de água subterrânea. Análises das amostras de testemunhos de sondagem indicaram a ocorrência de uma anomalia geoquímica de cromo (concentrações médias de 221 ppm), sendo o diopsídio cromífero provavelmente o mineral geoquimicamente mais reativo que contribui para esta anomalia, apresentando concentrações de cromo de 1.000 a 6.000 ppm. As análises químicas de amostras de água coletadas dos poços de monitoramento indicaram uma estratificação hidroquímica do aquífero: águas na base do aquífero apresentam pH anormalmente alcalino (superior a 10), enquanto águas mais rasas possuem pH neutro a ligeiramente ácido. O cromo ocorre predominantemente na forma hexavalente e alcança concentrações máximas de $0,13 \text{ mg.L}^{-1}$. As reações geoquímicas que explicam a passagem do cromo da fase sólida para a água provavelmente envolvem a dissolução de minerais contendo Cr^{3+} (diopsídios), seguida de uma reação redox que oxida o Cr^{3+} para o Cr^{6+} , provavelmente relacionada com a redução de óxidos de manganês presentes no aquífero. Adicionalmente, devem também ocorrer reações de adsorção, sendo que os ambientes de pH elevados favorecem a dessorção e mobilização do Cr^{6+} para a água.

Palavras-chave: Cromo; Hidrogeoquímica; Água subterrânea; Aquífero.

ABSTRACT

Anomalous natural concentrations of chromium, sometimes exceeding the potability limit (0.05 mg.L^{-1}), have been detected in the groundwater of Adamantina Aquifer in the municipality of Urânia, and in a wide region of the western part of the State of São Paulo. In order to identify the possible geochemical reactions that may explain the occurrence of chromium in groundwater, chemical and mineralogical analyses were conducted in rock samples collected from deep boreholes drilled in the city of Urânia. Multilevel monitoring wells were installed in the boreholes, and stratified groundwater samples were collected for chemical analyses. The analyses of the borehole samples indicated the occurrence of a geochemical anomaly of chromium (average concentrations of 221 ppm) and pointed to chrome-diopside containing from 1,000 to 6,000 ppm Cr as the main reactive mineral that contributes to this anomaly. Groundwater chemical analyses indicated the occurrence of a hydrochemical stratification of the aquifer: waters from the base of the aquifer are alkaline (pH higher than 10) whereas in the shallow zone of the aquifer, pH is neutral to mildly acid. Chromium has been identified in its hexavalent form, and prevails in the aquifer, reaching the maximum concentration of 0.13 mg.L^{-1} . The geochemical reactions that explain the release of chromium from the solid phase to the water probably involve the dissolution of Cr^{3+} minerals such as diopside, followed by a redox reaction that oxidizes Cr^{3+} to Cr^{6+} and reduces manganese oxide minerals. Additionally, adsorption reactions may take place, and desorption and mobilization of Cr^{6+} may be favored in some portions of the deep aquifer where pH is anomalously alkaline.

Keywords: Chromium; Hydrogeochemistry; Groundwater; Aquifer.

INTRODUÇÃO

A ocorrência de cromo em águas do Aquífero Adamantina, muitas vezes acima do limite de potabilidade ($0,05 \text{ mg.L}^{-1}$), é conhecida desde 1977. Sabe-se que o elemento apresenta-se distribuído na água subterrânea em uma extensa área da região noroeste do Estado de São Paulo (Almodovar e Pacheco, 1995; Bourotte et al., 2009).

Normalmente, a presença de cromo em águas subterrâneas está associada à contaminação de origem antrópica, ligada a atividades como indústrias de metal e de tratamento de madeira, curtumes, mineração e processos de beneficiamento do metal, indústrias de manufaturas de pigmentos, de filmes fotográficos e de inibidores de corrosão, entre outras. Tais contaminações são oriundas, portanto, de fontes pontuais e formariam plumas de contaminação de geometria caracterizável por poços de monitoramento posicionados à jusante das áreas fontes. As características regionais da contaminação observada apontaram para a sua possível origem natural, associada com os minerais da rocha matriz do aquífero.

Visando identificar a origem da anomalia geoquímica, Almodovar (2000) realizou um estudo de detalhe no município de Urânia (SP), local este onde foram detectadas as mais elevadas concentrações de cromo no aquífero. Neste trabalho, a autora realizou um levantamento de fontes antrópicas potenciais de cromo, a caracterização química e mineralógica de amostras de solos rasos e a caracterização química de amostras de água de poços de abastecimento de diferentes profundidades. O estudo indicou que a origem do cromo é natural e não está ligada a nenhum evento de poluição de origem antrópica, que os solos rasos apresentavam concentrações anômalas do elemento e que as águas dos poços mais profundos eram aquelas que apresentavam as maiores concentrações de cromo (Bourotte et al., 2009).

Como continuação desta investigação, foram realizadas perfurações com coleta de amostras contínuas de rochas desde a superfície até a base do aquífero para a condução de análises mineralógicas e químicas da fração sólida. Nas perfurações, foram construídos poços de monitoramento multiníveis com filtros instalados em posições específicas do aquífero, objetivando realizar coletas de amostras estratificadas de água subterrânea para análises químicas. Procura-se, portanto, identificar a forma como se encontra o cromo na fase sólida do aquífero profundo e a forma como o cromo passa da fase sólida para a água neste meio, ou seja, quais são os mecanismos hidrogeoquímicos que promovem a passagem do cromo da rocha para a água.

Este trabalho objetiva apresentar resultados das análises químicas da água subterrânea dos poços de monitoramento, totalizando 26 amostras provenientes de 5 poços

com filtros instalados em profundidades que variam de 22 a 98 m. Os resultados preliminares das análises químicas e mineralógicas da fase sólida do aquífero foram apresentados em Marcolan e Bertolo (2007) e também são reapresentados neste trabalho. Procura-se, desta forma, caracterizar a estratificação hidroquímica do aquífero e identificar as possíveis relações geoquímicas entre a água e a rocha neste contexto.

HIDROGEOQUÍMICA DO CROMO

A questão do cromo tornou-se um problema de saúde pública devido a seus efeitos tóxicos até mesmo em baixos níveis de concentração e pelo fato de que ele é amplamente distribuído no ambiente (ATSDR, 2000). O cromo é um elemento que pode ser encontrado nas águas, ar, rochas, solos e em toda matéria biológica, porém não é comum a ocorrência natural de concentrações elevadas em águas.

O cromo possui dois estados de oxidação no ambiente natural: hexavalente e trivalente. O Cr^{3+} é pouco móvel nas águas subterrâneas e apresenta baixa toxicidade para o ser humano se ingerido por via oral, pois é um nutriente essencial, enquanto que o Cr^{6+} é altamente móvel e comprovadamente carcinogênico e tóxico, mesmo em baixas concentrações (Calder, 1988).

A concentração e a mobilidade do cromo nas águas subterrâneas estão diretamente relacionadas com o estado de valência dominante (espeiação), que é controlado pelas características químicas e físicas da água, mas principalmente pelas condições de pH e Eh (Figura 1). Em ambientes de baixo Eh e de pH predominantemente ácido, predominam espécies de Cr^{3+} como cátions Cr^{3+} , CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ e ânions $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Sob condições oxidantes (Eh elevado) e de pH predominantemente alcalino, as espécies de Cr^{6+} predominam como ânions nas formas de HCrO_4^- e CrO_4^{2-} .

Comumente, o cromo ocorre em minerais na forma trivalente, formando óxidos e hidróxidos insolúveis, o que explica a pouca frequência com que é detectado nas análises químicas de água subterrânea. Entretanto, a solubilidade do cromo eleva-se de forma mais intensa na água subterrânea quando há uma reação redox que transforma as espécies de Cr^{3+} em espécies de Cr^{6+} .

Embora a presença natural de cromo em aquíferos seja rara e pouco estudada, casos de ocorrência natural de cromo em águas subterrâneas foram reportados no Aquífero Aroma Red Sands, na Califórnia (Gonzalez, Ndung, Flegal, 2005); em León Valley, no México (Camacho e Armienta, 2000); na porção oeste do Deserto do Mojave, na Califórnia (Ball e Izbicki, 2004; Izbicki et al., 2008), no Arizona (Robertson, 1991), Itália (Fantoni et al., 2002) e Austrália (Gray, 2003). Em todos os casos, minerais pro-

venientes de rochas máficas e ultramáficas e de sedimentos oriundos da alteração destas rochas são os que apresentam concentrações de cromo mais elevadas. O intemperismo químico destes minerais geralmente está associado com a ocorrência de cromo dissolvido na água.

ÁREA DE ESTUDO

Geologia

A região de pesquisa localiza-se na unidade geomorfológica denominada Planalto Ocidental Paulista, que abrange uma área de aproximadamente 50% do Estado de São Paulo. Este planalto corresponde, geologicamente, aos derrames basálticos que recobrem as unidades sedimentares do final do ciclo de deposição da Bacia Sedimentar do Paraná e às coberturas sedimentares que, por sua vez, foram depositadas na Bacia Bauru, acima desses basaltos.

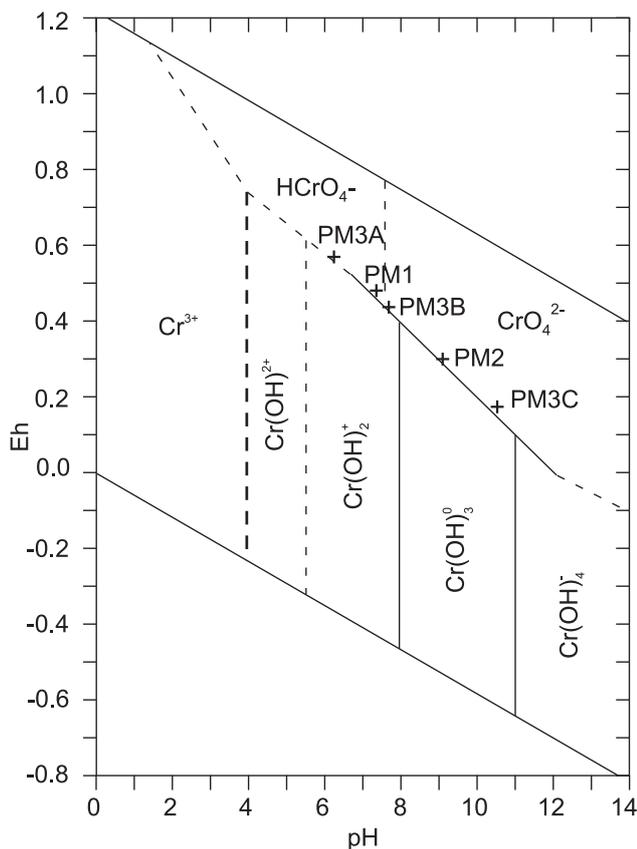


Figura 1. Diagrama pH-Eh de especiação do cromo (modificado de Deutsch, 1997), com indicação do posicionamento dos dados de pH e Eh das amostras de água analisadas neste estudo.

A estratigrafia da porção nordeste da Bacia Bauru foi revista por Fernandes e Coimbra (2000). Na concepção estratigráfica destes autores, duas unidades geológicas cronocorrelatas são identificadas como formadoras desta bacia: grupos Caiuá e Bauru. Estes dois sistemas deposicionais teriam se formado sob condições geológicas semelhantes com clima semiárido nas bordas, passando a desértico no interior da bacia. O Grupo Caiuá ocorre no extremo oeste do Estado de São Paulo, enquanto que o Grupo Bauru, predominante no Estado de São Paulo, aflora nos domínios orientais da bacia e é subdividido nas formações Vale do Rio do Peixe, Araçatuba, São José do Rio Preto, Presidente Prudente e Marília e analcimitos Taiúva.

Neste contexto, afloram na região do município de Urânia (Figura 2) os sedimentos da Formação Vale do Rio do Peixe ou, de outra forma, os sedimentos da Formação Adamantina concebidos por Soares et al. (1980). A Formação Vale do Rio do Peixe é constituída por arenitos muito finos a finos de cores marrom claro, rosado a alaranjado, seleção moderada a boa, com intercalações de siltitos de cores creme e marrom e cimentação carbonática localizada. A geometria dos arenitos é predominantemente tabular submétrica de aspecto maciço com zonas de estratificação/laminação plano-paralela grosseira e estratos também tabulares com estratificação cruzada tabular e acanalada de pequeno a médio porte.

Fernandes e Coimbra (2000) sugerem que a deposição da Formação Vale do Rio do Peixe se deu por ação principalmente eólica em extensas áreas planas (lençóis de areia com campos de dunas baixas) e subordinadamente por torrentes esporádicas (*wadis*). Finalmente, os autores indicam que o contato inferior da Formação Vale do Rio do Peixe é gradual com a Formação Santo Anastácio ou, conforme ocorre na área de estudo, discordante e diretamente sobre os basaltos da Formação Serra Geral. Já o contato superior é interdigitado e transgressivo com a Formação Araçatuba.

Segundo Brandt Neto, Petri e Coimbra (1985) a mineralogia dos sedimentos é composta principalmente por quartzo e secundariamente feldspatos, sendo também reconhecidos os argilominerais caulinita e montmorilonita. Coimbra (1976) indica como área fonte os sedimentos fanerozoicos pré-existentes a noroeste e sudeste, áreas de rochas basálticas do Grupo São Bento, metamórficas dos Grupos Araxá e Canastra e alcalinas do Triângulo Mineiro a nordeste.

As maiores espessuras das rochas do Grupo Bauru ocorrem geralmente nas porções ocidentais dos espigões entre os grandes rios. Em Urânia, os arenitos argilo-siltosos avermelhados foram encontrados com espessuras de até 160 m (Almodovar, 2000).

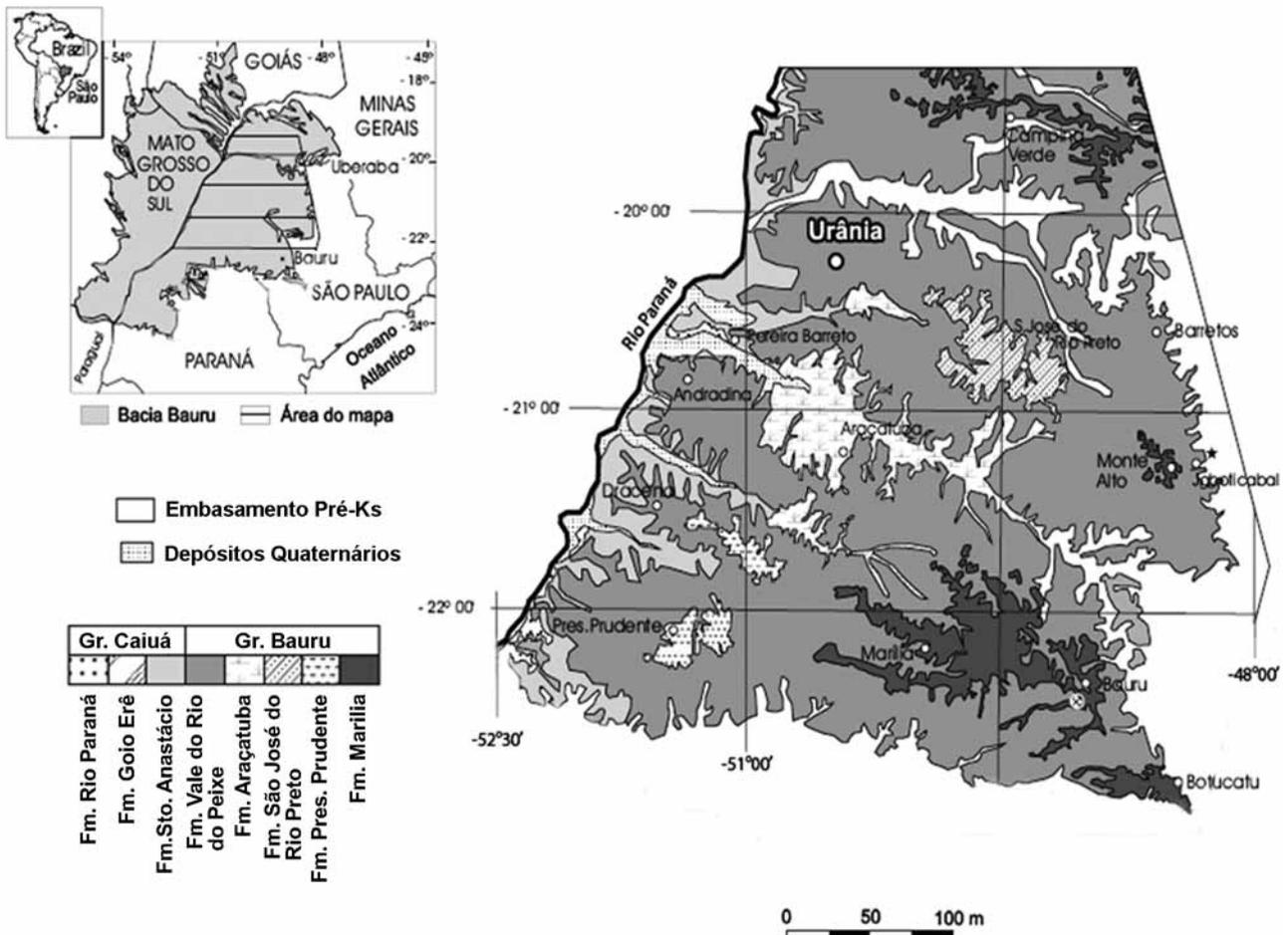


Figura 2. Localização do município de Urânia no Estado de São Paulo e estratigrafia do Grupo Bauru na região (modificado de Fernandes e Coimbra, 2000).

Hidrogeologia e hidrogeoquímica

A cidade de Urânia situa-se no contexto do Sistema Aquífero Bauru, no aquífero tradicionalmente denominado Adamantina, em concordância com a designação da Formação Adamantina de Soares et al. (1980).

O Aquífero Adamantina possui extensão regional e tem comportamento livre a semiconfinado. A recarga ocorre naturalmente pela infiltração da água da chuva e as superfícies potenciométricas são fortemente influenciadas pela geomorfologia da área, onde os divisores de águas subterrâneas coincidem com os divisores das bacias hidrográficas. As linhas de fluxo convergem para os rios, tendo desta forma um caráter efluente (Hirata, Bastos, Rocha, 1997).

A área urbana do município de Urânia localiza-se no topo de uma colina suave, que corresponde ao principal divisor de água subterrânea do aquífero. As linhas

de fluxo de água subterrânea convergem para o Ribeirão Comprido, que é a principal área de descarga do aquífero localmente. O gradiente hidráulico varia de 1 a 2,5% e a velocidade de fluxo advectivo da água subterrânea varia de 20 a 400 m/ano. Testes de bombeamento realizados indicaram valores de condutividade hidráulica de $8,54E-6$ e $7,17E-5$ $m.s^{-1}$ (Cagnon, 2003).

Foram identificados três tipos de poços de abastecimento em Urânia (Bourotte et al., 2009), cada qual explorando profundidades específicas do aquífero: poços cacimbas rasos, poços particulares de 4" e poços de abastecimento público de 6". Os primeiros possuem 1,2 m de diâmetro médio e alcançam profundidades de 20 m, sendo característicos de aquíferos rasos, onde um sistema de fluxos locais predomina. Os poços de 4" atingem profundidades intermediárias no aquífero (média de 50 m) e apresentam-se revestidos com tubos lisos até a profundidade de 20 m. Os poços públicos

de 6" variam de 100 a 160 m de profundidade e atingem o topo dos basaltos da Formação Serra Geral. Estes poços apresentam filtros instalados desde a porção intermediária até a base do aquífero, o que promove a mistura de água destas camadas. Um sistema de fluxos regional predomina nesta parte do aquífero, com maior tempo de trânsito.

Os níveis potenciométricos obtidos deste conjunto de poços indicam a ocorrência de um potencial de fluxo vertical descendente na porção urbana da área do município e um potencial de fluxo ascendente na área do Ribeirão Comprido, que é confirmado pelo poço de abastecimento PP5, localizado junto à margem do ribeirão e que apresenta condições de artesianismo controlado pela topografia. A Figura 3 apresenta o modelo hidrogeológico conceitual da área de estudo, com base nas informações destes poços.

A qualidade química da água subterrânea tem forte associação com as profundidades dos sistemas de fluxo. Três zonas hidroquímicas foram identificadas no aquífero de

acordo com a profundidade dos poços estudados (Bourotte et al., 2009):

1. Zona Rasa (ZR) (em poços cacimba de até 21 m de profundidade), onde predominam águas cloretadas-nitratadas sódicas;
2. Zona Profunda (ZP) (> 70 m), com águas bicarbonatadas cálcicas a sódicas;
3. Zona Intermediária (ZI) (21 - 70 m), que apresenta uma transição entre as duas zonas anteriores (Figura 3).

Ainda segundo Bourotte et al. (2009), as águas rasas apresentam-se mais ácidas e com conteúdo de nitrato e cloreto associado à contaminação originada pelo sistema de fossas e por vazamentos do sistema de coleta de esgotos do município. As concentrações de nitrato geralmente ultrapassam o limite de potabilidade (10 mg.L⁻¹ N-NO₃ ou 45 mg.L⁻¹ NO₃). Estas concentrações gradualmente de-

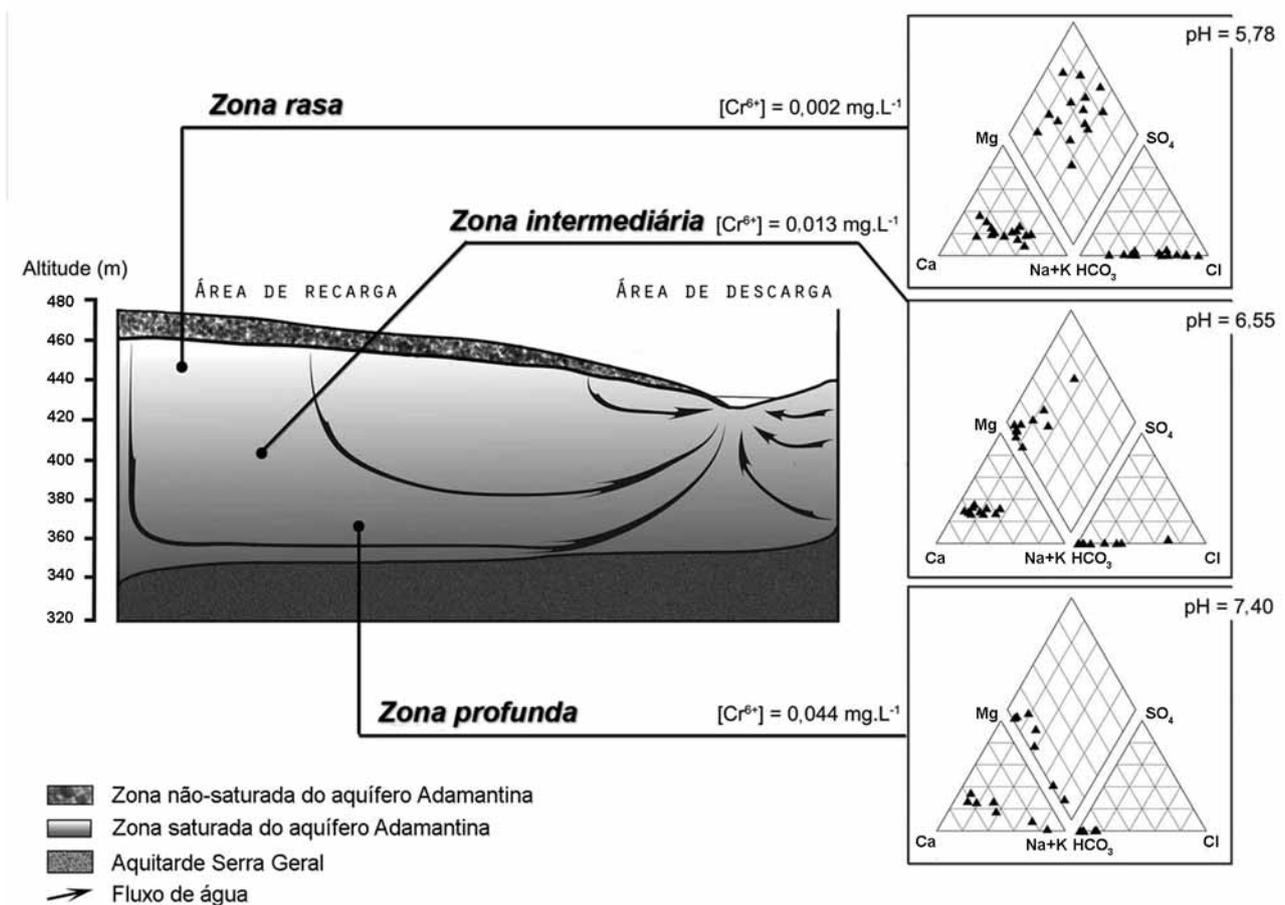


Figura 3. Modelo hidrogeológico e hidrogeoquímico conceitual do Aquífero Adamantina em Urânia (SP) (Bourotte et al., 2009).

crecem em profundidade devido à diluição/dispersão, o pH do aquífero torna-se alcalino, o íon bicarbonato predomina dentre os ânions e a calcita torna-se saturada em profundidade. A elevação do conteúdo de sódio e a diminuição do cálcio em poços que exploram exclusivamente a base do aquífero apontam para a ocorrência do fenômeno de troca iônica entre estas espécies.

MATERIAIS E MÉTODOS

Análises da fase sólida

Foram realizadas duas perfurações na cidade de Urânia com profundidades de cerca de 100 m, até o topo da Formação Serra Geral. Amostras indeformadas de rochas do Aquífero Adamantina foram coletadas em intervalos regulares de 5 m visando a execução de análises químicas, mineralógicas e granulométricas. Os poços de monitoramento PM1/2 e PM3C foram instalados nestes furos de sondagem por Cagnon (2003). Outros dois poços de monitoramento (PM3A e PM3B) foram posteriormente construídos após a caracterização da fase sólida.

Descrições macroscópicas foram realizadas em 36 amostras de rocha indeformada coletadas nas sondagens dos poços PM1/2 e PM3C desde as porções rasas até a base do aquífero. Foram também realizadas análises granulométricas, pelo método de pipetagem e peneiramento (Suguio, 1973) e análises mineralógicas em lâminas petrográficas. Foram realizadas, em 12 amostras, a separação das frações fina (< 635 mesh) e grossa (> 635 mesh) por peneiramento, e das frações leve e pesada por densidade, utilizando-se de bromofórmio ($d = 2,89 \text{ g.cm}^{-3}$). Nas frações destas amostras foram realizadas análises químicas por fluorescência de raios-X (espectrômetro Philips PW2400) e por ICP-OES. Nestas análises, as amostras foram previamente preparadas de acordo com o descrito em Janasi, Andrade e Ulbrich (1996). Foram também realizadas análises mineralógicas por difração de raios-X (difratômetro Siemens-Bruker, modelo D5000 com condições de operação de 40kV e 40 μA e varredura 2θ variando de 3° a 65° , com $0,05^\circ$ num tempo de 2 s), e microanálises pontuais em microscópio eletrônico de varredura (Oxford Isis Leo 440 e Leo 440i) com espectrômetro acoplado (MEV/EDS e MEV/WDS, respectivamente). Um resumo do número de amostras analisadas e das técnicas utilizadas para a caracterização das diferentes frações de amostras de rocha é exibido na Tabela 1.

Construção dos poços

Os poços de monitoramento PM1, PM2, PM3A, PM3B e PM3C foram construídos de acordo com o indicado na

Tabela 1. Número de amostras e técnicas utilizadas para a caracterização das diferentes frações de amostras de rocha das sondagens PM1/2 e PM3C.

	Fração rocha total	Fração fina (< 635 mesh)	Fração de minerais pesados ($d > 2,89 \text{ g.cm}^{-3}$)
Granulometria	12		
Óptica	8		7
Difração de raios X		12	7
Fluorescência de raios X	12	7	
ICP-OES			7
MEV-EDS	1		
MEV-WDS	1		2

Figura 4. Os poços PM1 e PM2 e os poços PM3A, PM3B e PM3C formam dois conjuntos de poços multiníveis, cada qual situado em um ponto da cidade de Urânia e distantes 1,3 km entre si. O método de perfuração ocorreu por sondagem rotativa sem circulação de lama, seguida da instalação de revestimentos em PVC de 4" (exceto o PM1, revestido em 2").

As seções filtrantes dos poços possuem 6 m de comprimento. Este comprimento foi definido de tal forma que houvesse garantia que os dados a serem trabalhados seriam representativos da profundidade específica e que não houvesse misturas de águas provenientes de diferentes estratos aquíferos, tal como acontece com os poços de abastecimento públicos de 6" acima descritos. O acabamento do poço foi realizado de acordo com procedimentos padronizados, sendo o espaço entre a parede de perfuração e o revestimento preenchido com pré-filtro de areia grossa lavada nas seções filtrantes, seguido de um selo de calda de bentonita e de uma mistura dos sedimentos de perfuração com calda de cimento até próximo à boca do poço.

Amostragem e análises de água

Os poços de monitoramento estão relacionados com as três zonas de profundidade estabelecidas no modelo hidrogeológico conceitual do aquífero. Desta forma, considera-se que o PM3A monitora o aquífero raso, o poços PM-1 e PM3B o aquífero intermediário, e os poços PM2 e PM3C o aquífero profundo.

As amostras de água foram coletadas em uma única campanha realizada em setembro/2007. Foi utilizada uma bomba elétrica submersível de 4" em todos os poços de bombeamento (exceto o PM1) para coleta de amostras em

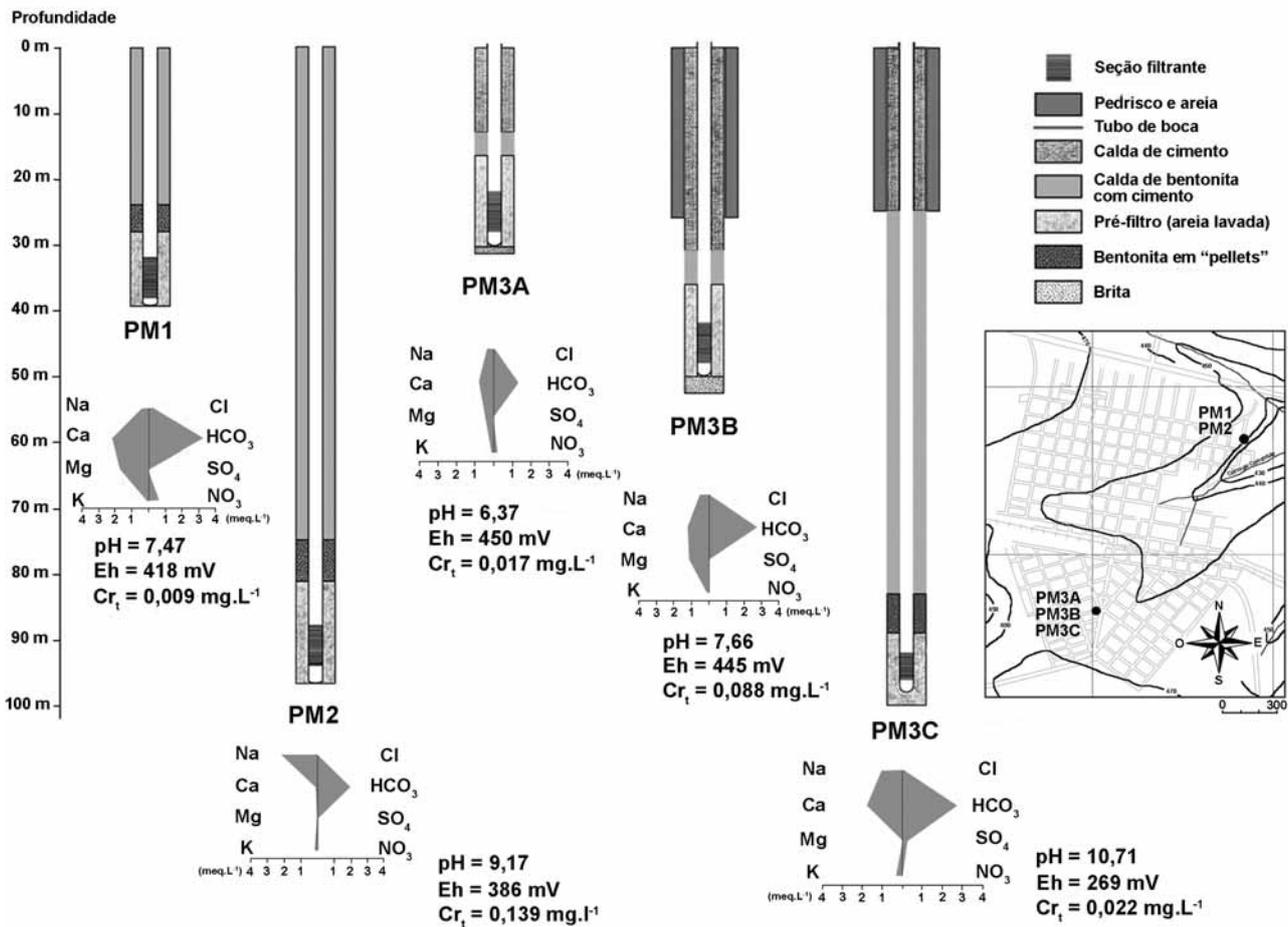


Figura 4. Perfis construtivos, indicação da localização e informações da hidroquímica da água dos poços PM1, PM2, PM3A, PM3B e PM3C.

diferentes tempos de bombeamento (15 min, 1 h, 3 h, 6 h, 9 h, 12 h e 24 h), visando verificar a possível existência de variações nas concentrações de cromo ao longo do bombeamento. No poço PM1, que possui diâmetro de 2", a técnica de amostragem foi a de baixa vazão com bomba de bexiga, tendo sido coletada uma única amostra.

Os parâmetros pH, potencial redox, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e temperatura foram medidos em campo através de eletrodos conectados a uma célula de fluxo, evitando assim o contato com o ambiente externo. Aos valores de potencial redox medidos em campo, somou-se um valor de 210 mV a título de obtenção do valor de Eh. Mediram-se também, durante as coletas de água, as alcalinidades total e parcial, utilizando-se, respectivamente, de indicador misto e fenolftaleína, e determinadas por titulação com ácido sulfúrico a 0,1 mol.L⁻¹ ou a 0,01 mol.L⁻¹. Ainda em campo, foram determinados os teores de cromo hexavalente por espectrofotometria, através do apare-

lho DR-2000 HACH, utilizando-se do reagente difenilcarbazida e com limite de detecção de 0,01 mg.L⁻¹.

Após as coletas, as amostras para análises de metais em laboratório foram filtradas em filtros de acetato celulose de 0,2 µm e armazenadas em frascos novos de polietileno. Às amostras que foram enviadas para as análises de cátions, adicionou-se HNO₃ ultrapuro 1:1 para preservação química. Todas as amostras foram mantidas a uma temperatura de 4°C para serem enviadas ao laboratório, onde foram efetuadas as análises químicas. As determinações dos cátions maiores, menores e metais pesados se deram pelo método de ICP-OES/MS. Os principais ânions foram determinados por cromatografia iônica de alta resolução (método SMEWW 4110 C). Os índices de saturação dos minerais, assim como as atividades das espécies de cromo, foram calculados por modelagem geoquímica utilizando-se do banco de dados termodinâmicos do MINTQA2 (Allison et al., 1991) contido no programa PHREEQC (Parkhurst e Appelo, 1999).

CARACTERÍSTICAS DA FASE SÓLIDA

As análises macroscópicas realizadas indicam que as 36 amostras avaliadas apresentam certa homogeneidade textural, com granulometria predominante na faixa de areia fina (variando desde muito fina até média), moderadamente selecionada, maciças, em grande parte apresentando cimentação carbonática, mineralogia largamente predominante de quartzo, seguida de feldspato, opacos e, no poço PM3, piroxênio. Concreções carbonáticas ocorrem de forma localizada. A cor é normalmente marrom avermelhada, indicando a presença de óxidos de ferro.

As análises granulométricas das amostras dos dois poços indicaram o predomínio de areia, com cerca de 90% da quantidade (sendo areia fina a fração predominante), seguida de silte, com valores de 5 a 10 %, e pouca quantidade de argila, muitas vezes menor que 1%. As porções mais rasas das perfurações (até 30 m) exibem testemunhos com coloração marrom escura e proporções mais elevadas de argila e silte, indicando a influência do intemperismo.

Pelas análises microscópicas, as amostras foram classificadas como moderadamente selecionadas, subarredondadas, supermaturas mineralogicamente e submaturas texturalmente, não possuindo matriz, orientação, imbricação ou empacotamento de grãos. As amostras possuem em média cerca de 10% de poros, 10% de cimento (minerais carbonáticos e óxidos de ferro) e 80% de arcabouço, sendo a proporção mineralógica aproximada de quartzo $\pm 80\%$, feldspato $\pm 5\%$ e minerais pesados de 5 a 15%. Foram observadas porções marrons em lâmina, composta de uma mistura de argilomineral (detectado posteriormen-

te por difração de raios-X como esmectita) e óxido de ferro, ocorrendo como “capas” nos grãos de quartzo. A análise petrográfica da fração de minerais pesados indicou a predominância, em ordem decrescente, de diopsídio (Figura 5), opacos, granada e cianita e, em menores quantidades, titanita, hornblenda, zircão e turmalina.

As análises químicas por fluorescência de raios-X da fração total (Figura 6) exibiram teores médios de 221 ppm de cromo total, sendo que as maiores quantidades se encontram nas profundidades entre 40 e 60 m (até 336 ppm). Os valores obtidos representam uma anomalia geoquímica, pois são consideravelmente mais elevados que as concentrações de cromo reportadas para um arenito genérico (35 ppm - Callender, 2004) e para os solos do Estado de São Paulo (26,3 ppm - CETESB, 2001).

As análises mineralógicas por difração de raios-X (DRX) da fração fina indicaram que o argilomineral predominante é a esmectita. As análises químicas por fluorescência de raios-X desta fração também indicaram elevadas concentrações de cromo, com teores médios de 236 ppm, chegando a valores máximos de até 430 ppm. As análises mineralógicas por DRX da fração pesada mostraram a presença de piroxênio, hematita, goetita, maghemita, cromita, manganocromita, manganosita e ankerita. As análises químicas por ICP-OES da fração pesada mostraram elevadas concentrações de cromo (média de 3.300 ppm e máxima de 5.600 ppm), indicando que as maiores quantidades do elemento estão presentes nessa fração, comparando-se com as demais.

Análises químicas pontuais foram executadas por WDS em microscópio eletrônico de varredura (MEV) em diver-



Figura 5. Cristal de diopsídio (piroxênio), mineral comum dentre os pesados nos sedimentos, exibindo capas de argilomineral com óxido de ferro e feições de dissolução.

os grãos do mineral diopsídio e em “capas” de argilominerais contendo óxido de ferro, para verificar a possibilidade de existência de cromo. Como resultado, os diopsídios exibiram concentrações de cromo que variaram desde 1.100 a 5.950 ppm, enquanto que as capas de argilominerais contendo óxidos de ferro apresentaram concentrações de 220 ppm a 650 ppm. Interpreta-se que tais valores são elevados e representam de fato uma anomalia do elemento. A Figura 7 exhibe a imagem de um cristal de diopsídio obtida no MEV e proveniente de amostra de rocha coletada a

95 m de profundidade. O cristal possui elevado conteúdo de cromo (2.600 ppm) e apresenta bordas de reação provocadas pelo intemperismo, o que reforça a hipótese deste mineral ser a principal fonte primária de cromo para a água subterrânea. Feições de dissolução são também observadas no cristal de diopsídio cromífero da Figura 5.

CARACTERÍSTICAS HIDROQUÍMICAS

Seis amostras de água foram coletadas ao longo do período de 24 h de bombeamento de cada poço de monitoramento (exceto o PM1, com apenas uma amostra). Os resultados das análises químicas das amostras de água coletadas após 15 min e após 24 h de bombeamento dos diferentes poços são apresentados na Tabela 2. Para o poço PM1, apresentam-se os resultados das análises da amostra coletada pelo método de baixa vazão.

Os procedimentos de garantia e controle de qualidade das análises químicas incluíram análises em amostras de brancos, padrões de concentrações conhecidas e duplicatas em laboratório, cujos resultados indicaram que as análises apresentam precisão e exatidão satisfatórias. O erro analítico global das análises foi avaliado através da checagem padrão do balanço iônico, cujos resultados situam-se dentro do limite aceitável de $\pm 5\%$ (Tabela 2).

Variações da composição hidroquímica com o tempo de bombeamento

Os poços que foram bombeados por 24 h (PM2, PM3A, PM3B e PM3C) apresentaram alguma variação na composição química da água. A Tabela 2 apresenta os resultados de análises químicas da primeira amostra coletada no início do bombeamento (a 15 min) e a última, coletada 24 h depois. As amostras coletadas a 3 h, 6 h, 9 h e 12 h de bombeamento apresentaram, dependendo do parâmetro, um contínuo aumento ou diminuição dos valores em relação à primeira amostra coletada.

Os poços PM2 e PM3C apresentaram especial alteração, com diminuição contínua do pH, alcalinidade total e de concentrações de alguns íons maiores como o cálcio (PM3C) e o sódio, potássio e sulfato (PM2). Em todos os poços notou-se, também, a diminuição das concentrações de manganês e a elevação das concentrações de cromo.

As alterações temporais na composição química estão relacionadas, principalmente nos poços mais profundos, com a hidroquímica da água estagnada no poço antes do seu bombeamento. Foi necessário um tempo relativamente longo para a renovação da água do aquífero no poço, dada à baixa vazão do sistema de bombeamento e ao elevado volume inicial de água estagnada dentro do poço. Considerando estas observações, as interpretações hidrogeoquímicas

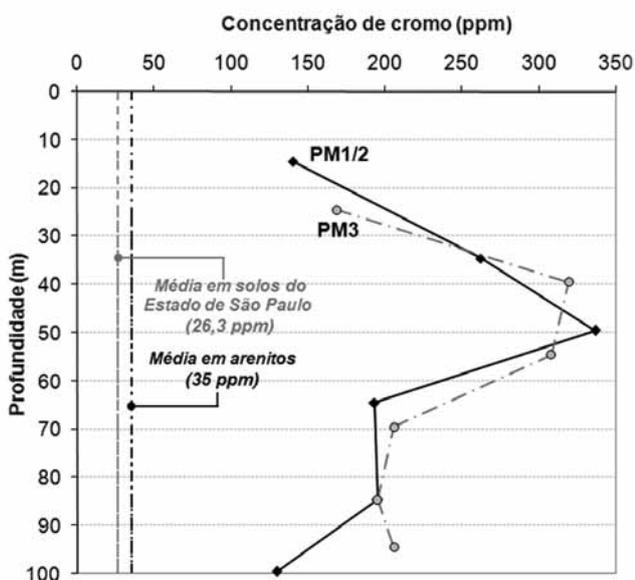


Figura 6. Concentrações de cromo na rocha (ppm) em função da profundidade (m).

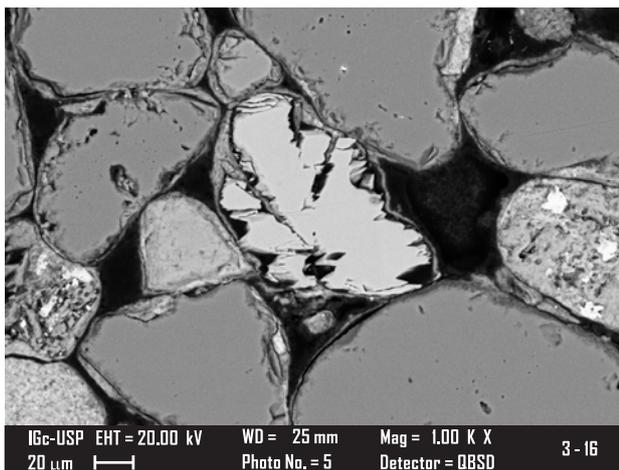


Figura 7. Diopsídio (piroxênio) analisado por EDS, contendo 2.600 ppm de cromo. O mineral apresenta bordas de reação de intemperismo, indicando dissolução.

Tabela 2. Resultados analíticos da água dos poços de monitoramento de Urânia SP. Amostras coletadas após 24 h de bombeamento (exceto PM1 - amostra coletada por método de baixa vazão).

Poço	Unidade	PM1		PM2		PM3A		PM3B		PM3C		
		Prof. filtros	metros (m)	32-38	88-94	22-28	42-48	92-98	Tempo	hora	0h	24h
Temp.	°C			26,2	26,2	26,9	27,2	27,3	29,6	29	26,7	28,9
pH				7,47	10,68	9,17	6,42	6,37	7,72	7,66	11,22	10,71
Eh	mV			418	385	386	435	450	429	445	235	269
Cond. Elétr.	µS/cm			413	382	196	166,3	164,4	284	264	669	339
STD	mg.L ⁻¹			396,8	220,4	190,7	171,2	171,2	301,2	289	221,2	152,1
Cr total	mg.L ⁻¹			0,009	0,016	0,139	0,013	0,017	0,054	0,088	0,026	0,022
Cr ⁺⁶	mg.L ⁻¹			0,01	0,01	0,13	0,01	0,01	0,04	0,08	0,01	0,01
Ca	mg.L ⁻¹			44	4,8	1,9	15	15	23	26	45	15
Mg	mg.L ⁻¹			21	0,1	0,2	5,3	5,8	13	15	0,1	0,1
Na	mg.L ⁻¹			8,4	54	45	8,3	8,1	19	7,5	24	25
K	mg.L ⁻¹			6,4	13	3,6	3,9	4	5,2	4,5	11	10
Sr	mg.L ⁻¹			0,55	0,293	0,088	0,114	0,113	0,602	0,727	1,35	0,882
Ba	mg.L ⁻¹			0,42	0,032	0,017	0,195	0,208	0,157	0,158	0,076	0,043
Al	mg.L ⁻¹			< 0,01	0,67	0,05	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	2,94	1,43
Fe	mg.L ⁻¹			< 0,001	0,057	0,003	< 0,001	0,009	0,007	< 0,001	0,009	< 0,001
Mn	mg.L ⁻¹			< 0,001	0,002	< 0,001	0,008	0,004	0,048	0,006	0,003	< 0,001
Alcal. total	mg/L ⁻¹ CaCO ₃			165,1	139,9	97,9	65,2	64,4	145,5	135,7	156,7	86,7
HCO ₃	mg.L ⁻¹			201,36	70,74	117,97	79,53	78,54	177,47	165,53	26,81	24,3
CO ₃	mg.L ⁻¹			0,35	49,04	0,73	0,01	0,04	0,66	0,45	80,65	40
Cl	mg.L ⁻¹			8,2	1,8	1,2	3,2	3,1	2,2	0,38	3	3,8
SO ₄	mg.L ⁻¹			0,27	8,5	1,7	0,18	0,37	0,82	0,13	14	13
F	mg.L ⁻¹			0,28	0,54	0,32	0,16	0,14	0,37	0,18	0,55	0,43
PO ₄	mg.L ⁻¹			< 0,05	0,27	0,24	0,11	0,12	0,08	0,15	< 0,05	< 0,05
NO ₃	mg.L ⁻¹ NO ₃ ⁻			40	0,25	0,23	10	11	0,15	0,03	0,38	0,23
NO ₂	mg.L ⁻¹ NO ₂ ⁻			< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,14	0,02
NH ₄	mg.L ⁻¹ NH ₄ ⁺			< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
SiO ₂	mg.L ⁻¹			65,6	17,1	17,5	42,2	44,7	58,5	68,3	14,3	19,3
O ₂ diss.	mg.L ⁻¹			0,8	0,4	3,3	3,8	4,1	1,8	2,4	1,3	0,9
Erro	%			2,99	-3,5	2,17	2,57	3,46	2,47	4,24	1,42	-2,66

cas que se seguem se relacionam com as amostras de água coletadas após 24 h de bombeamento.

Hidroquímica das espécies maiores

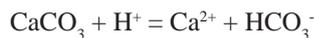
As análises indicam a ocorrência de um aquífero com água subterrânea predominantemente alcalina e sob condições oxidantes. O pH eleva-se com a profundidade, evidenciando a existência de ambientes hidroquímicos distintos nas profundidades investigadas. Os valores de pH da água dos poços mais profundos (PM2 e PM3C) são elevados e anômalos, atingindo valores próximos a 11, como no PM3C. Os valores de Eh indicam condições oxidantes do aquífero,

porém com tendência de diminuição dos valores com a profundidade, principalmente nos poços multiníveis PM3. Esta tendência é coerente com os valores de oxigênio dissolvido, que diminuem de 4,1 a 0,9 mg.L⁻¹ nestes poços.

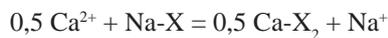
O conteúdo de sólidos totais dissolvidos da água não apresenta correlação direta com os ambientes hidroquímicos. Verifica-se um maior conteúdo de sais no poço PM1 em relação ao PM2 devido à contaminação de origem antrópica presente no aquífero raso, evidenciado pelo conteúdo elevado de nitrato (40 mg.L⁻¹). Nota-se, também, que o conteúdo salino das águas é controlado pela sílica, que apresenta elevadas concentrações nas porções rasas e intermediárias do aquífero (maiores que 42 mg.L⁻¹) e concentrações mais

baixas nos poços profundos PM2 e PM3C (variando de 14,3 a 19,3 mg.L⁻¹). Entretanto, subtraindo-se as concentrações da sílica e a contribuição de íons associados com atividades antrópicas, nota-se, principalmente pelos poços multiníveis PM3, que há uma tendência de elevação das concentrações dos cátions e ânions da porção rasa para a profunda do aquífero. Esta afirmação é visível através dos valores de condutividade elétrica, que se elevam de 164,4 a 339,0 µS/cm do poço PM3A para o PM3C.

Os diagramas de Stiff da Figura 4 indicam que as águas, no geral, são do tipo bicarbonatadas cálcicas, porém com uma elevação do conteúdo de sódio na base do aquífero (PM2 e PM3C - Tabela 2). A elevação do pH e da alcalinidade do topo para a base do aquífero controla a solubilidade da calcita (reação 1), que exibe valores crescentes de índice de saturação, até a sua saturação/supersaturação na base do aquífero (Tabela 3). A supersaturação da calcita no poço PM3C foi visível em campo, já que houve deposição do mineral no sistema bomba/poço, levando à diminuição da vazão do poço ao longo do tempo de 24 h de bombeamento.



A elevação de Na⁺ na base do aquífero, seguida da diminuição das concentrações de Ca²⁺ e Mg²⁺ e da relação molar Ca²⁺/HCO₃⁻ (Tabela 3), sugere a ocorrência de uma reação de troca catiônica nas porções mais profundas do aquífero (reação 2).



De acordo com o observado inicialmente em Bourotte et al. (2009), a Reação 2 faz diminuir as concentrações de Ca²⁺ e parece controlar a dissolução de minerais carbonáticos, deslocando a Reação 1 para a direita, elevando o pH e as concentrações de HCO₃⁻.

A sílica amorfa apresenta valores de índice de saturação próximos de zero nas porções rasas e intermediárias do aquífero, indicando condições próximas do equilíbrio

químico (Tabela 3). Nestas porções, entretanto, como reflexo das elevadas concentrações de sílica, a calcedônia encontra-se supersaturada, indicando que as formas menos cristalinas da sílica podem se precipitar na matriz do aquífero. A montmorilonita (smectita) é o argilomineral mais estável nos pontos monitorados, mesmo no ambiente fortemente alcalino do aquífero profundo, que possibilita uma maior solubilização do alumínio, que apresenta, inclusive, maiores concentrações nos poços profundos PM2 e PM3C (Tabela 2).

Concentrações de cromo na água

As concentrações de Cr⁶⁺ obtidas são aproximadamente equivalentes às aquelas obtidas para cromo total (Tabela 2), o que faz acreditar que praticamente todo o cromo detectado no aquífero esteja presente na forma hexavalente.

As concentrações mais elevadas de cromo total ocorrem no poço PM2 (base do aquífero), com 0,139 mg.L⁻¹, seguida do poço de profundidade intermediária PM3B, com 0,088 mg.L⁻¹. A ocorrência dos valores mais elevados parece estar ligada a uma associação de valores elevados de pH e Eh, tal como ocorre no PM2. O PM3C não apresenta concentrações de cromo elevadas provavelmente porque o Eh é o mais baixo dentre os poços de monitoramento, apesar de apresentar o pH mais elevado. As concentrações de cromo mais baixas estão associadas com as profundidades mais rasas do aquífero (PM3A e PM1), onde ocorrem condições hidroquímicas de pH mais baixos. Tais observações são coerentes com a ideia do diagrama pH-Eh apresentada na Figura 1.

A especiação do cromo foi obtida por modelagem matemática (PHREEQC) e calculada com base no pE (Eh) obtido pela equação de Nernst a partir das concentrações de cromo total e de cromo hexavalente obtidas em laboratório. O pE foi calculado desta forma pois os valores de Eh medidos em campo em geral não correspondem àquelas de equilíbrio do par redox específico. Nota-se que a espécie de Cr⁶⁺ predominante é o ânion CrO₄²⁻, enquanto que a espécie de Cr³⁺ mais comum é o Cr(OH)₃⁰, desprovida

Tabela 3. Resultados de relações molares e dos índices de saturação de minerais obtidos pelo modelo de especiação PHREEQC. I.S. = índice de saturação do mineral; **adim.** = adimensional.

Poço	Unidade	PM1	PM2	PM3A	PM3B	PM3C
Prof. filtros	metros (m)	32-38	88-94	22-28	42-48	92-98
Relação molar Ca/(HCO ₃ +CO ₃)	meq.L ⁻¹ /meq.L ⁻¹	0,66	0,05	0,58	0,48	0,43
I.S. Calcita	adim.	-0,02	0,05	-1,90	-0,06	0,99
I.S. SiO ₂ (amorfa)	adim.	0,04	-0,62	-0,14	0,03	-1,53
I.S. Calcedônia	adim.	0,55	-0,11	0,37	0,53	-1,02
I.S. Montmorilonita	adim.	7,40	4,50	6,19	7,42	1,43

de carga (Tabela 4). Os dados de pH e pE da água dos poços de monitoramento foram plotados no gráfico da Figura 1, onde se nota que os pontos situam-se nos campos das espécies de Cr^{6+} , porém próximos do limite com o campo do Cr^{3+} . Nota-se mais claramente que há uma tendência de ligeira queda do Eh e elevação do pH com o aumento da profundidade no aquífero.

Possíveis reações geoquímicas

As concentrações de cromo na água dependem da química das espécies de cromo trivalente e hexavalente e são controladas por processos de precipitação/dissolução de minerais contendo cromo, reações redox e reações de adsorção.

Precipitação e dissolução de minerais

De acordo com Richard e Bourg (1991), minerais de Cr^{6+} são muito raros na natureza, principalmente por conta de sua elevada solubilidade. Os autores indicam que os minerais de Cr^{3+} são os que controlam as concentrações de cromo na água, sendo os mais importantes a cromita (FeCr_2O_4) e o hidróxido de ferro-cromo amorfo ($[\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x](\text{OH})_3$), onde a fração molar (x) de cromo é pequena (ao redor de 1%) para condições naturais típicas. O hidróxido de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) é uma outra fase mineral que se forma a partir de soluções livres de ferro. Destes minerais, o $[\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x](\text{OH})_3$ é a fase mais comum que controla a solubilidade do cromo em ambientes naturais.

As análises mineralógicas e químicas realizadas por diferentes técnicas indicaram a ocorrência dos seguintes minerais portadores de cromo: diopsídio (mais comum em volume - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), cromita (FeCr_2O_4), manganocromita ($(\text{Mn,Fe})(\text{Cr,V})_2\text{O}_4$) e as capas de argilominerais contendo hidróxidos de ferro. Quantidades expressivas de cromo também foram identificadas na hematita (Fe_2O_3), ilmenita (FeTiO_3) e rutilo (TiO_2) provenientes de amostras

de solo raso, em concentrações que alcançam 5% (Almodovar, 2000).

A Tabela 4 apresenta valores de índice de saturação de alguns minerais que podem fornecer indicações sobre o comportamento dos minerais cromíferos no aquífero. Estes índices de saturação foram obtidos considerando os dados termodinâmicos de formação dos minerais, mas não levam em conta os seus aspectos cinéticos. Tendo-se em conta que estes resultados devem ser, desta forma, interpretados com circunspeção, notam-se valores negativos do índice de saturação do diopsídio para as amostras de água dos poços mais rasos a intermediários do aquífero (PM1, PM3A e PM3B), indicando que os minerais desta família tendem a apresentar condições de dissolução no aquífero, tal como se observa nas Figuras 5 e 7. De acordo com Richard e Bourg (1991), o Cr^{3+} produzido nas reações de intemperismo rapidamente precipita como hidróxidos ou é adsorvido por hidróxidos de ferro e manganês. Já na base do aquífero, os piroxênios tendem a apresentar valores positivos de índice de saturação, denotando condições não propícias para o intemperismo. Os piroxênios são um grupo de minerais dos mais reativos nos processos de intemperismo de acordo com a série de estabilidade de minerais de Goldich (Kehew, 2001). Considerando estas observações, indica-se que os diopsídios cromíferos são as principais fontes primárias de cromo para a água.

Os índices de saturação da cromita são sempre positivos no aquífero (Tabela 4), o que faz acreditar que este mineral seja geoquimicamente estável no aquífero, não sofrendo dissolução. A manganocromita não possui dados termodinâmicos no MINTEQA2, porém seu comportamento geoquímico deve ser semelhante à da cromita. A possibilidade de dissolução do hidróxido de ferro-cromo amorfo ($[\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x](\text{OH})_3$), mineral possivelmente presente nas capas de argilominerais observadas, foi avaliada através dos valores de índices de saturação do $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ e da ferridrita ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), que correspondem aos extremos da solução sólida avaliada.

Tabela 4. Resultados do modelo de especiação PHREEQC para as espécies e minerais de cromo. **I.S.** = índice de saturação do mineral; **adim.** = adimensional.

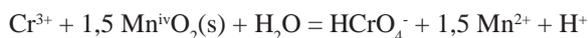
Poço	Unidade	PM1	PM2	PM3A	PM3B	PM3C
Prof. filtros	metros (m)	32-38	88-94	22-28	42-48	92-98
pE – calculado	adim.	7,74	4,95	9,64	7,27	2,36
Conc. Espécie Cr^{3+} predominante	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 = 1,3$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 = 11,3$	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ = 2,2$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 = 7,5$	$\text{CrO}_2^- = 0,9$
Conc. Espécie Cr^{6+} predominante	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\text{CrO}_4^{2-} = 7,4$	$\text{CrO}_4^{2-} = 125,8$	$\text{HCrO}_4^{2-} = 6,5$	$\text{CrO}_4^{2-} = 73,3$	$\text{CrO}_4^{2-} = 19,9$
I.S. Diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)	adim.	-2,20	0,03	-7,74	-1,49	5,09
I.S. Cromita (FeCr_2O_4)	adim.	2,75	5,92	1,14	4,74	2,35
I.S. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (am)	adim.	0,28	1,22	-0,29	1,04	0,01
I.S. Ferridrita ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)	adim.	0,01	0,22	0,32	0,12	-2,07

A maior parte dos índices de saturação destes minerais possui valores positivos, indicando condições de estabilidade geoquímica do mineral no aquífero, exceto no PM3C que apresenta valor negativo de índice de saturação da ferridrita. Ademais, os poços que apresentaram as maiores concentrações de cromo no aquífero (PM2 e PM3B) são aqueles em que os índices de saturação do $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ e da ferridrita se mostram mais positivos.

Reações redox

O cromo presente nos minerais encontra-se no estado Cr^{3+} . Para ser possível a existência de Cr^{6+} na água, uma reação redox necessariamente precisa acontecer para oxidar o Cr^{3+} em Cr^{6+} . As reações redox para esta transformação somente podem acontecer na presença de um outro par redox, como o $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2(\text{aq.})$ e $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ em ambientes aquáticos naturais (Richard e Bourg, 1991). O oxigênio dissolvido pode oxidar pequenas quantidades de Cr^{3+} em pH maior que 9 (Fendorf e Zasoski, 1992), entretanto, de acordo com Richard e Bourg (*op cit.*), a velocidade de oxidação é muito lenta, favorecendo que o Cr^{3+} seja envolvido em reações paralelas mais rápidas, como a adsorção e a precipitação. Considerando, entretanto, que o tempo de residência da água em aquíferos pode chegar a milhares de anos e que os valores de pH são relativamente elevados no aquífero profundo, considera-se que a possibilidade de ocorrência desta reação não pode ser negligenciada.

Entretanto, os óxidos de manganês, geralmente presentes nas capas dos grãos maiores ou disseminados na matriz como grãos finos, são considerados como os principais agentes responsáveis pela oxidação do Cr^{3+} para Cr^{6+} em aquíferos (Apte, Tare e Bose, 2006; Kim et al., 2002; Sedlak e Chan, 1997; Richard e Bourg, 1991; Eary e Rai, 1987; Fendorf e Zasoski, 1992; Fendorf, 1995; Bartlett e James, 1979).



De acordo com a reação 3, poderia se esperar que as concentrações de Cr^{6+} teriam correlação com as concentrações de Mn^{2+} na água, embora isto não se observe na prática, dado que o Mn^{2+} não é frequentemente detectado nas porções intermediárias e profundas do aquífero, onde o Cr^{6+} é detectado em concentrações mais elevadas. Entretanto, qualquer Mn^{2+} formado durante a oxidação do Cr^{3+} é convertido de volta à MnO_2 (ou seja, em Mn^{4+}) na presença de oxigênio dissolvido (Apte, Tare, Bose, 2006). De fato, o cromo e o manganês formam um par de elementos químicos de tendências geoquímicas opostas já que, sob condições oxidantes, o Cr^{6+} é solúvel como CrO_4^{2-} e o Mn^{4+} está presente como MnO_2 ; sob condições reduto-

ras, o Cr^{3+} é removido da solução como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e o Mn^{2+} é solúvel (Richard e Bourg, 1991). A mesma relação (correlação inversa entre o Cr^{6+} e o Mn^{2+}) também foi observada por Gonzalez, Ndung e Flegal (2005) no caso de ocorrência de Cr^{6+} natural nos aquífero Aroma Red Sands na Califórnia.

As concentrações mais baixas de cromo na água do aquífero mais raso estão provavelmente relacionadas com o pH tendendo para a acidez. Algumas reações redox prevalecem em meio relativamente mais ácido e que provocam a redução do Cr^{6+} para Cr^{3+} , como a oxidação da matéria orgânica, oxidação do ferro ferroso e os processos de nitrificação (Charlet e Manceau, 1992; Rai, Eary, Zachara, 1989).

Reações de adsorção

A adsorção é um processo bastante importante que controla a mobilidade do cromo. O Cr^{3+} é rapidamente e fortemente imobilizado por adsorção em argilominerais de baixo valor de pH_{zpc} (tal como as esmectitas presentes), processo este que é intensificado com a elevação do pH da água. Já o Cr^{6+} , devido à sua natureza aniônica, é preferencialmente retido em superfícies carregadas positivamente, como os hidróxidos de ferro e alumínio (minerais com elevados valores de pH_{zpc}), principalmente em condições hidroquímicas neutras a ácidas. Desta forma, grande parte do Cr^{6+} produzido pela oxidação do Cr^{3+} pode ser adsorvido por estes hidróxidos de ferro e alumínio presentes no aquífero.

Entretanto, a adsorção do Cr^{6+} decresce em pH alcalino e na presença de outros ânions competidores, elevando a sua mobilidade (Rai, Eary, Zachara, 1989; Zachara et al., 1987). Este é, possivelmente, o fenômeno mais provável que ocorre na água do PM2 e na água dos poços de abastecimento PP4 e PP5 (Bourotte et al., 2009), que apresenta as mais elevadas concentrações de Cr^{6+} dentre os poços analisados. A elevação do pH para valores anômalos, que está provavelmente relacionada com as reações de dissolução de minerais carbonáticos e de troca iônica envolvendo o sódio e cálcio na base do aquífero, está provavelmente causando a dessorção dos ânions de Cr^{6+} para a água do aquífero.

CONCLUSÕES

As análises químicas das amostras de testemunhos de sondagem, realizadas por fluorescência de raios-X, indicaram a ocorrência de uma efetiva anomalia geoquímica de cromo nas rochas do local, com concentrações médias de 221 ppm, valores estes substancialmente mais elevados que as concentrações médias para um arenito

genérico (35 ppm) e para os solos do Estado de São Paulo (26,3 ppm).

Dentre os minerais reativos que contêm cromo, o mais importante é o dióxido de cromo (piroxênio), que ocorre como mineral acessório comum na rocha sedimentar, apresenta concentrações de cromo na ordem de 1.000 a 6.000 ppm e geralmente encontra-se sob condições de dissolução no aquífero, apresentando índices de saturação negativos. Uma considerável concentração de cromo é ainda observada nas capas de argilominerais com óxidos/hidróxidos de ferro que recobrem os minerais da rocha, com teores variando de 220 a 650 ppm. Provavelmente, uma parte deste cromo encontra-se na estrutura cristalina dos óxidos e hidróxidos e outra parte deve se encontrar adsorvido nestes minerais e nos argilominerais.

As análises químicas das amostras de água provenientes dos poços de monitoramento instalados indicaram a ocorrência de estratificação de águas de diferentes perfis hidroquímicos, formando zonas hidrogeoquímicas diferenciadas no aquífero. Chama a atenção a identificação de águas localizadas na base do aquífero com pH anormalmente alcalino, alcançando valores superiores a 10. Os poços de monitoramento mais rasos apresentam pH neutro a ligeiramente ácido. Sabe-se, porém, que poços de abastecimento mais rasos (da ordem de 10 m), localizados na área urbana de Urânia, apresentam águas mais ácidas (média de 5 - Figura 3), devido à poluição relacionada com vazamentos de tubulações de águas servidas, assim como por fossas (Bourotte et al., 2009).

O cromo foi identificado na água predominantemente na forma hexavalente, com concentrações que atingiram $0,139 \text{ mg.L}^{-1}$, acima, portanto, do limite de potabilidade ($0,05 \text{ mg.L}^{-1}$). A ocorrência de valores mais elevados de cromo na água parece estar associada a ambientes de elevados pH e Eh, tal como ocorre no poço PM2. Já os poços rasos, que apresentam águas neutras, apresentam baixo conteúdo de cromo.

As reações geoquímicas que explicam a passagem do cromo da fase sólida para a água são complexas e provavelmente envolvem a ocorrência de dissolução de minerais contendo Cr^{3+} , seguida de uma reação redox que oxida o Cr^{3+} para o Cr^{6+} . Vários autores reconhecem que esta oxidação pode ocorrer pela redução de óxidos de manganês presentes como minerais em aquíferos, liberando Mn^{2+} , que posteriormente sofre nova oxidação. A ocorrência desta reação é fortemente dependente das condições de Eh e pH das soluções, em que se exigem condições oxidantes e de pH elevado. Em paralelo, ocorre também a classe de reações de adsorção/troca iônica, em que o pH controla a mobilidade do Cr^{6+} . Ambientes pouco alcalinos favorecem a adsorção dos ânions de Cr^{6+} , enquanto que ambientes de pH elevados favorecem a desorção e mobilização destes ânions para a água.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento do projeto de pesquisa (processos 97/13879-6, 98/15340-0 e 05/60502-3) e ao CNPq (processo 154492/2006-0) pela bolsa de pós-doutorado atribuída a Bourotte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLISON, J. D.; BROWN, D. S.; NOVO-GRADAC, K. J. *MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0, user's manual* (SuDoc EP 1.23:600/3-91/021). EPA Office of Research and Development, 1991.
- ALMODOVAR, M. L. N.; PACHECO, A. Anomalia de cromo nas águas subterrâneas de Urânia no Noroeste do Estado de São Paulo. *Boletim IG-USP: Série Científica*, São Paulo, v. 26, p. 1-12, 1995.
- ALMODOVAR, M. L. N. *A origem natural da poluição por cromo no Aquífero Adamantina, município de Urânia SP*. 2000. 199 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- APTE, A. D.; TARE, V.; BOSE, P. Extent of oxidation of Cr(III) to Cr(VI) under various conditions pertaining to natural environment. *Journal of Hazardous Materials*, v. B128, p. 164-174, 2006.
- ATSDR. *Toxicological profile for Chromium*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, 2000. 461 p.
- BALL, J. W.; IZBICKI, J. A. Occurrence of hexavalent chromium in ground water in the western Mojave Desert, California. *Applied Geochemistry*, v. 19, p. 1123-1135, 2004.
- BARTLETT, R. J.; JAMES, B. Behavior of chromium in soils: III. Oxidation. *Journal of Environmental Quality*, v. 8, p. 31-35, 1979.
- BOUROTTE, C.; BERTOLO, R.; ALMODOVAR, M.; HIRATA, R. Natural occurrence of hexavalent chromium in a sedimentary aquifer in the State of São Paulo, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciência*, v. 81, 2009. No prelo.
- BRANDT NETO, M.; PETRI, S.; COIMBRA, A. M. Argilominerais do Grupo Bauru: considerações genéticas. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 5., 1985, São

- Paulo. *Atas ...*. São Paulo: SBG – Núcleo São Paulo, 1985. v. 1, p. 61-74.
- CAGNON, F. A. *Origem e hidroquímica do nitrato nas águas subterrâneas do Aquífero Adamantina em Urânia SP*. 2003. 148 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- CALDER, L. M. Chromium in Groundwater. In: NRIAGU, J.; NIERBOER, E. *Chromium in the natural and human environments-advances in environmental science and technology*. Ontario: John Wiley & Sons, 1988. 31 p.
- CALLENDER, E. Heavy metals in the environment; historical trends. In: LOLLAR, B. S. (Ed.). *Environmental geochemistry*. Oxford: Elsevier, 2004. v. 9, p. 67-105. (Treatise on geochemistry, 10).
- CAMACHO, J. R.; ARMIENTA, M. A. Natural chromium contamination of groundwater at León Valley, México. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 68, p. 167-181, 2000.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo*. São Paulo: SABESP, 2001. 231 p.
- CHARLET, L.; MANCEAU, A. A. X-Ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr (III) at the oxide-water interface II. Adsorption, coprecipitation and surface precipitation on hydrous ferric oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 148, p. 443-458, 1992.
- COIMBRA, A. M. *Arenitos da Formação Bauru: estudo de áreas-fonte*. 1976. 2v. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1976.
- DEUTSCH, W. J. *Groundwater Geochemistry: fundamentals and applications to contamination*. Boca Raton, Fla: Lewis Publishers, 1997, 221 p.
- EARY, L. E.; RAI, D. Kinetics of Chromium (III) oxidation to Chromium (VI) by reaction with manganese dioxide. *Environmental Science and Technology*, v. 21, p. 1187-1193, 1987.
- FANTONI, D.; BROZZO, G.; CANEPA, M.; CIPOLLI, F.; MARINI, L.; OTTONELLO, G.; ZUCCOLINI, M. V. Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks. *Environmental Geology*, v. 42, p. 871-882, 2002.
- FENDORF, S. E.; ZASOSKI, R. Chromium (III) oxidation by MnO₂ 1- characterization. *Environmental Science and Technology*, v. 26, p. 79-85, 1992.
- FENDORF, S. E. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, v. 67, p. 55-71, 1995.
- FERNANDES, L. A.; COIMBRA, A. M. Revisão estratigráfica da parte oriental da Bacia Bauru (Neocretáceo). *Revista Brasileira de Geociências*, v. 30, p. 723-734, 2000.
- GONZALEZ, A. R.; NDUNG, U. K.; FLEGAL, A. R. Natural occurrence of hexavalent chromium in the Aromas Red Sands aquifer, California. *Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 15, p. 5505-5511, 2005.
- GRAY, D. J. Naturally occurring Cr⁶⁺ in shallow groundwaters of the Yilgarn Craton, Western Australia. *Geochemistry Exploration, Environment, Analysis*, v. 3, n. 4, p. 359-368, 2003.
- HIRATA R.; BASTOS C.; ROCHA G. *Mapeamento da vulnerabilidade a poluição dos aquíferos do Estado de São Paulo*. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, 1997. 2 v.
- IZBICKI, J. A.; BALL, J. W.; BULLEN, T. D.; SUTLEY, S. J. Chromium, chromium isotopes and selected trace elements, western Mojave Desert, USA. *Applied Geochemistry*, v. 23, p. 1325-1352, 2008.
- JANASI, V. A.; ANDRADE, S.; ULBRICH, H. H. G. J. A correção do drift instrumental em ICP-AES com espectrômetro sequencial e a análise de elementos maiores, menores e traços em rochas. *Boletim IG-USP. Série Científica*, v. 26, p. 4 5-58, 1996.
- KEHEW, A. E. *Applied chemical hydrogeology*. Upper Saddle River, NJ; London: Prentice Hall. 2001. 368 p.
- KIM, J. G.; DIXON, J. B.; CHUSUEI, C. C.; DENG, Y. Oxidation of chromium (III) to (VI) by manganese oxides. *Soil Science Society of America Journal*, v. 66, p. 306-315, 2002.
- MARCOLAN, L.; BERTOLO, R. Anomalias Geoquímicas de Cromo em Arenitos da Formação Adamantina em Urânia - SP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 11., 2007. Atibaia. *Anais...* Atibaia, 1 CD-ROM.

PARKHURST, D. L.; APPELO, A. A. J. *User's guide do PHREEQC (version 2)* - a computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport and inverse geochemical calculations. Lakewood, Co: U.S. Geological Survey, 1999. (Water-resources investigations report - 95-4227).

RAI, D.; EARY, L. E.; ZACHARA, J. M. Environmental chemistry of chromium. *The Science of the Total Environment*, v. 86, p. 15-23, 1989.

RICHARD, F. C.; BOURG, A. C. M. Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Research*, v. 25, p. 807-816, 1991.

ROBERTSON, F. N. *Geochemistry of ground water in alluvial basins of Arizona and adjacent parts of Nevada, New Mexico and California*. Washington: US Geological Survey Professional Paper 1406-C, 1991. 90 p.

SEDLAK, D. L.; CHAN, P. G. Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 61, p. 2185-2192, 1997.

SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B.; FÚLFARO, V. J.; SOBREIRO NETO, A. F. Ensaio de caracterização estratigráfica do Cretáceo no Estado de São Paulo: Grupo Bauru. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 10, p. 177-185, 1980.

SUGUIO, K. Determinação das propriedades das rochas sedimentares em laboratório. In: _____ *Introdução à sedimentologia*. São Paulo: Edgard Blucher, 1973, p. 26-175.

ZACHARA J. M.; GIRVIN D. C.; SCHMIDT R. L.; RESCH C. T. Chromate adsorption on amorphous iron oxihydroxide in the presence of major groundwater ions. *Environmental Science and Technology*, v. 21, p. 589-594, 1987.