**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE SAÚDE PÚBLICA**

**ESTUDOS DE RECUPERAÇÃO AMBIENTAL DE
ÁREAS CONTAMINADAS POR RESÍDUOS
INDUSTRIAIS DO PÓLO CERÂMICO DE
SANTA GERTRUDES, SP**

ANDRÉ LUIZ BONACIN SILVA

**Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Saúde Pública para obtenção do título de Doutor em
Saúde Pública**

Área de concentração: Saúde Ambiental

Orientadora: Prof. Dra. Wanda Maria Risso Günther

São Paulo

2006

**ESTUDOS DE RECUPERAÇÃO AMBIENTAL DE
ÁREAS CONTAMINADAS POR RESÍDUOS
INDUSTRIAIS DO PÓLO CERÂMICO DE
SANTA GERTRUDES, SP**

ANDRÉ LUIZ BONACIN SILVA

**Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Saúde Pública para obtenção do título de Doutor em
Saúde Pública**

Área de concentração: Saúde Ambiental

Orientadora: Prof. Dra. Wanda Maria Risso Günther

São Paulo

2006

É expressamente proibida a comercialização deste documento tanto na sua forma impressa deste documento tanto na sua forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da tese.

Dedico este trabalho a minha mãe, Maria Bonacin Silva, pelo imenso e eterno carinho; a minha orientadora, Profa. Dra. Wanda Maria Risso Günther, pelo sempre apoio e dedicação; e a todas as pessoas esforçadas, que lutam com dignidade em suas vidas por uma boa causa. *Sic luceat lux!*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Departamento de Saúde Ambiental da Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo (HSA-FSP-USP), seu corpo docente e funcionários, e a minha orientadora, Profa. Dra. Wanda Maria Risso Günther, por terem acolhido e apoiado minha pesquisa.

Aos membros da banca, Prof. Dr. Johann Hans Daniel Schorscher (pela força, amizade, dedicação e valiosas sugestões), Profa. Dra. Mônica do Amaral Porto (pelo respeito, apoio e valiosas sugestões), Prof. Dr. Ângelo José Consoni (pelas valiosas sugestões e dados repassados), Prof. Dr. Carlos Celso do Amaral e Silva (pelo apoio e valiosas sugestões), Prof. Dr. Arlindo Philippi Júnior (pelo respeito e apoio, em particular, na defesa da pesquisa pelo HSA) e Dr. Elton Gloeden.

À Cidinha (em particular, pelo imenso respeito), Renilda, Ângela, Andrade (HSA), Sérgio (HSA) e demais funcionários da FSP-USP, pelo apoio. Aos representantes dicentes na CPG-FSP-USP: Paulo Henrique e Juli.

À RESICER, de Rio Claro (srs. Luis Carlos Sant'anna e Celso), ao grupo Embramaco, de Santa Gertrudes (sr. Luiz Aparecido Siqueira, além dos técnicos Cleidio Junio Martins de Carvalho e Edson Franco da Silveira), à cerâmica Majopar/CEDASA, de Santa Gertrudes (sr. Edvaldo José Pascon), à Associação Paulista de Cerâmica de Revestimento - ASPACER (srs. Adriana Marcucci, Djalma José Walter, João Oscar Bergstron, Marcelo Piva e demais colaboradores), pelo apoio, inclusive financeiro, e valiosas sugestões à pesquisa. Em particular, aos srs. Luiz Aparecido Siqueira ("Fião") e Luis Carlos Sant'anna, pelas valiosas sugestões técnicas, troca de idéias e intercâmbio de conhecimentos específicos.

Aos laboratórios Puriquima, em São Paulo (Prof. José Salvador Barone, da UNICAMP); UNIVAP e QUIMLAB, em São José dos Campos (sr. Nilton Pereira Alves, Goreti, Raimundo, Denilson e Marcos); CCDM-UFSCar, em São Carlos (Mauro e Anna); Laboratório de Caracterização Tecnológica da

Escola Politécnica (LCT-PMI-EP-USP - Prof. Dr. Henrique Kahn); e TECAM, em São Paulo, pela realização de análises e experimentos diversos.

À GEORADAR (Otávio e Odilon), pelo levantamento geofísico; à ENGESOLOS, pelas amostragens com equipamento Geoprobe; à GEMCOM e ao geólogo Marcelo Filipov, pelo apoio em *softwares* e mapas.

Ao CNPq, pelo auxílio no fechamento da tese, no último ano da pesquisa.

Ao geólogo Jorge Faber Júnior e aos engenheiros Alexandre Gonçalves da Silva, Sérgio Correa Alejandro, Amantino Ramos de Freitas e Elexander Amaral de Souza, pelo respeito, apoio e amizade.

Aos colegas Wellington Barbosa da Silva, Júlio Ricardo Boaro Costa, César Nacimbem Labaki, Loreto Andréa Searle Cauas, Mirna Mangini Ferracini, Maristela Cirino Filipov, Claudilene Maria de Andrade (Lene) e Érica Bolzachini, pela valiosa ajuda em determinadas atividades da pesquisa.

Aos engenheiros José Ferreira Assis e Moraci Gonçalves de Oliveira (CETESB – Agência de Piracicaba), pela amizade, valiosas sugestões e grande colaboração à pesquisa. Deve-se ao empenho pessoal do engenheiro José Assis o sucesso na criação do Grupo Técnico do Projeto Corumbataí Cerâmicas, além de ter sido um grande incentivador da conclusão da presente pesquisa.

À Profa. Dra. Dorothi C. P. Casarini (CETESB), pela sugestão da área, sem a qual este projeto não se realizaria. Também na CETESB, agradeço a: Aldo José Colabone, Adilson José Rossini, Gisela Umbuzeiro, Gilson Quináglia, entre outros profissionais.

Aos amigos Liaw Yih Der Batan, Carlos E. Gomes Carneiro, Pamela e Loreto Searle Cauas, Márcia Regina Moura Soares, Francis Priscilla Vargas Hager, Renata B. Carvalho, Marcelo Filipov e Marília Miryian Hess Rondani, pela amizade e consideração. Aos pais, meu irmão, tios, primos e demais familiares queridos. A todos que, de alguma forma, contribuíram com a confecção desta tese.

RESUMO

A área conhecida como “Região dos lagos”, situada junto ao pólo cerâmico de Santa Gertrudes, SP, o maior do gênero no país, tem sofrido intensas modificações pela ocupação humana, com presença marcante de indústrias de placas cerâmicas de revestimento esmaltadas. Os lagos foram gerados em antigas cavas abandonadas de empreendimentos de mineração de argila exauridos. Num passado recente, foram dispostos de forma inadequada, no solo e lagos, resíduos industriais cerâmicos, gerando contaminação ambiental e, conseqüentemente, passivo ambiental. Estudos indicaram que o principal contaminante é o chumbo, que tende a se fixar no solo e sedimentos. Um dos locais, denominado “área de detalhe”, foi considerado um dos mais contaminados em Santa Gertrudes, com teores de chumbo no solo superiores a 500 mg/kg, chegando, em alguns casos, a valores acima de 10.000 mg/kg. O órgão ambiental determinou a necessidade de remoção de solo neste local, sendo que a pesquisa acompanhou a execução desta intervenção. O solo removido foi classificado como resíduo classe I pela norma NBR-10.004 da ABNT, principalmente pela lixiviação de chumbo. Como alternativa para a destinação final deste material, foi testada sua incorporação na produção de placas cerâmicas, através de misturas, no processo produtivo, às massas cerâmicas compostas de matérias-primas tradicionais síltico-argilosas naturais, tendo em vista uma solução local para a problemática das áreas contaminadas. Considerando-se aspectos tecnológicos, geoquímico-ambientais e de segurança ocupacional, os resultados indicaram que a alternativa é viável, desde que as obras de remoção e transporte de solo contaminado sejam efetuadas em condições adequadas; que haja cuidados na manipulação deste material, notadamente antes da queima nos fornos; que haja controle de qualidade nos processos de mistura; e gerenciamento e controle dos resíduos sólidos e efluentes gerados. Além disso, esta alternativa revela-se mais adequada, comparativamente a outras possibilidades, como disposição em aterros de resíduos, tanto do ponto de vista econômico-financeiro, quanto pela diminuição dos riscos de acidentes pelo transporte de resíduos perigosos, em distâncias mais longas, desde Santa Gertrudes até os locais dos aterros licenciados. A aplicação e extrapolação dos resultados, conclusões e recomendações desta pesquisa a casos semelhantes, dentro de uma visão integrada técnico-científica, permite melhorias ambientais efetivas e a redução dos riscos à saúde pública e ambiental, considerando passivos ambientais representados por áreas contaminadas e resíduos sólidos industriais.

ABSTRACT

The area known as “The Region of Lakes”, located close to Santa Gertrudes ceramic industrial complex, situated in the State of São Paulo, the largest ceramic complex existing in the country, has gone through deep changes due to human occupancy, particularly glazed coating ceramic plate industries. The lakes were formed on abandoned ancient clay mining caves. Not so long ago, ceramic industrial wastes were inadequately disposed on the soil and lakes, thus generating environmental contamination and, consequently, environmental liability. Studies have indicated that the main contaminant is lead, which tends to adhere to the soil and to sediments. One of the sites, called “detail area”, was considered one of the most contaminated in Santa Gertrudes, where the soil lead content was above 500 mg/kg and, in some cases, even above 10,000 mg/kg. The State Environmental Agency determined the removal of the soil from this site, whose intervention (removal) was monitored by this research. The soil removed was classified as Class I (hazardous waste) pursuant to ABNT Norm NBR-10,004 (Brazilian Standard), due mainly to lead leaching. As an alternative to find a final destination to such material, its incorporation in the production of ceramic plates was tested by mixing it during the productive process with ceramic bodies composed by traditional natural siltic-clayed raw materials, as a way to find a local solution to the problem of contaminated areas

Considering the technological, geochemical-environmental aspects and also those related to occupational labor safety, the results have indicated that the alternative is feasible, as long as (1) the activities for removal and transport of the contaminated soil are carried out under adequate conditions; (2) care is taken in manipulating the material, particularly before it is burnt in the ceramic industrial furnaces; (3) quality is controlled during the mixing process; and (4) the solid wastes and effluents generated are managed and controlled. In addition, this alternative seems to be the most adequate comparing to other possibilities, such as disposing the material on landfills, not only from the economic-financial viewpoint but also considering the reduction of risks of accidents, as hazardous wastes wouldn't have to be transported through long distances, that is, from Santa Gertrudes to places where licensed landfills can be found. The application and extrapolation from the results, conclusions and recommendations of the present research to similar cases under a technical-scientific integrated view would allow effective environmental improvement and reduction of risks to the environment and to public health, considering the environmental liabilities represented by contaminated areas and industrial solid wastes.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	001
1.1. Considerações gerais	001
1.2. O caso da Santa Gertrudes	004
1.3. Inserção da pesquisa no caso de Santa Gertrudes	019
1.4. Histórico das obras de intervenção na área de detalhe	022
2. OBJETIVOS	031
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	032
3.1. Poluição e Contaminação: conceituação e legislação	032
3.2. Áreas Contaminadas: Conceituação e Legislação	034
3.3. Gerenciamento de Intervenção em Áreas Contaminadas	041
3.3.1. Considerações gerais	041
3.3.2. Valores orientadores	042
3.3.3. Caracterização e remediação	047
3.3.4. Situação atual	056
3.4. Hidrogeoquímica Ambiental	059
3.4.1. Considerações gerais	059
3.4.2. Principais contaminantes em Santa Gertrudes	063
3.5. Indústrias de placas cerâmicas	068
3.6. Resíduos Sólidos e sua reutilização	075
3.6.1. Classificação de resíduos sólidos	075
3.6.2. Destinação de resíduos sólidos	078

3.6.3. Gerenciamento de resíduos sólidos	080
3.6.4. Resíduos de indústrias cerâmicas	082
3.7. Geologia da RSLG	084
4. MATERIAIS E MÉTODOS	087
4.1. Considerações gerais	087
4.2. Investigações na área de detalhe	088
4.2.1. Levantamento topográfico	088
4.2.2. Locação e amostragens de solo	090
4.2.3. Levantamento geofísico	093
4.2.4. Preparação de amostra de solo	095
4.2.5. Análises químicas	095
4.2.6. Distribuição espacial dos resultados	
das análises químicas	096
4.2.7. Demais levantamentos efetuados	
previamente à remoção	099
4.3. Acompanhamento das obras de remoção	108
4.4. Caracterização do solo contaminado removido	110
4.5. Testes com misturas e corpos de prova	
(placas cerâmicas)	112
5. RESULTADOS OBTIDOS E CONSIDERAÇÕES INICIAIS	118
5.1 Investigações na área de detalhe	118
5.1.1. Levantamento geofísico	118
5.1.2. Análises químicas do solo	122
5.1.3. Isoteores e cubagem dos volumes contaminados	127
5.1.4. Hidrogeologia	137

5.1.5. Análises complementares	142
5.2. Acompanhamento das obras de remoção	147
5.2.1. Águas superficiais	147
5.2.2. Local de recebimento e transferência	148
5.3. Caracterização do solo contaminado removido	150
5.4. Testes com misturas e corpos prova (placas cerâmicas)	152
5.4.1. Ensaios tecnológicos	152
5.4.2. Demais análises e testes efetuados	159
6. DISCUSSAO DOS RESULTADOS	165
7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	179
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	183

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização da área de estudos, em Santa Gertrudes, SP.....	06
Figura 2 – Localização da Região dos Lagos de Santa Gertrudes nos arredores de Santa Gertrudes e Rio Claro, SP.....	07
Figura 3 - Situação geral da Região dos Lagos de Santa Gertrudes, com seus três conjuntos de lagos (Áreas I a III), o córrego Fazenda Itaqui e as indústrias cerâmica.....	08
Figura 4 – Localização da área de detalhe e arredores, na Região dos Lagos de Santa Gertrudes.....	14
Figura 5 – Bacia hidrográfica do córrego Fazenda Itaqui, com localização da Região dos Lagos de Santa Gertrudes, a “área de detalhe” e a “área de referência”.....	17
Figura 6 – Situação, na área de detalhe, dos dois “corpos” mais contaminados de solo (lilás ou corpo 1 e cinza ou corpo 2), do lago da Área III, dos drenos instalados (drenos 1 e 2), dos poços de monitoramento (PM-T-1 a PM-T-4) e do acesso local às obras.....	24
Figura 7 – Situação do “local de recebimento e transferência” de solo contaminado removido da área de detalhe.....	26
Figura 8 - Correlação entre áreas contaminadas, degradadas e <i>brownfields</i>	39
Figura 9 – Fluxograma de ações a serem efetuadas, desde a caracterização até a resolução de problemas de um local contaminado.....	50
Figura 10 – Correlação entre os termos áreas degradadas - áreas contaminadas – <i>brownfields</i> e recuperação – remediação – revitalização destas áreas, respectivamente.....	53
Figura 11 - Evolução do número de áreas contaminadas cadastradas no Estado de São Paulo.....	56
Figura 12 - Síntese dos processos de produção, por via seca e maioria das indústrias do pólo de Santa Gertrudes.....	71
Figura 13 - Localização dos principais aterros classe I no Brasil.....	79
Figura 14 - Estratégias de gerenciamento de resíduos sólidos.....	81
Figura 15 – Principais resíduos sólidos gerados nas indústrias de placas cerâmicas do pólo de Santa Gertrudes (via seca, monoqueima)..	82

Figura 16 - Modelo geológico esquemático da configuração atual da RLSG.....	86
Figura 17 – Levantamento topográfico – resultado da superfície 3D, com localização da “Área de detalhe” e dos marcos M-1 e M-2.....	89
Figura 18 – Esquema conceitual básico da área de detalhe, com solo sobrejacente às rochas pelíticas da Formação Corumbataí.....	90
Figura 19 – Localização das amostragens de solo, com equipamento <i>Geoprobe</i> (SG) e com trado manual (ST), efetuadas na área de detalhe.....	91
Figura 20 – Localização de perfis de levantamento geofísico efetuado na área de detalhe com método <i>Ground Penetrating Radar</i> – GPR...	94
Figura 21 – Ensaio <i>Common Mid Point</i> – CMP para a determinação da velocidade de propagação das ondas eletromagnéticas no meio..	94
Figura 22 – Localização dos poços de monitoramento com amostragem de águas subterrâneas.....	102
Figura 23 – Localização dos pontos de sondagem para execução de ensaios de infiltração <i>in situ</i> – zona não saturada (EI-1 a EI-4) e amostragens não deformadas para ensaios no IPT (IF-1 a IF-3).	103
Figura 24 – Localização, na área de detalhe, dos poços de monitoramento (PM-T-1 a PM-T-4), amostragens complementares (SG-L, SG-C e SG-ZERO), dois “corpos” mais contaminados de solo (lilás ou corpo 1 e cinza ou corpo 2) e obras prévias à remoção.....	105
Figura 25 – Localização dos cinco pontos de monitoramento das águas superficiais (FI-1 a FI-5) - área de detalhe e arredores.....	109
Figura 26 – Localização dos seis pontos de coleta de solo no “local de recebimento e transferência” e arredores.....	110
Figura 27– Perfil P1 do levantamento geofísico com método GPR.....	118
Figura 28 – Perfil P2 do levantamento geofísico com método GPR.....	119
Figura 29 – Perfil P3 do levantamento geofísico com método GPR.....	120
Figura 30 – Caminhamento eletromagnético demonstrando a existência de uma camada mais condutiva (azul) sob um pacote eletricamente mais resistivo (rosa).....	121
Figura 31 – Mapa de isotores médios de chumbo na área de detalhe.....	128
Figura 32 – Mapa de isotores médios de cádmio na área de detalhe.....	128
Figura 33 – Mapa de isotores médios de zinco na área de detalhe.....	129

Figura 34 – Mapa de isotores médios de boro na área de detalhe.....	129
Figura 35 – Mapa de isotores máximos de chumbo na área de detalhe..	130
Figura 36 – Mapa de isotores máximos de cádmio na área de detalhe...	130
Figura 37 – Mapa de isotores máximos de zinco na área de detalhe.....	131
Figura 38 – Mapa de isotores máximos de boro na área de detalhe.....	131
Figura 39 – Teores de chumbo, cádmio, zinco e boro, em relação à profundidade, no ponto de sondagem SG-5 (corpo cinza).....	132
Figura 40 – Teores de chumbo, cádmio, zinco e boro, em relação à profundidade, no ponto de sondagem SG-12 (corpo lilás).....	132
Figura 41 - Representação espacial dos dois corpos contaminados situados na área de detalhe.....	134
Figura 42 - Representação espacial do corpo contaminado lilás (corpo 1)	135
Figura 43 - Representação espacial do corpo contaminado cinza (corpo 2).....	135
Figura 44 – Mapa com a comparação da área em que o chumbo está com teores ≥ 200 mg/kg* (corpos 1 e 2) e o zinco com teores ≥ 500 mg/kg*.....	136
Figura 45 – Mapa potenciométrico da área de detalhe.....	137
Figura 46 – Resultados das extrações sequenciais seletivas efetuadas pelo método de HYPÓLITO (2001).....	144
Figura 47 – Resultados das extrações sequenciais seletivas efetuadas pelo método de TESSIER et al. (1979).....	145
Figura 48 – Lixiviação do chumbo em testes efetuados em corpos de prova.....	152
Figura 49 – Resultados dos testes de absorção de água - corpos de prova.....	153
Figura 50 – Variação da absorção de água nos corpos de prova em função do tipo de mistura com amostras de rocha da Formação Corumbataí.....	155
Figura 51 – Resultados dos testes de retração linear de queima em corpos de prova.....	156
Figura 52 – Comportamento das placas cerâmicas mediante adição de solo (contaminado ou não) e “raspa”.....	159

Figura 53 – Panorama topográfico na área de detalhe antes e após as obras de remoção de solo.....	175

LISTA DE FOTOS

- Foto 1 - Vista parcial da área urbana de Santa Gertrudes (porção superior da foto) e da Região dos Lagos de Santa Gertrudes (porção inferior da foto), em 1972, em que são visíveis algumas áreas mineradas e apenas um lago..... 09
- Foto 2 - Vista parcial da área urbana de Santa Gertrudes (porção superior da foto) e da Região dos Lagos de Santa Gertrudes (porção inferior da foto), em 1995, na qual já são visíveis três conjuntos de lagos e várias indústrias cerâmicas.....10
- Foto 3 - Vista parcial da área urbana de Santa Gertrudes (porção superior da foto) e da Região dos Lagos de Santa Gertrudes (porção inferior da foto), em 2005, em que são visíveis vários lagos, em três conjuntos (em azul), e várias indústrias cerâmicas (IC)..... 11
- Foto 4 - Vista geral da Região dos Lagos de Santa Gertrudes e seus três conjuntos de lagos (áreas I, II e III), diversas indústrias cerâmicas e a rodovia Washington Luís (à direita)..... 12
- Foto 5 – Vista da área de detalhe e lago imediatamente a jusante (parte direita da foto), na Região dos Lagos de Santa Gertrudes, em 2002, antes das obras de remoção..... 15
- Foto 6 – Canal de desvio temporário do córrego Fazenda Itaqui, escavado na área de detalhe, antes das obras de remoção de solo..... 19
- Foto 7 – Instalação de drenos na área de detalhe, previamente às obras de remoção..... 23
- Foto 8 – Local selecionado para recebimento de solo contaminado removido da área de detalhe (“local de recebimento e transferência”), antes de seu uso..... 27
- Fotos 9 a 11 – Local selecionado para recebimento de solo contaminado removido da área de detalhe, durante seu uso (9), com detalhes do descarregamento (10) e recobrimento com lona (11)..... 27
- Fotos 12 e 13 - Retirada de solo contaminado da área de detalhe, com escavadeiras *Dragline* e hidráulica, respectivamente, e sua condução a caminhões basculantes..... 28

Fotos 14 e 15 – Vista do local do “corpo lilás” (corpo 1), antes e após a primeira etapa de remoção de solo contaminado, na área de detalhe.....	28
Fotos 16 e 17 – Vista do local do “corpo cinza” (corpo 2), antes e após a primeira etapa de remoção de solo contaminado, na área de detalhe.....	28
Foto 18 – Vista parcial dos galpões da empresa localizada em Rio Claro, que recebeu o solo removido da área de detalhe.....	29
Foto 19 – Local de estocagem inicial do material (solo removido da RLSG) em galpões de uma empresa de Rio Claro.....	29
Foto 20 – Local de secagem, destorroamento e limpeza parcial (retirada de entulhos, material orgânico mais visível etc.) do material (solo removido da RLSG), em uma empresa Rio Claro.....	30
Foto 21 – Vista parcial do sistema de cominuição do material (solo removido), em uma empresa Rio Claro.....	30
Foto 22 – Levantamento topográfico com estação total, efetuado na área de detalhe - vista a partir do marco topográfico M-1.....	89
Foto 23 – Amostragem de solo com equipamento Geoprobe 54 DT, da empresa ENGESOLOS.....	92
Foto 24 – Frascos plásticos (liners) com amostras de solo coletadas e preservadas em recipiente térmico.....	92
Foto 25 – Vista de obras de alargamento e alteamento das margens do córrego Fazenda Itaqui, a montante da “Área de detalhe”.....	100
Foto 26 – Vista de “horizonte” lilás de resíduos industriais, misturado ao solo local (corpo 1 ou lilás), nas margens do canal mostrado na Foto 6.....	100
Foto 27 – Detalhe da Foto 26.....	100
Foto 28 – Vista de “horizonte” cinza de resíduos industriais, misturado ao solo local (corpo 1 ou lilás), nas margens do canal mostrado na Foto 6.....	101
Foto 29 – Detalhe da Foto 29.....	101
Foto 30 – Coleta de águas subterrâneas com pequena bomba manual da marca Nalgene.....	101
Foto 31 – Poço de monitoramento recuperado da malha de poços de BONACIN SILVA (2001).....	101

Foto 32 – Lisímetros utilizados para coleta de amostras de água da zona não saturada.....	104
Foto 33 – Cinco corpos de prova na saída do secador da indústria A.....	115
Foto 34 – Oito corpos de prova na saída do forno SACMI da indústria A..	115
Foto 35 - Oito corpos de prova produzidos na indústria B, com identificação (SG-R-098-102).....	116

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Níveis de tolerância à exposição dos elementos químicos mais utilizados na indústria de placas cerâmicas de revestimento..... 64

Quadro 2 – Codificação dos grupos de absorção de água de placas cerâmicas para revestimento em função dos métodos de fabricação..... 70

Quadro 3 – Transformações de alguns argilominerais com a variação da temperatura..... 74

Quadro 4 – Síntese das condições experimentais das técnicas de extração seqüencial seletiva utilizados nesta pesquisa..... 107

Quadro 5 – Síntese dos resultados de classificação pela NBR-10.004 em amostras de solo contaminado da área de detalhe, previamente à remoção - não conformidades* 150

Quadro 6 – Síntese dos resultados de classificação pela NBR-10.004 em amostras de corpos de prova..... 163

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados de análises químicas (Pb, B, Zn, Cd e pH) efetuadas em amostras de solo coletadas na área de detalhe (RLSG), em relação a uma referência local e aos valores orientadores da CETESB.....	16
Tabela 2 - Valores orientadores de referência de qualidade, prevenção e intervenção, de alguns parâmetros selecionados (zinco e cádmio), para solos do Estado de São Paulo, em mg/kg.....	46
Tabela 3 - Valores de intervenção, de alguns parâmetros selecionados (chumbo, cádmio, zinco e boro), para águas subterrâneas no Estado de SP.....	47
Tabela 4 – Valores-limite para a qualidade de corpos d’água da classe 2 de alguns parâmetros selecionados (chumbo, cádmio, zinco e boro)	63
Tabela 5 – Comparação entre valores-limite de alguns parâmetros selecionados para análises na massa bruta dos resíduos sólidos e nos extratos dos testes de lixiviação e solubilização, pela norma NBR10.004 - versões de 1987 e 2004.....	77
Tabela 6 - Perfis com método GPR realizados.....	93
Tabela 7 – Resultados das análises químicas efetuadas em amostras coletadas na área de detalhe.....	122
Tabela 8 - Análises químicas efetuadas em amostras selecionadas, com prévia digestão com HF + HClO ₄	127
Tabela 9 – Resultados da cubagem de teores de chumbo maiores que 200 mg/kg, necessitando de intervenção para os cenários de APMáx ou uso agrícola.....	133
Tabela 10 – Valores de condutividade hidráulica saturada (K) obtidos em <i>bail-down test</i> realizados na área de detalhe.....	138
Tabela 11 – Resultados de análises químicas efetuadas em amostras de água, coletadas em poços de monitoramento na área de detalhe – coleta 1.....	138
Tabela 12 – Resultados de análises químicas efetuadas em amostras de água, coletadas em poços de monitoramento na área de detalhe – coleta 2.....	139
Tabela 13 – Resultados de análises químicas efetuadas em amostras de água, coletadas em poços de monitoramento na área de detalhe – coleta 3.....	139

Tabela 14 – Resultados dos ensaios de física dos solos em amostras de solo coletados na área de detalhe.....	140
Tabela 15 – Resultados dos ensaios de condutividade hidráulica saturada efetuados em laboratório.....	140
Tabela 16– Valores de condutividade hidráulica obtidos em ensaios <i>in situ</i> de infiltração na zona não saturada.....	141
Tabela 17 – Resultados de análises químicas lisímetros de profundidades 0,1m, 0,15m e 0,3m.....	141
Tabela 18 – Resultados de análises químicas de chumbo em amostras de solo coletadas na perfuração dos poços PM-T-1 a PM-T-4.....	142
Tabela 19 – Resultados das extrações sequenciais seletivas efetuadas pelo método de HYPÓLITO (2001) amostras de solo.....	143
Tabela 20 – Resultados das extrações sequenciais seletivas efetuadas pelo método de TESSIER et al. (1979) amostras de solo.....	143
Tabela 21 – Resultados de análises de CTC, pH, enxofre e carbono, efetuadas em amostras de solo.....	146
Tabela 22 – Resultados de análises granulométricas efetuadas em amostras de solo.....	146
Tabela 23 – Resultados de análises químicas de águas superficiais e dreno 2 – coleta 1 (antes das obras de remoção).....	147
Tabela 24 – Resultados de análises químicas de águas superficiais e dreno 2 – coleta 2 (durante a primeira etapa de obras de remoção).....	147
Tabela 25 – Resultados de análises químicas de águas superficiais na área de detalhe e arredores – coleta 3 (após a primeira etapa de obras de remoção).....	148
Tabela 26 – Resultados de análises químicas de chumbo, cádmio e zinco no “local de recebimento e transferência”, antes e após seu uso para disposição temporário de resíduos.....	149
Tabela 27 – Resultados dos ensaios de caracterização tecnológica em corpos de prova – características físicas.....	154
Tabela 28 - Resultados de análises químicas efetuadas nas amostras SG-R-0, SG-R-1, SG-R-2 e SG-R-3 (cruas), em % (óxidos).....	159
Tabela 29 - Resultados de análises químicas de chumbo, cádmio e zinco, efetuadas nas amostras SG-R-0, SG-R-1, SG-R-2 e SG-R-3 (cruas), em mg/kg.....	161

LISTA DE SIGLAS

AA	Absorção de água (%)
ABC	Região do ABC (Santo André, São Bernardo do Campo e São Caetano do Sul) – região Metropolitana de São Paulo
ABCERAM	Associação Brasileira de Cerâmica
ABETRE	Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos
ABGE	Associação Brasileira de Geologia de Engenharia
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Abs	Absorção de água
AC	Área Contaminada
AICE	Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas - Espanha
ANFACER	Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento
ANVISA	Agência Nacional da Vigilância Sanitária
AP	Área Potencialmente Contaminada
APHA	American Public Health Association
APMáx	Área de Proteção Máxima
AS	Área Suspeita de Contaminação
ASPACER	Associação Paulista de Cerâmica de Revestimento
ATD	Análise térmica diferencial
ATG	Análise termogravimétrica
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BASE	Base Aerofotogrametria e Projetos S/A
BLT	Biologic threshold limit
CAD	Computer Aided Design
CCDM	Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais –

São Carlos, SP

CDD	International Centre for Diffraction Data
CERCLA	Compensation and Liability Act
CERCLIS	Compensation and Liability System
CETEC	Centro Tecnológico da Fundação Paulista
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CMP	Common Mid Point
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente - São Paulo
CPEHS	Centro Panamerican de Ecologia Humana y Salud
CORHI	Comitê Coordenador do Plano Estadual de Recursos Hídricos - São Paulo
CTC	Capacidade de Troca Catiônica -
DEPRN	Departamento Estadual de Proteção de Recursos Naturais – São Paulo
DTM	Digital Terrane Model
EAA	Espectrofotômetro de Absorção Atômica
ELI	Environmental Law Institute
EMBRAPA	Empresa Brasileira Pesquisa Agropecuária
EPA	United States Environmental Protection Agency
ESALQ	Escola Superior de Agronomia Luiz de Queiroz - USP
FAAS	Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama
FEEMA-RJ	Fundação Estadual do Meio Ambiente - Rio de Janeiro
FEMA-MG	Fundação Estadual do Meio Ambiente – Minas Gerais
FEPRAC	Fundo Estadual para Prevenção e Remediação de Áreas Contaminadas – São Paulo
FSP	Faculdade de Saúde Pública - USP
GAC	Gerenciamento de Áreas Contaminadas

GHS	Globally Harmonised System
GPR	Ground Penetrating Radar
GTZ	Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit
HSA	Departamento de Saúde Ambiental – FSP-USP
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
ITC	Instituto de Tecnologia Cerâmica - Espanha
LaRC	Laboratório de Revestimentos Cerâmicos – São Carlos
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MRF	Módulo de Ruptura à Flexão (MPa)
NBR	Norma Técnica Brasileira - ABTN
NPL	National Priorities List
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development
OMS	Organização Mundial de Saúde
OPSI	Office of Public Sector Information
PCSG	Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes – São Paulo
PF	Perda ao fogo (%)
PL	Projeto de Lei
P+L	Produção mais Limpa
ppb	Parte por bilhão ($\mu\text{g/L}$; $\mu\text{g/kg}$)
ppm	Parte por milhão (mg/L ; mg/kg)
PMSP	Prefeitura Municipal de São Paulo
P2	Prevenção à Poluição
QI	Quociente de Inteligência
RCRA	Resource Conservation and Recovery Act
RLQ	Retração linear de queima (%)
RLSG	Região dos Lagos de Santa Gertrudes
RM	Região Metropolitana
RM-SP	Região Metropolitana de São Paulo

SARA	Superfund Amendments and Reauthorization Act
SINCER	Sindicato das Indústrias da Construção, do Mobiliário e de Cerâmicas de Santa Gertrudes – São Paulo
TAC	Termo de Ajustamento de Conduta
TLV	Threshold limit value
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos – São Paulo
UNESP	Universidade Estadual Júlio de Mesquita – São Paulo
USP	Universidade de São Paulo
UTM	Projeção Universal Transversa de Mercator
VI	Valor de Intervenção
VP	Valor de Prevenção
VROM	Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment - Holanda
VRQ	Valor de Referência de Qualidade
WHM	World Health Organization

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações gerais

Assim como se verificou nos processos de urbanização e industrialização ocorridos em países da América do Norte e Europa, principalmente nas circunstâncias em que esta expansão urbano-industrial deu-se de forma desvinculada de sistemas de planejamento, na América Latina também há o registro de ocorrência de áreas contaminadas atreladas à instalação de atividades industriais (GÜNTHER, 2001), notadamente em regiões onde este processo foi mais intenso, como é o caso brasileiro do Estado de São Paulo.

O manejo inseguro, não apropriado e, principalmente, a disposição inadequada dos resíduos industriais que contêm substâncias químicas, potencialmente tóxicas, têm acarretado situações críticas de contaminação ambiental e elevados riscos à saúde. Se esses resíduos são lançados sem controle no solo, podem resultar na contaminação desse local, constituindo-se num exemplar do que se denomina “área contaminada”.

A existência de áreas contaminadas pode trazer sérias conseqüências ambientais e à saúde humana, além de torná-las mais restritas para determinados usos, como as atividades agrícolas e usos residenciais. Além disso, a contaminação pode atingir mananciais de água (superficial e/ou subterrânea), inutilizando-os como fonte de abastecimento.

As elevadas concentrações de algumas substâncias tóxicas, a possibilidade de bioacumulação em organismos e a persistência no ambiente têm ampliado seus efeitos ambientais e toxicológicos, representando danos tanto para os organismos como para os ambientes onde se desenvolvem (GÜNTHER, 1999). Além disso, são detectadas no ambiente (ar, água e solo) concentrações cada vez maiores de uma variada gama de substâncias químicas, originárias de fontes industriais e de outras atividades humanas, o que potencializa a ocorrência de efeitos nocivos à saúde.

Os riscos à saúde, em áreas contaminadas e arredores, associadas a atividades industriais, decorrem da exposição humana a contaminantes, de três maneiras distintas: a) exposição ocupacional, quando o processo produtivo está ativo e o trabalhador realiza suas atividades laborais na área comprometida; b) exposição da vizinhança, quando há a propagação da contaminação às áreas do entorno do local contaminado, por diversas vias e mecanismos de transporte de poluentes; e c) reutilização da área contaminada para um novo uso, especialmente quando o novo usuário não tem conhecimento dessa contaminação (GÜNTHER, 1998).

Em países em estágio de desenvolvimento e que possuem áreas industrializadas, como o Brasil, o problema acentua-se devido: a) à forma desordenada em que se processa a expansão industrial; b) ao avanço das áreas urbanas, em detrimento da biota e *habitats* naturais; c) à ocupação e transformação dos espaços disponíveis; e d) à prática de lançamento ou disposição dos resíduos industriais no ambiente, de forma inadequada.

Comparativamente aos países mais desenvolvidos, a conscientização, no Brasil, sobre os riscos associados à questão da operação industrial, ao lançamento de efluentes e à disposição dos resíduos sólidos do processo produtivo, ainda é pequena, embora crescente. Por outro lado, no Brasil há menor disponibilidade de recursos para a implementação de ações de controle ou intervenção ambiental.

Raramente existem locais adequadamente projetados para disposição final de resíduos industriais, embora a tendência à implantação de centrais de tratamento e disposição de resíduos já seja uma realidade, principalmente nas proximidades de áreas mais industrializadas.

A intensificação do crescimento urbano e industrial nos municípios brasileiros, não acompanhada, em escala similar, da implementação de instrumentos preventivos de planejamento e de gestão ambiental; a inexistência de uma política integrada e global para tratar a questão dos resíduos sólidos nos países latino-americanos (DURÁN DE LA FUENTE,

1997); a desativação crescente de instalações industriais em certas regiões urbano-industriais brasileiras, destinadas a outros usos após a desinstalação industrial, sem observar parâmetros sanitário-ambientais legalmente exigidos (SÁNCHEZ, 1998, 2001); a desinformação da sociedade sobre os riscos associados aos resíduos sólidos e, de forma particular, aos resíduos perigosos (GÜNTHER, 1998); entre outros, são fatores que vêm favorecendo o aumento de episódios de contaminação de áreas.

Quanto aos resíduos sólidos industriais, no Brasil há poucos trabalhos detalhados e atualizados com dados das fontes geradoras e locais e formas de disposição final. Algumas iniciativas têm sido efetuadas em certas unidades da federação a partir da edição da Resolução Federal n. 6, de 15 de junho de 1988, do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, que instituiu um inventário de resíduos (CORHI, 1999) e da Resolução Federal CONAMA n. 313, de 29 de outubro de 2002, que dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais (CONAMA, 2002).

Dados da Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos – ABETRE, de 2002, indicam que apenas 22% dos resíduos perigosos gerados no Brasil têm destinação final ou tratamento adequado, sendo 16% em aterros de resíduos, 1% como incineração e 5% como co-processamento (ABETRE, 2003).

O Inventário de Resíduos Industriais do Estado de São Paulo, editado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, órgão ambiental estadual, datado de 1992 e revisado em 1996, registrou a geração de 26,6 milhões de toneladas/ano de resíduos industriais, dos quais mais de 535 mil toneladas/ano eram resíduos Classe I - perigosos. Com relação ao total de resíduos perigosos produzidos, cerca de 84.000 toneladas/ano (15,71%) eram dispostas no solo e 164.500 toneladas/ano (30,72%) permaneciam estocadas no pátio das indústrias, pois não havia solução de destinação (CETESB, 1996).

Recentemente, no Estado de São Paulo, foi aprovada a Lei Estadual n.

12.300, de 16 de março de 2006, que institui a “Política Estadual de Resíduos Sólidos e define princípios e diretrizes, objetivos, instrumentos para a gestão integrada e compartilhada de resíduos sólidos, com vistas à prevenção e ao controle da poluição, à proteção e à recuperação da qualidade do meio ambiente, e à promoção da saúde pública, assegurando o uso adequado dos recursos ambientais no Estado de São Paulo” (SÃO PAULO, 2006). Esta nova lei apresenta uma série de princípios, objetivos e instrumentos de suma importância para a melhoria do quadro atual envolvendo a temática dos resíduos sólidos.

Quanto às áreas contaminadas, seu diagnóstico ainda é algo recente no Brasil, sendo que, no Estado de São Paulo, a CETESB apresenta, desde 2002, um inventário das áreas contaminadas (CETESB, 2005a, 2006a, 2006b). Esta iniciativa insere-se dentro do Programa de Gerenciamento de Áreas Contaminadas desta Instituição, que tem desenvolvido uma série de instrumentos, como o Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 1999, 2005b), os Valores Orientadores para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2001a, 2005c) e a Rede Latino-Americana de Prevenção e Controle da Contaminação do solo e das águas subterrâneas (CETESB, 2006c).

1.2. O caso de Santa Gertrudes

A partir da década de 1980, deu-se prosseguimento, de forma mais acentuada, à chamada "interiorização" do crescimento econômico no Estado de São Paulo, com aumento da industrialização na periferia ou fora da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) ou da Baixada Santista, rumo ao interior do Estado, em regiões como Campinas, Piracicaba, Rio Claro, Sorocaba, São José dos Campos, Ribeirão Preto, entre outras (FGV, 1998).

Nesse cenário, os pólos industriais em cidades do interior, incluindo-se aí alguns pólos industriais setoriais (petroquímica, cerâmica, mecânica etc.) tiveram seu papel como receptores de indústrias e a instalação ou expansão destas atividades industriais trouxe conseqüências ao ambiente, associadas

à geração de resíduos perigosos.

O setor cerâmico, em seus diversos segmentos (cerâmica estrutural, materiais de revestimento, materiais refratários, entre outros), é importante setor industrial no Brasil, com faturamento anual de cerca de US\$ 6 bilhões, sendo responsável pela geração de empregos e divisas (ABCERAM, 2006).

Dentre seus diversos segmentos, o de cerâmicas ou materiais de revestimento é um dos mais relevantes, sendo representado por mais de 90 empresas e 125 unidades industriais, que produzem placas cerâmicas, azulejos, entre outros. A produção atingiu 586 milhões de m²/ano em 2005, com faturamento superior a R\$ 4 bilhões (ASPACER, 2006). Dados da ANFACER, em seu censo setorial de 2003, indicam a geração de 22.170 empregos diretos e exportações de US\$ 250,8 milhões (ANFACER, 2003).

O Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes - PCSG, localizado na região de Rio Claro, a cerca de 180 km de São Paulo (**Figura 1**), é o maior do gênero no País, contando com mais de 40 unidades industriais do setor de pisos e revestimentos cerâmicos, sendo responsável por mais da metade da produção nacional: 295 milhões de m²/ano. É responsável por 82% da produção e 80% da exportação setorial do Estado de São Paulo – dados de 2005 (ASPACER, 2006).

A expansão acelerada do PCSG deveu-se a uma conjunção de fatores: é ligado a importantes eixos rodoviários (Washington Luís e desta às rodovias dos Bandeirantes e Anhangüera), que facilitam o escoamento da produção a grandes centros consumidores (São Paulo, Campinas etc.) e de exportação; situa-se na área de influência do vetor de expansão oeste da Região Metropolitana de Campinas; é conectado ao gasoduto Brasil-Bolívia, o qual abastece o pólo industrial; e situa-se geograficamente em área de ocorrência (afioramento) de jazidas de argilas da Formação Corumbataí, utilizadas como matéria-prima no processo produtivo cerâmico.

Figura 1 - Localização da área de estudos, em Santa Gertrudes, SP.

É fato que o PCSG tem contribuído decisivamente para o crescimento econômico regional, entretanto, semelhantemente a alguns outros pólos industriais brasileiros, teve um começo desprovido de práticas de gerenciamento e minimização de resíduos industriais, com disposição inadequada dos mesmos, acarretando na ocorrência de áreas contaminadas. Assim, embora hoje em dia haja procedimentos de gerenciamento (de matérias-primas, de resíduos etc.) por parte das indústrias do pólo cerâmico de Santa Gertrudes, há passivos ambientais decorrentes de práticas inadequadas, efetuadas principalmente num passado recente (décadas de 1980 e 1990) e que trouxeram efeitos deletérios e impactos ambientais negativos.

Para atender à crescente demanda de matérias-primas dessas indústrias, houve grande aumento da produção de bens minerais argilosos, notadamente a exploração de pelitos da Formação Corumbataí, nas adjacências do pólo industrial e, como consequência destas atividades minerárias, foram geradas áreas degradadas.

Em algumas situações, o esgotamento de empreendimentos minerários (jazidas de argila) levou ao aparecimento de cavas abandonadas, cuja saturação, auxiliada pela natureza argilosa dos terrenos (de baixa condutividade hidráulica), gerou diversos lagos artificiais. Esta situação fica evidente na observação de fotos aéreas de diferentes datas, em que, no passado, estes lagos não existiam ou eram em menor número.

Um exemplo dessa situação dá-se na Região dos Lagos de Santa Gertrudes - RLSG, assim denominada por localizar-se no município de Santa Gertrudes e apresentar três conjuntos de lagos (Áreas I, II e III - **Fotos 1 a 4, Figuras 2 e 3**). Ela situa-se no curso superior da bacia hidrográfica do córrego Fazenda Itaqui, incluindo as nascentes deste corpo d'água e é caracterizada, ainda, pela presença marcante de indústrias cerâmicas.

Figura 2 – Localização da Região dos Lagos de Santa Gertrudes nos arredores de Santa Gertrudes e Rio Claro, SP.

Figura 3 - Situação geral da Região dos Lagos de Santa Gertrudes, com seus três conjuntos de lagos (Áreas I a III), o córrego Fazenda Itaqui e as indústrias cerâmicas.

Foto 1 - Vista parcial da área urbana de Santa Gertrudes (porção superior da foto) e da Região dos Lagos de Santa Gertrudes (porção inferior da foto), em 1972, em que são visíveis algumas áreas mineradas e apenas um lago.

Fonte: BASE Aerofotolevantamentos (1972)

Notas: M = antigas áreas com atividade minerária – extração de argila da Formação Corumbataí; RLSG = Região dos Lagos de Santa Gertrudes; área indicada em azul = lago

Foto 2 - Vista parcial da área urbana de Santa Gertrudes (porção superior da foto) e da Região dos Lagos de Santa Gertrudes (porção inferior da foto), em 1995, na qual já são visíveis três conjuntos de lagos e várias indústrias cerâmicas.

Fonte: BASE Aerofotolevantamentos (1995)

Notas: RLSG = Região dos Lagos de Santa Gertrudes; áreas indicadas em azul = lagos (três conjuntos); IC = indústria cerâmica; IC-F = indústria de fritas (Poliglass)

Foto 3 - Vista parcial da área urbana de Santa Gertrudes (porção superior da foto) e da Região dos Lagos de Santa Gertrudes (porção inferior da foto), em 2005, em que são visíveis vários lagos, em três conjuntos (em azul), e várias indústrias cerâmicas (IC).

Fonte: Google Earth – Google Maps, 2005 (MAPS.GOOGLE, 2006)

Notas: RLSG = Região dos Lagos de Santa Gertrudes; áreas circuladas em azul = lagos (três conjuntos); IC = indústria cerâmica (em operação ou desativada)

Foto 4 - Vista geral da Região dos Lagos de Santa Gertrudes e seus três conjuntos de lagos (áreas I, II e III), diversas indústrias cerâmicas e a rodovia Washington Luís (à direita).

Fonte: CETESB – Agência de Piracicaba, 2000

A observação comparativa das fotos aéreas de 1972, 1995 e 2005 permite a visualização do seguinte histórico na RLSG: a) inicialmente, o predomínio de atividade minerária; b) em seguida, a instalação concentrada de indústrias cerâmicas e observação dos lagos formados em antigas cavas de extração minerária, além da expansão da área urbana de Santa Gertrudes; e c) por fim, a consolidação da expansão das indústrias cerâmicas e da área urbana de Santa Gertrudes. Uma análise mais atenta, considerando-se dados de campo, da CETESB e da Associação Paulista de Cerâmica de Revestimento – ASPACER (CETESB, 2000, 2002a, 2002b; ANFACER, 2003; ASPACER, 2006), indica que algumas das indústrias vistas na foto de 1995 já foram desativadas¹, constituindo-se em áreas potencialmente contaminadas; ademais, observa-se o assoreamento de parte dos lagos.

O córrego Fazenda Itaqui, considerado como classe 2 pelo Decreto Estadual 10.755/1977 e segundo critérios de enquadramento definidos pelo Decreto Estadual 8.468/1976 e pela Resolução CONAMA 357/2005, é afluente do rio

¹ estes locais são conhecidos como *brownfields*, termo cuja definição está na pág. 39.

Claro e subafluente do rio Corumbataí, situando-se em uma das regiões mais degradadas do Estado de São Paulo, dentro do contexto da bacia hidrográfica do rio Piracicaba (BARTH, 1987; SALATI, 1997; CETEC, 2000; ANA, 2005; IRRIGART, 2005).

O principal contaminante diagnosticado na RLSG, notadamente no solo e sedimentos locais, é o chumbo; em menor frequência, também foram encontrados elevados teores de metais como zinco, cádmio, cromo, níquel, bário e cobre, além do boro. O zircônio, não obstante sua baixa solubilidade, também foi detectado em elevadas concentrações em alguns locais (BONACIN SILVA, 2001; BONACIN SILVA e HYPOLITO, 2001; CETESB, 2002a, 2005d).

A RLSG está presente na listagem de áreas contaminadas da CETESB, sob a denominação de “área contaminada com remediação e monitoramento operacional em andamento”, tendo a remoção de solo e atenuação natural monitorada como processos de remediação (CETESB, 2005a, 2006b).

Ela foi objeto de estudo hidrogeoquímico-ambiental, que resultou na dissertação de mestrado do autor desta tese (BONACIN SILVA, 2001), além de vários levantamentos técnicos (BONACIN SILVA *et al.*, 2001; CETESB, 1997a, 1997b, 1997c, 2000, 2001b, 2002a, 2002b, 2005d; HIDROAMBIENTE, 1999; ASPACER, 2002).

Esses estudos indicaram que a contaminação ambiental presente na RLSG está atrelada a resíduos de indústrias cerâmicas, pois, no passado, foram lançados efluentes líquidos sem tratamento prévio e dispostos, de forma inadequada, resíduos sólidos, ambos provenientes das linhas de esmaltação das indústrias cerâmicas locais.

Um local situado na Área III da RLSG, denominado “área de detalhe” pela grande quantidade de investigações técnicas já efetuadas (**Figura 4, Foto 5**), foi considerado, nas investigações citadas anteriormente, como um dos mais contaminados, com teores de chumbo no solo superiores a 500 mg/kg, chegando, em alguns casos, a valores acima de 10.000 mg/kg. Nesta

pesquisa, este nome (área de detalhe) foi mantido.

Os estudos de BONACIN SILVA (2001) contemplaram amostragem, monitoramento e análises de águas subterrâneas (poços de monitoramento e cacimbas), intersticiais (zona não saturada), de chuva e superficiais (lagos e pequenos cursos d'água locais, incluindo o córrego Fazenda Itaqui); de solo; de sedimentos de leito dos lagos e do córrego Fazenda Itaqui; e resíduos sólidos industriais gerados na época da pesquisa (1998-2000).

Figura 4 – Localização da área de detalhe e arredores, na Região dos Lagos de Santa Gertrudes.

Foto 5 – Vista da área de detalhe e lago imediatamente a jusante (parte direita da foto), na Região dos Lagos de Santa Gertrudes, em 2002, antes das obras de remoção.

A **Tabela 1** apresenta uma síntese dos resultados de análises químicas em amostras de solo da área de detalhe, segundo BONACIN SILVA (2001) e CETESB (2002a, 2005d) e ASPACER (2002), e sua comparação com: a) aqueles encontrados em um local utilizado por BONACIN SILVA (2001) como referência ambiental local (“Área de referência”), por apresentar condições topográficas, pedológicas, litológicas e hídricas semelhantes às da RLSG, mas fora da influência mais direta das indústrias cerâmicas - **Figura 5**; e b) aos valores orientadores da CETESB (CETESB 2001a, 2005c).

Esses resultados, somados aos dados de análises de sedimentos, águas superficiais e subterrâneas (HIDROAMBIENTE, 1999; BONACIN SILVA, 2001; CETESB, 2002a, 2005d), demonstram claramente a existência de não conformidades em relação à legislação ambiental e aos valores orientadores vigentes (CETESB, 2005c), demandando intervenção segundo premissas sugeridas pelo órgão estadual de meio ambiente (CETESB, 2001b, 2005d),

no sentido de remediar as áreas contaminadas. Estas premissas, embora úteis e corretas, são genéricas e, portanto, não especificam, necessariamente, as opções e formas mais adequadas de remediação ou recuperação, sujeitas a investigações de detalhe e estudos de viabilidade.

Tabela 1 - Resultados de análises químicas (Pb, B, Zn, Cd e pH) efetuadas em amostras de solo coletadas na área de detalhe (RLSG), em relação a uma referência local e aos valores orientadores da CETESB.

Parâmetro	Valores - Área de detalhe (RLSG) **	Valores - área de referência local***	Valores-limites (valores orientadores)****				
			VRQ	VP	VI (cenários)		
					Agrícola/APMáx	Residencial	Industrial
Pb (mg.kg ⁻¹)	15 a 34070	31 a 40	17 (17)	100 (72)	200 (180)	350 (300)	1200 (900)
B (mg.kg ⁻¹)	12 a 2291	9,1 a 16,6	...	...	...	...	...
Zn (mg.kg ⁻¹)	53 a 2930	92 a 105	60 (60)	300 (300)	500 (450)	1000 (1000)	1500 (2000)
Cd (mg.kg ⁻¹)	< 0,5 a 4,2	< 0,5	< 0,5 (< 0,5)	3 (1,3)	10 (3)	15 (8)	40 (20)
pH*	4,9 a 8,3	6,6 a 7,3	...	...	...	...	...

Notas: * extração com água e valores padronizados para 25°C; ** valores obtidos em BONACIN SILVA (2001), CETESB (2002a, 2005d) e ASPACER (2002); *** local com condições pedo-geológicas, topográficas e climáticas semelhantes à RLSG, escolhido como referência local (*background* local) por BONACIN SILVA (2001); **** valores orientadores, segundo CETESB (2001a), com valores atualizados de CETESB (2005c) entre parênteses, sendo: VRQ = valor de referência de qualidade; VP = valor de prevenção (ou valor de alerta, segundo CETESB, 2001a); e VI = valor de intervenção – esses valores serão comentados no Capítulo 3.3. APMáx = área de proteção máxima. “...” = valor não existente

Deve-se observar que, em 21 de fevereiro de 2001, foi criado o Grupo Técnico de Trabalho do Projeto Temático Corumbataí - Cerâmicas (DIÁRIO OFICIAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2001), cuja função principal é acompanhar e gerenciar os trabalhos de recuperação ambiental da Região dos Lagos de Santa Gertrudes. Este grupo é composto, basicamente, por representantes de diversos órgãos do sistema ambiental do Estado de São Paulo.

Figura 5 – Bacia hidrográfica do córrego Fazenda Itaqui, com localização da Região dos Lagos de Santa Gertrudes, a “área de detalhe” e a “área de referência”.

Da parte dos ceramistas, foi criado um Grupo Gestor para questões ambientais, sob mediação da ASPACER e Sindicato das Indústrias da Construção, do Mobiliário e de Cerâmicas de Santa Gertrudes - SINCER. Também foi criado um fundo ambiental, sustentado pelas indústrias cerâmicas participantes do Projeto Temático Corumbataí – Cerâmicas, com a finalidade de financiar a realização de estudos e obras ambientais e de intervenção nas áreas contaminadas diagnosticadas na RLSG.

À luz do conhecimento existente, foi acertado, inicialmente através de um protocolo de intenções, entre órgãos ambientais e ceramistas, que a RLSG passaria por uma série de intervenções (CETESB, 2001b, 2005d):

- execução de ações de recomposição da cobertura vegetal, obras de drenagem, além do alargamento de margens e desassoreamento do córrego Fazenda Itaqui;
- remoção de solo nas porções mais contaminadas da área de detalhe (Área III) e sua destinação adequada;
- execução de estudos detalhados de caracterização ambiental nas demais partes da Área III e nas Áreas I e II e, se for o caso, remoção do solo nas porções mais contaminadas e sua destinação adequada; e
- finalizadas essas investigações e intervenções iniciais, a realização de uma avaliação de risco na RLSG como um todo, com vistas à definição das intervenções complementares necessárias a sua recuperação, de acordo com os cenários de usos futuros idealizados para esta avaliação.

Estas ações, em parte já executadas ou em andamento, foram ratificadas através da assinatura de um Termo de Ajustamento de Conduta – TAC, entre a CETESB e os ceramistas, em 01 de setembro de 2006 (CETESB & ASPACER, 2006).

1.3. Inserção da pesquisa no caso de Santa Gertrudes

Inicialmente, elaborou-se um projeto de pesquisa que visava ao aprofundamento dos estudos hidrogeoquímico-ambientais efetuados por BONACIN SILVA (2001) na área de detalhe, quanto aos mecanismos de mobilidade, fixação e transporte de contaminantes; interações solo – água – contaminantes; e visando à avaliação de alternativas de remediação *in situ* e atenuação natural monitorada para esta área contaminada.

Essa concepção inicial de projeto teve que ser alterada, pois, por determinação do órgão ambiental (CETESB), foi solicitada imediata remoção de solo contaminado da área de detalhe, devido a sua elevada contaminação previamente diagnosticada, implicando na indisponibilidade desta área para fins de pesquisa. Concomitantemente, houve, por engano, a escavação de um canal de desvio temporário do córrego Fazenda Itaqui, cortando toda área de detalhe (**Foto 6**), previamente ao início das obras de remoção – esta intervenção implicou na destruição de lisímetros e parte expressiva dos poços de monitoramento para fins de pesquisa ali instalados, além de modificar as condições hidráulicas locais.

Foto 6 – Canal de desvio temporário do córrego Fazenda Itaqui, escavado na área de detalhe, antes das obras de remoção de solo.

O projeto de pesquisa foi modificado, mas foram aproveitados os dados iniciais obtidos já na pesquisa de doutoramento e previamente à escavação do canal de desvio do córrego Fazenda Itaqui. A partir deste momento, os estudos concentraram-se na intervenção representada pela remoção de solo contaminado e em sua destinação adequada.

A hipótese de tese, então adotada como alternativa de remediação das áreas contaminadas da RLSG, foi a viabilidade da remoção de solo contaminado e sua inserção no processo das indústrias cerâmicas do próprio pólo cerâmico de Santa Gertrudes, misturando-o, em pequenas quantidades percentuais, às massas cerâmicas tradicionalmente usadas pelas indústrias, compostas principalmente de pelitos siltico-argilosos da Formação Corumbataí. Essa hipótese leva em consideração pressupostos ou evidências prévias:

- o solo contaminado da RLSG, incluindo a área de detalhe, é resultado, mediante ação de processos supérgenos (erosão, transporte, deposição, assoreamento), amplificados pela ocupação humana local (supressão da cobertura vegetal, ausência ou deficiência de práticas conservacionistas de uso do solo; execução inadequada de aterros etc.), da mistura de solo de alteração da Formação Corumbataí (cujas rochas são mineradas e utilizadas como matéria-prima para confecção das massas cerâmicas das indústrias do pólo de Santa Gertrudes) e resíduos industriais das cerâmicas, dispostos inadequadamente sobre o solo (outrossim com contribuição de efluentes líquidos lançados sem tratamento prévio) e/ou retrabalhados por esses processos (BONACIN SILVA, 2001);
- em caráter operacional, as indústrias já estão usando o solo contaminado removido em seus processos produtivos, misturando-o “empiricamente” às massas cerâmicas, mas apenas em pequenas proporções de mistura, que segundo relatos verbais, não ultrapassam 2% em massa de solo contaminado. Esta alternativa de destinação do solo contaminado já havia sido aventada nas recomendações da dissertação de mestrado de BONACIN SILVA (2001), mas mediante prévia realização de estudos

sistemáticos de viabilidade, algo que ainda não existe, mas que faz parte da presente pesquisa;

- empresas da região de Rio Claro, que efetuam serviços especializados de reutilização ou reciclagem de resíduos sólidos gerados atualmente nas linhas de esmaltação (“raspas”) das indústrias do PCSG, passaram a oferecer serviços de preparação desse solo contaminado removido, na forma de um beneficiamento simplificado, para, em seguida, reintroduzi-lo no processo produtivo das cerâmicas, através de sua mistura às massas cerâmicas – novamente sem estudos prévios;
- são pertinentes estudos que sugeriram soluções que, em caso da necessidade de remoção de solo contaminado, substituam a opção de destinação de grandes quantidades de materiais sólidos contaminados em aterros de resíduos, notadamente aqueles perigosos – classe I, o que, além de medida de elevado custo financeiro e de risco ambiental, diminui a vida útil dos poucos aterros licenciados existentes, que podem receber resíduos perigosos.

Para fins de tese e em consonância com os trabalhos de intervenção na RLSC, os estudos foram delimitados ao caso de remoção de solo da área de detalhe, pela sua elevada contaminação ambiental previamente diagnosticada (até o presente, a de maior grau da RLSC), embora outras áreas, como a encosta da antiga indústria Poliglass, localizada na Área II, também estejam sendo estudadas, mas não serão objetos de análise, por estarem com investigações em andamento.

Os trabalhos de pesquisa envolvendo a produção de placas cerâmicas (corpos de prova), geradas com adição de pequenas quantidades de solo contaminado removido da área de detalhe, iniciaram-se apenas em 2006, após autorização do acesso, por parte de uma das indústrias selecionada para execução de testes-piloto, e estão em andamento, devendo prosseguir após a conclusão dos trabalhos desta tese. No entanto, os resultados parciais serão aqui apresentados e discutidos.

Outras pesquisas acadêmicas estão em andamento da RLSG, a exemplo de SOUZA (2002) e MOURA (2002).

De forma geral, pouco se conhece, de maneira sistematizada e detalhada, sobre o panorama atual da geração de resíduos sólidos das indústrias cerâmicas do pólo de Santa Gertrudes. Considerando-se apenas os dados históricos oficiais de produção e estimativas da geração de resíduos (CETESB, 2000, 2002b; ANFACER, 2003; ASPACER, 2006), supõe-se que haja expressivo passivo ambiental potencial por parte das empresas (indústrias), quer pelas áreas contaminadas já diagnosticadas² na Região dos Lagos de Santa Gertrudes (“passivo ambiental passado”), quer pela produção atual de resíduos sólidos industriais (“passivo ambiental presente”), em alguns casos em estoque nos pátios dessas indústrias.

Urge, portanto, a busca por soluções integradas para este grave problema de passivos ambientais atrelados a resíduos industriais do maior pólo cerâmico do país, contexto no qual se insere esta pesquisa.

1.4. Histórico das obras de intervenção na área de detalhe

As intervenções na área de detalhe contemplaram: a) confecção de projeto executivo da obra de remoção e respectivo licenciamento ambiental junto ao Departamento Estadual de Proteção de Recursos Naturais - DEPRN, com elenco de medidas compensatórias devido à supressão da cobertura vegetal no local; b) execução de obras prévias (acesso; instalação de drenos e poços de monitoramento; limitação da entrada de terceiros etc.) – **Figura 6**; e c) execução das obras de remoção de solo contaminado. Além destas ações, está prevista a execução de pequenas intervenções, de remodelação paisagística do local e arredores, e o plantio compensatório de 870 mudas de plantas nativas, como medidas compensatórias (ASPACER, 2003).

O projeto, o licenciamento ambiental e as obras de remoção de solo contaminado da área de detalhe foram executados por uma empresa contratada pelos ceramistas do pólo de Santa Gertrudes e foram baseadas

² a RLSG apresenta contaminação ambiental comprovada em vários estudos (HIDROAMBIENTE, 1999; CETESB, 2005d; BONACIN SILVA, 2001; ASPACER, 2002 etc.) e contém casos específicos de contaminação no contexto de cada um dos três conjuntos de lagos - áreas I, II e III, observados na Figura 3 – pág. 8 - e Foto 4 – pág. 12.

em levantamento técnico executado na área de detalhe, concomitantemente às investigações iniciais de campo desta pesquisa (ASPACER, 2002, 2003).

As investigações prévias às obras levaram à identificação de dois “corpos” principais de solo contaminado (corpos 1 e 2, ou lilás e cinza, pela presença de resíduos destas colorações, respectivamente – **Figura 6**), os quais foram cubados, para fins de estimativa de volumes e massas (toneladas) a serem removidos, chegando-se aos seguintes valores (ASPACER, 2002):

- volume do corpo 1 ou lilás: 902,8 toneladas;
- volume do corpo 2 ou cinza: 774,7 toneladas;
- volume total dos corpos contaminados: 1.677,5 toneladas;
- volume de solo inerte capeando (sobre) os corpos contaminados: 860,1 toneladas.

As obras prévias à remoção visaram dar melhores condições operacionais à intervenção na área de detalhe e incluíram a instalação de drenos para o isolamento hidráulico das porções mais contaminadas (**Foto 7**) e de quatro poços de monitoramento (PM-T-1 a PM-T-4) – **Figura 6**.

Foto 7 – Instalação de drenos na área de detalhe, previamente às obras de remoção.

Figura 6 – Situação, na área de detalhe, dos dois “corpos” mais contaminados de solo (lilás ou corpo 1 e cinza ou corpo 2), do lago da Área III (Figura 3, pág. 8), dos drenos instalados (drenos 1 e 2), dos poços de monitoramento (PM-T-1 a PM-T-4) e do acesso local às obras.

Também se procedeu à seleção de um local, dentro da RLSG, para, por motivos operacionais, recebimento imediato e, eventualmente, estocagem provisória do solo contaminado removido da área de detalhe, notadamente daquelas porções saturadas em água ou com elevado teor de umidade, antes de sua destinação final. Este local foi denominado “de recebimento e transferência” (**Figura 7; Fotos 8 a 11**).

O projeto técnico previa execução das obras de remoção em estação seca, tipicamente entre maio e agosto segundo dados meteorológicos históricos (DAEE, 1998; ESALQ, 1999). No entanto, elas começaram em plena estação chuvosa (novembro de 2003), o que complicou sua execução, acarretando em menor eficiência e maior teor de umidade no solo removido e, conseqüentemente, em maior quantidade de massa removida.

Devido a essas dificuldades operacionais e ao aumento da massa removida, as obras acabaram sendo executadas em três etapas, todas elas em estação chuvosa, sendo removidas as seguintes quantidades de solo:

- primeira etapa, realizada em 2003: 3.469,2 toneladas;
- segunda etapa, em 2004: 1.433,6 toneladas;
- terceira etapa, em 2005: 1.091,0 toneladas;
- total de material removido na área de detalhe: 5.993,8 toneladas.

Essa quantidade de material removido, de quase 6.000 toneladas, é mais que o triplo do valor inicialmente estimado em projeto executivo.

A retirada de solo foi efetuada predominantemente com escavadeira tipo *Dragline* a cabo, da marca Villares, modelo 320, com 18m de lança, de uma empresa contratada, além de escavadeiras hidráulicas. O material coletado foi conduzido a caminhões basculantes, para seu transporte.

As **Fotos 8 a 17** mostram alguns episódios atrelados às obras de remoção de solo contaminado da área de detalhe.

Figura 7 – Situação do “local de recebimento e transferência” de solo contaminado removido da área de detalhe.

Foto 8 – Local selecionado para recebimento de solo contaminado removido da área de detalhe (“local de recebimento e transferência”), antes de seu uso.

Fotos 9 a 11 – Local selecionado para recebimento de solo contaminado removido da área de detalhe, durante seu uso (9), com detalhes do descarregamento (10) e recobrimento com lona (11).

Fotos 12 e 13 - Retirada de solo contaminado da área de detalhe, com escavadeiras *Dragline* e hidráulica, respectivamente, e sua condução a caminhões basculantes.

Fotos 14 e 15 – Vista do local do “corpo lilás” (corpo 1), antes e após a primeira etapa de remoção de solo contaminado, na área de detalhe.

Fotos 16 e 17 – Vista do local do “corpo cinza” (corpo 2), antes e após a primeira etapa de remoção de solo contaminado, na área de detalhe.

O solo removido foi conduzido, em parte, diretamente da área de detalhe e, em parte, do “local de recebimento e transferência”, a um conjunto de galpões de uma empresa que recebe resíduos sólidos provenientes das indústrias do PCSG, localizada no município de Rio Claro (**Foto 18**), a cerca de 10 km da área de detalhe. Lá, foram efetuados trabalhos de preparo do solo, que se constituíram de um beneficiamento simplificado.

Inicialmente, o material foi espalhado em um galpão de entrada (expedição), coberto (**Foto 19**), seguido de sua disposição em local ao lado, que recebe maior luminosidade natural (**Foto 20**), para secagem, destorroamento e limpeza parcial (retirada de entulhos, material orgânico mais visível etc.). Posteriormente, foram efetuadas atividades de homogeneização, cominuição, peneiramento e embalagem (**Foto 21**).

Foto 18 – Vista parcial dos galpões da empresa localizada em Rio Claro, que recebeu o solo removido da área de detalhe.

Foto 19 – Local de estocagem inicial do material (solo removido da RLSC) em galpões de uma empresa de Rio Claro.

Foto 20 – Local de secagem, destorroamento e limpeza parcial (retirada de entulhos, material orgânico mais visível etc.) do material (solo removido da RLSG), em uma empresa Rio Claro.

Foto 21 – Vista parcial do sistema de cominuição do material (solo removido), em uma empresa Rio Claro.

O controle de qualidade restringe-se, na maioria das vezes, a especificações de granulometria e teor de umidade, mas não a análises químicas ou testes de classificação de resíduos.

Após estas atividades de preparação, o material tem sido transportado para as próprias indústrias cerâmicas de Santa Gertrudes para ser introduzido em seu processo, através da mistura às massas cerâmicas argilosas - este processamento está em andamento.

A quantidade de material dividida entre cada uma das indústrias é função do nível atual de produção, previamente acordado entre ceramistas e CETESB (CETESB, 2001b; CETESB & ASPACER, 2006).

2. OBJETIVOS

OBJETIVOS GERAIS:

- Estudar e compreender as temáticas de caracterização e remediação de áreas contaminadas e do uso de resíduos perigosos (seu equivalente em solo contaminado removido), através de estudo de caso envolvendo a Região dos Lagos de Santa Gertrudes, com ênfase ao principal contaminante diagnosticado no ambiente (chumbo), associado a resíduos gerados pelas indústrias cerâmicas, e visando à diminuição dos riscos à saúde pública e ambiental.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Caracterizar o ambiente da área objeto de estudos (área de detalhe), notadamente o solo, previamente às obras de remoção e como continuidade dos estudos de BONACIN SILVA (2001).
- Acompanhar as obras de remoção do solo contaminado e monitorar potenciais impactos ambientais negativos de sua execução.
- Caracterizar o solo contaminado removido, considerando-o como resíduo sólido, tendo em vista sua destinação adequada.
- Testar a incorporação do solo contaminado removido na produção de placas cerâmicas, através de sua mistura, no processo produtivo, às massas cerâmicas compostas de matérias-primas síltico-argilosas naturais (rochas pelíticas da Formação Corumbataí), tendo em vista uma solução local para a problemática das áreas contaminadas da RLSG.
- À luz dos resultados obtidos, propor medidas de mitigação e recomendações para otimizar as ações que estão sendo ou que serão efetuadas na RLSG, com possibilidade de extrapolação para outros casos semelhantes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Poluição e contaminação: conceituação e legislação

Há várias definições nas literaturas internacional e nacional, bem como menções, nas legislações em suas diversas esferas, aos termos poluição, contaminação ambiental, poluente, contaminante, entre outros.

Essas definições levam em conta que a contaminação ou poluição é o fenômeno; o contaminante ou poluente, o agente causador deste fenômeno; e o solo, rochas, sedimentos, águas superficiais, águas subterrâneas, águas intersticiais, meio biótico e meio atmosférico são exemplos de compartimentos ou ambientes, nos quais os fenômenos se apresentam ou se manifestam. Estes meios, compartimentos ou ambientes estariam, no caso, contaminados ou poluídos.

ABNT (1993) define poluição ambiental como “degradação da qualidade ambiental, resultante de atividades que, direta ou indiretamente: prejudiquem a saúde, segurança e o bem-estar das populações; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota; afetem as condições sanitárias do meio ambiente; lancem matérias ou energias em desacordo com os padrões de qualidade ambiental estabelecidos”. Segundo esta referência, contaminação é “a introdução, no meio ambiente (água, solo ou ar) ou em alimentos, de organismos patogênicos, de substâncias tóxicas ou radioativas em concentrações nocivas à saúde, ou de elementos que possam afetar a saúde do homem. É um caso particular de poluição”.

CETESB (1999, 2005b) definem contaminação como um caso particular de poluição, na qual “introdução no meio ambiente de organismos patogênicos, substâncias tóxicas ou outros elementos, em concentrações que possam afetar a saúde humana”.

EPA (1994) define contaminante como “qualquer coisa encontrada na água (incluindo microorganismos, minerais, produtos químicos, radionuclídeos

etc.) que possa ser nociva ou prejudicial à saúde humana”.

ATSDR (2000) conceitua contaminante como “qualquer substância ou material que é inserido em um sistema (ambiente, corpo humano, alimento etc.) onde normalmente não é encontrado”. Define também contaminação ambiental como “a presença de substâncias perigosas no ambiente e, sob o ponto de vista da saúde pública, refere-se a situações em que afeta, potencialmente, a saúde ou qualidade de vida dos seres humanos, que vivem ou trabalham próximos à contaminação”.

ATSDR (2006a) define contaminante como “uma substância que está presente em um ambiente o qual ela não pertence e está presente em níveis que podem causar efeitos adversos ou nocivos à saúde”.

Há predomínio de duas vertentes principais de conceituação na literatura: uma delas, majoritária, que considera contaminação como um caso particular de poluição (este, um termo mais amplo) e com conotação de causar efeitos nocivos à saúde humana; outra, mais pragmática, que os considera sinônimos. De qualquer forma, ambos são utilizados na literatura especializada e na legislação ambiental.

Na legislação ambiental federal do Brasil e do Estado de São Paulo, o termo mais aplicado e claramente definido é poluição, enquanto o emprego do termo contaminação é limitado a algumas citações específicas, como nas Leis Estaduais, do Estado de São Paulo, ns. 6.134/1988, de preservação das águas subterrâneas (“contaminação dos aquíferos”), e 9.999/1998, que destaca que a ocupação de zonas predominantemente industriais para outros usos, como residencial, comercial, de prestação de serviços e institucional, só será admitida desde que “não haja contaminação da área” (CETESB, 1999, 2005b; GLOEDEN, 1999).

A Política Nacional do Meio Ambiente, definida pela Lei Federal 6.938/1981 e regulamentada pelo Decreto Federal 99.274/1990, define poluição como “a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que, direta ou indiretamente: a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população; b) criem condições adversas às atividades sociais e

econômicas; c) afetem desfavoravelmente a biota; d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos” (BRASIL, 2006).

Em São Paulo, a Lei Estadual 997/1976, regulamentada pelo Decreto Estadual 8.468/1976, define poluição do meio ambiente como “a presença, o lançamento ou a liberação, nas águas, no ar ou no solo, de toda e qualquer forma de matéria ou energia, com intensidade, em quantidade, de concentração ou com características em desacordo com as que forem estabelecidas em decorrência desta Lei, ou que tornem ou possam tornar as águas, o ar ou solo: impróprios, nocivos ou ofensivos à saúde; inconvenientes ao bem-estar público; danosos aos materiais, à fauna e à flora; e prejudiciais à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade” (SÃO PAULO, 2006).

Outro termo normalmente encontrado na literatura especializada é degradação. Segundo SÁNCHEZ (1998, 2003), é o mais amplo, inclusive englobando o termo poluição: “significa a ocorrência de alterações negativas das suas propriedades físicas (alterações na estrutura ou grau de compacidade, erosão, assoreamento etc.) e/ou a alteração de características químicas (processos como a salinização, lixiviação, deposição ácida, introdução de poluentes etc.)”. Esta definição também se encontra no manual da CETESB (CETESB, 1999, 2005b).

3.2. Áreas Contaminadas: conceituação e legislação

Há várias definições para o termo “área contaminada” nas literaturas internacional e nacional, nem sempre fixando o(s) compartimento(s) (solo, águas etc.) que possa(m) ser atingido(s).

De forma geral, a preocupação quanto ao compartimento solo (e o mesmo para as águas subterrâneas) é mais recente, comparativamente às águas superficiais e ao meio atmosférico. Como observam CETESB (1999, 2005b), “o solo foi considerado por muito tempo um receptor ilimitado de substâncias nocivas descartáveis, como o lixo doméstico e os resíduos industriais, com

base num suposto poder tampão e potencial de autodepuração, que leva ao saneamento dos impactos criados”.

Em boa parte, a origem das áreas contaminadas está relacionada ao desconhecimento, em épocas passadas, de procedimentos seguros para o manejo de substâncias perigosas, ao desrespeito a esses procedimentos e à ocorrência de acidentes ou vazamentos durante o desenvolvimento dos processos produtivos, de transporte ou de armazenamento de matérias-primas e produtos (CETESB, 2006a).

A existência de uma área contaminada pode gerar problemas como danos à saúde humana, comprometimento da qualidade dos recursos hídricos, restrições ao uso do solo e danos ao patrimônio público e privado, com a desvalorização das propriedades, além de danos ao meio ambiente (CETESB, 2006a).

Com o surgimento de casos emblemáticos de áreas contaminadas, diversas linhas de estudos, pesquisas, políticas e legislações começaram a serem criadas em alguns países industrializados, a partir das décadas de 1970 e 80, levando à conscientização da necessidade de proteção do solo (CETESB, 1999, 2005b). Entre esses casos, são bastante conhecidos: Love Canal, em Niagara Falls, Estado de New York (EUA) – SÁNCHEZ (1998, 2001), ALLOWAY e AYRES (1993), EPA (2006a); Lekkerkerk, nas proximidades da cidade de Rotterdam (Holanda) – SÁNCHEZ (1998, 2001), PEARCE (1992), VERAART et al. (2005); Ville La Salle, nas vizinhanças de Montreal (Canadá) - CCME (1993), SÁNCHEZ (1998, 2001).

No Brasil, destacam-se vários episódios de grande repercussão, como: Baixada Santista (Cubatão e São Vicente, SP), relacionados à antiga empresa Clorogil, posteriormente adquirida pela Rhodia, e locais de disposição de resíduos industriais localizados na região (SÁNCHEZ, 1998, 2001; CETESB, 2006a); Cidade dos Meninos, no município de Duque de Caxias, RJ (OLIVEIRA, 1994; SÁNCHEZ, 1998, 2001; BARRETO *et al.*, 1999); Indústrias Reunidas Francisco Matarazzo, em São Caetano do Sul, ABC/SP (CUNHA, 1997); aterro industrial Montovani, no município de Santo

Antônio de Posse, RM-Campinas, SP (CETESB, 2006a); entre outros.

O aparecimento desses episódios de contaminação e o despertar para a realidade de que a capacidade de assimilação ou autodepuração do solo para contaminantes atrelados à disposição inadequada de resíduos sólidos havia sido superestimada, geraram uma série de estudos de diagnóstico e levaram à concomitante necessidade de avanços técnico-científicos, além da proposição de medidas de gerenciamento, de políticas públicas, normas ou legislações (CETESB, 1999, 2005b, 2006a). Esta situação é relativamente recente na política ambiental mesmo nos países desenvolvidos e levou ao despertar das áreas contaminadas como problema de saúde pública e ambiental.

A definição de áreas contaminadas está presente na legislação de alguns países europeus:

- Reino Unido (*Section 57 of the Environment Act, 1995 – contaminated land*) - “qualquer extensão de terra que, no entender das autoridades locais, está contaminada devido à presença de substâncias sobre sua superfície ou abaixo desta e que: a) esteja causando danos significativos ou existe a possibilidade de que tais danos venham a ocorrer ou; e b) esteja causando poluição em águas controladas ou existe a probabilidade de que isso venha a ocorrer” (OPSI, 2006) – esta definição inclui a importância do órgão ambiental, mas não define os compartimentos afetados (CETESB, 1999, 2005b);
- Região de Flandres, na Bélgica: “local onde, como resultado das atividades humanas, resíduos estão presentes ou a poluição dos solos e águas subterrâneas ocorre ou pode ocorrer” (CETESB, 1999, 2005b);
- Alemanha - Lei Federal de Proteção do Solo (*Bundes-Bodenschutzgesetz*) e Portaria sobre Áreas Contaminadas, em vigor a partir de 1999: “terrenos de estabelecimentos ou instalações (industriais) desativadas e áreas de uso comercial, nos quais substâncias que representam risco ambiental foram usadas ou manejadas (*Altstandorte*), bem como instalações desativadas de gerenciamento, tratamento,

armazenamento ou disposição de resíduos (*Altablagerungen*), que possam causar poluição do solo ou outros riscos ao bem-estar público e individual” (CETESB, 1999, 2005b; GRIMSKI, 2004; HOFFMAN, 2004);

- Alemanha – Lei Estadual de Áreas Contaminadas de Hessen (*Hessisches Altlastengesetz*): “áreas que representam efetivo dano ao bem-estar público, devido à existência de contaminação, considerando o uso do solo existente ou planejado” (CETESB, 1999, 2005b; HOFFMAN, 2004);
- Holanda: Lei de Proteção do Solo (*Soil Protection Act – contaminated site*), de 1994: “local onde o solo está contaminado ou há perigo de se tornar contaminado” (VROM, 2006a).

No Brasil, não há uma legislação federal ou estadual específica sobre áreas contaminadas, mas menções, nos diversos instrumentos legais, conforme anteriormente observado, aos termos contaminação, poluição, degradação, entre outros.

No Estado de São Paulo, pioneiro no Brasil na elaboração de instrumentos de gerenciamento e diretrizes para áreas contaminadas, a partir do convênio desenvolvido pela CETESB com o *Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit – GTZ*, da Alemanha, foi elaborado um anteprojeto de lei que, após ter sido discutido e aprovado pelo Conselho Estadual do Meio Ambiente – CONSEMA, gerou o Projeto de Lei - PL n. 368, de 06 de junho de 2005. Este PL versa sobre a “proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas” e nele está definida área contaminada como “área, terreno, local, instalação, edificação ou benfeitoria que contém quantidades ou concentrações de matéria em condições que causem ou possam causar danos à saúde humana, ao meio ambiente ou a outro bem a proteger” (SÃO PAULO, 2006).

Os bens a proteger estão definidos na Política Nacional do Meio Ambiente (Lei Federal 6.938/1981): “a saúde e o bem-estar da população; a fauna e a flora; a qualidade do solo, das águas e do ar; os interesses de proteção à natureza/paisagem; a ordenação territorial e planejamento regional e urbano;

a segurança e ordem pública” (BRASIL, 2006). Destaca-se que o maior bem a proteger é a saúde humana, situação considerada nas avaliações ambientais de áreas contaminadas.

Recentemente, também no Estado de São Paulo, foi aprovada a Lei Estadual n. 12.300, de 16 de março de 2006, que institui a “Política Estadual de Resíduos Sólidos” (SÃO PAULO, 2006). Esta lei considera a mesma definição de área contaminada presente no PL n. 368/2005.

No município de São Paulo, o Decreto Municipal n. 42.319, de 21 de agosto de 2002, dispõe sobre diretrizes e procedimentos relativos ao gerenciamento de áreas contaminadas no âmbito do município de São Paulo, definindo área contaminada como “aquela onde comprovadamente há poluição causada por quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados, e que causa impacto negativo à saúde humana e ao ambiente” (PMSP, 2002).

Essa definição da lei municipal de São Paulo é baseada naquela do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas da CETESB (CETESB, 1999, 2005b): “área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação, causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural”.

Segundo essa definição, “em áreas contaminadas, os poluentes ou contaminantes podem concentrar-se em subsuperfície nos diferentes compartimentos do ambiente, por exemplo, solo, rochas, materiais utilizados para aterrar os terrenos, nas águas subterrâneas, ou de forma geral, nas zonas não saturada e saturada. Também podem concentrar-se nas paredes, nos pisos e nas estruturas de construções. Podem ser transportados a partir desses meios, propagando-se por diferentes vias (ar, águas subterrâneas e superficiais, o próprio solo), alterando suas características naturais ou qualidades e determinados impactos negativos e/ou riscos sobre os bens a proteger, localizados na própria área ou em seus arredores”.

Outro termo que aparece na literatura sobre áreas contaminadas é *brownfield*, que representa “instalações industriais e comerciais abandonadas, vagas e subutilizadas cuja reutilização é dificultada por problemas reais ou percebidos de contaminação ambiental” (EPA, 1999 *in* SÁNCHEZ, 2003). Trata-se de um panorama bastante freqüente na Região Metropolitana de São Paulo, como consequência do processo de desindustrialização que vem ocorrendo nesta região, mas também acontece na RLSG, onde algumas indústrias cerâmicas recentemente encerraram suas atividades e, no final da década de 1990, uma indústria de fritas, a antiga Poliglass, foi desativada (CETESB, 2000, 2002b; BONACIN SILVA, 2001; BONACIN SILVA et al., 2001; ANFACER, 2003; ASPACER, 2006).

A **Figura 8** apresenta a correlação entre os termos áreas contaminadas, áreas degradadas e *brownfields*, efetuada por SÁNCHEZ (2003).

Figura 8 - Correlação entre áreas contaminadas, degradadas e *brownfields*.

Fonte: SÁNCHEZ (2003)

As áreas contaminadas geradas por manejo ou disposição inadequada de resíduos das indústrias acarretam em ações de gerenciamento, com necessidade de intervenção. Segundo LAZANHA (2005), o custo de reparação desses danos ambientais começa a ser levado em conta no cálculo do valor das empresas para efeitos de venda, privatização ou fusão com outra companhia, surgindo um novo termo: passivo ambiental.

Passivo ambiental representa obrigações que exigirão a entrega de ativos ou prestação de serviços em um momento futuro, em decorrência das transações passadas ou presentes e que envolveram a empresa e o meio ambiente (RIBEIRO e LISBOA, 1999, *apud* LAZANHA, 2005).

SÁNCHEZ (2005) define passivo ambiental como obrigações que devem ser cumpridas por uma pessoa, seja ela natural ou jurídica e que versam sobre o meio ambiente. São, na prática, em sua quase totalidade, exigências legais e o custo (valor monetário) de recuperação é que representa o passivo ambiental, o que é o caso da contaminação ambiental da RLSG.

Segundo JACOMETO (2006), em termos contábeis, um passivo ambiental representa os danos causados ao meio ambiente. Assim, o passivo ambiental de uma empresa pode ser incluído em seu balanço patrimonial, através de estimativas de valores, e no ativo (bens e direitos), podem ser incluídas as aplicações de recursos que objetivem a recuperação ambiental, bem como investimentos em tecnologia de processos de controle de poluição. A identificação do passivo ambiental funciona como um elemento de decisão no sentido de avaliar e quantificar posições, custos e gastos ambientais potenciais que precisem ser atendidos do curto ao longo prazo.

Este autor classifica os passivos ambientais como administrativos (registros e cadastros junto às instituições governamentais; cumprimento de legislações; conformidade das licenças ambientais etc.) e físicos, entre os quais estão incluídas as áreas contaminadas.

Diferentemente das definições anteriores, SCHIANETZ (1999) conceitua passivos ambientais como deposições antigas e sítios contaminados que produzem riscos para o bem-estar da coletividade, segundo avaliação

tecnicamente respaldada das autoridades competentes.

Como lembra LAZANHA (2005), quando se parte do gerenciamento industrial e passa-se a entender passivo ambiental como uma área contaminada que atinge os bens a proteger pertencentes a uma quantidade indeterminada ou difusa de pessoas, esta perspectiva pública traz à tona a necessidade de políticas ambientais de integração entre saúde e ambiente, de cunho institucional, econômico e social. Esse sentido de passivo ambiental é mais amplo, não sendo somente aquilo que pode ser contabilizável, pois muitos danos ao meio ambiente não podem ser avaliados economicamente.

Com essa abordagem, SÁNCHEZ (2001) identificou cinco tipos de atuações para lidar com os problemas gerados pelas áreas contaminadas: a negligente, a reativa, a corretiva, a preventiva e a pró-ativa. Dessas, mesmo que de forma lenta, tem havido uma evolução no Brasil, notadamente no Estado de São Paulo, no sentido de uma gradativa passagem de posturas menos responsáveis (negligente, reativa), para aquelas mais recomendadas (pró-ativa, preventiva e mesmo a corretiva). Certamente esta evolução implica na necessidade de um avanço dos instrumentos de gerenciamento.

3.3. Gerenciamento e Intervenção em Áreas Contaminadas

3.3.1. Considerações gerais

O Gerenciamento de Áreas Contaminadas - GAC visa minimizar os riscos a que estão sujeitos população e meio ambiente, por meio de um conjunto de medidas que assegurem o conhecimento das características dessas áreas e dos impactos negativos por elas causados, proporcionando os instrumentos necessários à tomada de decisão quanto às formas de intervenção mais adequadas (CETESB 1999, 2005d).

O PL n. 368/2005, de São Paulo, propõe uma série de instrumentos para a implantação do sistema de proteção da qualidade do solo e para o gerenciamento de áreas contaminadas, sejam preventivos ou de

intervenção: a) cadastro de áreas contaminadas; b) disponibilização de informações; c) declaração de informação voluntária; d) licenciamento e fiscalização; e) plano de desativação do empreendimento; f) plano diretor e legislação de uso e ocupação do solo; g) plano de remediação; h) incentivos fiscais, tributários e creditícios; i) garantias bancárias; j) seguro ambiental; l) auditorias ambientais; m) critérios de qualidade para solo e águas subterrâneas; n) compensação ambiental; o) fundos financeiros; e p) educação ambiental (SÃO PAULO, 2006).

A CETESB adota uma estratégia de GAC baseada em dois grupos de processos (CETESB, 1999, 2005b):

- processos de identificação de áreas contaminadas: definição da região (local) de interesse; identificação de áreas potencialmente contaminadas; avaliação preliminar; e investigação confirmatória; e
- processos de recuperação de áreas contaminadas: investigação detalhada; avaliação de risco; investigação para remediação; projeto de remediação; remediação das áreas contaminadas; e monitoramento.

Durante a execução dessas etapas, em função do nível de informação referente a cada uma das áreas de estudo, estas podem ser classificadas em Áreas Potencialmente Contaminadas (AP), Áreas Suspeitas de Contaminação (AS) e Áreas Contaminadas (AC).

3.3.2. Valores orientadores

A estratégia usada pela CETESB leva em conta uma ação de ordem corretiva, de limitar os usos potenciais do solo em áreas afetadas por contaminação, baseando-se no princípio de que certos usos do solo requerem que haja qualidade excelente, como uso residencial ou recreativo, enquanto outros são menos exigentes, como os usos industriais e de um estacionamento pavimentado (SÁNCHEZ, 2001).

Dentro dessa abordagem, uma área será classificada como contaminada quando houver constatação e comprovação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima de determinados limites máximos, denominados Valores de Intervenção - VI, específicos para diferentes tipos de usos do solo (valores-limite menores para usos mais restritivos ou exigentes, como residencial e agrícola), indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco (expostos).

Esses valores de qualidade foram introduzidos inicialmente na Holanda, na década de 1980, consideram a adoção do conceito de multifuncionalidade do solo e implicam na definição de classes de qualidade segundo objetivos de uso, de forma semelhante ao princípio das classes de qualidade das águas superficiais existentes no Brasil - Resolução Federal CONAMA n. 357/2005 e Decreto Estadual n. 8.468/1976 de São Paulo (CETESB, 2001a; SÁNCHEZ, 2001; BRASIL, 2006, SÃO PAULO, 2006; VROM, 2006a).

As listas adotadas pela Holanda são utilizadas na avaliação e remediação de locais contaminados (CETESB, 2001a). São atualizáveis, sendo que a versão mais recente disponível é de fevereiro de 2000 (VROM, 2006b).

Após avaliação e comparação entre várias legislações para solos e águas subterrâneas e entre metodologias para derivação de listas genéricas, a CETESB elegeu o método holandês como base para o estabelecimento de valores orientadores próprios para o Estado de São Paulo.

As justificativas para adoção da metodologia holandesa, como base para o estabelecimento de valores de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas foram as seguintes: a) é amplamente conhecida, aceita e seguida por diversos países e também é adotada por muitas empresas de consultoria ambiental que atuam no Estado de São Paulo; b) a Holanda foi o primeiro país a estabelecer valores orientadores para solo e água subterrânea e apresenta atualmente uma metodologia revisada e consolidada; c) é uma metodologia baseada em critérios científicos, usando modelagem matemática de avaliação de risco à

saúde humana; e d) permite alterações nos valores das variáveis básicas do modelo, facilitando assim a adaptação às condições do Estado de São Paulo e a introdução de diferentes cenários (CETESB, 2001a).

Entre as adaptações do método holandês para o Estado de São Paulo, a CETESB incorporou outros critérios, como a adoção de diferentes cenários de uso e ocupação do solo, como é feito na França, Canadá e Alemanha e o conceito de valor de alerta com base no valor de precaução, introduzido em 1999, pela Lei Federal alemã de proteção de solos. Considerou-se também, tal como é feito nos Estados Unidos e Alemanha, somente dados de toxicologia humana e não os ecotoxicológicos, para os valores de intervenção (CETESB, 2001a).

A CETESB propôs uma primeira lista de valores orientadores para a qualidade do solo em 2001 (CETESB, 2001a), sendo revisada em 2005 (CETESB, 2005c). Nela, há três tipos de valores:

- **Valor de Referência de Qualidade – VRQ:** é a concentração de determinada substância, que define um solo como limpo. No caso das substâncias naturalmente presentes no ambiente (metais e determinados compostos), os valores foram obtidos a partir de análises estatísticas descritivas e multivariadas dos dados analíticos determinados em amostras dos principais tipos de solos do Estado de São Paulo, coletadas em áreas sem influências antropogênicas. No caso das substâncias naturalmente ausentes no solo³, foi adotado o limite de detecção dos métodos analíticos que representem a melhor tecnologia disponível em procedimentos analíticos padronizados (*Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water* etc.).
- **Valor de Prevenção – VP⁴:** é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores

³ substâncias geradas ou isoladas antropogenicamente em processos industriais; ⁴ equivale ao valor de alerta, de CETESB (2001a).

e a qualidade das águas subterrâneas. Este valor deve ser utilizado para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida à nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes procederem ao monitoramento dos impactos negativos decorrentes. A lista de valores foi estabelecida com base nas menores concentrações que causam fitotoxicidade, publicadas na literatura nacional, considerando-se também as concentrações máximas permitidas para aplicação de lodo em solos agrícolas, publicadas na literatura internacional. O risco ecotoxicológico, calculado para organismos do solo não foi considerado, pois esta informação não está disponível na literatura nacional. O valor de alerta foi estabelecido para o cenário agrícola e Área de Proteção Máxima – APMáx⁵, por ser a área onde por vezes ocorre disposição controlada de resíduos e insumos agrícolas.

- **Valor de Intervenção – VI:** é a concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição agrícola ou APMáx, residencial e industrial. A área será classificada como contaminada quando houver constatação da presença de contaminantes no solo em concentrações acima dos Valores de Intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

A descrição dos padrões e métodos analíticos empregados pela CETESB na determinação do VRQ, bem como do modelo utilizado (C-Soil) e dos resultados obtidos na avaliação de risco que derivou os valores de intervenção, é apresentada em CETESB (2001a).

⁵ APMáx é considerada por CETESB (2001a) como a área que compreende, no todo ou em parte, zonas de recarga de aquíferos altamente vulneráveis à poluição e que se constituem em depósitos de águas essenciais para abastecimento público (Decreto Estadual – SP n. 32.955/2001, que regulamenta a Lei 6.134/1988, de proteção das águas subterrâneas).

Para o caso de Santa Gertrudes, o principal contaminante ambiental é o chumbo (HIDROAMBIENTE, 1999; BONACIN SILVA, 2001; BONACIN SILVA e HYPOLITO, 2001; CETESB, 2002a, 2005d), tendo os seguintes valores orientadores:

- Valor de Referência de Qualidade – chumbo: 17mg/kg (CETESB, 2001a, 2005c);
- Valor de Prevenção – chumbo: 72mg/kg (CETESB, 2005c), sendo que em CETESB (2001a), é apresentado como valor de alerta, de 100mg/kg;
- Valor de Intervenção para usos agrícola e APMáx – chumbo: 200mg/kg (CETESB, 2001a) e, na listagem mais atual, 180mg/kg (CETESB, 2005c);
- Valor de Intervenção para uso residencial – chumbo: 350mg/kg (CETESB, 2001a) e 300mg/kg (CETESB, 2005c); e
- Valor de Intervenção para uso industrial – chumbo: 900mg/kg (CETESB, 2001a) e 1200mg/kg (CETESB, 2005c).

Na **Tabela 2**, são apresentados os valores orientadores para os demais parâmetros que também ocorrem como contaminantes na RLSG: zinco e cádmio (BONACIN SILVA, 2001; CETESB, 2002a, 2005d). Não há valores estabelecidos para boro no solo.

Tabela 2 - Valores orientadores de referência de qualidade, prevenção e intervenção, de alguns parâmetros selecionados (zinco e cádmio), para solos do Estado de São Paulo, em mg/kg.

Parâmetro	VRQ		VP*		Valores de intervenção - VI					
	2001	2005	2001	2005	Área agrícola ou APMáx		Área residencial		Área industrial	
					2001	2005	2001	2005	2001	2005
Zn	60	60	300	300	500	450	1000	1000	1500	2000
Cd	< 0,5	< 0,5	3	1,3	10	3	15	8	40	20

Notas: * equivale ao valor de alerta para os dados de 2001. Fonte: CETESB (2001a, 2005c)

Mesmo observando estes valores orientadores da CETESB, deve-se considerar também, nas investigações na RLSG, os valores locais tipicamente encontrados no solo (referência ou *background* local).

Quanto às águas subterrâneas, a CETESB considerou, como valores de intervenção, as concentrações que causam risco à saúde humana, seguindo os padrões nacionais vigentes de potabilidade (Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde), complementados com os padrões de potabilidade ou adaptações do Guia da Organização Mundial de Saúde - OMS de 2004. Assim, a área será classificada como contaminada quando houver constatação da presença de contaminantes nas águas subterrâneas em concentrações acima dos Valores de Intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

A **Tabela 3** apresenta os valores orientadores de intervenção, para águas subterrâneas, dos parâmetros chumbo, cádmio, zinco e boro.

Tabela 3 - Valores de intervenção, de alguns parâmetros selecionados (chumbo, cádmio, zinco e boro), para águas subterrâneas no Estado de SP.

Parâmetro	Pb	Cd	Zn	B
Valor de intervenção (µg/L)	10	5	5000	500

Fonte: CETESB (2005c)

3.3.3. Caracterização e remediação

Dentro de uma abordagem consistente, como prevê CETESB (1999, 2005b), quando há possibilidade de contaminação ambiental, deve-se proceder a uma série de ações, que começam por uma avaliação preliminar do local de interesse e arredores, denominado Área Potencialmente Contaminada (AP). Havendo diagnóstico de contaminação ambiental, a área passa a ser considerada suspeita (AS) e demanda uma avaliação confirmatória, com investigações mais aprofundadas. Estas, por sua vez, apresentando resultados que comprovem a contaminação e caracterizem-na detalhadamente, a área passa a ser considerada efetivamente contaminada

(AC).

Estratégias para a caracterização de áreas contaminadas incluem (BONACIN SILVA e GÜNTHER, 2004):

- planejamento prévio e definição de objetivos gerais e específicos desta caracterização, inclusive com a definição de alvos iniciais (locais, parâmetros, condições e especificidades), em paralelo à execução de investigações preliminares expeditas;
- obtenção e análise de dados secundários regionais e locais;
- reconstrução histórica tentativa da área e arredores – uso atual e passado;
- entendimento do comportamento dos contaminantes nos meios afetados;
- definição e execução de métodos e técnicas de campo, incluindo levantamentos básicos (topografia, acessos etc.); geofísica; sondagens; determinação das características mineralógicas, texturais e químicas; e distribuição espacial dos resultados das investigações;
- definição e execução de métodos e técnicas em laboratório (experimentos, análises etc.);
- aplicabilidade ou não de modelagem matemática e especificações;
- sistematização, análise e interpretação integrada dos resultados obtidos;
- análise das alternativas de intervenção (remediação, recuperação, revitalização etc.) sobre os impactos negativos, com observação das opções tecnológicas disponíveis; avaliação de risco e aspectos socioambientais, econômico-financeiros e legais; e tomada de decisão;
- reavaliação permanente das alternativas, alvos e estratégias, em todas as fases, com vistas a se otimizar os resultados e a redefini-los, quando for o caso.

Nos estudos investigativos de áreas contaminadas, alguns aspectos merecem atenção (BONACIN SILVA e GÜNTHER, 2004):

- a determinação do(s) compartimentos(s) contaminado(s): solo, rochas,

sedimentos; águas superficiais, subterrâneas e intersticiais; meio biótico; meio atmosférico;

- o(s) contaminante(s) presente(s) (metais pesados; compostos orgânicos; compostos voláteis; elementos ou substâncias tóxicas) e o nível de contaminação (concentrações destes contaminantes em relação a valores-limite, valores orientadores e/ou padrões de qualidade);
- as interações do contaminante com ambiente (mobilidade e fixação; persistência; reações; transporte; extensão e distribuição espacial; toxicidade; risco, entre outras);
- o comportamento e papel dos contaminantes nas interações entre meios (águas superficiais – subterrâneas; solo/rocha – águas; meio biótico – solo/rocha – águas; solo/rocha – águas – meio atmosférico etc.);
- o papel dos processos da dinâmica supérgena (erosão, escoamento superficial, transporte por diversas vias, assoreamento, deposição, sedimentação, diagênese etc.) na atenuação, retardo, amplificação, avanço ou dispersão da contaminação;
- as ações efetuadas pelo homem que levaram à geração ou amplificação da contaminação;
- as peculiaridades de cada caso de área contaminada; e
- a exposição humana à contaminação, os riscos à saúde humana e aos demais bens a proteger.

Em situações típicas, a partir da caracterização de determinada área contaminada, tem-se uma seqüência de desdobramentos (ações), com vistas ao uso futuro da área para fins que possam ser mais restritivos (unidades de conservação ambiental, áreas agrícolas, escolas, creches etc.) ou menos restritivos (uso industrial ou comercial, por exemplo) - **Figura 9**.

Figura 9 – Fluxograma de com ações a serem efetuadas, desde a caracterização até a resolução de problemas de um local contaminado.

A avaliação de risco é de suma importância nos estudos com áreas contaminadas, sendo utilizada pela agência ambiental americana (*United States Environmental Protection Agency* - EPA) desde 1983 (EPA, 1989; BURMASTER & LEHR, 1991) e, no Brasil, tem recebido crescente atenção (BERNARDES JÚNIOR 1995; CUNHA 1998; CETESB 1999, 2005d; GARCIA, 2000; entre outros), notadamente nos estudos prévios à tomada de decisão sobre como e em que condições remediar ou recuperar um local contaminado.

Segundo a Academia Nacional de Ciências dos Estados Unidos, avaliação de risco pode ser definida como “a caracterização do potencial de efeitos adversos à saúde em decorrência da exposição humana a substâncias tóxicas” (NAS, 1983).

Na avaliação de risco, há quatro etapas principais (OGA, 2003): a) identificação do perigo (caracterização dos efeitos adversos inerentes a determinado agente químico); b) avaliação da dose-resposta (caracterização da relação entre a dose e a incidência de efeitos adversos em populações expostas); c) a avaliação da exposição (medição ou estimativa da intensidade, da frequência e da duração da exposição humana ao agente químico) e d) a caracterização do risco (estimativa da incidência de efeitos adversos para a saúde sob várias condições de exposição humana).

Entende-se por perigo “a capacidade de determinada substância causar efeito adverso” e risco “a probabilidade de ocorrência de perigo sob condições específicas de exposição” (OGA, 2003).

O objetivo principal de uma avaliação de risco em casos de áreas contaminadas é a identificação e quantificação dos riscos à saúde humana decorrentes desta contaminação.

As metodologias de avaliação de risco são baseadas em princípios de toxicologia humana e no conhecimento das propriedades físico-químicas e comportamento ambiental dos contaminantes. Em uma determinada área contaminada, a identificação e quantificação dos riscos subsidiarão a definição dos objetivos a serem atingidos na remediação e das medidas corretivas a serem adotadas (CETESB 1999, 2005d).

No caso específico de Santa Gertrudes, a avaliação de risco só será efetuada, dentro da abordagem proposta pela CETESB e acertada com ceramistas, após as intervenções na área de detalhe, e após a discussão e definição, com ceramistas, moradores locais e representantes da municipalidade de Santa Gertrudes, dos cenários e usos futuros da RLSG (CETESB, 2001b, 2005d; CETESB e ASPACER, 2006). No entanto, esta pesquisa fornecerá subsídios importantes a sua realização.

Uma vez confirmada a contaminação da área, segundo premissas anteriormente discutidas, são necessárias ações de intervenção. Neste sentido, diferentes termos são utilizados para descrever os processos pelos quais uma área contaminada sofre intervenção, visando à contenção, isolamento, remoção ou redução das concentrações dos contaminantes. Na literatura, são utilizados os termos recuperação, remediação, revitalização e restauração (CUNHA, 1997; GLOEDEN, 1999; SÁNCHEZ, 1998, 2001, 2003; CETESB, 1999, 2005b).

Deve-se entender por recuperação de uma área contaminada “o processo de aplicação de medidas corretivas necessárias para isolar, conter, minimizar ou eliminar a contaminação, visando à utilização dessa área para um determinado uso”. Esta definição considera que o princípio da aptidão para um determinado uso é mais viável técnica e economicamente que o princípio da multifuncionalidade, que seria restaurar as condições naturais, viabilizando todos os tipos de uso de uma área (CETESB, 1999, 2005b).

Já as medidas de remediação podem ser tais como: medidas de contenção ou isolamento da contaminação, e medidas para o tratamento dos meios contaminados, visando à eliminação ou redução da contaminação a níveis aceitáveis ou previamente definidos. Deve-se considerar que medidas de contenção e tratamento podem ser adotadas conjuntamente. Pode-se, desta forma, considerar que o termo recuperação inclui remediação (contenção e tratamento) e compatibilização ao uso atual ou futuro (CETESB, 1999).

SÁNCHEZ (2003) propõe correlação específica entre os termos áreas degradadas - áreas contaminadas – *brownfields* e recuperação – remediação – revitalização destas áreas, respectivamente – **Figura 10**. Na prática, as diversas ações corretivas de intervenção visam à minimização dos efeitos da contaminação e dificilmente fazem com que o local contaminado volte a suas condições naturais ou anteriores à contaminação.

Figura 10 – Correlação entre os termos áreas degradadas - áreas contaminadas – *brownfields* e recuperação – remediação – revitalização – restauração – reabilitação destas áreas, respectivamente.

Fonte: SÁNCHEZ (2003)

Dentro do GAC, é através dos resultados das etapas investigativas (preliminar, confirmatória e detalhamentos subsequentes) e da consideração da viabilidade técnica e econômico-financeira, entre as opções disponíveis, que se determina um projeto de remediação e suas características. No entanto, a verificação, na literatura, de exemplos de casos já estudados revela elevada complexidade que envolve a questão da remediação de áreas contaminadas. Não há soluções padronizadas ou únicas, mas uma busca por soluções tipicamente interdisciplinares, que sejam as mais adequadas possíveis, e que utilizem princípios, técnicas e conhecimentos científicos, em constante atualização e aprimoramento, além da divulgação e discussão das experiências, sejam bem ou mal sucedidas.

Nos Estados Unidos, a agência ambiental federal (USEPA - *United States Protection Agency*) divulga informações sobre os programas de investigação e remediação de áreas contaminadas em seu endereço eletrônico (www.epa.gov). Destaca-se o programa *Superfund*, criado em 11 de dezembro de 1980, pelo *Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act* – CERCLA, e emendado pelo *Superfund Amendments and Reauthorization Act* - SARA, de 17 de outubro de 1986. É administrado pela EPA em cooperação com autoridades locais e regionais,

com a taxaço de indústrias químicas e petrolíferas (EPA, 2006b).

Esse programa é voltado, basicamente, para remediar as chamadas “áreas órfãs”, cujos riscos à saúde da população ou ao meio ambiente são reconhecidamente elevados e onde não existe um responsável identificado, ou o responsável identificado não possua condições financeiras para arcar com os custos de investigação e remediação (CETESB, 2006b). Possui um cadastro de áreas contaminadas - *Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability System* – CERCLIS (EPA, 2006c), e uma lista das áreas consideradas prioritárias para remediação - *National Priorities List* – NPL (EPA, 2006d).

Além disso, com base no decreto *Resource Conservation and Recovery Act* - RCRA, instituído em 1976, foram criados outros programas federais voltados à remediação de áreas contaminadas em empreendimentos onde estão sendo ou foram desenvolvidas atividades de tratamento, produção, armazenamento ou disposição final de resíduos ou substâncias perigosas (CETESB, 2006b).

Um dos grandes empecilhos à remediação de áreas contaminadas, além da complexidade e das especificações de cada caso, é o elevado custo das intervenções. SÁNCHEZ (2001) indica que o custo médio unitário da remediação de um local financiado pelo *Superfund* é de US\$29 milhões.

Há poucas publicações que apresentam ou comentam estimativas de custos de remediação para situações brasileiras: ROHRIG e SINGER (1996), KOLESNIKOVAS (2000), SÁNCHEZ (1998, 2001), INSTITUTO EKOS BRASIL (2004), entre outras. Em geral, os custos variam de acordo com a intensidade, complexidade e extensão espacial da contaminação; dos meios afetados (solo, águas, ar, meio biótico etc.); das técnicas de remediação adotadas e de sua duração, em termos de implementação, operação e, se for o caso, monitoramento.

Além disso, no Brasil não há fundos públicos específicos para a remediação de áreas contaminadas. No Estado de São Paulo, está prevista a criação de um fundo entre os instrumentos financeiros do PL n. 368/2005: o Fundo

Estadual para Prevenção e Remediação de Áreas Contaminadas – FEPRAC, proposto para ser vinculado à Secretaria de Estado do Meio Ambiente e destinado à proteção do solo contra alterações prejudiciais às suas funções, bem como à identificação e à remediação de áreas contaminadas.

Segundo a EPA (1998), as principais abordagens para a remediação de áreas contaminadas são:

- mudar o uso da área para minimizar o risco;
- remover os contaminantes para a eliminação do risco;
- reduzir a concentração dos contaminantes; e
- contê-los para eliminar ou minimizar risco.

A EPA, através de seu *Technology Innovation Program*, apresenta uma coletânea com a descrição de várias técnicas de remediação, como: extração de vapor do solo, biorremediação, barreiras permeáveis reativas, dessorção termal, eletrocinética, lavagem de solo, atenuação natural monitorada, entre outras (EPA, 2006e).

Como observa SÁNCHEZ (2001), há dois grandes grupos de técnicas de remediação: de um lado, aquelas que promovem a remoção do solo contaminado, seu tratamento e eventual reposição no local de origem, as chamadas técnicas *ex situ* - é o caso aplicado na área de detalhe da RLSG. Por outro lado, há técnicas que visam eliminar ou reduzir a contaminação do solo sem haver remoção - as técnicas *in situ*.

SCHIANETZ (1999) diferencia, ainda, as técnicas de remediação entre processos *in site* (sem remoção de material), *on-site* (tratamento no local) e *off-site* (tratamento fora do local).

3.3.4. Situação atual

SÁNCHEZ (2001), a partir de diversas fontes de informação, cita a existência potencial de 500.000 áreas contaminadas nos Estados Unidos; entre 50 mil e 100 mil no Reino Unido; 190.000 na Alemanha; 300.000 na França; e 110.000 na Holanda.

ELI (2001) cita que, até o ano de 2000, foram diagnosticadas mais de 60.000 áreas contaminadas nos Estados Unidos, sendo necessárias ações de remediação em cerca de 23.000 delas.

No Brasil, não há um cadastro nacional sistemático de áreas contaminadas. No Estado de São Paulo, a CETESB apresenta, desde 2002, uma relação de locais contaminados. Na primeira listagem, de maio de 2002, a CETESB divulgou a existência de 255 áreas contaminadas no Estado de São Paulo. Estes números evoluíram, como mostra a **Figura 11**, para 1.664 áreas em maio de 2006. Destas, apenas 32 (1,92%) são consideradas com remediação concluída, enquanto a maioria (859) não apresenta nem proposta de remediação.

Figura 11 - Evolução do número de áreas contaminadas cadastradas no Estado de São Paulo.

Fonte: CETESB (2006a)

Uma análise da situação atual no Estado de São Paulo indica (modificado de BONACIN SILVA & ALEJANDRO, 2004):

- predomínio dos diagnósticos, ainda com poucas áreas contaminadas que apresentam remediação concluída;
- existência de avanços tecnológicos, principalmente aplicados à caracterização e remediação de áreas contaminadas;
- desenvolvimento de estudos e alternativas técnicas de remediação, a partir de uma grande demanda recente e crescente, resultante da identificação de áreas contaminadas;
- discussão e disseminação de metodologias e práticas de avaliação de risco e de estudos de viabilidade técnico-econômico-ambiental e social, como condicionantes de remediação, segundo visão integrada;
- adoção de valores orientadores e de intervenção para solo e águas subterrâneas, complementada pela realidade dos locais de interesse e seus entornos (referências locais ou regionais);
- discussão de estratégias e técnicas de revitalização de áreas abandonadas;
- discussão e proposição de instrumentos jurídicos sobre áreas contaminadas, a exemplo do PL n. 368/2005 do Estado de São Paulo e a recente Lei Estadual 12.300/2006;
- necessidade de interface entre planos diretores, zoneamento urbano e outros instrumentos de gestão municipal, e a problemática das áreas contaminadas, bem como sua inserção nos planos diretores regionais e planos temáticos (recursos hídricos, saneamento, resíduos sólidos etc.);
- necessidade de fomento ao desenvolvimento tecnológico e científico, com ênfase à utilização de ciência aplicada;
- desenvolvimento de inovações ou iniciativas tecnológicas, adaptadas à realidade brasileira;
- necessidade de execução de inventário de fontes de poluição, de áreas

contaminadas ou potencialmente contaminadas;

- desenvolvimento de instrumentos de gerenciamento de resíduos sólidos, enfatizando as abordagens pró-ativa e preventiva;
- disseminação e aprimoramento de métodos e práticas de auditoria e certificação ambiental;
- proposição de fundos setoriais públicos e/ou privados específicos para a problemática de áreas contaminadas;
- educação ambiental;
- valorização da interdisciplinaridade e da criatividade, mas sempre à luz do conhecimento técnico-científico e da legislação e normas vigentes;
- necessidade de estudos e discussão sobre indicadores de saúde-ambiente, que integrem as questões ambientais e os efeitos à saúde.

Essa grande quantidade de aspectos envolvidos evidencia a complexidade da temática das áreas contaminadas e sua importância em termos do desenvolvimento de estudos e pesquisas. Neste sentido, diversos estudos têm sido efetuados, praticamente todos com menos ou até pouco mais que 10 anos – entre outros, são citados: ALEXANDRE (1995), ALMODOVAR (1995, 2000), AMARANTE (1997), ANJOS (1998, 2003), ASSUNÇÃO (1996, 2001), BERNARDES JÚNIOR (1995), BEVILACQUA (1992, 1996), BONACIN SILVA (2001), BONACIN SILVA e HYPOLITO (2001), BONACIN SILVA e GÜNTHER (2005), CETESB (1999, 2001a, 2005a, 2005b, 2005d, 2005e, 2005f), CROZERA (2001), CUNHA (1997), DIAS et al. (1998), EZAKI (2004), GLOEDEN (1999), GLOEDEN et al. (1997), GUIMARÃES (2001), GÜNTHER (1998, 1999, 2001), LEITE et al. (1997), KOLESNIKOVAS (2000), MARKER et al. (1994), MARQUES (2003), PINHEIRO (2001), REBOUÇAS (1999), ROHRIG e SINGER (1996), SALLES (1999), SÁNCHEZ (1998, 2001, 2003), SHINZATO (1999), SHINZATO e HYPOLITO (2004), SÍGOLO (1998), SÍGOLO e FRANCHI (2004), SILVA (2001), SURITA (1999) e TOSO JÚNIOR (2001).

3.4. Hidrogeoquímica Ambiental

3.4.1. Considerações gerais

O solo é um componente-chave de ecossistemas terrestres, sujeito a variações de curto-prazo em suas propriedades. É resultante da atuação interativa de diversos fatores: rocha-fonte, clima, topografia, atividade biológica, tempo e atividade humana. É um sistema dinâmico, heterogêneo e complexo, que apresenta fases sólida (orgânica e/ou mineral), líquida e gasosa. Suas propriedades são resultantes de equilíbrios físicos e químicos entre estas três fases, dentro das dinâmicas interna e externa da Terra (VIEIRA, 1985 *apud* GALETI, 1989; JENNY, 1994; ALLOWAY, 1995).

Sabe-se que diferentes mecanismos e reações são controladores da mobilidade e fixação de contaminantes no solo e sedimentos. Há um conjunto de propriedades-chave que interferem no comportamento de seus constituintes: presença, tipo e quantidade de matéria orgânica, argilominerais, óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al; pH do solo; capacidade de troca iônica (catiônica e aniônica); reações de óxido-redução; superfície específica; textura e granulometria; temperatura; densidade aparente etc. (MCBRIDE, 1994; ALLOWAY, 1995; ARTEAGA, 1996).

À luz da geoquímica, um elemento introduzido no solo pode terminar em uma ou mais das seguintes formas: dissolvido em solução do solo; preso a sítios de troca em constituintes sólidos orgânicos ou inorgânicos; incorporado ou fixado a minerais; precipitado com outros componentes; ou incorporado a materiais biológicos. As duas primeiras formas são denominadas móveis ou biodisponíveis; as demais são relativamente imóveis, embora às vezes possam se tornar mais móveis e biodisponíveis com o tempo (ADRIANO, 1986).

Na literatura, há grande quantidade de definições envolvendo os seguintes termos: elementos-traço, metais-traço, metais pesados, micronutrientes e macronutrientes, microelementos, nutrientes, inorgânicos-traço, elementos tóxicos, metais tóxicos, contaminantes, poluentes etc. (LINDSAY, 1979;

KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984; ADRIANO, 1986; SPOSITO, 1989; ALLOWAY, 1995; MCBRIDE, 1994).

Segundo ADRIANO (1986), há consenso dentro das Ciências da Terra de que são considerados elementos-traço aqueles cuja concentração é inferior a 0,1% (1000ppm) nos materiais naturais. Para ciências bioquímicas ou biomédicas, são aqueles cujo teor nas plantas e tecidos animais é inferior a 0,01%.

O termo metal pesado também apresenta grande quantidade de definições na literatura (ADRIANO, 1986; PHILLIPS, 1981 *apud* ALLOWAY, 1995; BARCELÓ e POSCHENRIEDER, 1992 e PUNZ & SIEGHARDT, 1993 *apud* MALAVOLTA, 1994; HILLERT, 1997; HYPOLITO, 1998; AZEVEDO & CHASIN, 2003). HYPOLITO (1998), a partir da revisão da literatura, sugere a utilização do termo metal pesado somente para os elementos metálicos com densidades superiores a 5g.cm^{-3} , não incluindo aqueles que não são metais, como o arsênio.

A literatura contempla ainda uma série de outras referências às interações entre solo/rocha e águas intersticiais, águas subterrâneas ou superficiais, dentro dos ciclos hidrológico e geoquímico: STUMM & MORGAN (1981), FÖRSTENER e WITTMANN (1983), HOCHELA e WHITE (1990), KHARAKA e MAEST (1992), STUMM (1992), RAND (1995), AZEVEDO e CHASIN (2003a, 2003b) e OGA (2003).

Historicamente, os primeiros estudos com elementos-traço ou mesmo metais pesados no solo estavam mais associados a fins agronômicos (macro e micronutrientes). A existência de adjetivos contaminante e poluente é mais recente, sendo mais intensamente utilizados a partir da década de 1970, com a detecção de concentrações anômalas, principalmente em centros urbanos e industriais (ALLOWAY, 1995).

Investigações ambientais indicaram que alguns dos elementos-traço, como Ag, Cd, Pb e Hg, em suas várias formas iônicas ou moleculares, não são essenciais ou benéficos aos organismos vivos, nem mesmo nos níveis considerados extremamente baixos de concentração. Outros, como B, Cu,

Mn, Ni e Zn, podem apresentar propriedades micronutrientes aos organismos vivos dentro de certos limites, os quais ultrapassados, passam a exibir toxicidade (SCHWARZ, 1978; ADRIANO, 1986; MALAVOLTA, 1994).

OGA (2003), citando LUCKEY e VENUGAL (1986) e segundo abordagem toxicológica, classifica os elementos, de forma geral, em: a) elementos essenciais, incluindo macroelementos (Na, K, Mg e Ca), elementos-traço (Fe, Zn, Cu e Mn) e elementos em ultratraço (V, Cr, Mo, Co, Ni, Si, As, Se e B); e b) microcontaminantes ambientais - elementos de origem natural e/ou de atividade humana (Pb, Cd, Hg, Be, Sb, W, Al, Sn e Ti).

Os estudos relacionados à contaminação de solos e sedimentos por metais pesados ou elementos-traço têm avançado sensivelmente nos últimos anos. É consenso que a determinação pura e simples da concentração total de um determinado elemento, embora seja informação útil em estudos em áreas contaminadas, não propicia informação adicional sobre a mobilidade e fixação de seus íons, nem é suficiente para se denotar características de toxicidade humana ou ecotoxicidade (BEVILACQUA, 1996; BONACIN SILVA, 2001).

A forma segundo a qual um determinado contaminante ocorre e interage no solo ou sedimentos é altamente complexa e depende de grande número de fatores. Nos estudos ambientais, devem ser consideradas as propriedades e características dos contaminantes e sua interação com o(s) ambiente(s) estudado(s), sendo que não é exagero considerar que cada caso é um caso. Aspectos importantes, que devem ser observados: composição mineralógica, química e textural, nesta incluída a granulometria; natureza com que se acham ligados os contaminantes ao solo ou sedimentos; interação dos contaminantes com as águas intersticiais, subterrâneas e superficiais, à luz do ciclo hidrológico-hidrogeoquímico e do clima local; geometria e propriedades físicas e hidrogeológicas das camadas de solo ou sedimentos; entre outros.

Concomitantemente às análises químicas, mineralógicas e granulométricas, e considerando-se uma série de técnicas analíticas laboratoriais (GOMES,

1980; KAHN, 2002), um dos principais instrumentos que permite se localizar onde ou como ocorrem associações entre contaminantes e o solo ou sedimentos é a extração seqüencial seletiva.

Os métodos analíticos utilizados para avaliar o fracionamento químico de íons metálicos em solos e sedimentos são baseados em extrações utilizando reagentes apropriados, podendo-se citar, entre outros: LINDSAY (1979), TESSIER *et al.* (1979), KERSTEN e FÖRSTENER (1986), BECKETT (1989), PULS *et al.* (1992), QUEVAUVILER *et al.* (1988a, 1988b, 1993, 1997), AZIKAINEN & NIKOLAIDIS (1994), DAVIDSON *et al.* (1994), MESTER *et al.* (1998), PEREZ-CID *et al.* (1998), QUEVAUVILER (1998a, 1998b), ARIZA *et al.* (2000), KOT & NAMIESNIK (2000), HYPOLITO (2001), MARQUES (2003) e URE *et al.* (1993a, 1993b).

De forma geral, o fracionamento inicia-se com as fases mais fracamente ligadas, passando, seqüencial e seletivamente, até aquelas mais fortemente ligadas: trocável; associada a carbonatos; a óxidos; a sulfetos e/ou matéria orgânica; e residual ou estrutural. Algumas das técnicas propostas segregam, ainda, uma fração inicial fracamente ligada ou “intersticial”, antes da trocável, como proposta por HYPOLITO (2001) e MARQUES (2003).

Aplicações de extrações seqüenciais a casos de contaminação ambiental no Brasil são encontradas em: ANJOS (2003), BEVILACQUA (1992, 1996), SURITA (1999), BONACIN SILVA (2001), NASCIMENTO (2002), MARQUES (2003) e EZAKI (2004).

Os principais mecanismos envolvidos no transporte de um soluto em um meio poroso são: a advecção, a dispersão mecânica, a difusão molecular, as reações químicas entre o soluto e os sólidos, e reações químicas e fenômenos de decaimento radioativo do próprio soluto (BOSCOV, 1997). Além destes, pode haver o transporte de contaminantes através de partículas em suspensão ou pela fase coloidal, atrelados a estes.

Quanto às águas superficiais, a qualidade é analisada segundo importante instrumento de gestão de recursos hídricos, que é o enquadramento de corpos d'água, ou de trechos destes, em classes de acordo com os usos

preponderantes pretendidos, e de padrões de qualidade estabelecidos para cada classe.

Segundo a Resolução Federal CONAMA n. 357/2005, enquadramento é “o estabelecimento da meta ou objetivo de qualidade da água (classe) a ser, obrigatoriamente, alcançado ou mantido em um segmento de corpo de água, de acordo com os usos preponderantes pretendidos, ao longo do tempo”. Os corpos d’água ou trechos destes corpos são classificados segundo classes de qualidade, sendo que cada classe de qualidade “é um conjunto de condições e padrões de qualidade de água necessários ao atendimento dos usos preponderantes, atuais ou futuros”.

A **Tabela 4** apresenta os valores-limite dos parâmetros chumbo, cádmio, zinco e boro para corpos d’água superficiais da classe 2, que é o caso do córrego Fazenda Itaqui, presente na RLSG.

Tabela 4 – Valores-limite para a qualidade de corpos d’água da classe 2 de alguns parâmetros selecionados (chumbo, cádmio, zinco e boro).

Parâmetro	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	B (mg/L)
Resolução Federal CONAMA n. 357/2005	0,01	0,001	0,18	0,5
Decreto Estadual (SP) n. 8.468/1976	0,1	0,01	5,0	..

.. = não existente. Fonte: BRASIL (2006), SÃO PAULO (2006)

Os contaminantes ou poluentes, ao atingir os corpos d’água superficiais, podem sofrer ação de um ou mais mecanismos, como: diluição, advecção, difusão, atividade biológica, processos de eutrofização, entre outros (PORTO, 1991).

De forma análoga às águas intersticiais, os contaminantes também se deslocam através de partículas em suspensão ou pela fase coloidal, e que podem representar um papel importante em seu transporte.

3.4.2. Principais contaminantes em Santa Gertrudes

No caso de Santa Gertrudes, há ênfase ao estudo do chumbo devido à

elevada concentração ambiental, notadamente no solo e sedimentos da RLSG. Com menor frequência, também foram encontradas elevadas concentrações de zinco e cádmio no solo e sedimentos, além de boro, este não somente nas fases sólidas, mas também nas águas superficiais e subterrâneas (HIDROAMBIENTE, 1999; BONACIN SILVA, 2001; BONACIN SILVA e HYPOLITO, 2001; CETESB, 2002a, 2005d).

O chumbo, pouco móvel no ambiente, o zinco e o cádmio, comparativamente mais móveis, são metais pesados conhecidos por suas características tóxicas (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984; ADRIANO, 1986; ALLOWAY, 1995; EPA, 1989, 2000, 2006f, 2006g, 2006h, 2006i, 2006j, 2006l; ATSDR, 1997, 1999a, 1999b, 2005a, 2005b, 2005c, 2005d, 2005e; OGA, 2003; AZEVEDO e CHASIN, 2003).

O **Quadro 1** apresenta os níveis de tolerância à exposição ao chumbo, cádmio e zinco, utilizados na indústria de placas cerâmicas de revestimento.

Quadro 1 – Níveis de tolerância à exposição dos elementos químicos mais utilizados na indústria de placas cerâmicas de revestimento.

Elemento	Uso na Indústria	Absorção	Concentração Limite (BTL/TLV)*			Efeito tóxico - concentração	Concentração normal em pessoas não expostas
			Sangue	Urina / 24horas	AR/ 8horas		
Pb	Corantes e esmaltes	Via respiratória, ingestão de água e alimentos contaminados	50µg/100mL	2,8µg/100mL	50µg/m ³	Anemia - sangue: 80µg/100mL	Sangue: 30-40µg/100mL
Cd	Corantes e esmaltes	Via Respiratória	5µg/L	10µg/g de creatinina	0,05 mg/m ³	-	-
Zn	Matérias-primas naturais, corantes e esmaltes	Via Respiratória	Soro: 2mg/L	700µg/100mL	-	-	Soro: 0,56-0,41mg/L. Urina: 75-200µg/L (24h)

Notas: * BLT = *biologic threshold limit*; TLV = *threshold limit value*. Fonte: FERRARI (2000)

Nas indústrias cerâmicas, o chumbo é empregado como fundente (antimoniato de chumbo, carbonato básico de chumbo, cromato de chumbo, óxido de chumbo, tetraóxido de chumbo, silicato de chumbo, bissilicato de

chumbo e sulfeto de chumbo), mas também é utilizado como pigmento na forma de sulfato, carbonato e antimoniato de chumbo (FAGUNDES, 1997; AZEVEDO e CHASIN, 2003).

Devido a sua conhecida e elevada toxicidade, as indústrias do PCSG têm diminuído sua aplicação (CETESB, 2000; 2002b). No entanto, pelo seu uso em larga escala nas décadas passadas, os resíduos que contaminaram a RLSG apresentavam elevadas concentrações de chumbo, refletindo-se na contaminação ambiental (BONACIN SILVA, 2001; BONACIN SILVA e GÜNTHER, 2004, 2005).

Devido à ação antrópica, muitos solos, em diversos países, apresentam-se enriquecidos com chumbo, sendo que dados recentes mostram que nenhum outro elemento de características tóxicas ao meio ambiente tem sofrido maior modificação em seu ciclo biogeoquímico que o chumbo (HUTCHINSON e MEENA, 1987).

Diversos fatores influenciam na disponibilidade do chumbo no solo: presença, tipo e quantidade de matéria orgânica, argilominerais, óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al; presença de agentes quelantes; pH do solo; capacidade de troca iônica; reações de óxido-redução; superfície específica; textura; alcalinidade etc. (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1984; ALLOWAY, 1995; AZEVEDO e CHASIN, 2003).

Nas águas, sua presença e sua estabilidade acham-se estreitamente relacionadas às condições de pH e Eh (GARRELS & CHRIST, 1964; BROOKINS, 1988). Em meio redutor, o chumbo é pouco solúvel e bastante estável na forma de PbS (galena) e de PbSO₄ (anglesita). Como PbCO₃ (cerussita), ocorre em ambiente oxidante e meio neutro ou alcalino (FETTER, 1993).

Segundo ATSDR (2005c), nos Estados Unidos, a fonte de chumbo no ar resultante da queima de gasolina passou de 90% na primeira metade do século 20, para menos de 35% nos últimos anos. Em termos mundiais, atualmente 69,5% da produção de chumbo é utilizada para fabricação de baterias, 11,2% em pigmentos, 6,4% em laminados e o restante em outros

usos (ligas, material bélico etc.).

AZEVEDO e CHASIN (2003) citam que cerca de 40% do chumbo são usados como metal; 25% em ligas; e 35% em compostos químicos.

ALLOWAY (1995), CETESB (2001a), TAVARES (1996) *apud* ANJOS (1998) e ATSDR (2005b, 2005c) citam diversas fontes de poluição por chumbo: emissões a partir da moagem e transporte de minerais (PbS , PbO , $PbSO_4$), da exaustão de automóveis (halogenados como o $PbBr_2$, $PbBrCl$, $Pb(OH)Br$ etc.) e incineradores, da queima de carvão; pigmentos e tintas; agrotóxicos, a exemplo do arsenato de chumbo ($PbHAsO_4$), utilizado em pomares para o controle de insetos daninhos; pesticidas orgânicos; baterias; material bélico; lodo de esgoto; liberação de chumbo de encanamentos e soldas na água a ser consumida; alimentos cultivados em áreas contaminadas; carne bovina, principalmente fígado; alimentos enlatados; cigarros; tinturas de cabelo; papel de jornal e anúncios coloridos; cosméticos etc.

A maior parte do chumbo é incorporada ao tecido ósseo, devido à semelhança entre as propriedades dos compostos de chumbo e cálcio. Por deslocar o cálcio dos ossos, processos degenerativos, como a osteoporose, podem ser observados após uma exposição prolongada. Os sintomas agudos de intoxicação incluem dor abdominal, constipação, diarreia, linha escura na gengiva, fraqueza muscular, anemia, perda do apetite, náusea etc. (WHO, 1995; ATSDR, 2005b, 2005c).

Uma vez absorvido, o chumbo não é distribuído de forma homogênea no organismo, apresentando tempos de meia-vida distintos no sangue, ossos e tecidos moles. O sangue é considerado o compartimento mais lábil (meia-vida da ordem de dias) e os ossos, o mais estável (meia-vida da ordem de anos e décadas) (AZEVEDO e CHASIN, 2003).

Em adultos, aproximadamente 94% da carga corpórea do chumbo se encontra nos ossos, enquanto que, em crianças, apenas 73% do elemento acham-se nesse compartimento. Em face da meia-vida longa para o chumbo nos ossos, esse compartimento serve como uma fonte endógena do metal para outros compartimentos, muito tempo depois de cessada a exposição.

Em mulheres grávidas e lactantes, a mobilização de chumbo dos ossos para compartimentos sangüíneos (mais biodisponíveis) é de grande importância: o chumbo é rapidamente transferido da mãe para o feto em desenvolvimento, e a concentração de chumbo no sangue do cordão umbilical é de 85-90% da concentração do sangue materno (AZEVEDO e CHASIN, 2003).

Os efeitos do chumbo à saúde humana dependem da intensidade e da duração à exposição, sendo que, por razões de ordem neurológica, metabólica e comportamental, as crianças são mais vulneráveis que os adultos. Dentre os efeitos mais comuns, citam-se: decréscimo de quociente de inteligência (QI); efeitos sobre o sistema nervoso, com déficit nas funções cognitivas; diminuição das funções sensoriais motoras, nervosas involuntárias e renais; retardamento do crescimento e problemas na audição em crianças; possibilidade de partos prematuros e do nascimento de bebês com baixo peso etc. (WHO, 1995; ATSDR, 2005b, c).

Para a população em geral, a exposição ao chumbo ocorre, principalmente, por via oral, com alguma contribuição da via respiratória. Já na exposição ocupacional, a via principal é a inalatória, com pequena exposição oral (AZEVEDO e CHASIN, 2003).

A *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* – ATSDR e a EPA, dos Estados Unidos, apresentam as "listas de prioridade de substâncias perigosas", que contêm aquelas substâncias consideradas de maior ameaça à saúde pública devido a sua conhecida toxicidade ou potencial de exposição humana aos principais sítios contaminados já diagnosticados (ATSDR, 1997, 2005a, 2006a, 2006b).

Segundo o *ranking* de 2005 da ATSDR (ATSDR, 2005a), que inclui 275 substâncias inorgânicas e orgânicas, o chumbo ocupa a segunda posição como maior ameaça (ATSDR, 2005a, 2005b, 2005c), o que evidencia a relevância da contaminação diagnosticada em Santa Gertrudes.

Outros elementos que ocupam posições prioritárias são: cádmio (8ª posição – ATSDR, 1999a, 1999b, 2005a) e zinco (65ª posição – ATSDR, 2005a,

2005d, 2005e).

O boro e seus compostos, largamente empregados em indústrias cerâmicas, apresentam vários estudos de seu comportamento associados a práticas e produtos agrícolas, mas poucos trabalhos associam-no a resíduos industriais (ADRIANO, 1986; ELRASHIDI & O'CONNOR, 1982; GOLDBERG *et al.*, 1993, 2000; MOORE, 1989; ITC & AICE, 1992, GUPTA, 1993; GREW, & ANOVITZ, 1996; FAGUNDES, 1997; ATSDR, 2002a, 2002b; EPA, 1989, 1995, 2006f; CUNHA, 2003; CAVE, 2004).

O boro não aparece nesta lista, mas a ATSDR apresenta seu perfil toxicológico em outros documentos de importância (ATSDR 2002a, 2002b), além de colocá-lo na 60ª posição da lista de candidatos a prioritários (ATSDR, 2005f).

3.5. Indústria de Placas Cerâmicas

Cerâmica compreende todos os materiais inorgânicos, não-metálicos, obtidos após tratamento térmico em temperaturas elevadas. Dependendo do produto a ser obtido e das propriedades desejadas, as matérias-primas - sejam plásticas, como argilas e não plásticas, como quartzo e feldspato - são selecionadas e submetidas a diversas operações, sendo que, pelo menos em uma delas, ocorre tratamento térmico em temperaturas elevadas. Nesta operação, pode ocorrer uma série de alterações nas características das matérias-primas como: perda de massa, mudanças na estrutura cristalina dos minerais, surgimento de novas fases cristalinas e formação de fase vítrea (NORTON, 1973; SOUZA SANTOS, 1989; ABCERAM, 2006).

Os principais setores da indústria cerâmica são: cerâmica vermelha ou estrutural (lajes, telhas etc.); materiais de revestimento ou placas cerâmicas (pisos, azulejos, pastilhas, porcelanato, grés, lajota etc.); cerâmica branca (louças sanitárias, louças de mesa, isoladores elétricos, cerâmica artística etc.); materiais refratários; isolantes térmicos; fritas e corantes; abrasivos; vidro, cimento e cal; cerâmica de alta tecnologia ou cerâmica avançada (SOUZA SANTOS, 1989; ABCERAM, 2006).

Cerâmicas ou materiais de revestimento compreendem os materiais usados na construção civil para revestimento de paredes, pisos, bancadas e piscinas. Trata-se do grupo ao qual está inserida a maior parte das indústrias do pólo cerâmico de Santa Gertrudes, que se concentram na produção de pisos e revestimentos de parede esmaltados (MASSON, 1998; CHRISTOFOLETTI, 1999; BONACIN SILVA, 2001).

Segundo ABNT (1997a), revestimento cerâmico é o “conjunto formado pelas placas cerâmicas, pela argamassa de assentamento e pelo rejunte”, enquanto as placas cerâmicas para revestimento são “o material composto de argila e outras matérias-primas inorgânicas, geralmente utilizadas para revestir pisos e paredes”.

As principais normas técnicas da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT aplicáveis às placas cerâmicas para revestimento são: a) NBR-13.816/1997 (Placas cerâmicas para revestimento – Terminologia); b) NBR-13.817/1997 (Placas cerâmicas para revestimento – Classificação); e c) NBR-13.818/1997 (Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaio) (ABNT, 1997a, 1997b, 1997c).

As placas podem ser classificadas de diversas formas: a) esmaltadas e não esmaltadas, em correspondência aos símbolos GL (*glazed*) ou UGL, (*unglazed*), conforme ISO 13.006; b) quanto aos métodos de fabricação – podem ser conformadas por extrusão (A), prensagem (B) ou por outros processos (C); c) grupos de absorção de água (Abs) - grupo I ($0 < \text{Abs} \leq 3$), grupo II ($3 < \text{Abs} \leq 10$) e grupo III ($\text{Abs} > 10$); d) classes de resistência à abrasão superficial; e) classes de resistência ao manchamento; f) classes de resistência ao ataque de agentes químicos; e g) aspecto superficial ou análise visual (ABNT, 1997b). Quanto à absorção, há, ainda, os subgrupos a e b, possibilitando uma classificação em função desta propriedade e dos métodos de fabricação – **Quadro 2**.

Quadro 2 – Codificação dos grupos de absorção de água de placas cerâmicas para revestimento em função dos métodos de fabricação.

Absorção de água (%)	Métodos de fabricação		
	Extrudado (A)	Prensado (B)	Outros (C)
Abs $\leq$ 0,5	AI	Bla	CI
0,5 < Abs $\leq$ 3		Blb	
3 < Abs $\leq$ 6	Alla	Blla	Clla
6 < Abs $\leq$ 10	Allb	Bllb	Cllb
Abs > 10	Alll	Blll	Clll

Essa classificação recebe, ainda, diferentes denominações: Ia = porcelanato; Ib = grés; IIa = semi-grés; IIb = semi-poroso; III = poroso (CHRISTOFOLETTI, 1999). O pólo de Santa Gertrudes concentra-se, particularmente, na produção de placas cerâmicas esmaltadas, com predomínio do tipo Bllb.

O processo pode ser por via seca (maioria das indústrias do PCSG) ou via úmida – são processos semelhantes, mas com diferenças nos tipos de matérias-primas utilizadas e no tipo de moagem empregada.

Nas indústrias por via seca e monoqueima, há um conjunto de processos nos quais a matéria-prima, após extração, estocagem e, eventualmente, sazonalização, é submetida à preparação da massa crua (cominuição; classificação granulométrica; homogeneização e dosagem de água, dos componentes químicos e da composição mineralógica), conformação (prensagem, basicamente), secagem, esmaltação (aplicação de vidrado cerâmico e corantes) e queima a temperaturas superiores a 950°C, para obtenção das placas cerâmicas – **Figura 12**. Com a queima, as partículas formam uma massa coerente pela sinterização, os esmaltes vitrificam-se e há estabilização das cores (GASPAR JR., 1998; MASSON, 1998; CHRISTOFOLETTI, 1999; FERRARI, 2000).

A massa cerâmica é composta pela mistura de matérias-primas naturais (argilas, caulinita, talco, filito, calcita etc.), sendo que em Santa Gertrudes

são utilizadas, principalmente, materiais argilosos provenientes da extração em minas a céu aberto da Formação Corumbataí, aflorante na região (BONACIN SILVA, 2001).

Figura 12 - Síntese dos processos de produção, por via seca e monoqueima, de placas cerâmicas esmaltadas, utilizados na maioria das indústrias do pólo de Santa Gertrudes.

Fonte: modificado de ABCERAM (2006)

Na linha de esmaltação, a decoração é realizada com aplicação de camadas de uma suspensão aquosa, obtida pela moagem de insumos (esmaltes, fritas e outros compostos), que cobrem a superfície das peças cruas. A decoração envolve a aplicação de diferentes estamparias, geralmente através de telas serigráficas, variando de acordo com as características estéticas desejadas, em cores e texturas (FERRARI, 2000).

Esmaltes, fritas e corantes são importantes matérias-primas para diversos segmentos cerâmicos cujos produtos requerem determinados acabamentos (ABCERAM, 2006). Normalmente apresentam quantidades expressivas de boro e metais potencialmente tóxicos, os quais se constituem em contaminantes ambientais (CETESB, 2000, 2002b; BONACIN SILVA, 2001).

O esmalte ou vidrado é fabricado pela moagem a úmido de uma mistura de fritas, argilas e outras matérias-primas, e apresenta grande quantidade de fundentes. Trata-se de uma cobertura vítrea altamente opaca, devido à presença de óxidos diversos. O engobe é um vidrado aplicado numa camada intermediária entre o corpo cerâmico e a decoração e cuja função é: proporcionar a aderência do esmalte ao corpo cerâmico e minimizar os defeitos ocasionados pelos diferentes comportamentos térmicos do corpo cerâmico e do esmalte. O engobe também tem função opacificante, proporcionando o recobrimento das imperfeições do corpo cerâmico impedindo que elas interfiram na camada de decoração (FERRARI, 2000).

Frita (ou vidrado fritado) é um vidro moído, de baixa solubilidade em água, fabricado por indústrias especializadas, a partir da fusão, seguida de rápido resfriamento da mistura de diferentes matérias-primas: refratários, opacificadores, pigmentos, agentes suspensores e eletrólitos e fundentes (VLACK, 1973). Na linha de esmaltação, é aplicado em finas camadas sobre a decoração e o esmalte, proporcionando brilho às placas cerâmicas quando de sua queima (FERRARI, 2000).

Corantes constituem-se de óxidos puros ou pigmentos inorgânicos sintéticos obtidos a partir da mistura de óxidos ou de seus compostos. São fabricados por empresas especializadas, inclusive por muitas das que produzem fritas e vidrados, cuja obtenção envolve a mistura das matérias-primas, calcinação e moagem. Os corantes são adicionados aos vidrados ou aos corpos cerâmicos para conferir-lhes colorações das mais diversas tonalidades e efeitos especiais (ABCERAM, 2006).

Nos materiais vítreos, a estrutura reticular é irregular, variando aleatoriamente, com apenas o tetraedro silício-oxigênio como unidade

principal. Neste retículo, ao acaso, existem vazios de vários tamanhos nos quais podem localizar-se outros íons, tais como Ca^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ e Pb^{2+} , denominados modificadores, os quais entram nos interstícios do reticulado do material vítreo, enfraquecendo as ligações e provocando a diminuição da temperatura de fusão dos vidrados - por facilitarem a fusão do material vítreo, estes cátions são denominados fundentes. Outro grupo de óxidos, formado pelos cátions Ti^{4+} , S^{4+} , Zr^{4+} e Al^{3+} , são capazes de substituir isomorficamente o Si^{4+} , sendo então conhecidos como íons intermediários. Os cátions Fe^{3+} , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{2+} comportam-se parcialmente como formadores e parcialmente como modificadores de material vítreo (KIRSCH, 1972; NORTON, 1973).

A variação da massa cerâmica influi na qualidade final do produto, sendo que alguns fatores influenciam: tipo e grau de cristalinidade dos argilominerais; presença de impurezas; tamanho das partículas; concentração dos elementos maiores; entre outros. Além disso, a elevação dos teores de ferro e titânio pode proporcionar características positivas (catalisar a ação dos fundentes) ou negativas (surgimento de manchas escuras); alcalinos, como sódio e potássio, apresentam importante papel como fundentes, influenciando na resistência mecânica do produto final; cálcio e magnésio podem indicar a presença de carbonatos, os quais, na queima, liberam CO_2 e podem elevar a porosidade do material (NORTON, 1973; SOUZA SANTOS, 1975).

A queima é feita em diferentes tipos de fornos, sendo um dos mais modernos, o forno túnel, que fica continuamente aquecido, com uma distribuição adequada de temperatura ao longo do seu comprimento. Normalmente, este tipo de forno apresenta zonas de pré-aquecimento, de queima e de resfriamento. Ademais, é importante observar a curva de queima, isto é, a velocidade com que a peça é aquecida até um valor máximo e depois resfriada até a saída do forno; o ciclo do forno (tempo para a produção da peça cerâmica, em minutos) e a taxa de produção (número de peças produzidas por unidade de tempo).

Durante a queima, ocorrem diversas transformações (KIRSCH, 1972; NORTON, 1973; VLACK, 1973): a) inicialmente, a liberação da água de umidade; b) entre 300 e 650°C, a liberação de voláteis (decomposição da pirita, hidróxidos, matéria orgânica, carbonatos e demais impurezas, a depender da composição pré-queima), desidratação (destruição do reticulado cristalino) de argilominerais e conversão do quartzo alfa em quartzo beta - nesta etapa, a queima deve ser cuidadosa a fim de evitar danos aos produtos (trincas, fraturas e bolhas devido ao escape de gases); c) acima de 800°C, há início da formação da fase vítrea, que se intensifica com o aumento da temperatura - ela é responsável pela resistência mecânica das placas cerâmicas.

Também é interessante observar as transformações da caulinita e illita (e suas impurezas), estes os argilominerais mais comuns na Formação Corumbataí e seus solos de alteração, aflorantes em Santa Gertrudes e região, segundo dados de GASPAR JÚNIOR (1998), MASSON (1998), CHRISTOFOLETTI (1999) e BONACIN SILVA (2001) – **Quadro 3**.

Quadro 3 – Transformações de alguns argilominerais com a variação da temperatura.

Caulinita	
100 – 150°C	Perda de água dos poros, da água adsorvida e redução do volume.
200 – 300°C	Oxidação das impurezas orgânicas.
400 – 500°C	Oxidação das impurezas contendo sulfetos (por exemplo, piritas) nos casos em que o oxigênio esteja disponível; de outra forma, o processo retarda-se muito.
400 – 600°C	Perda de grupos OH ⁻ , ligados estruturalmente.
600 – 900°C	SiO ₂ e Al ₂ O ₃ como componentes residuais amorfos dotados de forte capacidade de reagir; Al ₂ O ₃ facilmente solúvel em ácidos.
500 – 920°C	As impurezas carbonatadas (calcita, dolomita etc.) desprendem CO ₂ .
A partir de 950°C	Início da formação de mullita (aproximadamente 3 Al ₂ O ₃ .SiO ₂).
A partir de 1200°C	A mullita e a cristobalita estão formadas.
1650 – 1775°C	Fusão depois de uma fase de formação de vidro, estendendo-se por várias centenas de graus. Quando ocorrem misturas de ferro, de álcalis e de terras alcalinas, os pontos de fusão são mais baixos.

(continuação).

Illita	
Semelhantemente à caulinita; a perda dos grupos OH ⁻ ligados estruturalmente começa quando a temperatura atinge 400°C, e pode continuar até 900°C.	
A partir de 800°C	Formação de espinélio.
940°C	Início da formação da mullita.
1100 – 1400°C	Início da fusão, variável de acordo com a composição.

Fonte: KIRSCH (1972)

Quanto às características físicas, há diversos ensaios que normalmente são efetuados, como: absorção de água; módulo de resistência à flexão; retração linear de secagem; retração linear de queima; porosidade aparente; densidade aparente (a verde, a seco e após queima); perda ao fogo; entre outros. As normas técnicas, a exemplo da NBR-13.818/1997 (ABNT, 1997c), são aplicáveis a estes testes com placas cerâmicas, seguindo suas dimensões e especificações, mas seus princípios podem ser extrapolados a experimentos com corpos de prova. Além disso, estes resultados devem estar em conformidade com as especificações de qualidade exigidas para os produtos cerâmicos desejados.

3.6. Resíduos sólidos e sua reutilização

3.6.1. Classificação dos resíduos sólidos

A Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT editou um conjunto de normas para padronizar, em âmbito nacional, a classificação dos resíduos sólidos:

- NBR-10.004: Resíduos sólidos – classificação (ABNT, 1987a, 2004);
- NBR-10.005: Lixiviação de resíduos – procedimento (ABNT, 1987b);
- NBR-10.006: Solubilização de resíduos – procedimento (ABNT, 1987c);
- NBR-10.007: Amostragem de resíduos – procedimento (ABNT, 1987d).

A norma NBR-10.004 foi editada em 1987 e, em 2004, foi lançada uma versão revisada. Define resíduos sólidos como “resíduos nos estados sólido

e semi-sólido, que resultam de atividades de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia dispensável”.

A classificação de resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem de seus constituintes, suas características e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido.

A identificação dos constituintes a serem avaliados na caracterização do resíduo deve ser criteriosa e estabelecida de acordo com as matérias-primas, os insumos e o processo que lhe deu origem.

Pela versão atualizada da norma NBR-10.004, os resíduos são classificados em: a) resíduos classe I - perigosos; e b) resíduos classe II - não-perigosos. Os resíduos não-perigosos podem ser: a) resíduos classe IIA ou não-inertes (antiga classe II, na versão de 1987); e b) resíduos classe IIB ou inertes (antiga classe III, na versão de 1987).

Resíduos são considerados classe I (perigosos), se apresentam periculosidade ou características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade, ou constem dos anexos A (Resíduos perigosos de fontes não específicas) ou B (Resíduos perigosos de fontes específicas) na norma NBR10.004.

Os resíduos considerados classe IIA ou não inertes são aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I (perigosos) ou classe IIB (inertes) e apresentam propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

Um resíduo é caracterizado como tóxico se apresentar uma das seguintes

propriedades: a) quando o extrato obtido desta amostra, segundo a norma NBR-10.005 (lixiviação), contiver qualquer um dos contaminantes em concentrações superiores aos valores constantes do Anexo F; b) possuir uma ou mais substâncias constantes dos anexos C e apresentar toxicidade.

Deve-se observar que da edição na norma em 1987 (ABNT, 1987a), para sua versão revisada, em 2004 (ABNT, 2004), houve algumas mudanças de procedimentos, como a supressão das análises na massa bruta do resíduo. Além disso, houve algumas alterações nos valores-limite de alguns parâmetros nos testes de lixiviação e solubilização. Na **Tabela 5** são apresentados valores-limite de alguns parâmetros selecionados, comparando-se as versões da norma para 1987 e 2004.

Tabela 5 – Comparação entre valores-limite de alguns parâmetros selecionados para análises na massa bruta dos resíduos sólidos e nos extratos dos testes de lixiviação e solubilização, pela norma NBR10.004 - versões de 1987 e 2004.

Parâmetro	Limite – lixiviação (mg/L)		Limite – solubilização (mg/L)		Limite – massa bruta (mg/kg)	
	1987	2004	1987	2004	1987	2004
Alumínio	..	..	0,2	0,2	..	..
Arsênio	5,0	1,0	0,05	0,01	1000	..
Bário	100,0	70,0	1,0	0,7	..	..
Boro	..	..	..	..	..	..
Cádmio	0,5	0,5	0,005	0,005	..	..
Chumbo	5,0	1,0	0,05	0,01	1000	..
Cianeto	..	..	0,1	0,07	1000	..
Cloreto	..	..	250,0	250,0	..	..
Cobre	..	..	1,0	2,0	..	..
Cromo	5,0	5,0	0,05	0,05	100	..
Dureza (mgCaCO ₃ /L)	..	..	500,0	..	..	..
Fenol	..	..	0,001	0,01	..	..
Ferro	..	..	0,3	0,3	..	..
Fluoreto	150,0	150,0	1,5	1,5	..	..

(continuação)

Parâmetro	Limite – lixiviação (mg/L)		Limite – solubilização (mg/L)		Limite – massa bruta (mg/kg)	
	1987	2004	1987	2004	1987	2004
Manganês	..	..	0,1	0,1	..	..
Mercúrio	0,1	0,1	0,001	0,001	100	..
Nitrato (mgN/L)	..	..	10,0	10,0	..	..
Prata	5,0	5,0	0,05	0,05	..	..
Selênio	1,0	1,0	0,01	0,01	100	..
Sódio	..	..	200,0	200,0	..	..
Sulfato	..	..	400,0	250,0	..	..
Zinco	..	..	5,0	5,0	..	..

Fonte: ABNT (1987a, 2004)

3.6.2. Destinação de resíduos sólidos

A destinação adequada de resíduos sólidos envolve uma série de aspectos, tais como: características e classificação dos resíduos; avaliação das alternativas disponíveis de tratamento e disposição final; riscos e distâncias de transporte dos resíduos; entre outras.

Há diversas alternativas tecnológicas de tratamento ou disposição final de resíduos sólidos: disposição em aterros industriais; estabilização e solidificação; co-processamento em fornos de produção de clínquer de empresas cimenteiras; incineração; reciclagem ou reuso em processos industriais; entre outras (CETESB, 1993).

Há poucas opções disponíveis para destinação em aterros industriais, principalmente se os resíduos são perigosos (classe I). Segundo ABETRE (2006), há apenas 13 locais no Brasil para recebimento de resíduos classe I - **Figura 13**, com capacidade de 4 milhões de toneladas; quatro deles situam-se no Estado de São Paulo, nos municípios de Caieiras, Sorocaba, Tremembé e São José dos Campos.

No caso de co-processamento em fornos, há necessidade de conformidade com requisitos técnicos definidos pela Resolução Federal CONAMA n. 264, de 26 de agosto de 1999 (“procedimentos, critérios e aspectos técnicos de licenciamento ambiental”), incluindo limites máximos de emissão

atmosférica, sendo: a) chumbo = $0,35 \text{ mg/Nm}^3$, corrigido a 7% de O_2 , base seca; b) cádmio = $0,10 \text{ mg/Nm}^3$, corrigido a 7% de O_2 , base seca etc. Além disso, há especificações técnicas a serem atendidas, que variam de acordo com cada órgão ambiental estadual.

Figura 13 – Localização dos principais aterros classe I no Brasil.

Fonte: ABETRE (2006)

Segundo informações obtidas⁶, alguns fatores são determinantes na viabilidade da alternativa de co-processamento: a) distância entre o local onde estão os resíduos e o forno; b) características dos resíduos (por exemplo, não são aceitos resíduos com teores muito elevados de metais – os valores são determinados pelos órgãos estaduais, por exemplo, cádmio $<100\text{mg/kg}$ pela FEEMA-RJ e $<3000\text{mg/kg}$ pela FEAM-MG; chumbo $<6.000\text{mg/kg}$ pela FEEMA-RJ e $<30.000\text{mg/kg}$ pela FEAM-MG; zinco <30.000 pela FEEMA-RJ e $<300.000\text{mg/kg}$ pela FEAM-MG); c) taxa de licenciamento da queima em co-processamento, se aplicável, a depender

⁶ informações verbais e ABETRE (2006)

de cada órgão ambiental estadual; e d) custos competitivos, comparativamente a outras alternativas de tratamento ou destinação final.

Além do co-processamento, há a opção de incineração, mas esta é de elevado custo (entre R\$1.500,00 a R\$2.000,00 por tonelada de resíduo classe I⁷) e não será aqui considerada, além de apresentar restrições para queima de resíduos perigosos contendo metais pesados.

Os custos da disposição em aterros ou tratamento em co-processamento variam de acordo com a quantidade e características do resíduo, mas, segundo informações obtidas, apresentam as seguintes faixas de valores⁷:

a) disposição em aterros classe I = R\$150,00 a R\$300,00; e b) co-processamento de resíduos classe I = R\$300,00 a R\$500,00. No caso da disposição em aterros classe IIA, os custos variam de R\$30,00 a R\$60,00, sendo cerca de cinco vezes menor que os de resíduos classe I. Não estão incluídos aí os custos de transporte e licenciamento.

3.6.3. Gerenciamento de resíduos sólidos

Diversos fatores têm impulsionado o mercado de destino, reaproveitamento e reciclagem de resíduos, evitando-se a geração de passivos ambientais (resíduos estocados ou áreas contaminadas resultantes da disposição inadequada de resíduos), o que tende, futuramente, a diminuir a ocorrência de áreas contaminadas. Neste sentido, BONACIN SILVA e GÜNTHER (2004) citam, entre outros, a:

- Lei de Crimes Ambientais, de 1998;
- legislação vigente, que estabelece o princípio do poluidor-pagador;
- cobrança da sociedade quanto às questões ambientais;
- disseminação dos Sistemas de Gestão Ambiental – SGA; e
- possibilidade de diminuição de custos e de passivos ambientais quando do reaproveitamento de resíduos; recirculação de efluentes tratados; minimização da geração de resíduos; disseminação dos conceitos de produção mais limpa e prevenção à poluição.

⁷ informações verbais e ABETRE (2006)

Na **Figura 14**, é possível observar um conjunto de estratégias de gerenciamento de resíduos sólidos, sendo agrupadas em duas categorias (CETESB, 2005f): a) minimização de recursos, incluindo redução na fonte e reciclagem ou reuso de resíduos; e b) medidas de controle, incluindo tratamento, disposição final e recuperação ou remediação de áreas contaminadas.

Figura 14 - Estratégias de gerenciamento de resíduos sólidos.

Fonte: CETESB (2005f)

A estratégia de redução ou eliminação de resíduos ou poluentes na fonte geradora consiste no desenvolvimento de ações que promovam: a redução de desperdícios; a conservação de recursos naturais, a redução ou eliminação de substâncias tóxicas (presentes em matérias-primas ou produtos auxiliares); a redução da quantidade de resíduos gerados por processos e produtos; e conseqüentemente, a redução de poluentes lançados para o ar, solo e águas.

Diversos termos podem ser utilizados, não são necessariamente sinônimos, na definição desta estratégia: Produção mais Limpa (*Cleaner Production*),

Prevenção à Poluição (*Pollution Prevention*), Tecnologias Limpas (*Clean Technologies*), Redução na Fonte (*Source Reduction*) e Minimização de Resíduos (*Waste Minimization*). Algumas vezes, estes termos são considerados sinônimos; em outras, complementares, requerendo uma análise aprofundada das ações e das propostas inseridas dentro de cada contexto. A CETESB utiliza os termos Prevenção à Poluição (P2) e Produção mais Limpa (P+L) (CETESB, 2005f).

3.6.4. Resíduos de indústrias cerâmicas

ITC & AICE (1992) descrevem os principais resíduos sólidos e efluentes líquidos e gasosos da indústria cerâmica.

A **Figura 15** apresenta, de forma sintética, os principais tipos de resíduos sólidos gerados nas indústrias de placas cerâmicas do pólo de Santa Gertrudes, com processo via seca e monoqueima.

Figura 15 – Principais resíduos sólidos gerados nas indústrias cerâmicas do pólo de Santa Gertrudes (via seca, monoqueima).

CETESB (2000, 2002b) apresentam um panorama da situação do gerenciamento de resíduos sólidos do PCSG, destacando-se as seguintes informações:

- os principais resíduos gerados são: restos de matérias-primas, aditivos e peças cruas (resíduos crus) - 49% em peso; resíduos da depuração de gases - 12%; produtos acabados fora de especificações ou normas (resíduos queimados ou “chamote”) – 29%; lama provenientes da estação de tratamento de efluentes líquidos (“raspas”) – 10% (CETESB, 2000);
- há utilização entre 0,9 e 1,2 kg de esmalte seco/m² de placa produzida e uma perda de 10-12% do esmalte aplicado. Considerando-se apenas este componente da raspa seca, sua geração deverá ficar entre 0,09-0,14kg/m² de produto acabado – admitindo-se que a massa cerâmica é à base de argila, que no produto representa entre 17 e 22 kg/m², e a escala de produção existente no PCSG, pode-se absorver toda produção de resíduos sólidos das indústrias cerâmicas por sua adição às massas cerâmicas (CETESB, 2000);
- estudos mostraram ser possível adição, aproximadamente, de até 1%, em base seca, de raspa na composição da massa cerâmica, sem que ocorram variações importantes no seu comportamento que gere defeitos significativos durante o processo produtivo (CETESB, 2000);
- em levantamento efetuado em 2001, 42% das indústrias do PCSG estavam incorporando os resíduos sólidos à massa de argila; 22% ao material de cobertura das linhas de decoração (esmalte/englobe); 16% armazenando-o; 6% terceirizando a destinação ou tratamento destes resíduos; e 14% situavam-se em outras categorias (CETESB, 2002b);
- é estimada a geração mensal atual de 720 toneladas/mês de resíduos sólidos das classes I e IIA (CETESB, 2002b).

Esses dados indicam a necessidade de gerenciamento, com segregação entre os diversos tipos de resíduos sólidos nas linhas de produção,

notadamente não misturando aqueles gerados antes da queima e durante os processos de decoração, que contêm esmaltes, fritas e corantes, os quais, por sua vez, apresentam uma série de potenciais contaminantes.

Estratégias a serem adotadas ou constantemente aprimoradas pelas indústrias incluem (CETESB, 2000, 2002b): redução na fonte; reutilização de resíduos sólidos e efluentes líquidos pelas próprias indústrias; desidratação de resíduos sólidos com uso de filtros-prensa; diminuição das concentrações de substâncias tóxicas na formulação de esmaltes, fritas e corantes; diminuição das perdas na linha de esmaltação; medidas de controle dos resíduos sólidos e efluentes líquidos e gasosos gerados etc.

De forma geral, há intrínseca relação entre processos de preparação e aplicação de corantes e vidrados (linhas de decoração e esmaltação); perdas no processo produtivo (defeitos diversos), com destaque para as placas quebradas antes da etapa de queima; e a geração de resíduos sólidos e efluentes, ambos contendo potenciais contaminantes.

Algumas alternativas de reaproveitamento de resíduos sólidos, notadamente das “raspas” e/ou do chamote, com sua reinserção no processo de produção cerâmica, têm sido testadas e são encontradas na literatura, com enfoque predominantemente tecnológico, tanto na produção de cerâmica estrutural (MAGALHÃES, 2003; CAVALCANTE, 2004; GODINHO, 2004; SILVA, 2004), quanto de revestimento (FERRARI *et al.*, 2001; LaRC, 2001; MORAES, 2002; RIPOLI FILHO, 1997; ROSA, 2002; SOUSA, 2003). Há, ainda, estudos com efluentes líquidos (FERRARI, 2000; ITC e IACE, 2002) e gasosos (ITC e IACE, 2002), gerados no processo produtivo.

3.7. Geologia da RSLG

Na área de estudos, afloram rochas (e solos derivados) pertencentes, quase que na totalidade, à Formação Corumbataí (Grupo Passa Dois) e, em menor proporção, além de rochas básicas intrusivas, principalmente em subsuperfície. Também estão presentes terrenos aluvionares recentes.

Santa Gertrudes insere-se no contexto geotectônico da bacia do Paraná, em

sua borda leste. Os principais mapeamentos geológicos regionais nela efetuados foram: IPT (1981) e DAEE & UNESP (1982).

Grupo Passa Dois

O Grupo Passa Dois, assim designado por WHITE (1908), corresponde à seqüência neopaleozóica da Bacia do Paraná (MENDES, 1967), subdividida nas formações Irati, Corumbataí e Rio do Rasto, sendo a Formação Corumbataí é correlata às formações Serra Alta e Teresina de IPT (1981).

Formação Corumbataí

A Formação Corumbataí é a unidade litoestratigráfica constituída por depósitos possivelmente marinhos de planícies de maré, incluindo argilitos, folhelhos e siltitos cinza, arroxeados ou avermelhados, com intercalações de bancos carbonáticos, silexitos e camadas de arenitos finos (IPT, 1981).

Na região-tipo onde ela foi estudada, apresenta, em sua parte inferior, siltitos, argilitos e folhelhos cinzento a roxo - acinzentado nos afloramentos, podendo apresentar cimentação calcária, lembrando a Formação Serra Alta. Segue-se uma sucessão de camadas siltosas, ritmicamente alternadas com lâminas ou delgadas camadas cuja litologia apresenta granulometria entre argilosa e arenosa fina, tanto vertical como horizontalmente. As cores vermelha e arroxeadas passam a predominar nas partes média e superior da formação, onde também se apresentam lentes e bancos calcários com até cerca de meio metro de espessura, mas não muito freqüentes.

Como estruturas sedimentares, são observadas estratificação e laminação plano-paralela, estratificação cruzada de baixo ângulo, estruturas *flaser*, estratificação rítmica, marcas onduladas, fraturas de ressecamento e brechas intraformacionais (IPT, 1981).

Geologia local

Deve-se observar que a RLSG tem sido intensamente modificada pela atuação humana, com expressivas movimentações de massa, que alteraram a paisagem natural, notadamente pela atuação das indústrias do PCSG.

A **Figura 16** apresenta, de forma esquemática, a geologia da RLSG segundo BONACIN SILVA (2001), sendo que as principais litologias, de base para topo, são: a) um pacote sedimentar representado pelos pelitos da Formação Corumbataí, caracterizado principalmente como aquítarde, às vezes diferenciado hidráulicamente pela presença de fraturas; b) um corpo ígneo de diabásio, em forma de *sill*, praticamente todo em subsuperfície; e c) um pacote sedimentar formado por aluviões, áreas aterradas e solo de alteração.

Este pacote sedimentar, recente, heterogêneo e intensamente modificado por grandes extensões de áreas aterradas, está sob influência direta de ações antrópicas, particularmente das indústrias cerâmicas locais. Situa-se principalmente em áreas topograficamente mais baixas, localizadas no vale do córrego Fazenda Itaqui e arredores, destacando-se, a área de detalhe.

Figura 16 - Modelo geológico esquemático da configuração atual da RLSG (modificado de BONACIN SILVA 2001).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Considerações gerais

Este projeto de pesquisa foi desenvolvido através de trabalhos de campo, laboratoriais e em escritório (computador, Internet, bibliotecas etc.). Trata-se de estudo experimental, com abordagem científica e tecnológica aplicada, incluindo revisão bibliográfica e pesquisa quantitativa (dados das investigações, experimentos e análises).

Há, ainda, a inserção de aspectos qualitativos, como aqueles de gerenciamento (resíduos sólidos, obras de remoção etc.), com sugestões e recomendações para as intervenções na RLSG; prosseguimento dos estudos; e extrapolações para outras áreas ou casos semelhantes.

Quanto aos trabalhos de campo e experimentais, as amostragens e a preparação das amostras coletadas foram efetuadas pelo autor; os experimentos foram efetuados ou acompanhados pelo autor; e as leituras analíticas foram acompanhadas pelo autor ou efetuadas pelos próprios laboratórios. Alguns ensaios específicos, nas áreas de toxicologia e de tecnologia de cerâmica, foram efetuados por laboratórios terceirizados.

Devido à aplicação direta desta pesquisa à temática das áreas contaminadas do pólo cerâmico de Santa Gertrudes, houve, ao longo de sua execução, a interação de suas atividades com as ações de recuperação ou remediação ambiental do Projeto Temático Corumbataí – Cerâmicas⁸.

Os resíduos sólidos que estão sendo gerados atualmente pelas indústrias (“raspas” etc.), embora estejam sendo investigados, não são tratados especificamente nesta tese, pois seus estudos encontram-se em fase inicial.

Aspectos microbiológicos e da vegetação das áreas contaminadas são bastante relevantes, mas não fazem parte desta pesquisa, por sua complexidade específica e por estarem fora da abordagem adotada.

⁸ vide pág.16.

4.2. Investigações na área de detalhe

Investigações na área de detalhe, efetuadas previamente às obras de remoção, visaram complementar os estudos de BONACIN SILVA (2001) e foram executadas concomitantemente aos estudos técnicos de ASPACER (2002) e CETESB (2002a). Contemplaram as seguintes atividades:

- levantamento topográfico e geofísico (método *Ground Penetrating Radar* - *GPR*), e locação de pontos de amostragem;
- execução de sondagens com amostrador *macro core* (*Geoprobe*);
- execução de sondagens complementares, com trado manual;
- análises químicas de chumbo, zinco, cádmio e boro;
- amostragens, estudos e análises complementares.

4.2.1. Levantamento topográfico

Foi efetuado levantamento planialtimétrico, em escala 1:500, incluindo a área de detalhe e arredores (**Figura 17**), com adaptação computacional para escala 1:200 na área de detalhe. Foi utilizado taqueômetro eletrônico marca ZEISS, modelo Recelta 13 CM (**Foto 22**).

O objetivo foi confeccionar uma base atualizada, para o cenário pré-remoção, e que servisse de referência para a locação e estaqueamento dos diversos locais de amostragem, bem como da modelagem computacional visando à cubagem de solo contaminado.

As medidas foram realizadas através da emissão, pelo aparelho (estação total), de um feixe de raios infravermelhos, que são captados por um prisma reflectivo locado no ponto em que se quer realizar a medição, que o envia novamente ao aparelho. O registro de tempo de saída e chegada dos raios determina a distância ao ponto investigado, e os ângulos verticais e horizontais determinam a posição deste em relação ao aparelho.

Figura 17 – Levantamento topográfico – resultado da superfície 3D, com

localização da área de detalhe e dos marcos M-1 e M-2.

Foto 22 – Levantamento topográfico com estação total, efetuado na área de detalhe - vista a partir do marco topográfico M-1.

Para fins de amarração do levantamento em relação a pontos fixos, providenciou-se a construção de dois marcos de concreto (M-1 e M-2). Assim, o *Datum* deste levantamento refere-se a coordenadas locais do marco arbitrário M-1 (coordenadas UTM, E = 5.000m; N = 10.000m e Z = 100m), situado na RLSG, mas fora da área de detalhe. O marco M-2, situado na borda norte da área de detalhe, apresenta coordenadas UTM,

com E = 5.072,0m, N=9.922,8m e Z=93,0m.

Os dados obtidos pelo levantamento topográfico foram tratados pelo *software* DATAGEOSIS, fabricado pela empresa Alesi Teodolini, integrados a uma plataforma tipo *Computer Aided Design - CAD*, utilizada para interpretação dos dados obtidos em campo.

4.2.2. Locação e amostragens de solo

Foram efetuadas amostragens de solo em locais representativos da área de detalhe, considerando-se a necessidade de caracterização do pacote local de solo, sobrejacente aos pelitos da Formação Corumbataí – **Figura 18**.

Optou-se por uma malha de amostragem com distribuição direcionada dos pontos, com base nos estudos de BONACIN SILVA (2001) – **Figura 19**.

Figura 18 – Esquema conceitual básico da área de detalhe, com solo sobrejacente às rochas pelíticas da Formação Corumbataí.

Figura 19 – Localização das amostragens de solo, com equipamento Geoprobe (SG) e com trado manual (ST), efetuadas na área de detalhe.

As amostragens com equipamento motorizado foram efetuadas com modelo *Geoprobe* 54 DT (**Foto 23**), da empresa Engesolos, com a técnica *Direct Push*, que consta da penetração por impacto, de amostradores próprios: um amostrador *macro core* é revestido internamente com uma camisa plástica (*liner*), removível e descartável, de 1,2m de comprimento (posteriormente dividida em duas partes de 0,6m) e 1 ½" de diâmetro, sendo que o solo coletado chega à superfície acondicionado neste *liner*.

Uma vez locados os pontos de amostragem, os mesmos foram estaqueados e sua localização inserida na base topográfica com auxílio de estação total.

Durante as amostragens, a recuperação do intervalo (profundidade) de solo nem sempre foi integral, principalmente nas partes onde foi encontrado solo muito umedecido a saturado em água e pouco consolidado. A porcentagem de recuperação das amostras aumentou substancialmente na porção inferior de cada ponto, onde se encontrou rocha alterada a fresca, pelítica, da

Formação Corumbataí.

Todos os *liners* foram encerrados, após amostragem, com *caps* de cores diferentes para representar as posições de topo (preto) e base (vermelho) dos intervalos amostrados. Estas amostras foram acondicionadas em recipientes térmicos, mantidas a uma temperatura aproximada de 4°C e encaminhadas para laboratório (**Foto 24**).

Foto 23 – Amostragem de solo com equipamento Geoprobe 54 DT, da empresa ENGESOLOS.

Foto 24 – Frascos plásticos (*liners*) com amostras de solo coletadas e preservadas em recipiente térmico.

Foram executados 16 pontos de amostragens com equipamento Geoprobe, denominados com prefixo SG: SG-01,..., SG-16.

Em locais alagados ou de difícil acesso ao equipamento motorizado, foram efetuadas amostragens com trado manual, sendo estas denominadas com prefixo ST: ST-1 a ST-8. As amostras coletadas foram colocadas em caixas plásticas, transferidas para recipientes plásticos de polietileno, etiquetadas e encerradas; em seguida, foram acondicionadas em recipientes térmicos,

mantidas a uma temperatura aproximada de 4°C e encaminhadas para laboratório.

As bordas das amostras ainda no trado foram descartadas para minimizar questões de contaminação por limitações deste método de amostragem.

Uma amostragem a trado também foi efetuada na área de referência” de BONACIN SILVA (2001), denominada ST-0, para servir de referência (*background*) local, fora da influência direta dos resíduos das indústrias cerâmicas.

4.2.3. Levantamento geofísico

O objetivo do levantamento geofísico foi auxiliar na delimitação da interface entre o pacote de solo/sedimentos e os pelitos da Formação Corumbataí.

O método utilizado foi o *Ground Penetrating Radar* – GPR, com equipamento da empresa GEORADAR. Foram realizados três perfis na área de detalhe utilizando a antena de 100 MHz, totalizando 180,5m de levantamento (**Tabela 6**), cujo posicionamento encontra-se na **Figura 20**.

Tabela 6 - Perfis com método GPR realizados.

Perfil	Extensão (m)
Perfil 1 (1A – 1B)	75,25
Perfil 2 (2A – 2B)	39,25
Perfil 3 (3A – 3B)	66,00

Foi realizado um ensaio *Common Mid Point* – CMP, no cruzamento dos perfis 1 e 3, de modo a determinar a velocidade de propagação das ondas eletromagnéticas no meio - **Figura 21**. O valor determinado, de 58 m/μs (0,058 m/ns), foi utilizado na conversão tempo - profundidade das seções obtidas.

Figura 20 – Localização de perfis de levantamento geofísico efetuado na área de detalhe com método *Ground Penetrating Radar – GPR*.

Figura 21 – Ensaio *Common Mid Point – CMP* para a determinação da velocidade de propagação das ondas eletromagnéticas no meio.

No processamento dos dados, foi utilizado, pela empresa GEORADAR, o software GRADIX (Interpex), com aplicação de filtro passa-banda (25 – 45 – 170 – 220 MHz), de ganho do tipo SEC ($g(t) = v \cdot t \cdot e^{v \cdot \alpha \cdot t}$ com $v = 50 \text{ m}/\mu\text{s}$ e $\alpha = 0,05 \text{ dB/m}$), conversão tempo-profundidade ($v = 58 \text{ m}/\mu\text{s}$) e edição final.

4.2.4. Preparação de amostras de solo

As amostras foram retiradas de seus recipientes (plásticos e *liners*) e colocadas em bandejas plásticas individuais com espátula de inox, para secagem ao ar (temperatura ambiente), livre de poeira e correntes de ar.

Em seguida homogeneizadas, quarteadas e peneiradas (peneira de inox da Abronzinox), separando-se duas frações: maior e menor que 2mm.

A fração menor que 2,0 mm foi dividida em várias alíquotas, sendo uma parte moída (almofariz e pistilo de ágata), peneirada (peneira de inox da Abronzinox, 200mesh) e destinada a análises químicas.

A fração maior que 2,0 mm foi armazenada, sendo basicamente composta de restos de vegetação, pequenos seixos, restos de cacos cerâmicos, entre outros. A perda na peneira de 2,0mm foi de cerca de 5% em massa.

4.2.5. Análises químicas

Após digestão ácida das amostras de solo com água régia, foram efetuadas análises químicas de chumbo, cádmio e zinco no laboratório QUIMLAB, em São José dos Campos.

As análises foram realizadas pelo método de Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama - FAAS, com equipamento Espectrofotômetro de Absorção Atômica - EAA Varian AA1475; ou por forno de grafite – GFAAS, com equipamento Varian GTA95 acoplado ao espectrofotômetro.

Algumas amostras selecionadas também foram digeridas com HF e HClO₄, seguindo-se a determinação de chumbo por FAAS.

Todos os resultados obtidos em FAAS referem-se à média de três leituras no equipamento de EAA.

O boro foi determinado a partir de duas formas de abertura: digestão ácida (água régia) e abertura com água destilada (boro “solúvel”). Em ambos os casos, a determinação das concentrações de boro foi efetuada com método potenciométrico, equipamento titulador automático 751GPD Titrino Metrohm

e uso do reagente manitol.

4.2.6. Distribuição espacial dos resultados das análises químicas

Na maioria dos pontos de sondagem com equipamento Geoprobe, os intervalos amostrados refletiram o comprimento dos *liners* (1,2m), mas foram separados em dois intervalos de 0,6m cada, para aumentar o detalhamento das análises. Nos casos em que havia horizontes diferentes, denotados principalmente pela variação de cor ou aspecto, estes também foram separados, como foi o caso dos pontos SG-5, SG-8, SG-10, SG-12, SG-13, SG-14 e SG-16.

Este procedimento permitiu a individualização de verdadeiros níveis mais contaminados, sendo que, em alguns casos, havia nítida presença de resíduos industriais, de coloração lilás ou acinzentada, daí a denominação de “corpo lilás” e “corpo cinza”.

Quanto às sondagens a trado, as amostragens também refletiram variações de horizontes (aspecto, cor etc.), mas sendo necessariamente amostrados os intervalos mais superficiais, de 0 a 0,3m e 0,3m a 0,6m. Abaixo, foram amostrados intervalos de 0,6m, ou em maior detalhe, quando havia variação do aspecto ou cor.

De forma geral, as amostragens avançaram em profundidade até encontrar o pacote mais resistente, de rochas pelíticas da Formação Corumbataí. No caso daquelas efetuadas com equipamento *Geoprobe*, foi possível penetrar inclusive nestas rochas, centimétrica a decimetricamente, para se verificar se houve migração vertical dos contaminantes a partir do pacote de solo/sedimentos sobrejacente.

A distribuição espacial dos resultados das análises de solo foi efetuada através de representações 2D (mapas de isoteores; perfis de solo com a variação de teores dos contaminantes etc.) e 3D.

Os teores foram inicialmente analisados quanto a sua distribuição espacial através de uma visualização expedita, efetuada com a construção de mapas

de isoteores com o *software* SURFER versão 7.0, da *Golden Software*, usado na empresa GEO-INF.

Utilizou-se o método de ponderação pelo inverso do quadrado da distância - IQD, dado pela fórmula:

$$teor(g) = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{g_i}{d_i^2}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{d_i^2}} \quad (1)$$

onde:

g_i = teor médio de determinado elemento, em mg/kg, no ponto i ;

d_i = distância entre os pontos i e $i+n$.

Na confecção dos mapas de isoteores, foram utilizados como condição de contorno dos arredores da área de detalhe, os Valores de Referência de Qualidade da CETESB para o caso do Pb, Cd e Zn, à época pela listagem de CETESB (2001a), ou seja, 17mg/kg, <0,5mg/kg (neste caso, utilizou-se 0,5mg/kg) e 60mg/kg, respectivamente.

Para entrada de dados dos mapas de isoteores médios, foi efetuada a média ponderada de cada um dos elementos (Pb, Cd, Zn, B) em relação aos intervalos amostrados em cada um dos pontos de sondagem (*Geoprobe* ou *trado*), ou seja, uma composição de teores, dada pela seguinte fórmula:

$$\bar{g} = \frac{\sum_{i=1}^n l_i g_i}{l_i} \quad (2)$$

onde:

g_i = teor de determinado elemento, em mg/kg, do trecho amostrado;

l_i = comprimento do trecho amostrado.

Na confecção de mapas de isoteores máximos, considerou-se apenas o teor mais elevado encontrado em cada um dos pontos de sondagem, para cada

um dos elementos analisados. Independentemente à espessura dos horizontes ou intervalos amostrados, estes mapas são indicativos da localização das situações mais críticas, considerando-se as concentrações mais elevadas dos contaminantes na área de detalhe.

Para se efetuar a visualização espacial e a estimativa de volumes dos corpos contaminados, para fins de tomada de decisão sobre intervenções de remoção na área de detalhe, foi realizada cubagem dos teores dos contaminantes com uso do *software* de mineração GEMS, versão 6.0. Esta atividade foi realizada com auxílio da equipe técnica do escritório Brasileiro da GEMCOM *Software International*.

O *software* GEMS é uma suíte compartimentada em módulos, que proporcionam suporte para informações espaciais em ambiente 3D e modelagem computacional. As etapas de modelagem de superfícies e de tratamento tridimensional dos dados foram efetuadas com a utilização dos modelos gerados por DTM (*Digital Terrane Model*) e pela intersecção de *wireframes* (corpos digitais triangularizados) (HOULDING, 1988).

A partir desses procedimentos e da inserção de limites arbitrários da área de estudos (área de detalhe e arredores), iniciou-se a análise e interpretação tridimensional dos resultados, com o uso das informações de superfície topográfica levantada, das sondagens (*Geoprobe* e trado) e do levantamento geofísico. Foram então separados dois pacotes principais: solo/sedimentos, potencialmente contaminados, e, abaixo, a camada de rocha pelítica (Formação Corumbataí).

Com a representação espacial dos dados de análises químicas (Pb, Cd, Zn e B), observou-se que o chumbo é principal contaminante da RLSG, possibilitando ser considerado como “contaminante guia” em amostragens e análises complementares.

Tendo em vista aplicações práticas de interesse, optou-se por individualizar as porções com teores mais elevados de chumbo em camadas espacialmente definidas, de modo a se quantificar seus volumes, áreas que

ocupam em subsuperfície (m^2) e o volume de capeamento (solo e sedimentos não contaminados) existente por sobre elas.

A parametrização foi efetuada em função dos teores de chumbo e dos cenários de intervenção mais restritivos (APMáx e uso agrícola), segundo valores orientadores da CETESB vigentes à época das investigações, ou seja, porções com teores de chumbo acima de 200 mg/kg (CETESB, 2001a).

4.2.7. Demais levantamentos efetuados previamente à remoção

Em complemento aos estudos de BONACIN SILVA (2001) e visando ao entendimento dos condicionantes hidrogeoquímico-ambientais da área de detalhe, previamente às obras de remoção, foram efetuadas as seguintes atividades:

- recuperação de parte da malha de poços de monitoramento de BONACIN SILVA (2001), leituras de profundidade de nível d'água e coleta de amostras de águas subterrâneas;
- execução de ensaios hidrogeológicos *in situ* e em laboratório;
- instalação de um conjunto de três lisímetros de sucção e cápsula porosa, para coleta de amostras de águas intersticiais da zona não saturada;
- amostragem e análises químicas das amostras de água subterrânea;
- sondagens e análises químicas complementares de solo;
- experimentos de extração sequencial seletiva; e
- testes toxicológicos.

Poços de monitoramento e avaliação hidrogeológica

Parte das investigações na área de detalhe, notadamente aquelas relacionadas às águas subterrâneas, foi interrompida ou teve que ser alterada devido à escavação de um canal provisório cortando a área de detalhe (**Foto 6** – pág. 19) e desviando, temporariamente o curso do córrego Fazenda Itaqui. Essa intervenção não planejada foi efetuada erroneamente,

dentro das obras de alargamento e alteamento das margens do córrego Fazenda Itaqui (**Foto 25**), na época em andamento nas áreas I e II da RLSG (**Figura 3** – pág. 8), e destruiu parte dos poços de monitoramento para fins de pesquisa, descontinuando esses estudos. Por outro lado, possibilitou a visualização de verdadeiros “horizontes” de resíduos coloridos no solo, nas margens deste canal (**Fotos 26 a 29**), que deram nome aos corpos 1 (lilás) e 2 (cinza).

Foto 25 – Vista de obras de alargamento e alteamento das margens do córrego Fazenda Itaqui, a montante da “Área de detalhe”.

Foto 26 – Vista de “horizonte” lilás de resíduos industriais, misturado ao solo local (corpo 1 ou lilás), nas margens do canal mostrado na **Foto 6**.

Foto 27 – Detalhe da **Foto 26**.

Foto 28 – Vista de “horizonte” cinza de resíduos industriais, misturado ao solo local (corpo 1 ou lilás), nas margens do canal mostrado na **Foto 6**.

Foto 29 – Detalhe da **Foto 29**.

Assim, os resultados das investigações com águas subterrâneas referem-se àquelas efetuadas anteriormente à escavação deste canal, através da coleta de águas subterrâneas com uma pequena bomba manual da marca Nalgene (**Foto 30**) e com medidores portáteis de nível d'água, em cinco poços de monitoramento previamente instalados (**Foto 31**, **Figura 22**).

Foto 30 – Coleta de águas subterrâneas com pequena bomba manual da marca Nalgene.

Foto 31 – Poço de monitoramento recuperado da malha de poços de BONACIN SILVA (2001).

Figura 22 – Localização dos poços de monitoramento com amostragem de águas subterrâneas.

Com base na leitura das profundidades dos níveis d'água nestes poços de monitoramento e, complementarmente, com a execução de furos de sondagem a trado (e anotação das respectivas profundidades de níveis d'água), foi confeccionado mapa potenciométrico da área de detalhe, para verificação das condições de fluxos subterrâneos.

A leitura dos níveis d'água foi efetuada no início da estação seca, antes da escavação do canal mostrado na **Foto 25**.

Nestes poços de monitoramento, também foram efetuados ensaios do tipo *bail-down test* (DOMENICO & SCHWARZ, 1989), com estimativa da condutividade hidráulica, utilizando-se a equação de FETTER (1994) para o método de Hvorslev (HVORSLEV, 1951).

Foram efetuadas três coletas de águas subterrâneas em cada um dos cinco poços de monitoramento, analisando-se os seguintes parâmetros:

- parâmetros *in situ*: condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e pH, através de medidores portáteis;
- parâmetros de maior interesse: Pb, Zn e Cd (espectrofotometria de

absorção atômica chama - FAAS ou por forno de grafite - GFAAS) e B (potenciometria), no laboratório QUIMLAB, após filtração a vácuo com membrana filtrante a 0,45µm.

As coletas foram efetuadas em estação chuvosa, sendo a última delas entre o término desta e o início da estação seca, antes da escavação do canal mostrado na **Foto 25**.

Para obtenção dos dados de permeabilidade do solo (zona não saturada), foram efetuados quatro furos de sondagem (EI-1 a EI-4, **Figura 23**), conforme especificações de ABGE (1996, 1999).

Figura 23 – Localização dos pontos de sondagem para execução de ensaios de infiltração *in situ* – zona não saturada (EI-1 a EI-4) e amostragens não deformadas (IF-1 a IF-3).

Paralelamente, três amostras representativas e não deformadas foram coletadas (IF-1 a IF-3, **Figura 23**), para ensaios realizados no Laboratório de Física dos Solos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas e Industriais - IPT, visando à estimativa das seguintes características: condutividade hidráulica em meio saturado; densidade aparente; umidade, porosidade total e efetiva. Foram adotados procedimentos de KLUTE (1986).

Esses dados, além de fornecer informações sobre as condições locais de circulação de água, também foram utilizados nas estimativas de cubagem dos pacotes mais contaminados.

A instalação de um conjunto de três lisímetros, situados ao lado do poço PM-5 (**Figura 22**), visou à coleta de amostras de águas intersticiais da zona não saturada, segundo modelo adaptado de ASTM (1998), com profundidades de 0,1m, 0,15m e 0,3m – **Foto 32**.

Somente uma coleta foi efetuada, pois estes equipamentos foram destruídos com a escavação do canal mostrado na **Foto 25**. A coleta foi extremamente lenta, para obtenção de um pequeno volume de água.

Foto 32 – Lisímetros utilizados para coleta de amostras de água da zona não saturada.

Experimentos e análises químicas em amostras sólidas

Nas obras prévias à remoção, foram instalados quatro poços de monitoramento (PM-T-1 a PM-T-4, **Figura 6** – pág. 24) – durante sua perfuração, foram coletadas as amostras de solo do perfil dos poços, em intervalos de 0,5m, até 3m de profundidade. Na ocasião, foram efetuadas amostragens complementares de solo, em pontos representativos dos horizontes lilás (corpo 1, amostra SG-L) e cinza (corpo 2, amostra SG-C), além de um local não contaminado, SG-ZERO – **Figura 24**.

Figura 24 – Localização, na área de detalhe, dos poços de monitoramento (PM-T-1 a PM-T-4), amostragens complementares (SG-L, SG-C e SG-ZERO), dois “corpos” mais contaminados de solo (lilás ou corpo 1 e cinza ou corpo 2) e obras prévias à remoção.

As amostras coletadas nos perfis de perfuração dos poços PMT-1 a PM-T-4 foram preparadas seguindo métodos descritos anteriormente (pág. 95), com digestão ácida com água régia e com HF + HClO₄, acrescida de uma abertura adicional apenas com água; em seguida, foi analisado chumbo.

Nas amostras SG-L, SG-C e SG-ZERO, além do chumbo, foram efetuadas as seguintes análises complementares:

- pH, com extrações com água destilada e soluções de KCl e CaCl₂, segundo IAC (1986) e EMBRAPA (1997);
- ΔpH, segundo princípios de TAN (1993);
- capacidade de troca catiônica - CTC (EMBRAPA, 1997);
- carbono total e enxofre, com equipamento analisador LECO CS244;
- carbono inorgânico - tratamento com solução de ácido clorídrico;
- carbono orgânico – pela diferença entre análises de carbono total e inorgânico;
- granulometria pelo método do densímetro (GILLMAN, 1979; EMBRAPA, 1997); e
- extrações seqüenciais seletivas – segundo métodos de TESSIER *et al.* (1979) e HYPOLITO (2001) *apud* BONACIN SILVA (2001) e análises de chumbo nas soluções obtidas.

Todas as análises foram efetuadas no laboratório QUIMLAB, em São José dos Campos, exceto aquelas de granulometria e CTC, que foram realizadas no Laboratório de Física dos Solos da ESALQ – USP, em Piracicaba.

Uma maneira relativamente simples de se verificar se as cargas de superfície das partículas do solo são predominantemente positivas, negativas ou nulas, seguindo princípios de TAN (1993), é através do Δ pH, obtido por:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH} (\text{H}_2\text{O}) - \text{pH} (\text{KCl}) \quad (3)$$

onde: pH (H₂O) = leitura do pH pela extração de solução do solo com água destilada; e pH (KCl) = leitura do pH pela extração de solução do solo com solução de KCl. Se o $\Delta\text{pH} > 0$, as cargas de superfície são predominantemente negativas e vice-versa.

As extrações sequenciais foram efetuadas pelo método de HYPOLITO (2001) e TESSIER *et al.* (1979) - **Quadro 4**.

Quadro 4 – Síntese das condições experimentais das técnicas de extração sequencial seletiva, utilizadas nesta pesquisa.

Fração	TESSIER <i>et al.</i> (1979)	HYPOLITO (2001)
Intersticial	-	20mL de água destilada; agitar (10min); centrifugar (5000rpm; 30min).
Trocável	8mL de solução 1M de MgCl ₂ (ajuste pH7) ou 8mL de solução 1M de NaAc (ajuste pH 8,2). Agitar; centrifugar (10000rpm; 30min).	20mL de solução 1M de NaAc (ajuste pH 8,2). Agitar (10min); centrifugar (5000rpm; 30min).
Carbonática	8mL de solução 1M de NaAc, com ajuste para pH 5 com HAc (tampão acetato). Agitar; centrifugar (10000rpm; 30min).	20mL de solução 1M de NaAc, com ajuste para pH 5 com HAc (tampão acetato). Agitar (30min ou até completar efervescência); centrifugar (5000rpm; 30min).
Redutível	20mL de solução 0,3M de Na ₂ S ₂ O ₄ (ditionito de sódio) + 20mL de solução 0,175M de citrato de sódio + 20mL de solução 0,025M de ácido cítrico ou 20mL de solução 0,04M de NH ₂ OH.HCl (cloreto de hidroxilamina) em 25% (v/v) de HAc. Banho-maria (96°C, 1h, com agitação eventual); centrifugar (10000rpm; 30min).	20mL de solução 0,3M de Na ₂ S ₂ O ₄ (ditionito de sódio) + 20mL de solução 0,175M de citrato de sódio + 20mL de solução 0,025M de ácido cítrico. Banho-maria (96°C, 1h, com agitação eventual); centrifugar (5000rpm; 30min).
Matéria orgânica e sulfetos - Oxidável	a) 3mL de solução 0,02M de HNO ₃ e 5mL de H ₂ O ₂ 30%, com ajuste de pH (pH=2) com HNO ₃ ; banho-maria (85°C, 2h, agitação eventual); b) 3mL de H ₂ O ₂ 30%, com ajuste de pH (pH=2) com HNO ₃ ; banho maria (85°C, 3h, agitação eventual); c) esfriar; 5mL de solução 3,2M de NH ₄ OAc em 20% (v/v) de HNO ₃ ; transferir para proveta e diluir até 20mL; agitar continuamente por 30min; repousar; centrifugar (10000rpm; 30min).	a) 7mL de solução 0,02M de HNO ₃ e 13mL de H ₂ O ₂ 30%, com ajuste de pH (pH=2) com HNO ₃ ; banho-maria (85°C, 2h, agitação eventual); b) 7mL de H ₂ O ₂ 30%, com ajuste de pH (pH=2) com HNO ₃ ; banho maria (85°C, 3h, agitação eventual); c) esfriar; 5mL de solução 3,2M de NH ₄ Ac 1M em 20% (v/v) de HNO ₃ ; transferir para proveta e diluir até 40mL; agitar por 30min; repousar; centrifugar (5000rpm; 30min).
Residual	HF + HClO ₄ .	HF + HClO ₄

Complementarmente, foram efetuados testes de toxicidade oral e cutânea aguda (OECD, 1987, 2001), em duas amostras. Cada uma destas amostras foi preparada pela soma de cinco alíquotas iguais, em massa, representativas dos corpos lilás (amostra S-1) e cinza (amostra S-2). Esses testes toxicológicos foram efetuados pelo laboratório TECAM, de São Paulo.

No caso de toxicidade oral, os resultados obtidos foram enquadrados em uma das cinco categorias do GHS – *Globally Harmonised System* e classificados de acordo com diretrizes da ANVISA - Agência Nacional da Vigilância Sanitária, com base na DL50. No caso da toxicidade cutânea, foram observados efeitos adversos à exposição por 24h, seguidas de observação dentro de 14 dias subseqüentes à aplicação da amostra.

Esses testes visaram gerar eventuais subsídios, a partir de evidências em seus resultados, da toxicidade aguda do solo contaminado a ser removido, tendo em vista a exposição dos bens a proteger (saúde humana, devido a transeuntes e crianças que circulam pelos lagos, e ambiental), além de seu manuseio (segurança ocupacional).

4.3. Acompanhamento das obras de remoção

As obras de remoção de solo contaminado da área de detalhe foram efetuadas após licenciamento ambiental, por uma empresa contratada pelos ceramistas do pólo de Santa Gertrudes, sendo que seu acompanhamento e monitoramento foram efetuados pela presente pesquisa.

Foram selecionados cinco locais para coleta de águas superficiais (FI-1 a FI-5 - **Figura 25**), para monitorar eventuais impactos negativos das obras de remoção, em termos da potencial liberação de contaminantes ao ambiente:

- FI-1: córrego Fazenda Itaqui, ao lado do pesqueiro que se situa na Área II (Figura 3, pág. 8), a montante da área de detalhe;
- FI-2: em pequena nascente, localizada imediatamente à montante da área de detalhe;
- FI-3: na comunicação entre a área de detalhe e, a sul desta, a área alagada do córrego Fazenda Itaqui;
- FI-4: ponto de lançamento do córrego Fazenda Itaqui no lago situado a jusante da área de detalhe; e

- FI-5: ponto de lançamento de um pequeno curso d'água da área de detalhe neste lago.

Nestes pontos, foi efetuada coleta de água, filtração (membrana filtrante a 0,45µm) e análise (condutividade elétrica, em µS/cm, e pH – *in situ*; Pb, Cd, Zn e B – no QUIMLAB, conforme métodos descritos nas pág. 102 e 103), em três ocasiões: antes da execução das obras prévias (cerca de 7 dias antes), durante e após (cerca de 1 mês depois) a execução da primeira etapa das obras de remoção.

Nas três ocasiões, estava chovendo, o que pareceu um cenário mais crítico, pela maior possibilidade de haver disponibilização de contaminantes ao ambiente, portanto mais interessante à pesquisa.

Figura 25 – Localização dos cinco pontos de monitoramento das águas superficiais (FI-1 a FI-5) - área de detalhe e arredores.

Também foi efetuada coleta de água nas duas saídas do dreno 2 (**Figura 24**), nas mesmas duas primeiras ocasiões das coletas das amostras FI.

No “local de recebimento e transferência” do solo removido, e seus arredores, foram efetuadas duas coletas de solo em seis pontos (LT-1 a LT-6 – **Figura 26**): um a montante (LT-1), dois dentro (LT-2 e LT-3) e três a jusante (LT-4 a LT-6).

As coletas foram realizadas antes (amostras LT-1-A a LT-6-A) e após (amostras LT-1-B a LT-6-B) a utilização deste local para disposição provisória de solo contaminado removido da área de detalhe, com análises de Pb, Cd e Zn, com procedimentos descritos na pág. 95.

Figura 26 – Localização dos seis pontos de coleta de solo no “local de recebimento e transferência” e arredores.

4.4. Caracterização do solo contaminado removido

Tendo em vista o planejamento prévio às obras e a destinação adequada do solo a ser removido, foram efetuados testes de classificação pela norma NBR10.004 da ABNT, que, à época, ainda não havia sido revisada.

As amostras foram coletadas na área de detalhe e levadas ao laboratório QUIMLAB para execução dos ensaios e análises, com a classificação baseada nos resultados da massa bruta e das soluções lixiviada e solubilizada (ABNT, 1987a, 1987b, 1987c).

Foram selecionados os seguintes parâmetros:

- **Teste de Solubilização:** alumínio, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cianeto, cloreto, cobre, cromo, dureza como CaCO_3 , fenol, ferro, fluoreto, manganês, mercúrio, nitrato, prata, selênio, sódio, sulfato e zinco.
- **Teste de Lixiviação:** teor de sólidos em suspensão, pH, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cromo, fluoreto, mercúrio, prata e selênio.
- **Massa Bruta:** fenol, níquel, arsênio, berílio, chumbo, cianeto, cromo, mercúrio, selênio, vanádio, óleos e graxas e fluoreto.

Esses ensaios e análises visaram a:

- caracterizar o solo contaminado removido, considerando-o resíduo sólido a sofrer destinação adequada, com classificação pela norma NBR-10.004 da ABNT;
- avaliar a potencialidade de lixiviação de contaminantes do solo removido à luz das obras de remoção;
- efetuar ensaios de classificação com misturas de solo contaminado da área de detalhe e solo local inerte (ou não contaminado), em diferentes proporções em massa, com vistas a simular não só situações de variação de teores locais de chumbo e demais contaminantes (devido a intrínsecas heterogeneidades presentes em áreas contaminadas como a área de detalhe), como também em situações potenciais de práticas inadequadas de “diluição” de teores, que possam ser efetuadas, e as quais não são permitidas pela legislação vigente, como consta na Lei Estadual 12.300/2006.

Esta possibilidade de “diluição” visava, basicamente, à confrontação dos resultados com os limites da massa bruta.

4.5. Testes com misturas e corpos de prova (placas cerâmicas)

Foram efetuados testes em corpos de prova de placas cerâmicas. Os mesmos foram produzidos com a incorporação de solo contaminado removido, através de sua mistura às massas cerâmicas compostas de matérias-primas siltico-argilosas naturais (rochas pelíticas da Formação Corumbataí), previamente à queima e simulando o processo produtivo das indústrias cerâmicas.

Os corpos de prova foram queimados tanto em uma indústria local (indústria A), quanto no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – CCDM, da UFSCar, em São Carlos.

Para tanto, foram selecionados os seguintes tipos de amostra:

- **SG-R-0:** amostra composta⁹, com alíquotas diversas coletadas de pelitos da Formação Corumbataí, utilizados pela indústria A;
- **SG-R-1:** amostra composta¹⁰, com alíquotas dos “horizontes” mais contaminados observados na área de detalhe (**Fotos 26 a 29** – páginas 100 e 101), mas devidamente armazenada e preparada como no processo simplificado de beneficiamento descrito nas páginas 29 e 30;
- **SG-R-2:** amostra composta⁹, com alíquotas coletadas no galpão da empresa de Rio Claro, que efetuou o processo simplificado de beneficiamento do solo removido da área de detalhe, descrito nas páginas 29 e 30;
- **SG-R-3:** amostra composta⁹, com alíquotas diversas coletadas de resíduos sólidos da linha de esmaltação (“raspas”), atualmente produzidos pela indústria A.

A diferenciação entre SG-R-1 e SG-R-2 foi necessária devido ao modo como foram efetuadas as obras de remoção, em condições não ideais.

⁹coleta em três pontos de estoque, sendo que, em cada um deles, coleta em três porções nos pacotes (pilhas) de material: base, meio e topo. A amostra composta é formada pela soma dessas nove alíquotas; ¹⁰soma de alíquotas de três amostras representativas do “horizonte lilás” e três representativas do “horizonte cinza”.

Conforme já observado, de um planejamento de 1.677,5 toneladas, foram removidas 5.993,8 toneladas - parte desta massa adicional é umidade, mas outra parte é de solo que apresentava concentrações mais baixas de chumbo e que, devido a problemas operacionais nas obras, foi misturado àquelas porções removidas de concentrações mais elevadas.

Assim, era de se esperar que a concentração média de chumbo no solo efetivamente removido fosse mais baixa que aquela do planejamento prévio à obra, que pressupunha uma extração mais criteriosa, apenas dos corpos com concentração de chumbo acima de 200mg/kg.

A amostra composta SG-R-1 representa as porções mais contaminadas em chumbo dos corpos 1 (lilás) e 2 (cinza) da área de detalhe, portanto, o pior ou mais crítico cenário de contaminação do solo local. Suas alíquotas foram coletadas durante as obras de remoção, armazenadas e preparadas pelo mesmo processo simplificado de beneficiamento descrito nas págs. 29 e 30.

Já para a amostra composta SG-R-2, suas alíquotas foram coletadas na própria empresa de Rio Claro que trabalhou esse solo removido; apresenta concentrações ainda elevadas de chumbo, mas não tanto quanto SG-R-1.

Os experimentos e análises foram efetuados não somente nos corpos de prova queimados (simulando, neste caso, as placas cerâmicas produzidas com as misturas, além dos pisos ou cacos de pisos descartados), mas também em amostras pré-queima, testando aqueles pisos quebrados antes da entrada nos fornos e que originam as “raspas”.

Assim procedendo, foram simulados aspectos ambientais (por exemplo, a disposição inadequada desses diversos resíduos sólidos diversos, diretamente no ambiente), de segurança ocupacional (por exemplo, o contato de funcionários com esses resíduos) e a exposição do usuário (consumidor) das placas cerâmicas produzidas, gerando subsídios a uma avaliação mais criteriosa da viabilidade da opção de se efetuar estas misturas, como alternativa local à destinação do solo contaminado removido e, por consequência, de remediação das áreas contaminadas.

Deve-se observar que a indústria A é representativa do PCSG, pois apresenta processo de produção segundo via seca, o que corresponde à grande maioria das indústrias locais; ademais, seus equipamentos também são semelhantes ao da maioria destas indústrias.

Nesta pesquisa, foram produzidas placas cerâmicas com distintas composições de mistura entre as amostras SG-R-0, SG-R-1, SG-R-2 e SG-R-3, com ênfase para as misturas com SG-R-0 e SG-R-1 ou SG-R-0 e SG-R-2, que representam os cenários de incorporação do solo contaminado removido da área de detalhe, na produção de placas cerâmicas.

Para fins desta pesquisa, os corpos de prova foram confeccionados sem a introdução de esmaltes e corantes.

Para identificar as amostras de corpos de prova com essas misturas, foi adotada a seguinte estratégia:

- SG-R-0 = amostra SG-R-0, somente;
- SG-R-098-202 = mistura de 98% em massa da amostra SG-R-0 e 2% da amostra SG-R-2; e assim sucessivamente.

As massas de amostra foram obtidas em balança analítica Micronal. Em seguida, foram efetuadas as misturas em diferentes proporções, e para cada mistura, foram separadas três alíquotas principais:

- uma para confecção de corpos de prova na indústria A;
- uma para confecção de corpos de prova do CCDM/UFSCar; e
- uma para análises e experimentos diversos, como amostras cruas (não queimadas).

No caso da indústria A, as amostras foram previamente peneiradas em #60 *mesh* da Abronzinox, com umidade em torno de 9%, pesadas e prensadas em uma forma da marca Servitech. O molde utilizado tem dimensões de 12cmx5cm, de tal forma que foram gerados vários corpos de prova com a mesma amostra de mistura.

Em seguida, as amostras foram identificadas com espátula de inox (exemplo: SG-R-099-101); passadas, em conjunto de 5 a 8 corpos por vez, em secador industrial; retiradas (para não passar nas linhas de esmaltação) e encaminhadas diretamente ao forno SACMI da própria indústria, com temperatura máxima de queima de cerca de 1.033°C – **Fotos 33 a 35**.

Foto 33 – Cinco corpos de prova na saída do secador da indústria A.

Foto 34 – Oito corpos de prova na saída do forno SACMI da indústria A.

Foto 35 - Oito corpos de prova produzidos na indústria A (SG-R-098-102).

As amostras cruas e aquelas queimadas (produzidas) na indústria A foram encaminhadas para as seguintes análises:

- caracterização química (Pb, Cd e Zn)¹⁰ e testes de classificação pela norma NBR10.004 da ABNT (ABNT, 2004), com base em ensaios de lixiviação e solubilização¹¹, efetuada no laboratório Puriquima, em SP;
- caracterização química (elementos maiores)¹² e mineralógica (difratometria de raios X)^{13,14}, efetuada no LCT-PMI-EP-USP, em SP; e
- ensaios toxicológicos, efetuados no laboratório TECAM e da CETESB.

A relação de amostras utilizada variou conforme o tipo e finalidade de análise e a quantidade de amostra disponível.

Os ensaios efetuados pelo laboratório TECAM foram: irritação cutânea (OECD, 2002a) e irritação ocular (OECD, 2002b); toxicidade cutânea aguda (OECD, 1987) e oral aguda (OECD, 2001). Os testes realizados pela CETESB foram de toxicidade aguda com bactérias luminescentes (*Vibrio fischeri*), sugerido na minuta de norma “Utilização de resíduos industriais em massa para fabricação de cerâmica estrutural - procedimento” (CETESB, 2006d) e seguindo premissas observadas em UMBUZEIRO e RODRIGUES (2004) e MATTHEWS e HASTINGS (1987).

¹⁰preparação de amostras e métodos de análise idênticos aos descritos na pág. 95;

¹¹preparação de amostras e métodos de análise idênticos aos descritos nas págs. 110 e 111;

¹²preparação de amostras idêntica à descrita na pág.95 e análises por espectrofotometria de fluorescência de raios X; ¹³análise efetuada através do método do pó, com equipamento difratômetro de raios X da marca Philips, modelo MPD1880; ¹⁴identificação das fases cristalinas efetuada com auxílio do base no banco de dados do ICDD – *Int'l. Centre for Diffraction Data* (2003).

No caso do laboratório CCDM/UFSCar, os corpos de prova produzidos, crus ou queimados, visaram à execução de ensaios tecnológicos, basicamente quanto às características físicas.

Foram utilizadas as seguintes amostras: SG-R-0, SG-R-2, SG-R-098-102, SG-R-090-110, SG-R-050-150, SG-R-098-202, SG-R-090-210, SG-R-050-250, SG-R-098-302 e SG-R-050-350. SG-R-1 não foi utilizada de forma pura, apenas misturada com SG-R-0, pois não havia quantidade suficiente.

Também foram efetuados ensaios em uma amostra composta, com alíquotas obtidas no solo de alteração de uma mineração da região (amostra SOLO-SG), visando à correlação com os resultados das misturas.

As amostras foram peneiradas em #60mesh da Abronzinox, recebendo umidade de 9%, pesados 15g e prensadas na prensa com pressão de 240 Kgf/cm². O molde utilizado tem dimensões de 7cm x 2 cm e as peças foram medidas com paquímetro digital Mitutoyo (0-150 mm) e pesadas na balança Micronal modelo B-3600, com capacidade de 3000g.

As amostras foram secas em estufa da marca Fabbe, a 110°C, por 12h. Em seguida, foram medidas e pesadas novamente e submetidas à sinterização em forno Maytec com as seguintes condições: temperatura ambiente até 500°C, com taxa de aquecimento de 75°C/min.; a 800°C, com taxa de 45°C/min.; a 1000°C, com taxa de 35°C/min.; a 1150°C, com taxa de 20°C/min e patamar a esta temperatura por 3 minutos; e resfriamento até temperatura ambiente, com taxa de resfriamento de 75°C/min.

As peças foram novamente pesadas e medidas para obtenção das propriedades após queima e foram submetidas ao ensaio de compressão na máquina universal EMIC modelo DL 1000 para determinação do módulo de ruptura à flexão (MPa). Em seguida, foram pesadas e imersas em água fervente por 2 horas e após a fervura, foram medidas novamente para determinação da absorção de água (%), densidade (g/cm³) e porosidade aparente (%). Além disso, também foram determinados, antes da queima: densidade a verde e a seco (g/cm³) e retração linear de secagem (%).

5. RESULTADOS OBTIDOS E CONSIDERAÇÕES INICIAIS

5.1. Investigações na área de detalhe

5.1.1. Levantamento geofísico

As **Figuras 27 a 29** apresentam resultados do levantamento geofísico. Fica evidente a distinção de duas camadas sedimentares (solo/sedimentos sobre os pelitos da Formação Corumbataí), sendo sua interface delimitada em amarelo nos perfis destas figuras.

Figura 27 – Perfil P1 do levantamento geofísico com método GPR.

Obs.: na parte inferior, a interface representada em amarelo. Localização: Fig. 20 – pág. 94

Figura 28 – Perfil P2 do levantamento geofísico com método GPR.

Obs.: na parte inferior, a interface representada em amarelo. Localização: Fig. 20 – pág. 94

Figura 29 – Perfil P3 do levantamento geofísico com método GPR.

Obs.: na parte inferior, a interface representada em amarelo. Localização: Fig. 20 – pág. 94

No momento em que as ondas eletromagnéticas penetram na camada subjacente (pelitos da Fm. Corumbataí - porção inferior da seção, em azul claro), observa-se uma forte atenuação das mesmas devido à condutividade elétrica mais elevada desta litologia, se comparada com a camada sobrejacente (solo/sedimentos). O comportamento geoeletrico destas duas também pode ser observado pela **Figura 30**.

A espessura da camada de solo/sedimentos varia de acordo com a localização, mas em sua maioria não passa de 2m - esta profundidade foi estimada com base no ensaio CMP que forneceu um valor de velocidade igual a 58 m/μs.

Figura 30 – Caminhamento eletromagnético demonstrando a existência de uma camada mais condutiva (azul) sob um pacote eletricamente mais resistivo (rosa).

Estes resultados auxiliaram na locação dos pontos de amostragem e contribuíram, em complemento às sondagens e resultados das análises químicas, na visualização espacial do pacote de solo/sedimentos contaminados.

5.1.2. Análises químicas de solo

Na **Tabela 7** são apresentados resultados das análises químicas efetuadas em amostras coletadas na área de detalhe, tanto com equipamento Geoprobe (SG), quanto com trado manual (ST), os quais foram utilizados nas avaliações da contaminação ambiental e na cubagem dos corpos contaminados.

Tabela 7 – Resultados das análises químicas efetuadas em amostras coletadas na área de detalhe.

Amostra	Intervalo - profundidade (m)	Resultados - análises químicas (mg/kg)					Local de amostragem*		Corpo contaminado**	
		Pb	Cd	Zn	B	B solúvel	AD	AR	1	2
SG-2A	0-0,60	37	0,05	38	32	21	X			
SG-2B	0,60-1,20	167	0,02	44	136	< 15	X			
SG-2C	1,20-1,80	236	0,08	19	256	< 15	X			X
SG-2D	1,80-2,40	162	0,15	19	< 15	...	X			
SG-3A	0-0,60	173	0,10	43	311	< 15	X			
SG-3B	0,60-1,20	469	0,45	354	149	...	X			X
SG-3C	1,20-1,80	73	0,12	122	37	27	X			
SG-3D	1,80-2,40	58	0,08	40	20	< 15	X			
SG-4A	0-0,60	40	0,11	24	18	< 15	X			
SG-4B	0,60-1,20	33	0,24	35	< 15	< 15	X			
SG-4C	1,20-1,80	9	0,22	46	< 15	< 15	X			
SG-4D	1,80-2,20	8290	0,14	246	144	86	X			X
SG-5A	0-0,60	133	0,42	146	27	< 15	X			
SG-5B	0,60-1,20	418	0,41	118	26	20	X			X
SG-5C	1,20-1,80	4820	0,69	425	1459	161	X			X
SG-5D	1,80-2,20	10734	0,75	691	327	< 15	X			X
SG-5E	2,20-2,40	84	0,31	229	< 15	...	X			
SG-6A	0-0,60	247	0,19	157	< 15	< 15	X			X
SG-6B	0,60-1,20	270	0,33	154	< 15	< 15	X			X
SG-6C	1,20-1,80	3756	0,64	549	< 15	...	X			X
SG-6D	1,80-2,20	6039	0,57	737	< 15	...	X			X
SG-7A	0-0,60	27	0,09	88	< 15	< 15	X			
SG-7B	0,60-1,20	52	0,05	40	< 15	...	X			
SG-7C	1,20-1,80	23	0,03	27	255	< 15	X			

(continuação)

Amostra	Intervalo - profundidade (m)	Resultados - análises químicas (mg/kg)					Local de amostragem*		Corpo conta- minado**	
		Pb	Cd	Zn	B	B solúvel	AD	AR	1	2
SG-7D	1,80-2,40	129	0,06	58	< 15	...	X			
SG-8A	0-0,10	98	0,08	139	294	< 15	X			
SG-8B	0,10-0,30	20	0,04	38	105	< 15	X			
SG-8C	0,30-0,60	13	0,02	43	93	< 15	X			
SG-8D	0,60-1,20	20	0,03	40	< 15	< 15	X			
SG-8E	1,20-1,80	21	0,02	41	< 15	< 15	X			
SG-8F	1,80-2,40	22	0,07	38	< 15	< 15	X			
SG-8G	2,40-3,0	7	0,06	41	< 15	< 15	X			
SG-8H	3,0-3,60	15	0,09	41	< 15	< 15	X			
SG-9A	0-0,60	541	0,07	41	152	...	X			X
SG-9B	0,60-1,20	805	0,11	237	231	...	X			X
SG-9C	1,20-1,80	16	0,14	205	347	...	X			
SG-9D	1,80-2,40	2	0,03	38	66	...	X			
SG-9E	2,40-3,0	2	0,05	39	< 15	...	X			
SG-9F	3,0-3,60	3	0,04	418	< 15	...	X			
SG-10A	0-0,60	591	0,06	45	105	< 15	X			X
SG-10B	0,60-1,20	1819	0,13	356	158	< 15	X			X
SG-10C	1,20-1,65	3342	1,03	324	361	< 15	X			X
SG-10D	1,65-2,20	18645	2,65	1381	1229	340	X			X
SG-10E	2,2-3,0	20	0,70	385	< 15	< 15	X			
SG-10F	3,0-3,60	11	0,91	48	< 15	< 15	X			
SG-11A	0-0,60	331	0,38	46	45	39	X			X
SG-11B	0,60-1,20	5870	0,28	382	147	136	X			X
SG-11C	1,20-1,80	289	0,09	414	169	< 15	X			X
SG-11D	1,80-2,40	35	0,04	45	132	< 15	X			
SG-12A	0-0,60	58	0,03	46	196	42	X			
SG-12B	0,60-1,20	350	1,21	39	287	16	X			X
SG-12C	1,20-1,55	20060	3,22	393	415	218	X			X
SG-12D	1,55-1,80	86	0,03	410	42	< 15	X			
SG-12E	1,80-2,32	26	0,02	41	< 15	< 15	X			
SG-12F	2,32-2,40	3	0,04	35	30	< 15	X			
SG-13A	0-0,60	594	0,35	38	249	63	X			X
SG-13B	0,60-1,25	4622	0,85	1259	129	...	X			X
SG-13C	1,25-1,35	8	0,06	418	175	16	X			
SG-13D	1,35-1,80	2	0,04	411	< 15	< 15	X			
SG-13E	1,80-2,40	3	0,02	412	< 15	< 15	X			

(continuação)

Amostra	Intervalo - profundidade (m)	Resultados - análises químicas (mg/kg)					Local de amostragem*		Corpo conta- minado**	
		Pb	Cd	Zn	B	B solúvel	AD	AR	1	2
SG-13F	2,40-3,0	3	0,03	420	30	< 15	X			
SG-13G	3,0-3,60	2	0,04	445	< 15	< 15	X			
SG-14A	0-0,60	59	0,40	448	< 15	...	X			
SG-14B	0,60-1,20	7	0,32	443	< 15	< 15	X			
SG-14C	1,20-1,80	8	0,35	241	< 15	< 15	X			
SG-14D	1,80-2,15	9	0,39	38	< 15	< 15	X			
SG-14E	2,15-2,40	5	0,37	451	< 15	< 15	X			
SG-15A	0-0,60	195	0,48	443	35	< 15	X			
SG-15B	0,60-1,20	61	0,54	340	24	...	X			
SG 15C	1,20-1,80	63	0,49	380	123	...	X			
SG-15D	1,80-2,40	15	0,54	378	< 15	< 15	X			
SG-16A	0-0,60	18	0,36	357	176	< 15	X			
SG-16B	0,60-1,20	291	0,09	46	23	< 15	X		X	
SG-16C	1,20-1,80	477	0,08	60	< 15	< 15	X		X	
SG-16D	1,80-2,40	767	0,32	372	28	< 15	X		X	
SG-16E	2,40-2,65	2796	0,34	521	29	22	X		X	
SG-16F	2,65-3,0	42	0,12	564	99	< 15	X			
SG-16B	3,0-3,60	16	0,17	543	< 15	< 15	X			
ST-2A	0-0,30	21	0,02	31	< 15	...	X			
ST-2B	0,30-0,60	60	0,03	42	< 15	...	X			
ST-2C	0,60-1,0	246	< 0,02	64	< 15	...	X			X
ST-3A	0-0,30	29	0,06	29	23	< 15	X			
ST-3B	0,30-0,60	68	0,08	387	21	< 15	X			
ST-3C	0,60-1,35	576	0,38	18	77	< 15	X			X
ST-3D	1,35-2,0	4159	1,06	556	191	141	X			X
ST-4A	0-0,30	366	0,43	538	< 15	< 15	X		X	
ST-4B	0,30-0,60	317	0,23	399	225	35	X		X	
ST-4C	0,60-0,70	111	0,11	344	56	33	X			
ST-5A	0-0,30	195	0,08	327	27	< 15	X			
ST-5B	0,30-0,60	2800	0,81	264	36	< 15	X		X	
ST-5C	0,60-1,20	642	0,54	335	< 15	< 15	X		X	
ST-5D	1,20-1,70	221	0,52	310	< 15	< 15	X		X	
ST-6A	0-0,30	3357	0,71	335	20	< 15	X		X	
ST-6B	0,30-0,60	4745	0,98	573	52	< 15	X		X	
ST-6C	0,60-1,20	4381	1,22	390	80	< 15	X		X	
ST-6D	1,20-1,80	2410	1,06	551	< 15	< 15	X		X	

(continuação)

Amostra	Intervalo - profundidade (m)	Resultados - análises químicas (mg/kg)					Local de amostragem*		Corpo contaminado**	
		Pb	Cd	Zn	B	B solúvel	AD	AR	1	2
ST-6E	1,80–1,95	1633	0,76	332	83	32	X		X	
ST-8A	0–0,30	47	< 0,02	54	< 15	...	X			
ST-8B	0,30–0,60	45	< 0,02	47	< 15	...	X			
ST-8C	0,60–1,0	22	< 0,02	30	< 15	...	X			
ST-0A	0–0,30	5	< 0,02	81	< 15	< 15		X		
ST-0B	0,30–0,60	3	< 0,02	78	< 15	< 15		X		
ST-0C	0,60–1,20	4	< 0,02	66	< 15	< 15		X		
ST-0D	1,20–1,80	3	< 0,02	44	< 15	< 15		X		
ST-0E	1,80–2,40	5	< 0,02	49	< 15	< 15		X		
ST-0F	2,4–2,60	4	< 0,02	48	< 15	< 15		X		

Notas: ... = não analisado; * AD = área de detalhe; AR = área de referência – ponto ST-0 (Fig.5 – pág.17); ** corpo 1 ou lilás e corpo 2 ou cinza (Figura 6 – pág. 24 e diversas figuras nas páginas seguintes); amostras dos pontos ST-1, ST-7 e SG-1 não foram analisadas

Os resultados obtidos encontram-se nas seguintes faixas de valores:

- chumbo: entre 2mg/kg e 20.060mg/kg;
- cádmio: entre <0,02mg/kg e 3,22mg/kg;
- zinco: entre 18mg/kg e 1.381mg/kg;
- boro: entre <15mg/kg e 1.459mg/kg;
- boro solúvel: entre <15mg/kg e 348mg/kg.

Estes resultados indicam efetiva contaminação ambiental se comparados aos valores orientadores da CETESB para o chumbo (principalmente), cádmio e zinco (Tabela 2 – pág. 46) e com as porções não contaminadas presentes na própria área de detalhe (arredores dos locais contaminados e pelitos da Fm. Corumbataí) ou na área de referência (ST-0).

É possível verificar que a migração do chumbo no solo, em sentido vertical, não foi muito efetiva, notadamente na interface solo recente – rocha *in situ* subjacente alterada, da Formação Corumbataí. Isso fica evidente em alguns locais das sondagens:

- SG-5: a amostra SG-5D, com 10.734 mg/kg de chumbo, apresentava resíduos acinzentados, misturados ao solo (correlacionável com as **Fotos 28 e 29**); a amostra SG-5E, subjacente, era de pelitos alterados da Formação Corumbataí, com 84 mg/kg de chumbo;
- SG-10: a amostra SG-10D, com 18.645 mg/kg de chumbo, apresentava resíduos de coloração lilás, misturados ao solo (correlacionável com as **Fotos 26 e 27**); as amostras SG-10E e SG-10F, subjacentes, eram de pelitos alterados da Formação Corumbataí, com 20 mg/kg e 11mg/kg de chumbo, respectivamente;
- SG-12: a amostra SG-12C, com 20.060 mg/kg de chumbo, também apresentava resíduos de coloração lilás, misturados ao solo (correlacionável com as **Fotos 26 e 27**); as amostras SG-12D, SG-12E e SG-12F, subjacentes, eram de pelitos alterados da Formação Corumbataí, com 86 mg/kg, 26mg/kg e 3mg/kg de chumbo, respectivamente; algo semelhante ocorreu nos pontos SG-13 e SG-16.

Também é possível observar em alguns destes pontos que, no pacote de solo, mas acima dos horizontes mais contaminados de solo, como o lilás e o cinza, havia um capeamento de solo não contaminado ou menos contaminado, como era o caso dos pontos SG-2, SG-4, SG-5 e SG-12.

Quanto ao boro, foi observado, em situações de elevadas concentrações de chumbo, como em algumas porções nos pontos SG-5, SG-10, SG-12 e SG-13, que havia diferença significativa em alguns dos resultados com aberturas distintas (água régia e água destilada), sugerindo que parte deste boro pode estar na forma não solúvel ou não biodisponível. Por outro lado, a presença de boro em águas locais (subterrâneas e superficiais), em concentrações acima dos limites máximos permitidos, indica que parte desse boro solubilizou-se ou disponibilizou-se, com possibilidade de migrar no ambiente. De forma geral, observa-se que nos pontos mais contaminados, os teores são elevados para todos os metais analisados (Pb, Cd, Zn) e B, mas fica evidente que o chumbo é o principal contaminante.

Na **Tabela 8** são apresentados resultados das análises químicas de

chumbo, efetuadas com prévia digestão com HF + HClO₄.

Tabela 8 - Análises químicas efetuadas em amostras selecionadas, com prévia digestão com HF + HClO₄.

Amostra	Pb (mg/kg) (HF + HClO ₄)	Pb (mg/kg) (água régia)	%
SG-10A	634	591	93,2
SG-10B	1931	1819	94,2
SG-10C	3652	3342	91,5
SG-10D	20519	18645	90,9
SG-10E	28	20	71,4
SG-10F	18	11	61,1
SG-12A	91	58	63,7
SG-12B	448	350	78,1
SG-12C	27129	20060	73,9
SG-12D	91	86	94,5
SG-12E	27	26	96,3
SG-12F	6	3	50,0

Estes resultados sugerem que o chumbo não se encontra predominantemente na fração representada por silicatos, que é digerida pela solução de HF + HClO₄.

5.1.3. Isotores e cubagem dos volumes contaminados

As **Figuras 31 a 34** apresentam mapas de isotores médios de chumbo, cádmio, zinco e boro, evidenciando a correlação de valores nos locais mais contaminados (corpos cinza e lilás), em que todos os quatro elementos encontram-se em concentrações mais elevadas, comparativamente a porções não contaminadas e à área de referência.

Figura 31 – Mapa de isotores médios de chumbo na área de detalhe. **Figura 32** – Mapa de isotores médios de cádmio na área de detalhe.

Figura 33 – Mapa de isotores médios de zinco na área de detalhe.

Figura 34 – Mapa de isotores médios de boro na área de detalhe.

As **Figuras 35 a 38** apresentam mapas de isotores máximos de chumbo, cádmio, zinco e boro, novamente evidenciando a correlação de valores nos locais mais contaminados (corpos cinza e lilás).

Figura 35 – Mapa de isotores máximos de chumbo na área de detalhe.

Figura 36 – Mapa de isotores máximos de cádmio na área de detalhe.

Figura 37 – Mapa de isotores máximos de zinco na área de detalhe.

Figura 38 – Mapa de isotores máximos de boro na área de detalhe.

Nas **Figuras 39 e 40** são apresentados, como exemplos, os gráficos teores x profundidade nos furos de sondagem SG-5 (corpo cinza) e SG-12 (corpo lilás), os quais mostram exatamente os níveis mais contaminados.

Figura 39 – Teores de chumbo, cádmio, zinco e boro, em relação à profundidade, no ponto de sondagem SG-5 (corpo cinza).

Figura 40 – Teores de chumbo, cádmio, zinco e boro, em relação à profundidade, no ponto de sondagem SG-12 (corpo lilás).

As **Figuras 41 a 43** apresentam a visualização espacial dos resultados da cubagem efetuada com *software* de mineração GEMS, podendo-se diferenciar os dois corpos contaminados. Esta representação leva em conta o valor de 200 mg/kg de chumbo, que denota necessidade de intervenção para os cenários de APMáx ou uso agrícola, segundo valores orientadores vigentes à época (CETESB, 2001a).

A **Tabela 9** apresenta os valores obtidos na cubagem: volume e massa a ser removida.

Tabela 9 – Resultados da cubagem de teores de chumbo maiores que 200 mg/kg.

Local na área de detalhe	Volume (m ³) (Pb ≥ 200ppm)*	Massa (toneladas)**
Corpo 1 ou lilás	593,1	723,5
Corpo 2 ou cinza	731,8	892,9
Total	1.324,9	1.616,3

Notas: * obtido em cubagem computacional com programa GEMS, da GEMCOM;
 ** considerando-se densidade média de 1,22 toneladas/m³, obtida em ensaios de física dos solos (Tabela 14, pág. 140)

A **Figura 44** apresenta, em planta, nos dois corpos contaminados, a comparação entre a área em que o chumbo está com teores ≥ 200 mg/kg e o zinco com teores ≥ 500mg/kg (valor de intervenção para zinco nos cenários APMáx ou uso agrícola, segundo CETESB, 2001a). O cádmio não apresentou teores ≥ 10 mg/kg (valor de intervenção para estes cenários, segundo CETESB, 2001a).

Essa realidade permite indicar o chumbo como “parâmetro-guia” nos estudos de contaminação da área de detalhe.

Figura 41 - Representação espacial dos dois corpos contaminados situados na área de detalhe.

Figura 42 - Representação espacial do corpo contaminado lilás (corpo 1).

Figura 43 - Representação espacial do corpo contaminado cinza (corpo 2).

Figura 44 – Mapa com a comparação da área em que o chumbo está com teores ≥ 200 mg/kg* (corpos 1 e 2) e o zinco com teores ≥ 500 mg/kg*.

* valores de intervenção para zinco nos cenários APMáx ou uso agrícola (CETESB, 2001a)

5.1.4. Hidrogeologia

O mapa potenciométrico da área de detalhe, confeccionado no início da estação seca, antes da escavação do canal mostrado na **Foto 25** e das obras de remoção, é apresentado na **Figura 45**.

Figura 45 – Mapa potenciométrico da área de detalhe.

Observa-se um gradiente hidráulico de 0,03m/m, em que as equipotenciais apresentam variação de carga hidráulica dentro da área de detalhe da ordem de 2m.

A **Tabela 10** apresenta os resultados de condutividade hidráulica saturada (K) obtidos em *bail-down test*, realizados nos poços de monitoramento da área de detalhe. Estes valores são semelhantes, em ordem de grandeza, aos obtidos em BONACIN SILVA (2001) e equivalem a terrenos siltosos segundo a escala de valores de FREEZE e CHERRY (1979).

Tabela 10 – Valores de condutividade hidráulica saturada (K) obtidos em *bail-down tests*, realizados em poços de monitoramento na área de detalhe.

Poço	Condutividade hidráulica saturada (m/s)
PM-3	$9,9 \cdot 10^{-6}$
PM-5	$9,3 \cdot 10^{-6}$
PM-15	$8,9 \cdot 10^{-6}$
PM-17	$2,9 \cdot 10^{-7}$
PM-24	$7,9 \cdot 10^{-6}$

As **Tabelas 11 a 13** apresentam resultados de análises químicas efetuadas nos poços de monitoramento da área de detalhe.

Tabela 11 – Resultados de análises químicas efetuadas em amostras de água, coletadas em poços de monitoramento na área de detalhe – coleta 1.

Poço	pH	Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	B (mg/L)
PM-3	8,22	2280	0,181	< 0,003	0,03	226
PM-5	8,34	2110	0,389	< 0,003	0,05	324
PM-15	8,28	1410	0,223	< 0,003	0,04	88
PM-17	7,14	379	< 0,005	< 0,003	<0,02	<0,4
PM-24	8,49	2000	0,319	< 0,003	0,06	101

Obs.: coletas efetuadas em estação chuvosa

Tabela 12 – Resultados de análises químicas efetuadas em amostras de água, coletadas em poços de monitoramento na área de detalhe – coleta 2.

Poço	pH	Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	B (mg/L)
PM-3	8,77	2370	0,100	< 0,003	< 0,02	502
PM-5	8,79	2650	0,299	< 0,003	0,03	612
PM-15	8,14	1370	0,201	< 0,003	0,03	66
PM-17	6,98	414	< 0,005	< 0,003	< 0,02	2
PM-24	8,99	2029	0,312	< 0,003	0,04	141

Obs.: coletas efetuadas em estação chuvosa

Tabela 13 – Resultados de análises químicas efetuadas em amostras de água, coletadas em poços de monitoramento na área de detalhe – coleta 3.

Poço	pH	Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	B (mg/L)
PM-3	8,86	2240	0,085	< 0,003	< 0,02	179
PM-5	8,76	2520	0,212	< 0,003	0,03	378
PM-15	8,30	1330	0,201	< 0,003	< 0,02	67
PM-17	6,99	381	< 0,005	< 0,003	< 0,02	0,5
PM-24	8,73	2150	0,301	< 0,003	0,03	121

Obs.: coletas efetuadas entre o final da estação chuvosa e início da seca

Comparando-se a localização desses poços (**Figura 22**, pág. 102) com a situação dos dois corpos mais contaminados (**Figura 24**, pág. 105), observa-se a seguinte correlação:

- poço PM-24: localizado no corpo 1 (lilás);
- poços PM-3, PM-5 e PM-15: situados no corpo 2 (cinza); e
- poço PM-17: localizado entre os corpos 1 e 2.

Há elevadas concentrações de boro nas águas subterrâneas dos poços PM-3, PM-5, PM-15 e PM-24, notadamente em PM-3 (até 502mg/L) e PM-5 (até 612mg/L). No poço PM-17, localizado entre os dois corpos contaminados, os valores encontrados foram de, no máximo, 2mg/L.

Também foram encontradas concentrações significativas de chumbo nos poços PM-3 (até 0,18mg/L), PM-5 (até 0,39mg/L), PM-15 (até 0,22mg/L) e PM-24 (até 0,32mg/L).

Esses resultados de análises de boro e chumbo indicam que há correlação direta entre a localização dos dois corpos mais contaminados e as águas subterrâneas do pacote de solo da área de detalhe, nestes locais.

Outros aspectos que chamam atenção são:

- valores de pH acima de 8 nos poços PM-3, PM-5, PM-15 e PM-24, em todas as leituras;
- valores de pH entre 6,98 e 7,14 no poço PM-17;
- baixas concentrações de cádmio, sempre menores que 0,003mg/L, em todas as análises; e
- baixas concentrações de zinco, com máximo valor de 0,06mg/L no poço PM-24, e em apenas uma das leituras.

As **Tabelas 14 e 15** apresentam resultados dos ensaios de física dos solos de amostras coletadas nos pontos IF-1 a IF-3 – **Figura 23**, pág. 103.

Tabela 14 – Resultados dos ensaios de física dos solos efetuados em amostras de solo coletadas na área de detalhe.

Local	Densidade aparente (g/cm ³)	Porosidade total		Microporos ou poros < 37,5 µm		Porosidade efetiva	
		(cm ³ /cm ³)	(%)	(cm ³ /cm ³)	(%)	(cm ³ /cm ³)	(%)
IF-1	1,22	0,549	54,9	0,385	38,5	0,164	16,4
IF-2	1,21	0,562	56,2	0,407	40,7	0,155	15,5
IF-3	1,23	0,534	53,4	0,296	29,6	0,238	23,8

Tabela 15 – Resultados dos ensaios de condutividade hidráulica saturada, efetuados em laboratório.

Local	Condutividade hidráulica saturada (mm/h)	Condutividade hidráulica saturada (m/s)
IF-1	38,50	$1,07 \cdot 10^{-5}$
IF-2	29,81	$8,28 \cdot 10^{-6}$
IF-3	125,86	$3,50 \cdot 10^{-5}$

Esses resultados indicam porosidade efetiva entre 15,5% e 23,8% e valores de condutividade hidráulica no meio saturado correlacionáveis com aqueles obtidos em testes de campo, nos poços situados nos locais contaminados

(**Tabela 10**, pág. 138). Além disso, os dados de densidade (média de $1,22\text{g/cm}^3$) foram aproveitados nas estimativas de massa cubada dos corpos contaminados (**Tabela 9**, pág. 133).

A **Tabela 16** apresenta resultados de condutividade hidráulica obtidos em ensaios *in situ* de infiltração na zona não saturada nos locais EI-1 a EI-4 – **Figura 23**, pág. 103.

Tabela 16 – Valores de condutividade hidráulica obtidos em ensaios *in situ* de infiltração na zona não saturada da área de detalhe.

Local	Condutividade hidráulica – meio não saturado (m/s)
EI-1	$1,9 \cdot 10^{-8}$
EI-2	$2,3 \cdot 10^{-8}$
EI-3	$6,9 \cdot 10^{-8}$
EI-4	$3,9 \cdot 10^{-9}$

A **Tabela 17** apresenta resultados das análises químicas efetuadas em amostras coletadas nos lisímetros de profundidades 0,1m, 0,15m e 0,3m – **Foto 32**, pág. 104.

Tabela 17 – Resultados de análises químicas lisímetros de profundidades 0,1m, 0,15m e 0,3m.

Poço	pH	Pb (mg/L)
Lisímetro – prof. 0,1m	8,31	0,050
Lisímetro – prof. 0,15m	8,45	0,299
Lisímetro – prof. 0,3m	8,88	0,339

Estes resultados indicam condições alcalinas das águas intersticiais e concentrações de chumbo entre $0,050\text{mg/L}$ e $0,339\text{mg/L}$, havendo correlação com dados de águas dos poços situados em seus arredores (PM-3, PM-5 e PM-15). Estes dados, no entanto, devem ser considerados mais como qualitativos, dadas as limitações de amostragem com lisímetros de placa porosa (pode haver adsorção de íons na placa porosa, como observam estudos como MCGUIRE *et al.*, 1992 e ASTM, 1996) e as dificuldades de obtenção de amostra em terrenos argilosos.

5.1.5. Análises complementares

Os resultados das análises químicas de chumbo no solo, a partir da coleta de amostras durante a perfuração dos poços de monitoramento PM-T-1 a PM-T-4, instalados como parte das obras prévias à remoção, são apresentados na **Tabela 18**.

Tabela 18 – Resultados de análises químicas de chumbo em amostras de solo coletadas na perfuração dos poços PM-T-1 a PM-T-4.

Poço	Amostra	Intervalo (prof.,m)	Pb (mg/kg) (água destilada)	Pb (mg/kg) (água régia)	Pb (mg/kg) (HF e HClO ₄)
PM-T-1	PM-T-1A	0-0,50m	11,9	1.977	2.262
	PM-T-1B	0,50-1,00m	23,0	7.688	8.743
	PM-T-1C	1,00-1,50m	8,0	987	1.093
	PM-T-1D	1,50m-2,00m	2,6	32	56
	PM-T-1E	2,00m-2,50m	4,2	187	254
	PM-T-1F	2,50-3,00m	3,4	61	70
PM-T-2	PM-T-2A	0-0,50m	9,0	411	569
	PM-T-2B	0,50-1,00m	19,4	3.956	4.674
	PM-T-2C	1,00-1,50m	86,0	11.654	13.069
	PM-T-2D	1,50m-2,00m	7,3	766	854
	PM-T-2E	2,00m-2,50m	2,0	99	148
	PM-T-2F	2,50-3,00m	9,1	189	272
PM-T-3	PM-T-3A	0-0,50m	2,5	90	107
	PM-T-3B	0,50-1,00m	1,6	105	147
	PM-T-3C	1,00-1,50m	2,2	36	50
	PM-T-3D	1,50m-2,00m	2,5	112	135
	PM-T-3E	2,00m-2,50m	2,5	33	46
	PM-T-3F	2,50-3,00m	2,7	29	43
PM-T-4	PM-T-4A	0-0,50m	2,4	89	93
	PM-T-4B	0,50-1,00m	3,0	30	35
	PM-T-4C	1,00-1,50m	2,3	36	42
	PM-T-4D	1,50m-2,00m	2,5	33	38
	PM-T-4E	2,00m-2,50m	7,8	31	40
	PM-T-4F	2,50-3,00m	3,8	36	44

Esses resultados evidenciam a elevada concentração de chumbo no solo, com valores de até 13.069mg/kg na abertura com HF+HClO₄ e de até 11.654mg/kg na abertura com água régia. Os resultados das análises com abertura com água destilada foram pouco expressivos, comparativamente.

Os poços PM-T-1 e PM-T-2 estavam atravessando o corpo 1 (“lilás”) – as amostras PM-T-1B e PM-T-2C, inclusive, apresentavam coloração lilás.

A **Tabela 19** e a **Figura 46** apresentam resultados das extrações sequenciais seletivas efetuadas pelo método de HYPÓLITO (2001), em amostras de solo coletadas durante a perfuração dos poços de monitoramento PM-T-1 a PM-T-4, além das amostras SG-L, SG-C e SG-ZERO (**Figura 24**, pág. 103).

Tabela 19 – Resultados das extrações sequenciais seletivas efetuadas pelo método de HYPÓLITO (2001) – amostras de solo.

Amostra	Análise de chumbo (mg/kg)		Extrações (%fração - Pb)					
	(água régia)	(HF + HClO ₄)	Inters-ticial	Trocá-vel	Carbo-nática	Redu-tora	Orgâ-nica	Resi-dual
PM-T-1A	1977	2262	0,6	2,2	12,6	36,0	36,6	12,1
PM-T-1B	7688	8743	0,4	2,5	14,2	36,6	33,4	12,8
PM-T-1C	987	1093	0,6	2,2	11,2	38,2	34,6	13,2
PM-T-1D	32	56	0,4	2,7	8,6	41,8	28,5	18,0
PM-T-1E	187	254	0,6	2,1	9,9	38,6	27,7	21,2
PM-T-1F	61	70	0,4	2,4	10,9	44,7	25,5	16,0
SG-ZERO	12	15	0,5	2,7	3,5	35,5	38,5	19,3
SG-L	17004	18879	0,4	2,6	18,5	33,1	32,7	12,7
SG-C	5936	6456	0,4	2,4	23,0	30,5	31,0	12,7

A **Tabela 20** e a **Figura 47** apresentam resultados das extrações sequenciais seletivas efetuadas pelo método de TESSIER *et al.* (1979), nas amostras SG-L, SG-C e SG-ZERO (**Figura 24**, pág. 103).

Tabela 20 – Resultados das extrações sequenciais seletivas efetuadas pelo método de TESSIER *et al.* (1979) – amostras de solo.

Amostra	Análise de chumbo (mg/kg)		Extrações (%fração - Pb)				
	Água régia	HF + HClO ₄	Trocá-vel	Carbonática	Redutor a	Orgânic a	Residua l
SG-ZERO	12	15	2,2	4,2	39	38,5	16,1
SG-L	17.004	18.879	2,1	23,9	30,9	28,1	15,0
SG-C	5.936	6.456	2,2	27,1	30,5	27,1	13,1

Figura 46 – Resultados das extrações seqüenciais seletivas efetuadas pelo método de HYPÓLITO (2001).

Figura 47 – Resultados das extrações sequenciais seletivas efetuadas pelo método de TESSIER *et al.* (1979).

Os resultados das extrações indicam que:

- as frações intersticial (<1%) e trocável (<3%) são pouco expressivas;
- as frações atreladas a óxidos/hidróxidos (>30%) e matéria orgânica (>25%), ou redutoras, são expressivas, evidenciando que apresentam papel importante na fixação ou mobilidade do chumbo no solo;
- a fração residual é pouco expressiva em comparação ao total extraído (na maioria das vezes, menor que 20%), mas não é desprezível;
- a fração carbonática apresenta importância variável (3,5% a 27,1%), provavelmente está atrelada à presença ou não de minerais carbonáticos no solo, e é dependente do pH das águas intersticiais;
- há correlação entre os resultados relativos (%), obtidos pelos métodos de HYPÓLITO (2001) e TESSIER *et al.* (1979), mas os resultados absolutos variaram, conforme discutido por MARQUES (2003); assim, os dados obtidos estão sendo considerados em termos mais qualitativos.

A **Tabela 21** apresenta resultados de CTC, pH, Δ pH, enxofre e carbono, analisados nas amostras SG-L, SG-C e SG-ZERO.

Tabela 21 – Resultados de análises de CTC, pH, enxofre e carbono, efetuadas em amostras de solo.

Amostra	CTC (mmol/ kg)	pH			Δ pH	Enxofre (mg/g)	Carbono (mg/g)		
		Água	KCl	CaCl ₂			C total	C inorg.	C org.
SG-ZERO	94,2	6,0	5,6	5,3	+0,4	0,007	1,19	0,04	1,15
SG-L	463,4	9,3	8,8	8,7	+0,5	0,003	0,71	0,19	0,52
SG-C	325,0	9,1	8,8	8,7	+0,3	0,018	1,35	0,55	0,80

A **Tabela 22** apresenta resultados de análise granulométrica nas amostras SG-L, SG-C e SG-ZERO.

Tabela 22 – Resultados de análises granulométricas efetuadas em amostras de solo.

Amostra	Granulometria (%)			Classificação	
	Areia	Silte	Argila	SHEPPARD (1954)	ESALQ (2000)
SG-ZERO	17	41	42	Argila siltica	Argilosa
SG-L	18	34	48	Argila siltica	Argilosa
SG-C	11	45	45	Argila siltica ou silte argiloso	Argilosa

Esses resultados indicam:

- há predominância das frações granulométricas silte e argila, o que corrobora com as observações de campo (granulometria fina, siltico-argilosa) e com resultados de BONACIN SILVA (2001);
- o Δ pH > 0, o que sugere predominância de cargas negativas nas partículas do solo;
- a CTC é expressivamente maior nas amostras mais contaminadas (SG-L e SG-C), e isso pode estar associado aos óxidos/hidróxidos presentes e à composição dos resíduos sólidos misturados ao solo;
- os valores de pH nas amostras de solo contaminado (SG-L e SG-C) indicam condições alcalinas das águas intersticiais;
- embora em concentrações não expressivas, há certa quantidade de

carbono no solo (entre 0,71mg/g e 1,35mg/g), quer na forma orgânica (predominante, em massa), quer inorgânica (minerais carbonáticos).

5.2. Acompanhamento das obras de remoção

5.2.1. Águas superficiais

As **Tabelas 23 a 25** apresentam resultados de análises químicas efetuadas nos pontos de monitoramento das águas superficiais, FI-1 a FI-5 (**Figura 25**, pág. 109) e nas saídas do dreno 2 (**Figura 24**, pág. 105).

Tabela 23 – Resultados de análises químicas de águas superficiais e dreno 2 – coleta 1 (antes das obras de remoção).

Local	pH	Condutividade elétrica (µS/cm)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	B (mg/L)
FI-1	7,54	130	< 0,005	< 0,001	0,06	1,21
FI-2	7,94	355	< 0,005	< 0,001	0,08	1,27
FI-3	7,44	156	< 0,005	< 0,001	0,04	0,56
FI-4	7,51	195	< 0,005	< 0,001	0,04	0,74
FI-5	7,97	246	< 0,005	< 0,001	0,02	1,03
D-2 (saída norte)	8,17	333	< 0,005	< 0,001	0,02	0,46
D-2 (saída sul)	7,44	246	< 0,005	< 0,001	0,02	0,56

Tabela 24 – Resultados de análises químicas de águas superficiais e dreno 2 – coleta 2 (durante a primeira etapa de obras de remoção).

Local	pH	Condutividade elétrica (µS/cm)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	B (mg/L)
FI-1	7,74	159	< 0,005	< 0,001	0,09	1,23
FI-2	7,87	412	< 0,005	< 0,001	0,11	1,44
FI-3	7,63	201	< 0,005	< 0,001	0,04	0,41
FI-4	7,89	212	< 0,005	< 0,001	0,08	0,77
FI-5	8,01	301	< 0,005	< 0,001	0,09	0,99
D-2 (saída norte)	8,05	289	< 0,005	< 0,001	0,03	0,75
D-2 (saída sul)	7,32	211	< 0,005	< 0,001	0,02	0,81

Tabela 25 – Resultados de análises químicas de águas superficiais na área de detalhe e arredores – coleta 3 (após a primeira etapa de obras de remoção).

Local	pH	Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	B (mg/L)
FI-1	7,39	171	< 0,005	< 0,001	0,04	0,59
FI-2	8,11	389	< 0,005	< 0,001	0,10	1,31
FI-3	7,23	144	< 0,005	< 0,001	0,05	0,24
FI-4	7,89	202	< 0,005	< 0,001	0,04	0,56
FI-5	8,15	256	< 0,005	< 0,001	0,08	0,81

Os resultados de análises químicas indicam:

- o boro apresentou-se em concentrações acima dos limites previstos pela Resolução Federal CONAMA n. 357/2005 para corpos d'água da classe 2 (0,50mg/L), tanto a montante (FI-1), quanto a jusante (FI-4, FI-5) da área de detalhe, e mesmo nos drenos (nas duas saídas);
- concentrações de chumbo estiveram sempre abaixo de 0,005mg/L;
- concentrações de cádmio estiveram sempre abaixo de 0,001mg/L;
- concentrações de zinco variam de 0,02mg/L a 0,11mg/L;
- em geral, o ponto FI-2 apresentou, comparativamente, os valores mais elevados de condutividade elétrica (até 412 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e concentrações de boro (até 1,44mg/L) e zinco (até 0,11mg/L) – este ponto situa-se sobre o que era uma das bordas corpo 1 (lilás);
- não foram observados variações significativas, nem valores elevados nas concentrações de água coletadas durante e após as obras de remoção, que dessem indícios de que as mesmas causaram impactos negativos nas águas superficiais.

5.2.2. Local de recebimento e transferência

A **Tabela 26** apresenta resultados de análises químicas efetuadas nos pontos de coleta de solo, situados no “local de recebimento e transferência” – **Figura 26**, pág. 110.

Tabela 26 – Resultados de análises químicas de chumbo, cádmio e zinco no “local de recebimento e transferência”, antes e após seu uso para disposição temporária de resíduos.

Local	Pb (mg/kg)		Cd (mg/kg)		Zn (mg/kg)	
	Antes do uso	Após o uso	Antes do uso	Após o uso	Antes do uso	Após o uso
LT-1	47	43	< 0,02	< 0,02	135	121
LT-2	89	129	0,18	0,21	201	229
LT-3	125	201	0,41	0,58	303	330
LT-4	34	23	< 0,02	0,09	121	101
LT-5	145	195	0,51	0,44	307	350
LT-6	221	230	0,67	0,77	461	489

Estes resultados indicam que:

- antes da disposição temporária de material contaminado, os valores de chumbo variavam entre 34mg/kg e 221mg/kg, sendo este mais elevado no ponto LT-6 e acima dos valores orientadores da CETESB para intervenção em qualquer cenário – nos demais pontos, os valores variaram entre 34mg/kg e 145mg/kg;
- após as obras, houve leve acréscimo nas concentrações de chumbo, sendo que, além do ponto LT-6, o LT-3 também apresentou concentração acima de 200mg/kg (VI – CETESB, 2001a) e três deles (LT-3, LT-5 e LT-6), acima de 180mg/kg (VI – CETESB, 2005d);
- as concentrações de cádmio e zinco oscilaram (a maioria aumentando levemente), de antes e a após essa disposição, mas nenhuma delas atingiu os valores de intervenção da CETESB;
- estes dados indicam que as concentrações de Pb, Cd e Zn necessitam de monitoramento neste local, pois atingiram valores de prevenção (caso do zinco) e intervenção (caso do chumbo); no caso do chumbo, que apresenta concentrações acima dos valores de intervenção, há necessidade de investigação de fontes de poluição, atuais ou pretéritas, situadas inclusive a montante do “local de recebimento e transferência”.

5.3. Caracterização do solo contaminado removido

O **Quadro 5** apresenta a síntese dos resultados dos ensaios de classificação pela norma NBR-10.004 – versão 1987 (ABNT, 1987a), com as não conformidades observadas. As amostragens foram efetuadas antes da remoção.

Quadro 5 – Síntese dos resultados de classificação pela NBR-10.004 em amostras de solo contaminado da área de detalhe, previamente à remoção.

Amostra	Breve descrição	Não conformidades			Classe
		Massa bruta (mg/kg)	Solubilização (mg/L)	Lixiviação (mg/L)	
SG-R1-1	Amostra composta - horizonte lilás (corpo 1) – Fotos 26 e 27	Pb (22.787)	Al (2,14)	Pb (60)	I
			Pb (1,69)		
			Cr total (0,22)		
			Fe (2,93)		
			Mn (0,33)		
SG-R1-2	Proporção, em massa, de 1:5 entre SG-R1-1 e solo não contaminado da área de detalhe	-	Al (0,18)	Pb (12,85)	I
			Pb (0,35)		
			Cr total (0,19)		
			Fe (9,55)		
SG-R1-3	Proporção, em massa, de 1:5 entre SG-R1-1 e solo não contaminado da área de referência (ST-0)	-	Al (2,06)	Pb (19,83)	I
			Pb (0,20)		
			Cr total (0,17)		
			Fe (1,82)		
			Mn (0,15)		
SG-R1-4	Amostra composta - horizonte cinza (corpo 2) – Fotos 28 e 29	Pb (9.335)	Al (0,71)	Pb (88)	I
			Pb (5,28)		
			Cu (1,39)		
			Cr total (0,24)		
			Fe (2,7)		
			Mn (0,29)		

Nota: não conformidades em relação à versão de 1987 (ABNT, 1987a).

(continuação)

Amostra	Breve descrição	Não conformidades			Classe
		Massa bruta (mg/kg)	Solubilização (mg/L)	Lixiviação (mg/L)	
SG-R1-5	Proporção, em massa, de 1:20 entre SG-R1-4 e solo não contaminado da área de detalhe	-	Al (0,89)	-	IIA
SG-R1-6	Proporção, em massa, de 1:100 entre SG-R1-1 e solo não contaminado da área de referência (ST-0)	-	Al (1,31)	-	IIA

Nota: não conformidades em relação à versão de 1987 (ABNT, 1987a).

Estes resultados indicam que:

- o solo contaminado (amostras SG-R1-1 e SG-R1-4) caracteriza-se como resíduo classe I pela norma NBR10.004 da ABNT, sendo que apresenta esta classificação, pelos valores de não conformidades apresentados, tanto na versão de 1987 (devido ao chumbo presente na massa bruta e no extrato lixiviado), quanto de 2004 (devido à lixiviação do chumbo);
- misturando-se proporções em massa de 1:5 entre solo contaminado e solo não contaminado (este, da área de referência ou da própria área de detalhe) - amostras SG-R-2 e SG-R-3 - , a composição resultante continua sendo classificada como resíduo perigoso (classe I), devido à não conformidade no teste de lixiviação (chumbo);
- proporções 1:20 e mesmo 1:100 entre solo contaminado e solo não contaminado (este, da área de referência ou da própria área de detalhe) – amostras SG-R-5 e SG-R-6 – apresentam classificação IIA (não perigoso, não inerte), devido à solubilização do alumínio;
- a solubilização do alumínio observada nas amostras SG-R1-5 e SG-R1-6, assim como, muito provavelmente também nos casos do ferro e manganês das demais amostras, deve-se à ação de colóides naturais, os quais não são retidos na membrana filtrante (0,45µm) e fazem com que o alumínio, um elemento maior no ambiente, seja detectado na leitura por FAAS após digestão ácida (água régia);

- os resultados indicam a necessidade de manuseio e transporte criterioso e cuidadoso do solo removido, sob risco de causar impactos ambientais negativos, além de riscos aos bens a proteger (por exemplo, através de acidentes ou perdas por problemas operacionais e que contaminem o ambiente); além disso, requer atenção à segurança ocupacional dos trabalhadores envolvidos nas obras de remoção, transporte e manuseio.

A **Figura 48** enfatiza os resultados de lixiviação do chumbo em testes efetuados em corpos de prova.

Figura 48 – Lixiviação do chumbo em testes efetuados em corpos de prova.

5.4. Testes com misturas e corpos de prova (placas cerâmicas)

5.4.1. Ensaio tecnológicos

Os resultados dos ensaios tecnológicos efetuados no CCDM/UFSCar, em São Carlos, são apresentados na **Tabela 27** - características físicas.

Figura 49 – Resultados dos testes de absorção de água - corpos de prova.

Em relação à absorção de água, observa-se que (**Figura 49, Tabela 27**):

- em amostras de rocha da Formação Corumbataí (SG-R-0), tipicamente utilizada pelas indústrias cerâmicas como matéria-prima, a absorção é de 5,22%;
- em amostras de solo, quer não contaminado (SOLO-SG), quer contaminado (SG-R-2), há, comparativamente, grande elevação da absorção de água, com valores de 12,64% e 13,50%, respectivamente;
- nas amostras com mistura de SG-R-0 (rocha) com solo mais contaminado (SG-R-1), há oscilações nos valores de absorção, sendo que há pequena queda nas misturas com 2% ($Abs_{SG-R098-102} = 4,94\%$) e 10% ($Abs_{SG-R090-110} = 4,90\%$), e elevação considerável com 50% ($Abs_{SG-R050-150} = 7,83\%$);
- nas amostras com mistura de SG-R-0 (rocha) com solo contaminado removido e beneficiado (SG-R-2), há oscilações nos valores de absorção, sendo que há pequena queda nas misturas com 2% ($Abs_{SG-R098-202} = 4,13\%$), pequena elevação com 10% ($Abs_{SG-R090-210} = 5,57\%$), e aumento considerável com 50% de mistura ($Abs_{SG-R050-250} = 6,74\%$);

Tabela 27 – Resultados dos ensaios de caracterização tecnológica em corpos de prova – características físicas.

Tipo de amostra (breve descrição)	Solo de alteração	Rocha não contami- nada	Solo contami- nado	Mistura de solo mais contaminado (SG-R-1) com rocha não contaminada (SG-R-0)			Mistura de solo contaminado (SG-R-2) com rocha não contaminada (SG-R-0)			Mistura de “raspa” atual (SG-R-3) com rocha não contaminada (SG-R-0)	
Característica física \ Identificação do corpo de prova	SOLO-SG	R-0	R-2	R-098- 102	R-090- 110	R-050- 150	R-098- 202	R-090- 210	R-050- 250	R-098-302	R-050-350
Densidade a verde (g/cm ³)	1,97	2,02	1,92	2,06	1,95	1,84	2,02	1,94	1,92	2,04	1,90
Densidade a seco (g/cm ³)	1,80	1,86	1,73	1,88	1,82	1,75	1,86	1,81	1,78	1,88	1,75
Densidade após queima (g/cm ³)	1,88	2,10	1,83	2,14	2,08	2,02	2,11	2,07	2,04	2,14	2,08
Retração Linear - Secagem (%)	0,18	0,20	0,34	0,11	0,14	0,28	0,17	0,14	0,17	0,14	0,00
Perda ao Fogo – PF (%)	5,28	6,58	8,95	6,49	6,47	7,33	6,49	6,87	7,34	6,57	6,19
Retração linear de queima – RLQ (%)	3,60	5,69	5,40	6,05	6,08	6,80	6,26	6,45	6,77	5,51	8,70
Absorção de água - AA (%)	12,64	5,22	13,50	4,94	4,90	7,83	4,13	5,57	6,74	4,00	0,36
Módulo de Ruptura à Flexão - MRF (MPa)	20,29	33,53	3,30	35,83	28,77	15,25	30,58	27,04	17,90	33,81	35,88

Notas: métodos analíticos descritos no item 4.5 (págs. 112-117). Amostras: solo de alteração da Formação Corumbataí, proveniente de mineração da indústria A (SOLO-SG); rocha não contaminada da Formação Corumbataí, coletada na indústria A (SG-R-0); solo contaminado da área de detalhe (SG-R-1 e SG-R-2); “raspas” atuais, coletadas na indústria A (SG-R-3).

- nas amostras com mistura de SG-R-0 (rocha) com “raspa” atual (SG-R-3), há diminuição expressiva no valor de absorção: $Abs_{SG-R098-302} = 4,00\%$ e $Abs_{SG-R050-350} = 0,36\%$;
- essas variações nos resultados de absorção de água estabelecem dois padrões de comportamento, um com uso de “raspas” e outro com uso de solo (quer contaminado ou não), como destacado nas **Figura 49 e 50**.

Figura 50 – Variação da absorção de água nos corpos de prova em função do tipo de mistura com amostras de rocha da Formação Corumbataí.

Em relação à retração linear de queima, observa-se que (**Figura 51 e Tabela 27**):

- em amostras de rocha da Formação Corumbataí (SG-R-0), tipicamente utilizada pelas indústrias cerâmicas como matéria-prima, a retração linear de queima é de 5,69%;
- em amostras de solo, quer não contaminado (SOLO-SG), quer contaminado (SG-R-2), há, comparativamente, diminuição da retração linear de queima, com valores de 3,60% e 5,40%, respectivamente;

- nas amostras com mistura de SG-R-0 com “raspa” atual (SG-R-3), há pequena oscilação no valor de retração linear de queima com 2% de “raspa” (5,51%, em SG-R098-302) e aumento expressivo com 50% (8,70%, em SG-R098-302).

Figura 51 – Resultados dos testes de retração linear de queima em corpos de prova.

Esses dados de absorção de água e retração linear de queima indicam:

- o aumento do percentual de uso de “raspas” atuais, misturadas às rochas da Fm. Corumbataí, provoca diminuição da absorção de água e elevação da retração linear de queima, como fica evidente em SG-R050-350 – isso é de se esperar, pois essas “raspas” contêm certa quantidade de esmalte (fundente), ocasionando em melhor densificação dos corpos de prova na queima, devido ao preenchimento mais eficiente dos poros das peças cerâmicas;
- de forma oposta, o aumento do percentual de uso de solo, quer contaminado (SG-R-1 e SG-R-2), quer não contaminado (SOLO-SG),

misturado às rochas da Fm. Corumbataí, provoca elevação da absorção de água e diminuição da retração linear de queima – isso é de se esperar, pois o solo contém impurezas que podem gerar aumento de porosidade e da possibilidade de ocorrência de falhas, como trincas;

- do ponto de vista tecnológico, quanto às características físicas anteriormente apresentadas, de forma praticamente geral, misturas nas rochas da Formação Corumbataí de até 2%, quer de solo (com ou sem contaminação), quer de “raspa” atual, podem ser efetuadas, desde que haja um controle de qualidade no processo produtivo;
- pode-se afirmar que há um controle tecnológico nas misturas, de tal forma que o uso de elevados percentuais de solo misturado às rochas da Formação Corumbataí não é adequado, o que é positivo, pois também inibe o eventual uso de misturas com elevado percentual de solo contaminado por parte das indústrias.

Outros aspectos merecem atenção, a partir dos dados da **Tabela 27**:

- aumento da perda ao fogo, da amostra de rocha (SG-R-0) para a de solo contaminado (SG-R-2), de 6,58% para 8,95%, e que também se refletiu na elevação da perda ao fogo com o aumento dos percentuais de mistura de solo contaminado: a) em SG-R-1 (6,49% com 2% para 7,33% com 50%) e b) em SG-R-2 (6,49% com 2% para 7,34% com 50%);
- diminuição do módulo de ruptura à flexão (MRF), da amostra de rocha (33,53MPa, em SG-R-0) para as amostras de solo (3,30MPa e 20,29MPa, respectivamente, em SG-R-2 e SOLO-SG);
- de forma análoga, este comportamento do módulo de ruptura à flexão também se refletiu nas misturas de rocha com solo contaminado: a) em SG-R-1 (35,83MPa com 2%; 28,77MPa com 10%; e 15,25MPa com 50%) e b) em SG-R-2 (30,58MPa com 2%; 27,04MPa com 10%; e 17,90MPa com 50%);

- os valores de retração linear de secagem são tipicamente baixos em todos os testes, sempre inferiores a 0,35%, mesmo com mistura de solo;
- os valores de densidade são mais elevados em amostras de rocha (em SG-R-0, densidade a verde = $2,02 \text{ g/cm}^3$; densidade a seco = $1,86 \text{ g/cm}^3$; e densidade após queima = $2,02 \text{ g/cm}^3$) que em solo, quer não contaminado (em SOLO-SG, densidade a verde = $1,97 \text{ g/cm}^3$; densidade a seco = $1,80 \text{ g/cm}^3$; e densidade após queima = $1,88 \text{ g/cm}^3$), quer contaminado (em SG-R-2, densidade a verde = $1,92 \text{ g/cm}^3$; densidade a seco = $1,73 \text{ g/cm}^3$; e densidade após queima = $1,83 \text{ g/cm}^3$);
- as variações das características físicas observadas na **Tabela 27** sugerem que caso haja restrições de ordem tecnológica nos processos de produção de revestimentos com misturas, as mesmas serão devido à adição de solo (contaminado ou não), ou seja, pelas transformações que o próprio processo natural de alteração intempérica produz nas rochas da Formação Corumbataí e não necessariamente à introdução de contaminantes como o chumbo neste solo. Pelo contrário, o chumbo, na forma de diversos compostos, é um fundente.

Invariavelmente, deve-se considerar o tipo de uso (finalidade) a ser dado aos revestimentos produzidos e suas respectivas limitações atreladas (residencial, comercial, industrial, lazer etc.; piso, parede etc.; uso externo ou interno), bem como especificações de resistência a manchas, limpabilidade, resistência química, entre outras.

A Figura **52** apresenta, de forma sintética, o comportamento esperado das placas cerâmicas mediante adição de solo (contaminado ou não) e “raspa”, com base nos resultados obtidos nos testes de características físicas em corpos de prova.

Figura 52 – Comportamento das placas cerâmicas mediante adição de solo (contaminado ou não) e “raspa”.

Obs.: AA = absorção de água; MRF = módulo de ruptura à flexão; PF = perda ao fogo; RLQ = retração linear de queima.

5.4.2. Demais análises e testes efetuados

Os resultados de análises químicas efetuadas nas amostras SG-R-0, SG-R-1, SG-R-2 e SG-R-3 são apresentados na **Tabela 28**.

Tabela 28 - Resultados de análises químicas efetuadas nas amostras SG-R-0, SG-R-1, SG-R-2 e SG-R-3 (cruas), em % (óxidos).

Amostra	SG-R-0	SG-R-1	SG-R-2	SG-R-3
Tipo	Rocha da Fm. Corumbataí	Solo mais contaminado	Solo contaminado	“Raspa” atual
SiO ₂	60,1	50,6	48,0	53,8
Na ₂ O	3,40	0,61	0,47	3,28
K ₂ O	2,45	1,24	1,28	2,50
CaO	6,41	1,12	0,68	8,88
MgO	3,18	0,99	0,75	4,16
Fe ₂ O ₃	4,48	11,0	13,3	1,45
Al ₂ O ₃	11,7	18,1	21,2	11,6
MnO	0,08	0,11	0,09	0,18

(continuação)

Amostra	SG-R-0	SG-R-1	SG-R-2	SG-R-3
Tipo	Rocha da Fm. Corumbataí	Solo mais contaminado	Solo contaminado	“Raspa” atual
TiO ₂	0,58	2,64	2,98	0,16
Cr ₂ O ₃	0,02	0,15	0,14	0,62
Co ₃ O ₄	nd	nd	nd	0,12
NiO	nd	nd	0,01	0,24
CuO	0,01	0,03	0,02	nd
ZrO ₂	0,01	0,54	0,33	0,80
BaO	nd	nd	nd	0,16
F	0,22	nd	nd	nd
Perda ao fogo	6,89	10,3	9,22	6,77

Esses resultados indicam:

- da amostra de rocha (SG-R-0) para as de solo contaminado (SG-R-2, SG-R-1), há, comparativamente, diminuição dos teores de silício, sódio, potássio, cálcio e magnésio, e aumento dos teores de ferro, alumínio, titânio e manganês – essas transformações são resultantes do próprio processo de alteração intempérica;
- esse processo de transformação geoquímica superficial pode ocasionar fenômenos de fixação de íons de metais contaminantes, por exemplo com co-precipitação de chumbo com óxidos de ferro e alumínio;
- em relação à amostra de “raspa” atual, chama atenção o aumento, comparativamente às demais amostras, das concentrações de cromo, cobalto, níquel, zircônio e bário, o que sugere que, embora ao longo dos últimos anos tenha havido diminuição do uso de chumbo em insumos para indústria cerâmica (esmaltes, corantes), devido a sua toxicidade, outros metais potencialmente tóxicos podem estar sendo utilizados em maior escala, necessitando serem monitorados;
- também chama atenção o valor de flúor na amostra de rocha (0,22% em SG-R-0), o que corrobora com evidências de estudos regionais, que sugerem que as emissões gasosas das indústrias cerâmicas contendo fluoreto têm como fonte primária o flúor presente nas rochas da Formação Corumbataí (FRAJNDLICH et al. 2001; CETESB, 2005d).

Os resultados de análises químicas de chumbo, cádmio e zinco, efetuadas nas amostras SG-R-0, SG-R-1, SG-R-2 e SG-R-3 são apresentados na **Tabela 29**.

Tabela 29 - Resultados de análises químicas de chumbo, cádmio e zinco, efetuadas nas amostras SG-R-0, SG-R-1, SG-R-2 e SG-R-3 (cruas), em mg/kg.

Amostra	SG-R-0	SG-R-1	SG-R-2	SG-R-3
Pb – água régia	30	8.000	5.000	580
Pb – HF + HClO ₄	30	9.600	6.500	640
Cd – água régia	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Zn – água régia	20	2.340	600	22.500

Esses resultados indicam:

- elevadas concentrações de chumbo nas amostras de solo contaminado (SG-R-2, SG-R-1);
- ainda elevada concentração de chumbo na amostra de “raspa” atual (580mg/kg);
- elevadas concentrações de Zn na amostra de “raspa” (resíduo atual), comparativamente às demais, indicando algo análogo ao observado acima para cromo, cobalto, níquel, zircônio e bário.

Os resultados de análises mineralógicas são apresentados a seguir:

- SG-R-0 (crua): quartzo, calcita, plagioclásio, hematita e muscovita;
- SG-R-1 (crua): quartzo, hematita, caulinita, muscovita e gibbsita;
- SG-R-2 (crua): quartzo, hematita, caulinita, muscovita e gibbsita;
- SG-R-3 (crua): Quartzo, plagioclásio, calcita, dolomita, caulinita, feldspato potássico, talco e muscovita;
- SG-R-0 (corpo de prova queimado): quartzo, plagioclásio, hematita e muscovita;
- SG-R-098-102 (corpo de prova queimado): quartzo, plagioclásio e hematita;
- SG-R-050-150 (corpo de prova queimado): quartzo, plagioclásio,

hematita e mullita.

Estes dados indicam que nas amostras cruas, o argilomineral (ou grupo) mais freqüente é a caulinita, o que corrobora com dados de GASPAR JÚNIOR (1998), MASSON (1998), CHRISTOFOLETTI (1999) e BONACIN SILVA (2001), os quais também identificaram illita. Tais dados também se correlacionam com os de extração seqüencial seletiva, em que a fase trocável é pouco expressiva (alusão aos tipos de argilominerais presentes) e a fase carbonática pode ser expressiva (alusão à presença de calcita ou dolomita), devendo-se, no entanto, esta análise ser efetuada de forma mais completa, com a consideração de outros parâmetros (granulometria, composição química, conteúdo orgânico, presença e função de amorfos diversos etc.).

Outro aspecto observado são as transformações mineralógicas durante o processo de queima que, nos difratogramas fica evidenciado pelo desaparecimento dos argilominerais e, pelo menos no caso da amostra SG-R050-150, pelo aparecimento de mullita. Outras transformações são esperadas durante a queima, como observado no **Quadro 3** (pág. 73), havendo necessidade de análises complementares, como análise térmica diferencial – ATD e termogravimétrica – ATG.

O **Quadro 6** apresenta a síntese dos resultados dos ensaios de classificação pela norma NBR-10.004 – versão 2004 (ABNT, 2004), com as não conformidades observadas, para as amostras de corpos de prova. Esses resultados dos testes de classificação pela norma NBR-10.004 (ABNT, 2004) indicam:

- o solo contaminado pré-queima (amostras cruas SG-R-1 e SG-R-2) é resíduo perigoso (classe I), portanto, sua manipulação requer cuidados especiais, para minimizar os riscos à segurança ocupacional e ao ambiente; o mesmo se dá em relação às “raspas” atuais (SG-R-3);
- testes efetuados em amostras queimadas (corpos de prova) indicaram que mesmo que se adicione 50% de solo contaminado (exemplo de SG-R-050-150), as placas cerâmicas resultantes serão classificadas como

resíduo não perigoso (extrato lixiviado < 1mg/L Pb), o que é positivo para opção das misturas.

Quadro 6 – Síntese dos resultados de classificação pela NBR-10.004 em amostras de corpos de prova.

Amostra	Lixiviação (mg/L)	Solubilização (mg/L)	Classificação (mg/L)
SG-R-1 (crua)	Pb (126,00)	Al (5,60), Pb (0,20), Fe (2,40)	I
SG-R-2 (crua)	Pb (36,00)	Al (15,40), Pb (0,60), Fe (4,30), F ⁻ (1,70)	I
SG-R-3 (crua)	Pb (5,80)	Al (1,00), fenóis (0,09)	I
SG-R-098-102 (crua)	-	Al (2,30), Fe (1,20)	IIA
SG-R-098-102 (queimada)	-	Al (0,90)	IIA
SG-R-090-110 (queimada)	-	Al (0,80)	IIA
SG-R-050-150 (queimada)	-	Al (0,90)	IIA
SG-R-098-202 (queimada)	-	Al (0,80)	IIA

Nota: antes da preparação, as amostras foram previamente trabalhadas segundo beneficiamento simplificado descrito nas páginas 29 e 30; resultados acima = não conformidades em relação à versão de 2004 (ABNT, 2004).

Os resultados dos testes toxicológicos efetuados pelo laboratório TECAM são apresentados a seguir:

- Irritação cutânea - amostras queimadas SG-R-098-102 e SG-R-050-150: não irritante (categoria 4, com ausência de sintomas de irritação cutânea nas avaliações de 24h, 48h e 72h);
- Irritação ocular – amostras queimadas SG-R-098-102 e SG-R-050-150: não irritante (categoria 4, com ausência de sintomas de irritação ocular nas avaliações de 24h, 48h e 72h);
- toxicidade cutânea aguda – amostras SG-R-1 (crua), SG-R-098-102 (queimada) e SG-R-050-150 (queimada): não foram observados efeitos adversos após exposição em dose máxima (4.000mg/kg) por 24h e observação por 14 dias;
- toxicidade oral aguda – amostras SG-R-1 (crua), SG-R-098-102 (queimada) e SG-R-050-150 (queimada): DL50>2.000mg/kg (categ.5).

Além destes, dois outros testes anteriores (pág. 108), de amostras

representativas dos corpos lilás (amostra S-1) e cinza (amostra S-2), também efetuados pelo laboratório TECAM, não apresentaram indícios de toxicidade cutânea aguda (efeitos adversos não observados), nem oral aguda (categoria 5).

Os testes de toxicidade aguda com bactérias luminescentes (*Vibrio fischeri*), realizados pela CETESB nas amostras SG-R-0 (rocha, crua) e SG-R-1 (solo contaminado, amostra crua) indicaram que o extrato solubilizado não apresentou efeito tóxico agudo frente à cultura dessas bactérias.

Deve-se ressaltar que, não obstante esses resultados positivos, os mesmos são apenas testes iniciais e devem ser considerados em complemento aos testes de lixiviação e solubilização (**Quadros 5 e 8** - págs. 150 e 162, respectivamente), os quais indicaram condições mais agressivas, as quais devem ser consideradas como indicador de toxicidade. Além disso, deve-se avaliar melhor quais testes seriam mais adequados para aprimorar o quadro de conhecimento tanto toxicológico, quanto ecotoxicológico, envolvendo tanto amostras cruas, quanto queimadas, tendo em vista limitações de ordem analítica (inclusive preparação das amostras) e mesmo procurando testes que não sejam agressivos aos animais ou, de preferência, sem envolver animais.

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nas duas últimas décadas, a Região dos Lagos de Santa Gertrudes tem sofrido intensas modificações antrópicas, com o avanço de áreas aterradas e de atividades industriais, notadamente de indústrias de placas cerâmicas esmaltadas para fins de revestimento, que fazem de Santa Gertrudes o maior pólo cerâmico do Brasil. O PCSG estende-se além da RLSG, mas é nela, na área de drenagem do córrego Fazenda Itaqui, que estas modificações no uso do solo fazem-se mais evidentes.

Somam-se, ainda, processos da dinâmica superficial (erosão, escoamento superficial, assoreamento), em boa parte, induzidos ou intensificados por ausência ou falhas no uso de medidas conservacionistas do solo, e que têm amplificado a degradação ambiental.

Nos terrenos recentes da RLSG, formados por aluviões (áreas topograficamente mais baixas, incluindo o córrego Fazenda Itaqui, os lagos e arredores) e áreas aterradas adjacentes, há vestígios ou evidências da presença de resíduos industriais, que foram dispostos inadequadamente sobre o solo, gerando contaminação ambiental, principalmente por chumbo.

A conformação fisiográfico-topográfica atual, principalmente pela presença de três conjuntos de lagos (Áreas I, II e III), seus limites físicos e entalhes morfológicos, somada a fatores hidrogeoquímicos (natureza argilosa dos solos e sedimentos; meio neutro a levemente alcalino das águas intersticiais, nos locais contaminados; entre outros), indicam que a RLSG pode ser considerada “contida”, com atenuação dos mecanismos de transporte e dispersão de contaminantes a jusante.

Um dos locais da RLSG, denominado “área de detalhe”, foi considerado, a partir de estudos prévios (BONACIN SILVA, 2001; BONACIN SILVA e HYPÓLITO, 2001; BONACIN SILVA e GÜNTHER, 2004; diversos estudos da CETESB e ASPACER), um dos mais contaminados em Santa Gertrudes, com teores de chumbo no solo superiores a 500 mg/kg, chegando, em alguns casos, a valores acima de 10.000 mg/kg.

Esses estudos também detectaram outros contaminantes, como zinco, cádmio, bário, níquel e boro, mas não com a mesma expressividade que o chumbo, em termos de concentrações tóxicas e distribuição espacial.

Inicialmente, seriam pesquisadas alternativas de remediação *in situ* e mecanismos de atenuação natural monitorada na área de detalhe, mas a necessidade de execução imediata de obras de remoção de solo contaminado levou a uma mudança nos objetivos da pesquisa.

Dados obtidos nesta pesquisa indicam que a RLSG apresenta pacotes de solo recentes, nas áreas topograficamente mais baixas, que não são resultantes da alteração intempérica *in situ* de rochas pelíticas da Formação Corumbataí, aflorantes na região, mas de sedimentos que ali se depositaram, transportados a partir de porções mais elevadas, devido à ação de processos supérgenos (erosão e transporte de sedimentos) e da ausência ou deficiência de práticas conservacionistas de uso do solo. Estes processos, com influência marcante do escoamento superficial em eventos chuvosos, trouxeram, misturados aos sedimentos transportados, resíduos sólidos das indústrias cerâmicas, localizadas a montante.

No ambiente da área de detalhe, também foram dispostas no passado, de forma inadequada, as “raspas”, resíduos sólidos das linhas de esmaltação de indústrias cerâmicas de Santa Gertrudes (outrossim com contribuição do lançamento de efluentes líquidos industriais, sem tratamento prévio), que, pelas investigações efetuadas, tanto se depositaram na área de detalhe na forma de duas lagoas de rejeitos – evidenciadas pelos marcantes horizontes ou níveis “lilás” e “cinza” de resíduos (com concentrações de chumbo até acima de 10.000mg/kg) – quanto, em parte, foram depositadas ou retrabalhadas, de forma misturada aos sedimentos – neste caso, não evidenciadas em horizontes, níveis ou cores destoantes, mas pela dispersão de teores ainda elevados de chumbo (até cerca de 1.000mg/kg) e bem acima dos valores obtidos nas porções não contaminadas.

Importante ressaltar que esses sedimentos transportados até a área de detalhe têm origem predominante na erosão de pelitos de distintos graus de

intemperização da mesma Formação Corumbataí, ou seja, apresentam correlação geoquímica com as rochas *in situ* desta Formação, frescas ou alteradas.

Quanto às obras de remoção, foram efetuadas atividades de planejamento e concepção prévias, com investigações (amostragens e análises; espacialização e interpretação dos resultados), além do acompanhamento e monitoramento ambiental destas intervenções (amostragens e análises).

As atividades de planejamento foram apoiadas no uso de *softwares* de cubagem, permitiram focar os alvos principais de remoção (dois “corpos” principais), além de evidenciar, na prática, que o chumbo é o melhor indicador (“parâmetro-guia”) da contaminação do solo local. Também permitiram elencar medidas de minimização dos riscos de acidentes durante as obras, e maximizar a relação custo-benefício, através da quantificação criteriosa de volumes contaminados a serem removidos e da identificação de locais sem ou com menor grau de contaminação dentro da própria área de detalhe.

A partir da realização de sondagens com equipamento Geoprobe e análises químicas, auxiliadas com sondagens complementares (trado), levantamento geofísico (GPR) e ferramentas computacionais (*softwares* de cubagem), foi possível efetuar a visualização espacial dos dois pacotes mais contaminados (corpo 1 ou lilás e corpo 2 ou cinza), estimando-se um volume de mais de 1.300m³, equivalente a cerca de 1.615 toneladas de solo com concentrações iguais ou maiores que 200mg/kg (ppm) de chumbo.

Esse valor-limite, de 200ppm de chumbo, foi selecionado com base nos critérios estabelecidos pelo órgão ambiental paulista (valores orientadores – CETESB, 2001a) e na realidade local, considerada como área de proteção máxima – APMáx, e definiu, a partir dos resultados obtidos nas análises, a necessidade de execução de obras de intervenção.

Foram encontradas as seguintes faixas de teores no solo da área de detalhe e arredores imediatos: entre 2mg/kg e 20.060mg/kg de chumbo; entre <0,02mg/kg e 3,22mg/kg de cádmio; entre 18mg/kg e 1.381mg/kg de zinco;

entre <15mg/kg e 1.459mg/kg de boro; e entre <15mg/kg e 348mg/kg de boro solúvel. Essa grande heterogeneidade de valores indicou, outrossim, que determinadas porções não estavam contaminadas.

Antes das obras de intervenção, foi possível efetuar algumas investigações complementares na área de detalhe, que contribuíram para seu entendimento hidrogeoquímico-ambiental.

Verificou-se que o comportamento chumbo encontra-se relacionado à natureza dos solos locais, com granulometria predominantemente fina (argiloso-siltosa), ao caráter neutro a levemente alcalino das águas intersticiais nos locais mais contaminados e à presença expressiva de óxidos/hidróxidos, que se concentram pelos processos naturais de intemperismo e que podem fixar o chumbo por mecanismos como co-precipitação e sorção. De forma geral, foi observada uma tendência de retenção do chumbo no solo.

Resultados das extrações seqüenciais seletivas para chumbo indicaram que as fases mais fracamente ligadas (intersticial e trocável) e, portanto, tendendo a uma biodisponibilidade maior, são pouco expressivas; as fases atreladas a óxidos/hidróxidos e matéria orgânica são expressivas, seguidas das fases residuais, evidenciando que parte do chumbo pode estar não disponível ao ambiente. A fase carbonática pode ser expressiva também, mas está condicionada à presença ou não de fases minerais carbonáticas e intimamente influenciada pelo pH.

Uma dificuldade operacional foi observada devido à freqüente presença de colóides (partículas finas, de tamanho entre 10^{-6} mm e 10^{-3} mm): na preparação das amostras coletadas de água, parte desta fração fina é disponibilizada, por ser menor que as aberturas das membranas utilizadas em filtração (0,45 μ m ou $4,5 \times 10^{-4}$ mm). As soluções obtidas (material filtrado) são depois submetidas à digestão ácida, para sua análise, podendo haver liberação de metais antes atrelados aos colóides, devido a este ataque ácido. Isso pode explicar a existência de alguns valores anômalos (elevados) de ferro, alumínio e chumbo, os quais, pelo caráter neutro a levemente

alcalino das águas intersticiais, não seriam esperados nos resultados das análises.

Mesmo que o chumbo esteja pouco biodisponível nas condições atuais de equilíbrio ambiental, concentrações tão elevadas no solo e sedimentos encontradas na RLSG indicam a necessidade de seu monitoramento ambiental continuado. Além disso, não exime a região de sofrer intervenções que visem à redução de concentração do chumbo nos locais mais contaminados e, eventualmente, a restringir o uso do solo. Estas restrições podem ser de natureza temporária, enquanto for executada a remediação, ou permanente, a depender do uso futuro do local considerado e das condições de execução e de sucesso da remediação.

Por outro lado, parte do chumbo presente na área de detalhe pode ser disponibilizada ao ambiente local devido ao papel de complexos (quelatos e outras formas orgânicas, complexos inorgânicos etc.), ficando na dependência de mecanismos de transporte para sua migração e sujeito a interações água-solo do ambiente hidrobiogeoquímico local.

Esse e outros mecanismos de mobilidade do chumbo não parecem desempenhar um papel preponderante na RLSG como um todo devido a algumas evidências: a) no solo, a pequena migração vertical de teores de chumbo em perfis verticais, incluindo zonas não saturada e saturada, notadamente na interface solo recente contaminado – rocha *in situ* subjacente alterada, da Formação Corumbataí (em verdade, este processo de migração deve existir, mas é lento); b) ao papel dos mecanismos de diluição dos corpos d'água superficial, principalmente os lagos; c) à não observação de concentrações elevadas de chumbo nas águas e sedimentos a jusante da área de detalhe e mesmo à RLSG como um todo. Entretanto, dentro dos diversos cenários das Áreas I, II e III da RLSG, notadamente nas porções mais contaminadas, pode representar uma possibilidade de mecanismo de transporte local.

Investigações complementares na área de detalhe, previamente às obras de remoção, permitiram entender o comportamento hidrogeológico da área de

detalhe, a qual apresentou valores de condutividade hidráulica da ordem de 10^{-5} a 10^{-6} m/s e gradiente hidráulico de 0,03m/m, com variação de carga hidráulica, na área de detalhe como um todo e até o lago a jusante (nível de base local), da ordem de 2m. Esses números indicam que o fluxo de águas subterrâneas é da ordem de 1m/ano, podendo contribuir, potencialmente, para o transporte de contaminantes.

No entanto, são esperados fenômenos de retardo no transporte de contaminantes por fluxo subterrâneo devido, novamente, à granulometria fina do solo/sedimentos; ao papel dos óxidos/hidróxidos presentes; ao caráter neutro a levemente alcalino das águas intersticiais (notadamente nas porções mais contaminadas), condicionando o chumbo a tender à fração sólida em interações solo/sedimentos – água.

Quanto ao escoamento superficial, há a necessidade de se minimizar ou atenuar os fenômenos de transporte de sedimentos em suspensão ou coloidal a partir dos locais (fontes) mais contaminados, que podem, potencialmente transportar contaminantes aderidos, através de medidas como: isolamento dessas fontes; medidas conservacionistas de combate à erosão; e disciplinamento das águas pluviais e fluviais. Ações, neste sentido, estão sendo tomadas pelos ceramistas, sob supervisão da CETESB (CETESB, 2001b, 2005d; CETESB e ASPACER, 2006).

O boro, por outro lado, apresenta comportamento hidrogeoquímico distinto dos metais, podendo encontrar-se, com frequência, nas águas superficiais e subterrâneas, pelas análises efetuadas e pela observação do acervo histórico de dados da RLSG (BONACIN SILVA, 2001; CETESB, 2002a, 2005d). Como é um micronutriente com propriedades específicas e algumas culturas vegetais apresentam limites muito tênues entre carência e toxicidade (excesso), constitui-se em espécie que deve ser monitorada continuamente nos levantamentos subseqüentes previstos na RLSG.

Nos casos de concentrações elevadas de boro detectadas em águas intersticiais e subterrâneas dos locais mais contaminados, uma possibilidade seria, no caso de necessidade de obras de intervenção, isolar

hidraulicamente estes locais, efetuar bombeamento das águas contaminadas através de poços, além do eventual uso de drenos, e efetuar seu tratamento como um efluente líquido.

O uso de resinas de troca, específicas para o boro, como descritas em CUNHA (2003), pode ser uma solução específica para estas situações mais extremas de contaminação de águas intersticiais e subterrâneas, ou mesmo em ocasiões emergenciais, mas seu elevado custo torna-o impraticável para o controle das águas superficiais, nas quais as concentrações são menores e os volumes de água muito superiores, podendo-se valer, neste caso, de atenuação natural monitorada.

Testes de classificação de resíduos sólidos pela norma 10.004 da ABNT, efetuados em amostras de solo coletadas previamente à remoção, indicaram que o solo contaminado da área de detalhe era resíduo classe I (perigoso), com não conformidades observadas tanto na versão da norma de 1987 (principalmente pelas concentrações de chumbo presente na massa bruta e no extrato lixiviado), quanto de 2004 (concentrações de chumbo no extrato lixiviado). Nestes testes, outrossim foram constatadas não conformidades nos extratos solubilizados para os parâmetros alumínio, chumbo, cromo, ferro e manganês.

Também foi possível verificar que mesmo misturando-se proporções em massa 1:5, de solo contaminado e solo inerte (este, da área de referência ou da própria área de detalhe), a mistura continua sendo classificada como resíduo perigoso (classe I), devido à não conformidade no teste de lixiviação (chumbo).

Esses resultados de classificação pela norma NBR-10.004 revelam a necessidade de cuidado no manuseio e transporte de solo contaminado removido, sob risco de exposição ocupacional, além da possibilidade de contaminar o solo e o ambiente adjacente à contaminação, por eventuais acidentes que possam ocorrer.

Além disso, ficam descartadas as possibilidades de “diluição” desse solo contaminado (resíduo classe I), através de sua mistura com solo não

contaminado, como forma de baratear sua destinação (na esperança de “transformá-lo” em classe IIA ou IIB), pois, além de ser proibido pela legislação vigente (Lei 12.300/2006), não compensa financeiramente, pois é nesta mesma proporção (1:5) a relação de custo de destinação em aterros de resíduos classe IIA e I.

Outra constatação interessante é que os solos naturais locais, resultantes principalmente da alteração intempérica de pelitos da Formação Corumbataí, ou mesmo os solos locais pouco impactados pela atividade industrial, que poderiam ser considerados inertes, por vezes recebem, se analisados pela norma NBR 10.004, uma classificação IIA (não inerte, não perigoso), devido à solubilização do alumínio e ferro, eventualmente, também do manganês.

É provável que haja novamente o papel dos colóides nesses testes de solubilização, em que parte deles não é retido nas membranas filtrantes (0,45µm) e, com a digestão ácida, são liberados íons destes elementos, os quais são detectados pelos métodos analíticos usuais.

Como opção de remediação da área de detalhe, dados os elevados teores de chumbo, o órgão ambiental (CETESB) propôs uma técnica *ex situ*, com remoção do solo contaminado e sua destinação adequada. Com base nas recomendações previstas em BONACIN SILVA (2001) e nas tratativas com ceramistas, foi dada preferência ao não envio do solo removido para aterros de resíduos, e à utilização da experiência empírica prévia de empresas de Rio Claro, que efetuam trabalhos de reaproveitamento de resíduos sólidos das indústrias do PCSG. Além disso, proporcionou-se o atrelamento da presente pesquisa à execução prática da recuperação proposta para a área de detalhe.

Como alternativa para a destinação final do solo contaminado removido, foi proposta sua incorporação, após um beneficiamento simplificado, na produção de placas cerâmicas, através de misturas, no processo produtivo, deste solo contaminado às massas cerâmicas compostas de matérias-primas tradicionais síltico-argilosas naturais (predominantemente, rochas pelíticas da Formação Corumbataí). Esta opção visou a uma solução local

para a problemática das áreas contaminadas, além de minimizar os riscos de transporte de resíduos perigosos.

Processo semelhante já vem sendo efetuado pelas indústrias do PCSG de forma “empírica”, com testes expeditos mas ainda sem a existência de um estudo sistemático mais detalhado. Visa à incorporação de resíduos sólidos gerados atualmente (“raspas”), com o intuito de minimizar a geração de passivos ambientais (material estocado ou, na pior das hipóteses, disposição inadequada de resíduos sobre o solo e conseqüente geração ou ampliação de áreas contaminadas).

Complementando-se, os resíduos da depuração de gases também começaram a serem utilizados recentemente. É o caso de sistemas de tratamento de efluentes gasosos implementados para controle das emissões de fluoreto, por exemplo, com adição de cal antes dos filtros-manga.

O total de solo removido, atividade efetuada em três campanhas de extração, foi de praticamente 6.000 toneladas (5.993,8 toneladas), sendo que o grande incremento em relação ao planejamento inicial deveu-se à execução menos adequada das obras, todas em estação chuvosa.

O acompanhamento das obras de remoção por esta pesquisa deu-se através da realização de análises diversas, que indicaram tanto impactos ambientais positivos, como a retirada do solo contaminado em si, quanto negativos, devido aos problemas executivos nas obras. Considera-se que o saldo é positivo, pois a remoção de solo contaminado proporcionou a diminuição do risco, bem como de uma fonte de contaminação ambiental.

A **Figura 52** apresenta o panorama topográfico da área de detalhe antes e após as três etapas de remoção. Deve-se observar que foram efetuados estudos contratados pelos ceramistas após as obras de remoção, os quais constataram diminuição significativa dos teores de chumbo no solo. Estes estudos juntar-se-ão à avaliação de risco a ser efetuada na RLSG como um todo, dentro do prosseguimento das ações de intervenção.

O monitoramento da qualidade das águas superficiais, com coletas antes, durante e após a primeira etapa de remoção, permitiu observar que o boro encontra-se acima dos limites estabelecidos para corpos d'água da classe 2

(caso do córrego Fazenda Itaqui). Estes valores (até 1,44mg/L) não são exclusivos da área de detalhe, havendo não conformidades mesmo a montante desta (até 1,23mg/L), indicando que, não obstante sua contaminação ambiental, as áreas I e II da RLSG, a montante, necessitam de investigação detalhada.

Uma possibilidade complementar aventada é a origem natural do boro, o que não foi identificada no monitoramento ambiental efetuado por BONACIN SILVA (2001), inclusive na área de referência. No entanto, esta questão mereceria uma investigação em escala mais ampla e considerando-se, de forma integrada: ambiente de sedimentação e suas características; as diversas bacias hidrográficas e aquíferos locais e regionais; as atividades antrópicas e características de uso do solo; a qualidade e os usos dos recursos hídricos.

Por outro lado, as concentrações elevadas de boro, acima de 0,5mg/L (limite estabelecido pelos valores orientadores – CETESB, 2005c) e valores de pH acima de 7, observados em pelo menos um dos poços tubulares das indústrias cerâmicas do PCSG, em levantamentos locais citados em CETESB (2002a, 2005d), devem ser interpretados com atenção, pois tais poços exploram águas subterrâneas do aquífero Tubarão, estas sim podendo apresentar concentrações naturais mais elevadas, como nos levantamentos efetuados pelo DAEE na década de 1980.

Figura 52 – Panorama topográfico da área de detalhe antes e após as obras de remoção de solo.

Quanto às alternativas de mistura, testes-piloto de caráter tecnológico, ainda que preliminares, efetuados com misturas de massas cerâmicas tradicionais (pelitos), indicam que há um controle tecnológico atrelado à proporção de uso de solo (contaminado ou não) ou “raspa” atual na mistura.

O aumento do percentual de uso de “raspas” atuais, misturadas às rochas da Fm. Corumbataí, provoca diminuição da absorção de água e elevação da retração linear de queima, pois essas “raspas” contêm certa quantidade de esmalte (fundente), ocasionando em melhor densificação dos corpos de prova, devido ao preenchimento mais eficiente dos poros das peças cerâmicas.

De forma oposta, o aumento do percentual de uso de solo, quer contaminado, quer não contaminado, misturado às rochas da Fm. Corumbataí, provoca elevação da absorção de água e diminuição da retração linear de queima, pois o solo contém impurezas que podem gerar aumento de porosidade e da possibilidade de ocorrência de falhas, como trincas.

Do ponto de vista tecnológico, quanto às características físicas observadas, de forma praticamente geral, misturas nas rochas da Formação Corumbataí de até 2%, quer de solo (com ou sem contaminação), quer de “raspa” atual, podem ser efetuadas, desde que haja um controle de qualidade no processo produtivo e o devido cuidado com sua manipulação (manuseio).

Pode-se afirmar que há um controle tecnológico nas misturas, de tal forma que o uso de elevados percentuais de solo misturado às rochas da Formação Corumbataí não é adequado, o que é positivo, pois também inibe o eventual uso de misturas com elevado percentual de solo contaminado por parte das indústrias.

As variações das características físicas observadas sugerem que caso haja restrições de ordem tecnológica nos processos de produção de revestimentos com misturas, as mesmas serão devido à adição de solo (contaminado ou não), ou seja, pelas transformações que o próprio processo natural de alteração intempérica produz nas rochas da Formação

Corumbataí e não necessariamente pela introdução de contaminantes como o chumbo neste solo.

Invariavelmente, deve-se considerar o tipo de uso (finalidade) a ser dado aos revestimentos produzidos e suas respectivas limitações atreladas (residencial, comercial, industrial, lazer etc.; piso, parede etc.; uso externo ou interno), bem como especificações de resistência a manchas, limpabilidade, resistência química, entre outras.

Testes de classificação pela norma NBR 10.004 indicaram que: a) o solo contaminado removido pré-queima é resíduo perigoso (classe I), portanto, sua manipulação requer cuidados especiais, para minimizar os riscos à segurança ocupacional e ao ambiente; o mesmo se dá em relação às “raspas” atuais; e b) testes efetuados em amostras queimadas (corpos de prova) indicaram que mesmo que se adicione 50% de solo contaminado, as placas cerâmicas resultantes serão classificadas como resíduo não perigoso (extrato lixiviado $< 1\text{mg/L Pb}$), o que é positivo para opção das misturas.

Não foram observadas não conformidades em testes de toxicidade efetuados (irritação ocular e cutânea; toxicidade aguda, oral e cutânea; e testes com bactérias luminescentes), o que é, a princípio, positivo, mas, dadas as elevadas concentrações de chumbo encontradas nas análises químicas e os resultados dos testes de solubilização e lixiviação, os quais indicaram condições mais agressivas, não se descartam falsos positivos, e há a necessidade de reflexão sobre a adequabilidade do uso de determinados métodos de análise toxicológica ou ecotoxicológica, inclusive a preparação das amostras. Além disso, devem ser procuradas técnicas que sejam menos agressivas aos animais utilizados em testes padronizados, como os da OECD, de preferência sem uso de animais.

Considerando-se aspectos tecnológicos, geoquímico-ambientais, toxicológicos e de segurança ocupacional, os resultados obtidos indicaram que a alternativa das misturas é viável, desde que algumas condições de controle de qualidade sejam respeitadas, incluindo: execução criteriosa das obras de remoção e transporte de solo contaminado; cuidados na

manipulação deste material, notadamente antes da queima nos fornos; controle de qualidade nos processos de mistura; e gerenciamento e controle dos resíduos sólidos e efluentes diversos gerados.

Além disso, essa alternativa de misturas revelou-se mais acessível, comparativamente a outras possibilidades, como disposição em aterros de resíduos e co-processamento, tanto do ponto de vista econômico-financeiro – a experiência realizada em Santa Gertrudes teve um custo estimado, já incluindo licenciamento ambiental, transporte, beneficiamento simplificado e retorno às indústrias da ordem de R\$120,00/tonelada, abaixo dos custos de mercado para somente recebimento de resíduos classe I em aterros de resíduos ou co-processamento em fornos de clínquer.

Por outro lado, o aumento da massa removida de solo contaminado da área de detalhe, por problemas operacionais nas obras, além de encarecer a alternativa da misturas, provocou aumento do risco de acidentes.

De qualquer forma, a alternativa de se efetuar as misturas trata-se de uma solução local, com deslocamentos máximos de 15km, incluindo todos os trajetos desde o sítio de remoção (área de detalhe) ao local de beneficiamento e o retorno às indústrias – este aspecto é bastante positivo, pois diminui riscos de acidentes pelo transporte de resíduos perigosos, em distâncias mais longas, deste Santa Gertrudes até os locais dos aterros licenciados ou outras formas de destinação adequada (fornos de cimenteiras, por exemplo), o que, pela localização das opções disponíveis atualmente, é acima de 100km e ainda tendo que passar por áreas densamente habitadas, como a Região Metropolitana de Campinas.

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A área de detalhe da RLSG era um local contaminado, com concentrações muito elevadas de chumbo no solo, em alguns locais acima de 10.000mg/kg, evidenciando necessidade de intervenção.

A partir de estudos efetuados, observou-se que os principais fatores geoquímico-ambientais controladores da contaminação ambiental na RLSG são: granulometria dos solos (predominantemente fina, argiloso-siltosa a siltico-argilosa); pH das águas intersticiais (normalmente, o meio é neutro a levemente alcalino); presença de óxidos e hidróxidos diversos no solo; chumbo como principal contaminante e parâmetro-guia para diagnóstico da contaminação do solo, devido a suas elevadas concentrações tóxicas e expressiva distribuição espacial nos locais contaminados; relação da contaminação ambiental diagnosticada com a disposição inadequada de resíduos sólidos das indústrias cerâmicas do PCSG; entre outros.

As obras de remoção de solo contaminado da área de detalhe foram efetuadas em estação chuvosa e em três etapas, de forma distinta e menos adequada em relação a seu planejamento de projeto, propiciando o aumento do risco de acidentes e da possibilidade de liberação ou migração de contaminantes durante operações de retirada de solo da área de detalhe e seu transporte.

No caso do boro analisado em águas superficiais, foram encontradas concentrações acima dos limites permitidos (Resolução CONAMA 357/2005) mesmo a montante do local de remoção (a área de detalhe), sugerindo a existência de outras fontes a montante da área de detalhe e indicando a necessidade de estudos detalhados na RLSG como um todo.

O solo removido, considerado resíduo sólido devido à necessidade de destinação adequada, foi classificado como perigoso (classe I), com elevadas concentrações de chumbo na massa bruta (classificação da edição 1987 da norma NBR-10.004 da ABNT) e no extrato lixiviado (para as duas versões da norma, de 1987 e 2004). Mesmo misturas 1:5, em massa, entre

solo contaminado da área de detalhe e solo natural da região, não impactado, foram classificadas como resíduo perigoso, devido à persistente lixiviação do chumbo.

A alternativa testada para a destinação final deste material foi sua incorporação na produção de placas cerâmicas, através de misturas, no processo produtivo, às massas cerâmicas compostas de matérias-primas tradicionais siltico-argilosas naturais (rochas pelíticas da Formação Corumbataí), tendo em vista uma solução local para a problemática das áreas contaminadas.

De forma complementar, também foram efetuados testes iniciais de misturas com “raspas” atuais. Ambos tipos de misturas mostraram-se como aplicações viáveis para fins da produção de placas cerâmicas de revestimento.

Considerando-se aspectos tecnológicos, geoquímico-ambientais e de segurança ocupacional, os resultados indicaram que a alternativa das misturas é viável, desde que as obras de remoção e transporte de solo contaminado sejam efetuadas de forma criteriosa (parte operacional) e em condições adequadas (estação seca, entre outras); que haja cuidados na manipulação deste material, notadamente antes da queima nos fornos; que haja controle de qualidade nos processos de mistura; e gerenciamento e controle dos resíduos sólidos e efluentes gerados. Raciocínio análogo aplica-se às “raspas” atuais.

Além disso, esta alternativa local de misturas revela-se mais adequada, comparativamente a outras possibilidades, como disposição em aterros de resíduos e co-processamento, tanto do ponto de vista econômico-financeiro, quanto pela diminuição dos riscos de acidentes pelo transporte de resíduos perigosos, em distâncias mais longas, deste Santa Gertrudes até os locais de destinação adequada licenciados.

Algumas recomendações são sugeridas:

- utilizar, de forma construtiva, a experiência adquirida com a realização do planejamento prévio, execução das obras de remoção e transporte de

solo contaminado da área de detalhe em futuras atividades de intervenção análogas, sejam dentro ou além da RLSG; além disso, aproveitar essa experiência também para a execução de práticas de educação ambiental;

- efetuar ou aprimorar práticas de gerenciamento de resíduos industriais no PCSG, incluindo segregação dos resíduos gerados por tipo e características;
- executar ou aprimorar ações de prevenção à poluição e produção mais limpa por parte das indústrias cerâmicas, evitando a geração de passivos ambientais representados por áreas contaminadas ou mesmo pelo estoque de resíduos sólidos;
- efetuar estudo detalhado do comportamento hidrobiogeoquímico do boro na RLSG como um todo;
- avaliar a possibilidade de utilização de técnicas de atenuação natural monitorada em locais da RLSG que não apresentem contaminação em níveis tão elevados quanto à área de detalhe;
- no entendimento ambiental da RLSG como um todo, considerar variáveis de ordem hidrogeoquímica; do meio biótico; do uso e ocupação do solo (pretérito, atual e potencialmente futuro); e dos processos do meio físico-hídrico nela atuantes;
- efetuar o detalhamento de testes toxicológicos e ecotoxicológicos quanto aos efeitos à saúde humana e ambiental da inserção de solo contaminado removido da RLSG misturado à produção de placas cerâmicas do PCSG; de forma análoga, efetuar o mesmo em relação às “raspas” atuais;
- para essas mesmas misturas, efetuar o detalhamento dos estudos tecnológicos, com testes complementares, com a presença de esmaltes e corantes, variações da qualidade das argilas naturais, variações na temperatura de queima e nas composições de esmaltes e corantes;

- efetuar testes análogos de misturas na produção de cerâmica estrutural, com possibilidade de aumentar o leque de opções;
- efetuar estudos específicos sobre outras alternativas de remediação, possibilitando uma análise comparativa de prós e contras, além de agregar, se for o caso, outras opções de mitigação da contaminação ambiental;
- efetuar estudos específicos sobre a contaminação dos sedimentos dos lagos da RLSG e estratégias para sua recuperação ou atenuação;
- integrar os diversos estudos e pesquisas de finalidade ambiental, já efetuados ou em andamento, na RLSG e no PCSG;
- aproveitar o conhecimento e as experiências adquiridas nesta pesquisa na realização da futura avaliação de risco, prevista pelo Plano de Intervenção da RLSG, bem como nas demais investigações complementares e eventuais intervenções posteriores;
- prosseguir e incrementar o fundo ambiental criado pelos ceramistas para estudos e intervenções ambientais no âmbito do PCSG.

Deve-se observar que algumas destas recomendações já estão sendo objeto do prosseguimento da pesquisa.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCERAM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. **Terminologia e panorama do setor cerâmico no Brasil**. Disponível em: <www.abceram.org.br>. 2006.

ABETRE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE TRATAMENTO, RECUPERAÇÃO E DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama das estimativas de geração de resíduos industriais. Relatório final (outubro 2002 a maio 2003)**. São Paulo, 2003.

ABETRE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE TRATAMENTO, RECUPERAÇÃO E DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama atual de resíduos industriais**. Palestra – Diógenes Del Bel, Diretor-Presidente. ABETRE, Brasília, 2006.

ABGE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE GEOLOGIA DE ENGENHARIA. **Ensaio de Permeabilidade em solos – Orientações para sua execução no campo**. 3ª ed., Boletim n. 4, 1996.

ABGE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE GEOLOGIA DE ENGENHARIA. **Livro da ABGE – Geo-Engenharia**, 1999.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **Norma técnica NBR-10004 Resíduos sólidos – classificação**. Rio de Janeiro. 63p. 1987a.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Norma técnica BR- 10005: Lixiviação de resíduos sólidos - procedimento**. Rio de Janeiro, 1987b.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Norma técnica NBR-10006: Solubilização de resíduos sólidos - procedimento**. Rio de Janeiro; 2p., 1987c.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Norma técnica NBR-10007 Amostragem de resíduos sólidos - procedimento**. Rio de Janeiro, ABNT, 25p. 1987d.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS –. **Norma técnica NBR-9896: Glossário de poluição das águas – terminologia**. Rio de Janeiro, 94p., 1993.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Norma técnica NBR-13816: Placas cerâmicas para revestimento - Terminologia**. Rio de Janeiro; 4p., 1997a.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Norma**

técnica NBR-13817: Placas cerâmicas para revestimento - Classificação. Rio de Janeiro; 3p., 1997b.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Norma técnica NBR-13818: Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios.** Rio de Janeiro; 78p., 1997c.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Norma Técnica NBR-13895: Construção de poços de monitoramento e amostragem.** Rio de Janeiro; 8p.1997d.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-10004: Resíduos sólidos – classificação (versão revisada).** Rio de Janeiro, 2004.

ADRIANO, D. C. **Trace elements in terrestrial environment.** New York, USA. Springer – Verlag, 533 p., 1986.

ALEXANDRE, G.A.L. **Behavior of lead in the unsaturated zone in tropical climate (urban and agricultural area in the State of São Paulo, Brazil).** In: CONGRESS OF INTERNATIONAL ASSOCIATION OF HYDROGEOLOGISTS, 26, Alberta, Canada, IAH, B01/CD-ROM, 1995.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution.** London, Blackie Academic & Professional, 291 p., 1993.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils.** New York, USA: Blackie Academic & Professional, 368 p.,1995.

ALMODOVAR, M.L.N. **Estudo da anomalia de cromo nas águas subterrâneas da região nordeste do Estado de São Paulo, SP.** 1995. 101p. (Dissertação de Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ALMODOVAR, M.L.N. **A origem natural da poluição por cromo no aquífero Adamantina, município de Urânia (SP).** 2000. 199p. (Tese de Doutorado) -Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ALVES, F. Poluição industrial: SP tem mais de 2 mil áreas potencialmente contaminadas. **Saneamento Ambiental.** V. 37, p. 12 – 13, 1996.

AMARANTE, A. **Comportamento geoquímico de metais pesados em sedimentos argilosos da Bacia de São Paulo, Suzano - SP.** 1997. 98p. (Dissertação de Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ANA - AGENCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Cadernos sobre recursos hídricos e bacias hidrográficas do Brasil.** Brasília, 2002.

ANA - AGENCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Caderno de Recursos Hídricos**

– **Disponibilidade e demandas de recursos hídricos no Brasil**. Brasília, 2005.

ANFACER - ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO. **Análise setorial - cerâmica ou materiais de revestimento**. São Paulo, Disponível em: <www.anfacer.org.br>, 2003. Acesso em: 2006.

ANJOS, J. A. S. A. **Estratégias para remediação de um sítio contaminado por metais pesados – estudo de caso**. 1998. 157 p. (Dissertação de Mestrado) – Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, São Paulo.

ANJOS, J. A. S. A. **Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (Wetland) no controle da poluição por metais pesados: o caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação / BA**. 2003. 301 p. (Tese de Doutorado) – Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, São Paulo.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** – 20th Edition, 2000.

ARIZA, J. I. et al. Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. **Analytica Chimica Acta**, v.413, n. 2, p. 151-164, 2000.

ARTEAGA, D. H. **Dinâmica de cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco no sistema solo – planta**. 1996. 84p. (Dissertação de Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, MG, Viçosa.

ASPACER - ASSOCIAÇÃO PAULISTA DE CERÂMICA DE REVESTIMENTO. **Avaliação de área contaminada para fins de “cubagem”, em Santa Gertrudes, SP: relatório técnico**. Executado pela empresa GEO-INF, 2002.

ASPACER - ASSOCIAÇÃO PAULISTA DE CERÂMICA DE REVESTIMENTO. **Remoção de solo contaminado e recomposição da “área de detalhe”, região dos lagos de Santa Gertrudes, SP - solicitação de autorização da obra junto ao DEPRN e projeto executivo: relatório técnico**. Executado pela empresa TERRAPLEX, 2003.

ASPACER - ASSOCIAÇÃO PAULISTA DE CERÂMICA DE REVESTIMENTO. **Dados nacionais, do Estado de São Paulo e do pólo cerâmico de Santa Gertrudes – setor de cerâmica ou materiais de revestimento**. São Paulo, Disponível em: <www.aspacer.org.br>. 2006.

ASSUNÇÃO, J. C. B. **Análise mineralógica, geoquímica e textural de lodos gerados e dispostos pela ETE de Barueri - SP: associações com metais pesados e seus efeitos no solo**. 1996. 126 p. (Dissertação de Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ASSUNÇÃO, J. C. B. **Avaliação geoquímica, mineralógica e textural de lodos residuais gerados na ETE de Barueri – SP: Influências no solo e na água subterrânea.** 2001. 215 p. (Tese de Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTS AND MATERIALS. **ASTM Standards on Ground Water and Abandonment Procedures.** Designation D 4696-92: Standard Guide for Poreliquid Sampling From The Vadose Zone, ASTM Publication, n 03-418196-38, p. 68-98. EUA, 1996.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTS AND MATERIALS. **Standard guide for pore-liquid sampling from the vadose zone**, p. 68-81 (D 4696 – 92). EUA, 1998.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Top 20 hazardous substances on the CERCLA Priority List of Hazardous Substances for 1997.** ATSDR, EUA. Disponível em: <www.atsdr.cdc.gov/cercla>. 1997.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Cadmium - most frequently asked questions.** CAS# 7440-43-9. ATSDR, EUA. Disponível em: <www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.html>. 1999a.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for cadmium.** CAS# 7440-43-9. ATSDR, EUA. Disponível em: <www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.html>. 1999b.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Glossary of terms.** ATSDR, EUA. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/atsdr8080.gov>>. 2000.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Boron - most frequently asked questions.** CAS# 7440-42-8. ATSDR, EUA. Disponível em: <www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp26.html>. 2002a.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for boron.** Contract n.205-88-0608. ATSDR, EUA. Disponível em: <www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp26.html>. 2002b.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Top 20 hazardous substances on the CERCLA Priority List of Hazardous Substances for 2005.** ATSDR, EUA. Disponível em: <www.atsdr.cdc.gov/cercla>. 2005a.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Lead - most frequently asked questions.** CAS# 7439-92-1. ATSDR, EUA. Disponível em: <www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.html>. 2005b.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for lead.** ATSDR, EUA. Disponível em:

<www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.html>. 577p., 2005c.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Zinc - most frequently asked questions**. CAS# 7440-66-6. ATSDR, EUA. Disponível em: <www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60.html>, 2005d.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for zinc**. CAS# 7440-66-6. ATSDR, EUA. Disponível em: <www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60.html>. 307p., 2005e.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Candidate Substances for the 2005 Priority List, Sorted by Name**. ATSDR, EUA. Disponível em: <www.atsdr.cdc.gov/cercla/clist-supportdoc.html>. 2005f.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Glossary of terms**. ATSDR, EUA. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/glossary.html>>. 2006a.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act - CERCLA**. ATSDR, EUA. Disponível em: <www.atsdr.cdc.gov/cercla>. 2006b.

AYRES, J. R. **Sobre o Risco. Para compreender a Epidemiologia**. São Paulo, Editora Hucitec, 2002.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento de Toxicidade**. São Paulo, Atheneu, 2003.

AZIKAINEN, J. M.; NIKOLAIDIS, N. P. Sequential extraction of chromium from contaminated aquifer sediments. **Ground Water Monitoring and Remediation**, Spring, p.185-191, 1994.

BARCELÓ, J. & POSCHENRIEDER, C. Respuesta de las plantas a la contaminación por metales pesados. **Suelo y plantas**, v. 2, p. 345 – 361, 1992.

BARRETO, A. B. C. et al. **Avaliação da contaminação por hexaclorociclohexano (HCH) no subsolo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, Rio de Janeiro**. In: REGEO'99 4º Congr. Brás. Geotecnia Ambiental, Anais, São José dos Campos, p. 410 – 418, 1999.

BARTH, F. T. **Fundamentos para gestão de recursos hídricos**. In: BARTH, F.T.; POMPEU C. T. Modelos para gerenciamento de recursos hídricos. ABRH/EDUSP. São Paulo, p.1-91, 1987.

BASE - BASE AEROFOTOGRAMETRIA E PROJETOS S/A. **Acervo de fotos aéreas da região de Santa Gertrudes - ano 1972** (069/71 - SP-39-36436/IBC-GERCA) Escala original 1:25000. São Paulo, BASE, 1972.

BASE - BASE AEROFOTOGRAMETRIA E PROJETOS S/A. **Acervo de fotos aéreas da região de Santa Gertrudes - ano 1995** (069/95 - O-579/PM-Rio Claro) Escala original 1:25000. São Paulo, BASE, 1995.

BEAULIEU, M. **The use of risk assessment and risk management in the revitalization of brownfields in North America: a controlled opening.** CONFERENCE PROCEEDINGS CONTAMINATED SOIL. v. 98, p. 51-59., 1998.

BECKETT, P. H. T. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges and sludge-treated soils. **Advances in soil Science.** v. 9, p. 143-176., 1989.

BERNARDES JUNIOR, C. **Avaliação de risco de longo prazo, em casos de contaminação de águas subterrâneas como instrumento de gerenciamento e remediação.** 1995. 192p. (Tese de Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

BEVILACQUA, J. E. **Caracterização da labilidade de espécies químicas de chumbo em água do mar, via modelos químicos – Comparação com amostras da região estuarino-lagunar de Cananéia, por voltametria de redissolução anódica.** 1992. 156 p. (Dissertação de Mestrado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

BEVILACQUA, J. E. **Estudos sobre a caracterização e a estabilidade de amostras de sedimentos do rio Tietê.** 1996. 171 p., (Tese de Doutorado) - Instituto de Química - Universidade de São Paulo, São Paulo.

BLASCO, A. et al. **Tratamiento de emisiones gaseosas efluentes líquidos y residuos sólidos de la industria cerámica.** Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, Universitat Jaume I, Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas -AICE.. p. 1-191, 1997.

BONACIN SILVA, A. L. **Caracterização ambiental e estudo do comportamento do chumbo, zinco e boro em área degradada por indústrias cerâmicas – região dos lagos de Santa Gertrudes, SP.** 2001. 222 p., (Dissertação de Mestrado) - Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo, São Paulo.

BONACIN SILVA, A. L.; HYPOLITO, R. Hydrogeochemical investigation of the influence of ceramic industry wastes on the Fazenda Itaquí basin, Brazil. **Reed Book Series IAHS Publ.** Special Issue: VI Scientific Assembly of the Int'l. Association of Hydrological Sciences (IAHS), Maastricht, The Netherlands. ISBN 1-901502-56-2. n. 269, p. 361-366, 2001.

BONACIN SILVA, A. L. et al. Management of contaminated areas - the case of Fazenda de Itaquí drainage basin, surrounded by glazed ceramics industries in Santa Gertrudes, Brazil - preliminary results. In: **XXXI Congress of IAH, München, Germany. Proceedings...** IAH/Balkema Publ., v. 2, p.

1135-1137, ISBN 90 2651 850 1. 2001.

BONACIN SILVA, A. L.; ALEJANDRO, S. C. **Soluções para caracterização, gerenciamento e remediação de áreas contaminadas**. Palestra VI Semana do Meio Ambiente – Os caminhos da indústria, FIESP, São Paulo, 2004.

BONACIN SILVA, A. L.; GÜNTHER, W. M. R. Caracterização de áreas contaminadas e o caso de Santa Gertrudes. **III Seminário Estadual Áreas Contaminadas e Saúde: O Olhar e o Papel da Universidade**. Faculdade de Saúde Pública da USP. Artigo, 9p., São Paulo, SP, 2004.

BONACIN SILVA, A. L.; GÜNTHER, W. M. R. Uso de solo e sedimentos contaminados por resíduos de indústrias cerâmicas como matéria-prima para massas cerâmicas para a indústria de revestimentos – metodologia aplicada ao caso de Santa Gertrudes, SP. **XLIX Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais**. Artigo 19-15, 12p. São Pedro, SP; 2005, 1 CD-ROM.

BOSCOV, M. E. G. **Contribuição ao projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos**. 1997. 269 p. (Tese de Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

BRAGA, B, et al. **Introdução à Engenharia Ambiental**. Prentice Hall. São Paulo, 2002.

BRASIL. 2006. **Coletânea de legislação ambiental, sobre áreas contaminadas e recursos hídricos no Brasil**. Disponível em: <www.mma.gov.br>, <www.cnrh-srh.gov.br>, <www.ibama.gov.br>. 2006.

BROOKINS, D.G. **Eh-pH diagrams for geochemistry**. New York. Springer Verlag, 185 p., 1988.

BURMASTER, D. E.; LEHR, J. H. It is time to make risk assessment a science. **Groundwater Monitoring Review**, USA, Summer, p. 5-15, 1991.

CALAMARI, D. et al. Influence of water hardness on cadmium toxicity to *Salmo gairdneri* Rich. **Water Res.** v. 14, p. 1421-1426, 1979.

CASARETT & DOULL, I. **Toxicology - The Basic Science of Poisons**. 6th ed., New York, Pergamon Press Inc., 2002.

CAVALCANTE, W. F. V. **Aproveitamento de resíduos cerâmicos da indústria de louças sanitárias para produção de massas para revestimento cerâmico**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

CAVE, P. S. E. **The use of boron wastes in ceramic tile bodies**. II International Boron Symposium. 8 p, 2004. Disponível em: <www.xasa.com/grupos/en/sci/article/9294/sci.materials.ceramics>, acesso

em: 28/01/2004.

CCME - CANADIAN COUNCIL OF MINISTRIES OF THE ENVIRONMENT. The National contaminated sites remediation program, 1992-93 **Annual report**. Winnipeg, CCME, 18 p., 1995.

CPEHS - CENTRO PANAMERICANO DE ECOLOGIA HUMANA Y SALUD. **Evaluation epidemiológica de riesgos causados por agentes químicos ambientales: generalidades**. Toluca, ECO-Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, v. 1, 1985.

CETEC - CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA. **Primeiro Relatório de Situação dos Recursos Hídricos (“Relatório Zero”) da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí - PCJ**. São Paulo, 2000.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Resíduos sólidos industriais**. São Paulo, 233p., 1993.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Inventário de Resíduos Industriais do Estado de São Paulo. Inventário das fontes fixas e de Locais de Tratamento e Disposição Final de Resíduos Sólidos**. Atualização do levantamento de 1992. São Paulo, 1996.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Recuperação dos lagos de Santa Gertrudes**. Relatório técnico 4/97. CETESB – Agência Ambiental de Piracicaba, 2 p., 1997a.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Contaminação de peixes e sedimento de lagoas em Santa Gertrudes**. Parecer técnico 7/97. CETESB, DAHI. São Paulo, 8 p., 1997b.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Lagoas de Santa Gertrudes, poluição por metais**. Parecer técnico 9/97. CETESB, EQSS. São Paulo, 7 p., 1997c.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas. Projeto CETESB – GTZ**. Cooperação técnica Brasil – Alemanha. São Paulo, 385 p., 1999.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Projeto de prevenção à poluição em indústrias de pisos e revestimentos cerâmicos**. Primeiro Relatório Técnico - CETESB. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br>, São

Paulo, 2000.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do Estado de São Paulo**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/solo_geral.asp>, São Paulo, 2001a.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Plano de Intervenção para a recuperação ambiental da região dos lagos de Santa Gertrudes**. Elaborado pelo grupo técnico do projeto Corumbataí-Cerâmicas. São Paulo/Piracicaba. São Paulo, 17 p.; 2001b.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Análises químicas de sedimentos de fundo, solo e águas na “Região dos lagos” de Santa Gertrudes, SP**. Relatório técnico. Acesso restrito. São Paulo, 2002a.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Projeto de prevenção à poluição em indústrias de pisos e revestimentos cerâmicos**. Relatório técnico – CETESB (minuta). São Paulo, 2002b.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Relatório da qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo – 2001-2003**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/agua_geral.asp>. São Paulo, 2004.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Inventário das áreas contaminadas do Estado de São Paulo - novembro de 2005**. São Paulo, 2005a.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. Disponível em (versão atualizada): <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/manual.asp>. São Paulo, 2005b.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do Estado de São Paulo – atualização – novembro/2005**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. São Paulo, 2005c.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Projeto Corumbataí Cerâmicas – Negociação de conflitos ambientais com o envolvimento**

de segmentos sociais e o pólo cerâmico de Santa Gertrudes. Piracicaba (SP), 2005d.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo – 2004.** Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/relatorios.asp>>, São Paulo, 2005e.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Produção mais limpa e Prevenção à Poluição.** Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ambiente/producao_limpa/apresentacao.asp>. São Paulo, 2005f.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Conceitos, informações e relação de áreas contaminadas.** Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/areas.asp>. São Paulo, 2006a.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Inventário das áreas contaminadas do Estado de São Paulo – maio de 2006.** Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp>. São Paulo, 2006b.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Rede Latino-Americana de Prevenção e Controle da Contaminação do solo e das águas subterrâneas** – oficina de concepção realizada em 08 de agosto de 2006. Documentos disponíveis em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/rede/default.asp>>. São Paulo, 2006c.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Utilização de resíduos industriais em massa para fabricação de cerâmica estrutural - procedimento.** Minuta de norma técnica. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. CETESB, São Paulo, 2006d.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO; ASPACER - ASSOCIAÇÃO PAULISTA DE CERÂMICA DE REVESTIMENTO. **Termo de Ajustamento de Conduta - Projeto Corumbataí Cerâmicas.** Santa Gertrudes, SP, 01 de setembro de 2006.

CHRISTOFOLETTI, S.R. **Estudo mineralógico, químico e textural das rochas sedimentares da Formação Corumbataí - "jazida Cruzeiro" - e suas implicações nos processos e produtos cerâmicos.** 1999. 112p. (Dissertação de Mestrado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas,

Universidade Estadual Paulista – UNESP, Rio Claro.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução Federal CONAMA n. 312**, de 29 de outubro de 2002, que dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais. Disponível em: <www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res31302.html>

CORVALÁN, C. et al. **Decision-making in Environmental Health. From Evidence to Action**. Londres e Nova York, World Health Organization, 2001.

CORHI - COMITÊ COORDENADOR DO PLANO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS. **Relatório de situação dos recursos hídricos do Estado de São Paulo / Conselho Estadual de Recursos Hídricos, Comitê Coordenador do Plano Estadual de Recursos Hídricos. São Paulo.** Disponível em: <<http://www.sigrh.sp.gov.br/sigrh/basecon/r0estadual/CAPITULO00.HTM>>, 128 p., 1999.

CROZERA, E. H. **Identificação das áreas contaminadas no município de Ribeirão Pires – São Paulo**. 2001. 189 p., (Tese de Doutorado) – Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo, São Paulo.

CUNHA, O. A. Remoção de boro com resina de troca iônica especial. **Saneamento Ambiental**, n. 97, p. 40 – 41, 1997.

CUNHA, R. **Avaliação de risco em áreas contaminadas por fontes industriais desativadas – estudo de caso**. 1998. 152 p. (Tese de Doutorado), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

DAEE - DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. **Banco de dados pluviométricos do Estado de São Paulo**. CTH/DAEE/SRH. 1998. 1 CD-ROM.

DAEE - DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA; UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL JÚLIO DE MESQUITA. **Mapa Geológico do Estado de São Paulo, Folha Campinas, escala 1:250.000**, 1982.

DAVIDSON, C. M. et al. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 291, p. 277-286, 1994.

DIÁRIO OFICIAL DO ESTADO DE SÃO PAULO Projeto Corumbataí – Cerâmicas. **Imprensa Oficial**. São Paulo, p.22, 21 de fevereiro de 2001.

DIAS, C.L. et al. **Derivação de valores de intervenção para chumbo, benzeno e tetracloroetileno, utilizando o modelo de avaliação de risco C-soil, para controle da contaminação de solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**, p. 1-14, 1998, 1 CD-ROM.

DOMENICO, P.A. & SCHWARTZ, F.W. **Physical and chemical hydrogeology**. John Wiley & Sons, New York, p. 824, 1990.

DURÁN DE LA FUENTE (compilador). **Gestión ambientalmente adecuada de residuos sólidos - un enfoque de política integral**. Santiago de Chile: CEPAL-Comisión Económica para América Latina y Caribe de las Naciones Unidas/GTZ-Cooperación Técnica Alemana, 1997.

ELI – Environmental Law Institute. **An Analysis of State Superfund Programs: 50-State Study**. Washington, 2001.

ELRASHIDI, M.A.; O'CONNOR, G. A. Boron sorption and desorption in soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 46, p. 27-31, 1982.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. 2ª Ed., 212p, 1997.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Risk assessment guidance for superfund – volume I – Human health evaluation manual (part A)** – Interin final (EPA/540/1-89/002, USEPA, EUA). 1989.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Glossary of Risk Assessment Related Terms**. February 1st, 1994. EPA, EUA. Disponível em: <www.epa.gov>. 1994.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Drinking Water Glossary**, March 26th, 1996. EPA, EUA. Disponível em: <www.epa.gov>. 1996.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EPA Office of compliance sector notebook project. **Profile of the stone, clay, glass and concrete products industry**. EPA, EUA. Disponível em: <www.epa.org>. 1995.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **NATO/CCMS Pilot Study – Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment and Clean Up of Contaminated Land and Groundwater**. Phase II, Final Report, n. 219. EPA 542-R-98-001a. EPA, EUA. Disponível em: <www.clu-in.com>. 1998.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Cost Estimating tools and resources for addressing sites under the brownfields initiative**. Washington, EPA-625-R-99-001, 33 p., 1999.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Emergency Planning and Community Right-to-know Act – Section 313**: Draft guidance for reporting releases and other waste management activities of toxic chemicals: lead and lead compounds. EPA, EUA. Disponível em:<www.epa.org>. 2000.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Love Canal, NY: Site description, Threat and Contaminants, Cleanup Approach and Progress.** EPA ID# NYD000606947, EPA Region 2, NY, January, 3rd. EPA, EUA. Disponível em: <www.epa.gov/region2/superfund/npl/0201290c.pdf>. 2006a.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **About Superfund.** EPA, EUA. Disponível em: <<http://www.epa.gov/superfund/about.htm>>. 2006b.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Information System - CERCLIS.** EPA, EUA. Disponível em: <<http://www.epa.gov/superfund/sites/cursites/index.htm>>. 2006c.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **National Priorities List - NPL.** EPA, EUA. Disponível em: <http://www.epa.gov/superfund/sites/npl/npl_hrs.htm>. 2006d.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Technology Innovation Program. Remediation Technologies Description.** EPA, EUA. Disponível em: <http://clu-in.org/remed1.cfm#tech_desc>. 2006e.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Integrated Risk Information System - IRIS Substance - Chemical Abstracts Service Registry Number (CASRN).** EPA, EUA. Disponível em: <www.epa.gov/iris/subst/index>. 2006f.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Glossary of Risk Assessment Related Terms.** EPA, EUA. Disponível em: <www.epa.gov/iris/gloss8>. 2006g.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Lead and compounds (inorganic).** IRIS substance file. CASRN 7439-92-1. EPA, EUA. Disponível em: <www.epa.gov/iris/subst/0277>. 2006h.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Cadmium and compounds (inorganic).** IRIS substance file. CASRN 7440-43-9. EPA, EUA. Disponível em: <www.epa.gov/iris/subst/0141.htm>. 2006i.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Zinc and compounds (inorganic).** IRIS substance file. CASRN 7440-66-6. EPA, EUA. Disponível em: <www.epa.gov/iris/subst/0426.htm>. 2006j.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Boron (boron and borates only).** IRIS substance file. CASRN 7440-42-8. EPA, EUA. Disponível em: <www.epa.gov/iris/subst/0410.htm>. 2006l.

ESALQ - ESCOLA SUPERIOR DE AGRONOMIA LUIZ DE QUEIROZ - **Balanco hídrico do município de Rio Claro, segundo método de**

Thornthwaite & Matter, Balanços hídrico de municípios do Estado de São Paulo, ESALQ, Piracicaba, SP, 1999. 1 CD-ROM.

ESALQ - ESCOLA SUPERIOR DE AGRONOMIA LUIZ DE QUEIROZ. **Classificação textural de amostras de solo, com base no teor de argila (%)**. ESALQ, Laboratório de Física dos Solos. 2p. Piracicaba, SP, 2000.

EZAKI, S. **Íons de metais pesados (Pb, Cu, Cr e Ni) associados a solos de cobertura de resíduos sólidos em dois aterros sanitários da região metropolitana de São Paulo – SP**. 2004. 123 p. (Dissertação de Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

FAGUNDES, A. **Manual Prático de Introdução à Cerâmica**. Lisboa. Editorial Caminho AS. 394 p., 1997.

FERRARI, K. R. **Aspectos Ambientais do Processo de Fabricação de Placas de Revestimentos Cerâmicos (Via úmida), com ênfase nos efluentes líquidos**. 2000. (Tese de Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nuclear – IPEN - Universidade de São Paulo, São Paulo.

FERRARI, K. R. et al. **Impacto ambiental em indústria de placas cerâmicas**. In: ENCONTRO NACIONAL SOBRE GESTÃO EMPRESARIAL E MEIO AMBIENTE, 5º, novo 17-19, 1999, São Paulo. Anais... São Paulo, SP: Plêiade, p. 505 –517, 1999.

FERRARI, K. R. Uso de “raspas” na melhoria da qualidade das massas cerâmicas – resultados preliminares. In: **Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica**; 2001 jun; Florianópolis, SC (Brasil). São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2001.

FETTER, C. W. **Contaminant Hydrogeology**. New York. Macmillan Publishing Company. 485 p., 1993.

FETTER, C. W. **Applied Hydrogeology**. Third Edition, Editora Triângulo, New Jersey, University of Wisconsin, 691 p., 1994.

FGV - FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS **Plano Nacional de Recursos Hídricos**. Contrato Administrativo Nº 003/96 - Relatório de Consolidação dos Trabalhos Realizados e R.H. Paraná, 1998.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN G. T. W. **Metal pollution in the aquatic environment**. Springer-Verlag, Berlin, 1983.

FÖRSTNER, U. et al. Sediment quality objectives and criteria development in Germany. **Water Sci. Tech.** v. 28, p. 8-9, p. 307-316. 1993.

FRAJNDLICH, E.U.C. et al. Avaliação do teor de fluoreto em argilas utilizadas como material-prima na indústria cerâmica. In: **Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica**; 2001 jun; Florianópolis, SC (Brasil). São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2001.

FREEZE, R.A. & CHERRY, J.A. **Groundwater**. New York. Prentice Hall. EUA, 1979.

GALETI, P. A. **Solos - guia do técnico agropecuário**. Campinas, Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 142p., 1989.

GARCIA, A.R.C. **Avaliação de risco em uma área contaminada utilizando o modelo C-soil: um estudo de caso**. (Dissertação de Mestrado) – Faculdade de Saúde Pública - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

GARRELS, R.M. & CHRISTIE, C.L. **Solutions, Minerals and Equilibria**. Harper & Row, NY, USA. p. 450, 1964.

GASPAR JÚNIOR, L.A. **Estudo mineralógico, químico e textural das rochas sedimentares da Formação Corumbataí (Jazida Perucchi) e suas implicações com a matéria-prima para cerâmica vermelha**. 147p. (Dissertação de Mestrado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas - UNESP, Rio Claro.

GILLMAM, G.L. A proposed method of measurement of exchange properties of high-weathered soil. **Australian Journal of Soil Research**, v.17, p. 129-141. Australia, 1979.

GLOEDEN, E. et al. Gerenciamento de áreas contaminadas. In: Workshop sobre áreas contaminadas, São Paulo, **Resumos Expandidos**. Cetesb/GTZ/USP, p. 7 – 9, 1997.

GLOEDEN, E. **Gerenciamento de áreas contaminadas na bacia hidrográfica do reservatório Guarapiranga**. 1999. 198p. (Tese de Doutorado) - Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo, São Paulo.

GODINHO, G. R. **Incorporação de resíduos de vidro em cerâmica vermelha. Campos dos Goytacazes (RJ)**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

GOLDBERG, S. et al. Boron adsorption mechanisms on oxides, clay minerals, and soils inferred from ionic strength effects. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 57, p. 704-708, 1993.

GOLDBERG, S. et al. Predicting boron adsorption by soils using chemical parameters in the constant capacitance model. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 64, p. 1356-1363, 2000.

GOMES, C. B. Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia. **XXXI Congresso Brasileiro de Geologia**, Balneário de Camboriú, 111 p., 1980.

GREW, E. S.; ANOVITZ, L. M. Boron – mineralogy, petrology and geochemistry. **Reviews in mineralogy**. Mineralogical Society of América,

Washington (DC), v. 33, 1996.

GRIMSKI, D. **Revitalização de áreas degradadas e contaminadas na Alemanha e Europa**. In: Remediação e revitalização de áreas contaminadas. Signus Editora, São Paulo, p. 2-16, 2004.

GUIMARÃES, V. **Distribuição de metais pesados provenientes dos resíduos de lodo de esgoto em ambiente lacustre**. 2001. 111 p. (Dissertação de Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

GÜNTHER, W. M. R. **Contaminação por disposição inadequada de resíduos industriais contendo metais pesados – estudo de caso**. 1998. (Tese de Doutorado) – Faculdade de Saúde Pública – Universidade de São Paulo, São Paulo.

GÜNTHER, W. M. R. **Área contaminada por disposição inadequada de resíduos industriais de galvanoplastia**. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES Rio de Janeiro:VI-037, p. 2655-2664, 1999.

GÜNTHER, W. M. R. **Áreas contaminadas por resíduos industriais perigosos e usos posteriores à desinstalação industrial: algumas questões de saúde pública**. Anais do 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 4 p., 2001.

GÜNTHER, W. M. R. **Áreas contaminadas por resíduos industriais perigosos e usos posteriores à desinstalação industrial: algumas questões de saúde pública**. In: XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. AIDIS/FEMISCA. Cancún, México, 2002.

GUPTA, U. C. **Boron and its role in crop production**. CRC Press, Boca Raton (FL), 1993.

HIDROAMBIENTE CONSULTORIA. **Avaliação Ambiental da Região dos Lagos de Santa Gertrudes**. Relatório técnico. São Paulo (SP), 1999.

HILLERT, M. What is a metal and what is a heavy metal? **International council on metals and the environment**. Newsletter, v. 5, n. 4, p. 1 - 7. Disponível em: <www.ICME.com>. 1997.

HOCHELA, M. F. J.; WHITE, A. F. **Mineral-water interface geochemistry**. Reviews in Mineralogy – v. 23, 1990.

HOFFMAN, H. **Exemplos de revitalização de áreas degradadas e contaminadas na Alemanha**. In: Remediação e revitalização de áreas contaminadas. Signus Editora, p. 27-42. São Paulo, 2004.

HOULDING, S. W. 3-D Computer Modeling. **Engineering and Mining Journal**, New York, v. 8, p. 45-47, 1988.

HUTCHINSON, T.C. & MEENA, K.M. **Lead, mercury, cadmium and arsenic in the enviroment**. New York. John Wiley. 1987.

HVORSLEV, M.L. **Time lag and soil permeability in groundwater observations**. US Army Corps of Engineers Waterway Experimentation Station. (Bulletin 36). Eua, 1951.

HYPÓLITO, R. **Estudo experimental de alteração intempérica de diabásios**. 1972. 102 p. (Tese de Doutorado) – Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo, São Paulo.

HYPÓLITO, R. **Curso de pós - graduação "Hidroquímica das Águas Naturais"**, CEPAS, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. Texto didático, publicação interna, 50p., 1998.

HYPÓLITO, R. **Métodos de extração seqüencial seletiva**. CEPAS. São Paulo, Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências, 2001.

IAC - INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do IAC**. Campinas, IAC, 94p. (Boletim Técnico, 106). São Paulo, 1986.

IPT - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Mapa Geológico do Estado de São Paulo, escala 1:500.000**. 2 v., 1981.

ITC - INSTITUTO DE TECNOLOGIA CERÁMICA; AICE - ASSOCIACION DE INVESTIGACION DE LAS INDUSTRIAS CERÁMICAS. **Tratamiento de emisiones gaseosas, efluentes líquidos y residuos sólidos de la industria cerámica**. Barcelona . Ripoll, 191p., 1992.

INSTITUTO EKOS BRASIL. **III Seminário Internacional Sobre Remediação In-Situ de Sites Contaminados**. 2004. Disponível em: <www.ekosbrasil.org/seminario>, acessado em: 13/09/2006.

IRRIGART – Consultoria e Engenharia em Recursos Hídricos e Meio Ambiente. **Relatório de Situação dos Recursos Hídricos das bacias Hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí - 2002-3**. Relatório síntese, Piracicaba, 2005.

JACOMETO, M. A. **Passivo ambiental: conceito moderno, velhas práticas**. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./gestao/index.html&conteudo=./gestao/passivoambiental.html>>. 2006.

JENNY, H. Factors of soil formation – a system of quantitative pedology. **Dover Publications**, NY, 1994.

KABATA-PENDIAS, A; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton, CRC Press Inc. 315p. 1984.

KAHN, H. Anotações de aulas – PMI – 5713 **Técnicas Instrumentais aplicadas à tecnologia mineral**, 2002.

KERSTEN, M.; FÖRSTNER, U. Methodology of sequential extraction of metals. **Wat. Sci. Techn.** v. 18, 121p., 1986.

KHARAKA, Y. K.; MAEST A. S. **Water – rock interaction**. Balkema, Rotterdam, 1992.

KIRSCH, H. **Mineralogia aplicada**. edi.1, Tradução: FRANCO, R.R., São Paulo, Polígono, 291p., 1972.

KLUTE. **Methods of Soil Analysis: Part 1** – Physical and Mineralogy Methods. 1986.

KOLESNILOVAS, C. **Custos para recuperação de aquíferos freáticos. Meio Ambiente Industrial**. São Paulo, Editora Tocalino, n. 26, set./out., p. 112 – 118, 2000.

KOT, A.; NAMIESNIK, J. The role of speciation in analytical chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**. v. 2-3, n. 19, p. 69-79, 2000.

LaRC - LABORATÓRIO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS. **Aproveitamento de rejeitos industriais – raspas de esmalte**. relatório técnico. São Carlos, SP, 2001.

LAZANHA, L. K. S. **Subsídios jurídico-sociais para formulação de políticas públicas: revitalização de áreas degradadas por contaminação no Estado de São Paulo**. 2005. 184 p. Dissertação (Mestrado em saúde pública) Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.

LEITE, C. B. B. et. al. Aspectos metodológicos do estudo e caracterização de contaminação de solo e água. In: Workshop sobre áreas contaminadas. São Paulo, **Resumos Expandidos**. CETESB/GTZ/USP, p. 35 – 6, 1997.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. John Wiley & Sons, New York; 1979.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental. Micronutrientes e metais pesados: mitos, mistificação e fatos**. Produquímica, São Paulo, 153p., 1994.

MAGALHÃES, P. F. **Estudo de Viabilidade de Incorporação de Lodo de Estação de Tratamento de Água na Produção de Cerâmica Vermelha**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MAPS.GOOGLE. 2006. **Foto aérea datada de 2005**, acessada pelo software Google Earth. Disponível em: <<http://maps.google.com/?ie=UTF8&ll=-22.462119,->

47.539601&spn=0.027841,0.039911&t=h&om=1>.

MARKER, A. et. al. Avaliação das águas contaminadas na RMSP. **Saneamento Ambiental**, São Paulo, n. 25, p. 36 – 9, 1994.

MARQUES, J. F. **Comportamento de íons Pb, Zn e Cu em área impactada por escória, produto da reciclagem de bactérias chumbo-ácido**. 2003. 116 p., (Dissertação de Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MASSON, M. R. **Rochas da formação Corumbataí como matéria-prima para indústria cerâmica: sua influência na qualidade dos produtos**. 1998. 133p. (Dissertação de Mestrado) – Instituto Geociências e Ciências Exatas – UNESP, Rio Claro.

MATTHEWS, J.E.; HASTINGS, L. Evaluation of toxicity test procedure for screening treatability potential of waste in soil. In: Toxicity assessment – An International Quarterly. Vol. 2, pp. 265-283.

MATOS, A. T. **Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa -MG**. 1995. (Tese de Doutorado) -Univ. Federal de Viçosa, MG.

MCBRIDE, M. B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Advances in Soil Science**. v. 10, p. 1-56. 1989.

MCBRIDE, M. B. **Environmental geochemistry of soils**. New York, Oxford University Press, 406p., 1994.

MCDUFFIE, B. et al. Trace metals in rivers-speciation, transport and role of sediments. **Trace Substances in environmental health**. v. 10, p. 85-95, 1976.

MCGUIRRE, P. E. et al. Potential Sampling Error: Trace Metal Adsorption an Vacuum Porous Cup Samplers. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 56, P. 74-82. EUA, 1992.

MENDES, J.C. **The Passa Dois Group (The Brazilian portion of Paraná basin)**. In: Bigarella, J.J. Becker, R.D. Pinto, I.D. (eds). Problems in Brazilian Gondwana geology, Curitiba, Cons. Nac. Pesq. Centro Invest. Gondwana, Inst. Geol. (UFP) Comis. Carta Geol. Paraná, p. 166-199, 1967.

MESTER, Z. et al. Comparison of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment samples. **Analytica Chimica Acta**. v. 359, p. 133-142, 1998.

MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Legislação, histórico, dados e informações**. Temas pesquisados: meio ambiente, recursos hídricos, áreas contaminadas. Disponível em: <www.mma.gov.br>. 2006.

MOERI, E.; RODRIGUES, D. **Áreas Contamindas. Remediação e**

Redesenvolvimento. Instituto Ekos Brasoç, 2005.

MOORE, J. W. **Inorganic contaminants of surface water - research and monitoring priorities.** Springer-Verlag, 1989.

MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, P. A. **Heavy metals in natural water - applied monitoring and impact assessment.** Spring – Veerlab, New York, 268 p., 1984.

MORAIS, M. R. **Reciclagem de Resíduos de Indústria de Placas Cerâmicas: um Estudo de Caso.** 2002. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) Universidade de São Paulo – Campus de São Carlos, São Carlos.

MOURA, A.N. **Remediação de áreas contaminadas com metais pesados utilizando *Thiobacillus sp.*** Pesquisa de doutoramento, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. Descrição sucinta da pesquisa, iniciada em 2002. Disponível em: <www1.capes.gov.br/estudos/dados/2004>. 2002.

MOZETO, A. Critérios de qualidade de sedimentos (CQS) para metais pesados: Fundamentos teóricos e técnicas para implementação. **Anexo do relatório de bolsa de pós-doutorado – FAPESP processo 00/05296-5.** UFScar, 86p., 2001.

NAS – NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE. **Risk assessment in the federal government managing the process.** Washington, EUA, 1983.

NASCIMENTO, S. C. **Influência de resíduos sólidos contendo Mn, Zn, Cu, Cr e Pb na qualidade do sistema água/solo/sedimento do Córrego da Anta – São José do Rio Preto – SP.** 2002. (Dissertação de Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

NEWMAN, M.C.; JAGOE, C.H. **Ligands and the bioavailability of metais in aquatic environments.** In: FRESHWATER: HARONESS, PH, ANO TEMPERATURE. IN: BIOAVAILABILITY PHYSICAL, CHEMICAL, ANO BIOLOGICAL INTERACTIONS, August 17-22,1992 Pelleston, Michigan Proceedings of the Therteenth Pellston workshop, p. 39-61.

NORTON, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica.** São Paulo, SP: USP, 1973.

OECD - ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Guidelines for testing of chemicals. Acute Dermal Toxicity – 402.** 7p., 1987.

OECD - ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Guidelines for testing of chemicals. Acute Oral Toxicity – 423.** 14p., 2001.

OECD - ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND

DEVELOPMENT. **Guidelines for testing of chemicals. Acute Skin Irritation/corrosion - 404.** 14p., 2002a.

OECD - ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Guideline for testing of chemicals. Acute Eye Irritation/corrosion - 405.** 14p., 2002b.

OGA, S. **Fundamentos de toxicologia.** Grupo Zanini – Oga, Uso racional de medicamentos. Editora Atheneu, São Paulo, ed. 2, 458 p., 2003.

OPSI - OFFICE OF PUBLIC SECTOR INFORMATION. **Section 57 of the Environment Act.** 1995. Disponível em: <http://www.opsi.gov.uk/acts/acts1995/Ukpga_19950025_en_1.htm>. 2006.

OLIVEIRA, O. M. C. **Diagnóstico geoambiental em zonas de manguezal da baía da Camamu – Ba.** 1994. 249 p. (Tese de Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói.

PAPASSIOPI, N. et al. **Integrated Leaching Process for the Removal of Heavy Metals from Heavily Contaminates Soils.** In: Sixth International FZK/TNO Conference. Edinburgh, Thomas Telford, v. 1. p. 461-470, 1998.

PAOLIELLO, M.B.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do Cobre e seus Compostos. Centro de Recursos Ambientais.** Cadernos de Referência Ambiental. Bahia, v.2, p.144, 2001.

PASCHOAL, J. O. A. (coord.) **Projeto Plataforma da Indústria Brasileira de Revestimento Cerâmico.** relatório final. São Paulo, SP, Centro Cerâmico do Brasil, 1999.

PEARCE, F. Sitting on a toxic time bomb, **New Scientist**, p. 12 – 13, 15 August, 1992.

PEREIRA, R. L. **Resíduos Sólidos Industriais: Uma Fonte Alternativa na Elaboração de Materiais Cerâmicos de Baixa Densidade.** 2002. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade do Estado de Santa Catarina, Santa Catarina.

PEREZ-CID, et al. Spending up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound. **Analytica Chimica Acta.** 370, n. 1-3, p. 35-41, 1998.

PINHEIRO, C. H. R. **Análise de diferentes fatores na disposição de metais pesados em sedimentos lacustres no Parque Ecológico do Tietê.** 2001. 134 p. (Dissertação de Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

PMSP - PREFEITURA MUNICIPAL DE SÃO PAULO. **Decreto Municipal n. 42.319/2002** - dispõe sobre diretrizes e procedimentos relativos ao gerenciamento de áreas contaminadas no município de São Paulo.

Disponível em:
<http://www2.prefeitura.sp.gov.br/secretarias/meio_ambiente/cades/decretos_ambientais/0002>. 2002.

PORTO, R. L. (Org.) **Hidrologia ambiental**. Coleção ABRH. EDUSP. São Paulo, v. 3, 414p., 1991.

PULZ, R. W. et al. Distribution, speciation and transformation of chromium in contaminated soils and aquifer sediments. **Soil Science Soc. Am. Journal**. p.455-457, 1992.

QUEVAUVILER, P. et al. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis – I. Standardization. **Trac-trends in Analytical Chemistry**. v.17, p. 289-298, n.5, 1988a.

QUEVAUVILER, P. et al. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis – II. Certified Reference Materials. **Trac-trends in Analytical Chemistry** . v.17, p.632-642, n. 10, 1988b.

QUEVAUVILER, P. et al. Single e sequential extraction in sediments and soils. **International Journal of environmental analytical chemistry** v. 51, p. 231-235, 1993.

QUEVAUVILER, P. et al. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-steps sequential extraction procedure. **Science of the total environment**. p. 223-234, 1997.

RAMOS, A. N.; FROMOSO, M. L. L. Argilominerais das rochas sedimentares da Bacia do Paraná **Ciência Técnica Petróleo, Seção Exploração de Petróleo nº. 9**, Rio de Janeiro, Petrobrás 47p., 1975.

RAND, G. M. **Fundamentals of aquatic toxicology – effects, environmental fate and risk assessment**. Taylor & Francis, Miami; 1995.

REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. (Orgs). **Águas doces no Brasil - capital ecológico, uso e conservação**. Escrituras Editora. São Paulo, 717p. ,1999.

REBOUÇAS, A.M. **Contribuição ao estudo do comportamento do cromo na zona não saturada e saturada**. São Paulo, 85p. (Dissertação de Mestrado) - Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo. 1996.

RIBEIRO, M. S.; LISBOA, L. P. Balanço social. **Revista Brasileira de Contabilidade**, n. 115, ano XXVIII, jan/fev, p. 72 – 81, 1999.

RIPOLI FILHO, F. A. A. utilização de rejeito industrial cerâmico - chamote - como fator de qualidade na fabricação de elementos cerâmicos: um estudo experimental. **Cerâmica**. n.281/282,. p. 133-39. SA, Mai/Jun/Jul/Ago, 1997.

ROEHRIG, J.; SINGER, E. M. Técnicas de remediação de sítios contaminados. **Revista Saneamento Ambiental**, São Paulo, v. 7, n. 37, p.

19 – 27, 1996.

RIPOLI FILHO, F. A utilização do rejeito industrial cerâmico – Chamote – como fator de qualidade na fabricação de elementos cerâmicas: um estudo experimental. **Cerâmica**, v. 43, issue: 281-282. 1997. Disponível em: <www.doaj.org/abstract>. Acesso em: 14 set. 2006.

ROSA, G. R. **Estudo da viabilidade de obtenção de placas cerâmicas para revestimentos a partir de resíduos sólidos industriais e minerais**. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

SALATTI, E. **Diagnóstico ambiental sintético e qualidade da água como subsídio para o planejamento regional integrado da Bacia Hidrográfica do rio Corumbataí (SP)**. 1997. (Tese de Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos.

SALLES, F. A. F. **Avaliação de área contaminada por compostos orgânicos às margens da represa de Guarapiranga, no município de São Paulo – SP**. 1999. 107 p. (Dissertação de Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SÁNCHEZ, L. E. **A desativação de empreendimentos industriais: um estudo sobre o passivo ambiental**. 1998. (Tese de Livre-Docência) - Departamento de Engenharia de Minas, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SÁNCHEZ, L. E. **Desengenharia**. O Passivo ambiental na desativação de empreendimentos industriais. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2001.

SÁNCHEZ, L. E. **Possibilidades e Desafios na Revitalização de Áreas Contaminadas no Brasil**. Palestra - evento Ekos Brasil. São Paulo, 2003.

SÁNCHEZ, L. E. Danos e Passivo ambiental. In: Philippi Jr A, Alves A. C., editores. **Curso interdisciplinar de direito ambiental**. Barueri, SP: Manole, 2005.

SANTOS, L. M. N. **Tecnologia cerâmica - vidrados** - classificação. Centro Nacional de Tecnologia SENAI, Mario Amato, Núcleo da Cerâmica, 1995.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de Argilas, Aplicada às Argilas Brasileiras**. São Paulo, SP: USP, 1975.

SÃO PAULO (Estado). **Anteprojeto de Lei de São Paulo sobre proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas**. Poder Executivo, São Paulo, 2004.

SÃO PAULO (Estado). **Coletânea de legislação ambiental, sobre áreas**

contaminadas e recursos hídricos no Estado de São Paulo. Disponível em: <www.ambiente.sp.gov.br>, <www.cetesb.sp.gov.br>, <www.sigrh.sp.gov.br>, <www.daee.sp.gov.br>. 2006.

SCHIANETZ, B. **Passivos ambientais: levantamento histórico; avaliação da periculosidade; ações de recuperação.** Curitiba, Editora Santa Mônica, 205 p., 1999.

SCHWARZ, K. **Clinical chemistry and chemical toxicology of metals.** New York, Elsevier, 1978.

SHINZATO, M.C. 1999. **Comportamento de íons metálicos associados a rejeitos de indústria de reaproveitamento de alumínio e ligas metálicas em solos/metálicos e águas.** 113p. (Tese de Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SHINZATO, M.C.; HYPÓLITO, R. Solid waste from aluminum recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents. **Waste Management.** v. 25, p. 37 – 46, 2004.

SÍGOLO, J.B. 1998. **Aplicação da geoquímica de superfície na análise da mobilidade e concentração de metais pesados em ambiente tropical.** 216p. (Tese de Livre-Docência) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SÍGOLO, J. B.; FRANCHI, J. G. Mobilidade e fixação de metais pesados em solos e sedimentos: possibilidades de remediação em meios tropicais. Editora Signus, **Remediação e revitalização de áreas contaminadas**, p. 207 – 217, 2004.

SILVA, A. G. **Estudo da utilização de lodos de estações de tratamento de esgotos da Região Metropolitana de São Paulo na fabricação de produtos de cerâmica vermelha.** 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

SILVA, F. A. N. **Avaliação ambiental preliminar de antigas áreas de disposição de resíduos urbanos do município de São Paulo.** 2001. 104 p., (Dissertação de Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SILVA, J. S. **Estudo do reaproveitamento dos resíduos sólidos industriais na região metropolitana de João Pessoa (Bayeux, Cabedelo, João Pessoa e Santa Rita) – PB.** 2004. 111 p. Dissertação (mestrado em engenharia urbana) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

SOMANI, S. M.; CA VENDER. F. L. **Environmental Toxicology - Principles and Policies.** Springfield, 1981.

SOUSA, F. J. P. **Estudo e desenvolvimento de alternativas para o aproveitamento do resíduo de indústria de revestimentos cerâmicos.**

2003. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SOUZA, J.I. **Biossorção de metais pesados de efluentes provenientes da região dos lagos do pólo cerâmico de Santa Gertrudes**. Pesquisa de doutoramento, UNESP, Rio Claro. Descrição sucinta da pesquisa, iniciada em 2002. Disponível em: <www1.capes.gov.br/estudos/dados/2004>. 2002.

SOUZA, J. V. **Introdução à tecnologia cerâmica**. São Paulo, Ed. Edgard Blücher/EDUSP. 324p., 1973.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. editora triângulo, edi. 2, v. 1, 1989.

SPOSITO, G. **Chemistry of soils**. Oxford University Press, UCAB, USA, 1989.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry – an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters**. John Wiley & Sons, Toronto, 1981.

STUMM, W. **Chemistry of the solid-water interface. Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems**. John Wiley & Sons, Toronto, 1992.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters**. New York, John wiley & Sons. Ed. 3nd, p. 1022, 1996.

SURITA, C. A. **Avaliação de contaminação de águas intersticiais e solo, devido à disposição de efluentes de curtimento em superfície - um estudo de caso**. 1999. 125p. (Tese de Doutorado) - Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo, São Paulo.

TAN, K.H. **Principles of soil chemistry**. Marcel Dekker, 2nd Edition, New York, 361p., 1993.

TESSIER, A. et al. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical chemistry** v. 51, n.7, p.844-850, 1979.

THURMAN, E. M. **Organic Geochemistry of natural waters**. Martinus Nijhofflw. Junk Publishes, Den Hag, Holand. 1986.

TOMMASI, L.R. **Estudo de impacto ambiental**. São Paulo, SP: CETESB, Terragraph Artes e Informática. p. 219 –327, 1994.

TOSO JÚNIOR, E. **Avaliação da contaminação e do risco associado em áreas de indústria e duas adjacências, em Cotia-SP**. 2001. 130 p. (Dissertação de Mestrado) – Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo, São Paulo.

UMBUZEIRO, G.; RODRIGUES, P.F. O teste de toxicidade com bactérias luminescentes e o controle da poluição das águas. **O mundo da saúde**. Ano 28, v. 28, n. 4, 6p. São Paulo, 2004.

URE, A. M. et al. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of The Commission of the European Communities. Intern. J. Environ. **Analytical Chemistry**. v. 51, p.135-151, 1993a.

URE, A. M. et al. Improvements in the determination of extractable contents of trace metals in soil and sediment prior to certification. **BCR Report information - EUR 14763 EN**. v. 85, 1993b.

VERAART, J. L. et al. **We learn(ed) how to act - A Dutch perspective on soil management**. ; Country session, CyS 3, 20pp. ConSoil, Bordeaux, France, October, 2005.

VETTORAZZI, G. **Risk evaluation of food and environmental contaminants**. International Toxicology Information Centre (ITIC), 1991.

VLACK, L. H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. Ed. Edgard Blücher/EDUSP. São Paulo, p.318, 1973.

VIEIRA, C. M. F. et al. Efeito da incorporação de chamote no processamento e microestrutura de cerâmica vermelha. **Cerâmica**. São Paulo, v. 50, n. 315, 2004.

VROM - Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment. **Premisses for risk management: annex to the Dutch Environmental Policy Plan**. The Hague : Lower House, session 1988-1989, 1988.

VROM - Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment. **Soil Protection act. The Hague: Lower House**. 1987. Disponível em: <<http://www2.vrom.nl/Docs/internationaal/wbbengels98.pdf>>. 2006a.

VROM - Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment. **Target values, Soil Remediation Intervention values and indicative values for serious contamination**. The Hague: Lower House. VROM, Feb., 2000, 21p. + Annexes A-D, 51p., Feb., 2000. Disponível em: <http://www2.vrom.nl/Docs/internationaal/S_I2000.pdf>, Documento com anexos e tabelas de valores. Disponível em: <http://www2.vrom.nl/Docs/internationaal/annexS_I2000.pdf>. 2006b.

WALKLEY, A.; BLACK J. A. An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and proposed modification of chronic acid titration method. **Soil Science**. v. 37, p.29-38, 1934.

WHITE, I.C. **Relatório final da comissão de estudos das minas de carvão de pedra do Brasil**, Rio de Janeiro, 1908.

WHO - **Principles and Methods for Evaluating the Toxicity of Chemicals**. Part I. EHC 6, 1978.

WOLF, A. Improvement of the determination of boron. Commun. **Soil Sci. Plant Anal.** v. 5, p.39-44, 1974.

YONG, R.N. et al. Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil. **Can. Geotech J.** v. 30, p.834-847, 1993.

ZEMAN, A.; PATTERSON, T. **Remediation of Contaminated Sediments in Nearshore Zones of the Great Lakes**. In 5th International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe. Praga, Proceedings. IAWQ, p. 182-184, 2000.