UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**APLICAÇÃO DA GEOQUÍMICA DE SUPERFÍCIE NA
ANÁLISE DA MOBILIDADE E CONCENTRAÇÃO DE
METAIS PESADOS EM AMBIENTE TROPICAL.**

Joel Barbujianni Sígolo

Tese apresentada ao concurso para
obtenção do Título de Livre-Docente
junto ao Departamento de Geologia
Geral do Instituto de Geociências
da Universidade de São Paulo, Área de
Conhecimento: Geoquímica de Superfície

SÃO PAULO
1998

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**APLICAÇÃO DA GEOQUÍMICA DE SUPERFÍCIE NA
ANÁLISE DA MOBILIDADE E CONCENTRAÇÃO DE
METAIS PESADOS EM AMBIENTE TROPICAL.**

Joel Barbujani Sígolo

Tese apresentada ao concurso para
obtenção do Título de Livre-Docente
junto ao Departamento de Geologia
Geral do Instituto de Geociências
da Universidade de São Paulo, Área de
Conhecimento: Geoquímica de Superfície

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005650

SÃO PAULO
1998

Aos meus filhos

Josiely, Josiel e Juliene.

À minha companheira de

agradáveis momentos,

Ana Maria.

AGRADECIMENTOS

Como na totalidade de dissertações e teses, diferentes pessoas, em nome de uma seção ou em de uma secretaria, ou de um setor administrativo, ou ainda pessoas com profunda nobreza de espírito, externado em nosso convívio diário, acabam, querendo ou não, participando de forma intensa na execução de um trabalho como este.

Pode parecer estranho, mas os sorrisos encontrados nessas pessoas, sua solicitude e - por que não dizer? - sua inteira dedicação ao que fazem, sempre tentando executar seu trabalho da melhor maneira possível, é o que estimula e permite a realização de uma tese como essa. Não gostaria de nominar uma a uma, com receio de tornar-me injusto se de alguma esquecesse.

Assim sendo, agradeço em especial a algumas seções do Instituto de Geociências, entendendo assim que, ao fazê-lo, reporto-me às pessoas que ali exercem suas funções.

Agradeço às diferentes Secretarias de Departamentos e às Secretarias da Diretoria, e à Tesouraria e à Administração Técnica e Acadêmica do IGc.

À Seção Gráfica e à Seção de Reprodução Fotográfica. À Seção de Informática, ao Protocolo, às Seções de Graduação e Pós-Graduação, que tanto incomodei com a solicitação de diferentes declarações.

Agradeço especialmente a diferentes laboratórios do Instituto de Geociências e, em especial, àqueles pelos quais me sinto e sou inteiramente responsável. O bom funcionamento desses não só favoreceu meu trabalho como de todos os que deles precisam.

Agradeço também, à Seção de Veículos e ao Setor de Segurança, pelos feriados, sábados e domingos consecutivos passados no IGc, em que contei constantemente com a atenção destes, quando aqui me recebiam.

Sou também muito grato às diferentes Diretorias do Instituto de Geociências com a maioria das quais tive oportunidade de conviver, seja da Biblioteca, com seus diferentes componentes ali sediados, seja na própria Administração, todas participando de modo muito intenso em minha formação nestes últimos dez anos.

Agradeço especialmente a uma grande parte de meus colegas de convívio e trabalho, que muitas vezes não mediram esforços no sentido de me auxiliar nesta empreitada, seja com palavras de estímulo, seja com atitudes firmes no auxílio do andamento da infra-estrutura desta Tese.

Agradeço profundamente aos amigos que fiz, que ganhei ao longo destes anos, e que, tenho certeza, guardo-os no lado esquerdo do peito. Entre eles, todos os alunos que orientei na Pós-

Graduação e na graduação envolvidos com a linha de pesquisa desta Tese, os quais me prestaram inestimável ajuda..

Finalmente, não posso deixar de agradecer aos diferentes órgãos de financiamento e fomento à pesquisa que, durante muitos anos, forneceram os recursos necessários para o andamento de inúmeras pesquisas e projetos realizados por este pesquisador, em especial à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, (FAPESP), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à CAPES, à Pró Reitoria de Pesquisa da Universidade de São Paulo e a Pró Reitoria de Pós Graduação da Universidade de São Paulo.

Í N D I C E

CAPÍTULO I

Resumo	i
Introdução	01
Objetivos	06

CAPÍTULO II

Os Metais Pesados Analisados nos Diferentes Casos	07
1) Ferro	09
Química do ferro no solo	09
2) Alumínio	10
Química do alumínio no solo	11
3) Cobre	12
Química do cobre no solo	13
4) Chumbo	14
Química do chumbo no solo	15
5) Zinco	17
Química do zinco no solo	18
6) Cádmio	19
Química do cádmio no solo	20
7) Molibdênio	22
Química do molibdênio no solo	23
8) Manganês	24
Química do manganês no solo	25
9) Cromo	27
Química do cromo no solo	28
A Dispersão dos Metais Pesados por Atividades e Fontes Antropogênicas	29

CAPÍTULO III

A Questão dos Lodos de Origem Humana e Industrial e sua Relação com os Metais Pesados	33
1) A Região	33
2) O Saneamento e a Geração de Lodo	34
3) O Potencial Agrícola do Lodo de Esgoto	38
4) Os impactos Ambientais	44
5) A Qualidade do Lodo de Esgoto da Região Metropolitana de São Paulo .	46

6) Experiências com Lodo de Esgoto	47
7) Legislação Pertinente	49
8) A Tecnologia Apropriada	52

CAPÍTULO IV

Às Áreas Estudadas como Protótipos de Diagnose	54
Caracterização das Áreas	54
1. "Caso ETE – Barueri".....	54
1.1. Clima	54
a) Pluviometria	55
b) Temperaturas	55
c) Umidade relativa do ar	56
d) Evaporação potencial e evaporação real	56
e) Hidrologia	56
1.2. Geomorfologia	57
1.3. Solos	57
1.4. Geologia	58
2. Caso SA – Suzano	60
2.1. Localização	60
2.2. Clima	61
2.3. Geomorfologia	61
2.4. Geologia Regional	62
2.5. Geologia Local	63
3. Caso CS – Suzano	65
3.1. Geologia Regional, Clima, Geomorfologia	65
3.2. Geologia Local	65
4. Caso CL – Suzano	66
4.1. Geologia Regional, Clima, Geomorfologia	66
4.2. Geologia Local	67
4.3. Características Locais da Área	67

CAPÍTULO V

O Procedimento de Investigação Empregado nos Diferentes Casos	68
1. O Caso ETE-Barueri	69
1.1. Levantamentos de campo	69
1.2. Procedimento de Laboratório	72

a) Análises químicas	72
b) Ensaios físicos	73
c) Análises mineralógicas	73
d) Análises morfológicas	74
2. O Caso SA-Suzano	74
2.1. Levantamento de campo	74
a) Seleção do perfil a ser analisado e locação dos furos	74
b) Coleta e seleção das amostras para análises	75
2.2. Procedimentos de Laboratório	76
a) Análises Granulométricas	76
b) Difratometria de Raios X	76
c) Análises Químicas	77
d) Análises Micromorfológicas	77
3. O Caso CS-Suzano	78
3.1. Levantamentos de campo	78
3.2. Procedimentos de Laboratório	78
a) Análises granulométricas	79
b) Análises Químicas	79
c) Análises morfológicas	80
d) Lâminas de amostras indeformadas de solo	80
e) Fragmentos de solo	80
4. O Caso CL-Suzano	81
4.1. Levantamento de campo	81
4.2. Procedimentos de Laboratório	81
a) As amostras sólidas com estrutura indeformada	81
b) Medida de densidades aparentes	81
c) As amostras sólidas com estrutura deformada	82
d) Determinação do pH	83
e) As águas coletadas	83
f) Os filtros	83
g) Análises químicas	83

CAPÍTULO VI

Mineralogia, Morfologia e Granulometria dos Resíduos e Solos	85
1. “Caso ETE – Barueri”	85
1.1. Análises Granulométricas	85

1.2. Caracterização Mineralógica	87
a) Fração argila	87
b) Frações areia e silte	88
c) Compostos neoformados no resíduo disposto	88
1.3. Caracterização Morfológica e Microscópica	90
a) Análise morfológica ao microscópico ótico	90
2. Conteúdo mineral e características morfológicas e granulométricas dos materiais da área denominada do “Caso SA - Suzano”	92
2.1. Caracterização Mineralógica	92
3. Conteúdo mineral e características morfológicas dos materiais da área do “Caso CS – Suzano”.....	99
3.1. Caracterização Mineralógica	99
4. Conteúdo mineral e características morfológicas dos materiais da área do “Caso CL – Suzano”.....	102
4.1. Caracterização Mineralógica	102

CAPÍTULO VII

A Caracterização Química dos Resíduos e Solos, e o Comportamento Geoquímico dos Metais Pesados	104
1. Descrição do Caso ETE-Barueri	104
1.1. As análises químicas e características principais do resíduo	104
a) Determinação do pH	104
b) Dosagem de metais pesados com abertura por ácidos fortes a quente	106
c) Determinação de metais pesados com abertura por água deionizada a quente	107
d) Comparação entre comportamentos dos metais	109
1.2. Análises químicas pontuais e morfologias ao MEV/EDS	112
a) Análises químicas qualitativas por EDS de fragmentos <i>in natura</i> do resíduo	112
1) Avaliação da composição global dos fragmentos	113
2) Avaliação de morfologias particulares nos fragmentos	114
a) Compostos neoformados não associados a metais pesados (exceto Fe)	114
b) Compostos neoformados associados a metais pesados	117
c) Análise ao MEV de fragmentos neoformados NEFM (Nódulos Esféricos Ferruginosos) e FPCM (Fragmentos Poliminerálicos Cimentados Microcristalinos) contido no resíduo disposto	120

2. Descrição do caso SA-Suzano	122
2.1. As análises químicas e características principais	122
a) Comportamento dos metais pesados nas sondagens localizadas a jusante da lagoa de infiltração	122
b) Comportamento dos metais pesados nas sondagens localizadas no interior da lagoa de infiltração	126
c) Comportamento dos metais pesados nas sondagens localizadas a montante da lagoa de infiltração	130
2.2. Análises químicas pontuais e morfologias ao MEV/EDS no caso SA-Suzano	134
a) Fragmentos do colúvio	134
b) Lâminas do colúvio	135
c) Fragmentos da argila cinza-escuro	136
1) Minerais primários	137
2) Matriz	137
3) Compostos neoformados	138
4) Metais pesados	138
d) Lâminas da argila cinza-escuro	140
e) Fragmentos do silte cinza claro	140
f) Lâminas	140
3. Descrição do Caso CS-Suzano	141
3.1. As análises químicas e características principais	141
3.2. Análises químicas pontuais e morfologias por MEV/EDS	148
a) Seção TN	148
1) Colúvio	148
2) Sedimento areno-siltoso	150
3) Isalterita	150
b) Seção TC e TCC	152
1) Aterro + colúvio + isalterita	153
2) Concentração de resíduos	155
3) Sedimento areno-siltoso	157
4) Isalterita	158
4. Descrição do caso CL Suzano	159
4.1. As análises químicas e características principais	159
a) Resultados das análises químicas	160
b) Amostragens adicionais na forma de perfis	161
c) Análises de águas	167

4.2. Análises químicas qualitativas pontuais e morfologias obtidas com emprego de MEV/ EDS	169
CAPÍTULO VIII	
Discussão	175
1. Implicações do procedimento metodológico	175
2. Correlações e comportamento geoquímico	177
CAPÍTULO IX	
Conclusões	187
Considerações finais	194
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	196
APÊNDICES	
Apêndice I - Tabelas de análises químicas dos diferentes casos	
Apêndice II - Tabelas de análises granulométricas dos materiais analisados nos diferentes casos	
Apêndice III – Difratogramas de Raios-X dos materiais	
ÍNDICE DOS QUADROS	
Quadro II.1 – Fontes naturais e antropogênicas dos metais pesados	31
Quadro III.1 – Composição de lodo do Reino Unido	40
Quadro IV.1 – Temperaturas na região	55
Quadro IV.2 – Características dos aquíferos deste caso estudado	57
Quadro V.1 – Tarefas iniciais executadas na área da ETE – Barueri	69
Quadro V.2 – Ensaio para os quais foram coletadas as amostras	70
Quadro V.3 – Descrição dos métodos analíticos utilizados para as análises químicas das águas	84
ÍNDICE DAS TABELAS	
Tabela II.1 - Dados numéricos referentes aos produtos de solubilidade, relacionados a sais de metais pesados	32
Tabela III.1 - Estimativa de produção de lodo nas ETE's da RMSP (t/dia)	37
Tabela III.2 - Adubação para diferentes culturas	41
Tabela III.3 - Utilização de Lodo na Agricultura na Europa	49
Tabela III.4 - Metais pesados ($\mu\text{g/kg}$ de matéria seca)	51
Tabela IV.1 – Precipitação média mensal anualizada deste caso	55

Tabela IV.2 – Evaporação média anual Potencial e Real	56
Tabela V.1 – Dados de amostragem utilizados	71
Tabela V.2 – Amostras coletadas e analisadas	76
Tabela VI.1 – Granulometria do resíduo disposto. Apêndice III.....	i
Tabela VI.2 – Granulometria do solo sotoposto. Apêndice III.....	i
Tabela VI.3 – Resultados das análises morfológicas efetuadas em lâmi nas delgadas de amostras indeformadas de resíduo disposto	91
Tabela VII.1.1 – Valores de pH no resíduo	104
Tabela VII.1.2 – Teores de metais no resíduo disposto. Apêndice II.....	i
Tabela VII.1.3 – Teores de metais dosados no resíduo fresco	106
Tabela VII.1.4 – Parcela removida ($\Delta T \pm t$) de cada metal	106
Tabela VII.1.5 – Taxa de remoção relativa (R_R)	107
Tabela VII.1.6 – Teores de metais no resíduo disposto. Apêndice II.....	i
Tabela VII.1.7 – Relação entre teores obtidos com as duas aberturas no resíduo	108
Tabela VII.1.8 – Taxa de remoção relativa recalculada (R'_R)	110
Tabela VII.2.1 – Teor de matéria orgânica furo TL- 01. Apêndice II	ii
Tabela VII.2.2 - Teor de matéria orgânica furo TL –02. Apêndice II	ii
Tabela VII.2.3 - Teor de matéria orgânica furo TL – 03. Apêndice II	ii
Tabela VII.2.4 - Teor de matéria orgânica furo TL – 04. Apêndice II	iii
Tabela VII.2.5 - Teor de matéria orgânica furo TL – 05. Apêndice II	iii
Tabela VII.2.6 - Teor de matéria orgânica furo TL – 06. Apêndice II	iii
Tabela VII.2.7 - Teor de matéria orgânica furo TL – 07. Apêndice II	iv
Tabela VII.3.1 – Análises químicas da seção TN. Apêndice II	v
Tabela VII.3.2 – Análises químicas das amostras duplicata. Apêndice II	vi
Tabela VII.3.3 – Análises químicas da seção TC. Apêndice II	vii
Tabela VII.3.4 – Análises químicas da seção TCC. Apêndice II	viii
Tabela VII.3.5 – Duplicatas de quarteamento. Apêndice II	ix
Tabela VII.4.1 – Valores de pH das amostras de solo	159
Tabela VII.4.2 – Resultados analíticos do caso CL-Suzano. Apêndice II ..	x
Tabela VII.4.3 – Resultados análises químicas do poço PO2. Apêndice II	xi
Tabela VII.4.4 – Análises químicas das amostras sólidas. Apêndice II	xii

ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura IV.1 – Mapa geológico da região estudada e dos seus arredores .	59
Figura IV.2 – Mapa geológico regional da área estudada, compreendendo os “Casos SA-Suzano, CS-Suzano e CL-Suzano”	64
Figura VI.1 – Classificação granulométrica do resíduo dispostos (eliminada a matéria orgânica)	85
Figura VI.2 – Classificação granulométrica do solo sotoposto	86
Figura VI.3 – Distribuição das porcentagens de areia, argila e silte de amostras da Unidade 1 em diagrama triangular de classificação textural de solos, de acordo com CATI/SAA (1994)	92
Figura VI.4 – Distribuição das porcentagens de areia, argila e silte de amostras da Unidade 2 em diagrama triangular de classificação textural de solos, de acordo com CATI/SAA (1994)	94
Figura VI.5 – Distribuição das porcentagens de areia, argila e silte de amostras do silte cinza-claro em diagrama triangular de classificação textural de solos, de acordo com CATI/SAA (1994)	97
Figura VII.1.1 – Variação do pH do resíduo disposto com a Profundidade	105
Figura VII.1.2 – Distribuição das concentrações dos metais ao longo de toda a coluna amostrada no corpo norte	111
Figura VII.1.3 – Gráfico EDS com os resultados da análise qualitativa dos elementos predominantes nos fragmentos <i>in natura</i> do resíduo	113
Figura VII.1.4 – Espectro de EDS da Imagem VII.1.1	115
Figura VII.1.5 – Espectro de EDS da Imagem VII.1.2	115
Figura VII.1.6 – Espectro EDS da Imagem VII.1.3	115
Figura VII.1.7 – Espectro EDS da Imagem VII.1.4	116
Figura VII.1.8 – Espectro EDS com destaque para os picos de Ca e S identificados no cristal analisado	116
Figura VII.1.9 – Espectro EDS com destaque para os picos dos elementos Fe, Cu principalmente e Ca, K, Si e Al secundariamente na Imagem VII.1.6	117
Figura VII.1.10 – Espectro EDS da Imagem VII.1.7	118
Figura VII.1.11 – Espectro EDS da Imagem VII.1.8	118
Figura VII.1.12 – Espectro EDS da Imagem VII.1.9	118
Figura VII.1.13 – Elementos identificados em fragmentos <i>in natura</i> de resíduo disposto contendo Ouro metálico , prata e cobre	119
Figura VII.1.14 – Espectro EDS da Imagem VII.1.10	120
Figura VII.1.15 – Espectro EDS da Imagem VII.1.11	121
Figura VII.2.1 – Distribuição de metais pesados Mn, Zn, Pb, Mo e Cu ao longo dos poços TL- 01, TL-02 e TL- 03	123

Figura VII.2.2 – Distribuição de cádmio ao longo dos poços TL– 01, TL– 02 e TL- 03	124
Figura VII.2.3 – Distribuição de metais pesados Mn, Zn, Pb, Mo e Cu ao longo dos poços TL– 04 e TL- 05	128
Figura VII.2.4 – Distribuição de cádmio ao longo dos poços TL– 04 e TL- 05	129
Figura VII.2.5 – Distribuição de metais pesados Mn, Zn, Pb, Mo e Cu ao longo dos poços TL– 06 e TL- 07	132
Figura VII.2.6 – Distribuição de cádmio ao longo dos poços TL– 06 e TL- 07	133
Figura VII.2.7 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.1	134
Figura VII.2.8 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.2	135
Figura VII.2.9 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.3	135
Figura VII.2.10 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.4	136
Figura VII.2.11 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.5	136
Figura VII.2.12 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.6	137
Figura VII.2.13 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.7	137
Figura VII.2.14 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.8	138
Figura VII.2.15 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.9	139
Figura VII.2.16 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.10	139
Figura VII.2.17 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.11	139
Figura VII.2.18 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.12	141
Figura VII.3.1 A e B - A $\Rightarrow$ Teor de metais versus profundidade na sondagem TN-1 por abertura com ácidos fortes. B $\Rightarrow$ Idem para abertura com EDTA	143
Figura VII.3.2 A e B - A $\Rightarrow$ Teor de metais versus profundidade na sondagem TN-2 por abertura com ácidos fortes. B $\Rightarrow$ Idem para abertura com EDTA	144
Figura VII.3.3 A e B - A $\Rightarrow$ Teor de metais versus profundidade na sondagem TN-3 por abertura com ácidos fortes. B $\Rightarrow$ Idem para abertura com EDTA	145
Figura VII.3.4 A e B - A $\Rightarrow$ Teor de metais versus profundidade na sondagem TN-4 por abertura com ácidos fortes. B $\Rightarrow$ Idem para abertura com EDTA	146
Figura VII.3.5 – Análise química qualitativa por EDS global de fragmento da cobertura coluvionar	149
Figura VII.3.6 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.3.1	149
Figura VII.3.7 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.3.2	149
Figura VII.2.8 – Composição média do sedimento areno siltoso em espectro EDS	150

Figura VII.3.9 – Espectro EDS das Imagens VII.3.3, VII.3.4 e VII.3.5	151
Figura VII.3.10 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.3.6	152
Figura VII.3.11 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.3.7	153
Figura VII.3.12 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.3.8	154
Figura VII.3.13 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.3.9	155
Figura VII.3.14 – Composição geral desse litotipo em análise química qualitativa	155
Figura VII.3.15 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.3.10 (do cristal no centro da foto)	156
Figura VII.3.16 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.3.10 (análise dos resíduos com elevados teores de metais pesados)	156
Figura VII. 3.17 – Espectro EDS da imagem de MEV VII.3.11	156
Figura VII.3.18 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.3.12	157
Figura VII.3.19 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.3.13	158
Figura VII.3.20 – Espectro EDS exibindo análise química qualitativa indicando composição de cristal de apatita	158
Figura VII.4.1 – Variação dos valores do pH de diferentes amostras	159
Figura VII.4.2 – Distribuição das concentrações normalizadas para Mg e Mn nos poços P1, P2, P3 e P4 com a profundidade	162
Figura VII.4.3 – Distribuição das concentrações normalizadas para Mg e Mn nos poços P5, P6, P7 e P8 com a profundidade	163
Figura VII.4.4 – Distribuição das concentrações normalizadas para Cu, Pb, e Zn nos poços P1, P2, P3 e P4 com a profundidade	165
Figura VII.4.5 – Distribuição das concentrações normalizadas para Cu, Pb, Zn nos poços P5, P6, P7 e P8 com a profundidade	166
Figura VII.4.6a – Teores de Fe, Cu, Zn e Mn em ppb para as amostras de água de chuva	168
Figura VII.4.6b – Análises químicas dos metais Mn, Zn, Cu e Fe analisados nas águas dos lisímetros L1 e L2 e poços P1 e P2	168
Figura VII.4.7 – Espectro EDS das Imagens de MEV VII.4.2 e VII.4.3.	170
Figura VII.4.8 – Espectro de EDS com os elementos identificados na feição mais clara observadas na Imagem de MEV VII.4.4	171
Figura VII.4.9 – Diagrama de composição química qualitativa obtida sobre a imagem de MEV VII.4.4	171
Figura VII.4.10 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.4.5	172
Figura VII.4.11 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.4.6	172
Figura VII.4.12 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.4.7 com análise química qualitativa dos nódulos	173
Figura VII.4.13 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.4.7 com análise química qualitativa do fragmento retangular	173

Figura VII.4.14 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.4.7 com análise química qualitativa de metais pesados	173
Figura VII.4.15 – Espectro EDS da Imagem de MEV VII.4.8	174
Figura VIII.1 – Diagrama de correlação linear entre as porcentagens de argila (eixo y) e teor de chumbo (eixo x) em mg/kg	177
Figura VIII.2 – Diagrama de correlação linear entre as porcentagens de argila (eixo y) e teor de zinco (eixo x) em mg/kg	177
Figura VIII.3 – Diagrama de correlação linear entre as porcentagens de silte (eixo y) e teor de cobre (eixo x) em mg/kg	178
Figura VIII.4 – Diagrama de correlação linear entre as porcentagens de silte (eixo y) e teor de zinco (eixo x) em mg/kg	178
Figura VIII.5 – Diagrama de correlação linear entre as porcentagens de silte (eixo y) e teor de molibdênio (eixo x) em mg/kg	178
Figura VIII.6 – Diagrama de correlação linear entre as porcentagens de areia (eixo y) e teor de cobre (eixo x) em mg/kg	179
Figura VIII.7 – Diagrama de correlação linear entre as porcentagens de matéria orgânica (eixo y) e teor de cobre (eixo x) em mg/kg	179
Figura VIII.8 – Diagrama de correlação linear entre as porcentagens de cobre (eixo y) e teor de zinco (eixo x) em mg/kg	180

ÍNDICE DE FOTOGRAFIAS

Fotografia VI.1 - Aspecto botrioidal de fragmento FPCM coletado no resíduo disposto	89
Fotografia VI.2. Cavidades evidenciando deposição/dissolução em fragmento FPCM	89

ÍNDICE DE IMAGENS

Imagem de MEV VII.1.1 - Microestruturas do tipo “box work” neoformadas sobre muscovita	115
Imagem de MEV VII.1.2 - Micro agregados neoformados sobre plano basal de fragmento de mica	115
Imagem de MEV VII.1.3 - Micro agregados neoformados ao redor de fragmento detrítico de mica	115
Imagem de MEV VII.1.4 - Micro cristal neoformado de fosfato de cálcio .	116
Imagem de MEV VII.1.5 - Micro cristal neoformado de sulfato de cálcio .	116
Imagem de MEV VII.1.6 - Ao centro micro agregado neoformado. Ao redor micro agregado de carbonatos de cálcio e Ferro e pequenas lamelas de mica	117
Imagem de MEV VII.1.7 - Micro agregado neoformado sobre borda de mica	118
Imagem de MEV VII.1.8 – Imagem em elétrons retrodifusos de micro agregado neoformado	118

Imagem de MEV VII.1.9 – Imagem de micro agregado com recurso de “split” em elétrons retrodifusos (esquerda) e normal (direita)	118
Imagem de MEV VII.1.10 – Nódulo MEFM observada ao MEV	120
Imagem de MEV VII.1.11 – FPCM. Composição provável do cimento ...	121
Imagem de MEV VII.2.1 – Morfologia de grão de solo em MEV	134
Imagem de MEV VII.2.2 – Estrutura conservada de matéria orgânica (pseudomorfo)	135
Imagem de MEV VII.2.3 – Detalhe da imagem de MEV VII.2.2 destacando a acumulação de nódulos de Fe e Ti em cavidade do fragmento de matéria orgânica pseudomorfisada	135
Imagem de MEV VII.2.4 – Imagem extraída de fragmento de solo em MEV	136
Imagem de MEV VII.2.5 – Morfologia de grão de solo em MEV, com o emprego de elétrons retrodifusos	136
Imagem de MEV VII.2.6 – Zircão como mineral residual primário (fragmento claro ao centro da foto). Detecção com o emprego de elétrons retrodifusos	137
Imagem de MEV VII.2.7 – Morfologia dos fragmentos nodulares da matriz com emprego de MEV	137
Imagem de MEV VII.2.8 – Feição de bastonete de sílica recristalizada no interior deste litotipo	138
Imagem de MEV VII.2.9 – Imagem de MEV obtida com emprego de <i>split</i> (observação simultânea da imagem por elétrons retrodifusos e em luz natural) de fragmento contendo Zn (grão claro no centro da imagem da esquerda)	139
Imagem de MEV VII.2.10 – Imagem em <i>split</i> de fragmento composto de Cu associado à presença de cloretos (ponto claro no centro da foto esquerda – elétrons retrodifusos)	139
Imagem de MEV VII.2.11 – Imagem em <i>split</i> de fragmento composto de Pb	139
Imagem de MEV VII.2.12 – Cristal de provável cloreto de K	141
Imagem de MEV VII.3.1 – Fragmento de ilmenita em processo de alteração	149
Imagem de MEV VII.3.2 – Fragmento de cromita obtido por <i>split</i>	149
Imagem de MEV VII. 3.3 – Cristais de goethita depositados sobre fragmentos de quartzo	151
Imagem de MEV VII. 3.4 – Hidróxidos de ferro com hábito nodular e esférico	151
Imagem de MEV VII. 3.5 – Hidróxidos de ferro exibindo formas botrioidais no interior da matriz	151
Imagem de MEV VII. 3.6 - Fragmento semi esférico apresentando cavidades	152

Imagem de MEV VII. 3.7 – Imagem obtida por <i>split</i> . Contendo metal no centro da foto	153
Imagem de MEV VII. 3.8 – Nódulo semi esférico contendo cavidades contendo diferentes metais pesados	154
Imagem de MEV VII. 3.9 – Detalhe do nódulo semi esférico	155
Imagem de MEV VII. 3.10 – Prisma acicular de gipsita	156
Imagem de MEV VII. 3.11 – Imagem obtida por <i>split</i> . Fragmento central da foto apresenta agregado contendo chumbo, cobre e zinco	156
Imagem de MEV VII. 3.12 – Imagem obtida com recurso de <i>split</i> contendo chumbo em associação com cobre	157
Imagem de MEV VII. 3. 13 – Imagem obtida com recurso de <i>split</i> exibindo fragmento de cromita em associação com alumínio e silício	158
Imagem de MEV VII.4.1 – Micro-estrutura de magnesita sob a forma de pequenos cristais euédricos	169
Imagem de MEV VII.4.2 – Imagem com gerações de cristais de magnesita	170
Imagem de MEV VII.4.3 – Cristais de magnesita e brucita (provável), depositado sobre cristal maior de geração anterior	170
Imagem de MEV VII.4.4 – Figuras de precipitação encontradas no resíduos	171
Imagem de MEV VII.4.5 – Deposição de compostos de cobre em cavidade exibindo dissolução	172
Imagem de MEV VII.4.6 – Deposição de compostos de zinco em forma de bastonetes cruzados	172
Imagem de MEV VII.4.7 – Nódulos contendo Mn, Cu e Zn como metais pesados	172
Imagem de MEV VII.4.8 – Imagem contendo compostos de chumbo (provavelmente sulfato) em associação com Cu	174

ÍNDICE DE FOTOMICROGRAFIAS

Fotomicrografia VI.1 (luz natural e luz polarizada) - Aspecto da matriz pertencente a argila amarelo-alaranjado	94
Fotomicrografia VI.2 (luz natural e luz polarizada) – Cristal de mica (muscovita) com fraturas preenchidas por hidróxido de ferro (goethita) ...	95
Fotomicrografia VI.3 (luz natural e luz polarizada) – Nódulo de hidróxido de ferro (goethita) com vazios preenchidos por hidróxido alumínio (gibbsita)	95
Fotomicrografia VI.4 (luz polarizada) – Restos de matéria orgânica (fragmentos de raízes) pseudomorfizada e mineralizada	95
Fotomicrografia VI.5 (luz natural e luz polarizada) – Mineral do grupo dos anfibólios em avançado grau de alteração, pseudomorfizado por caulinita e gradualmente incorporado ao plasma	97

Fotomicrografia VI.6 (luz natural e luz polarizada) – Nódulo de hidróxido de ferro em plasma goethítico com esqueletos de quartzo (provável pseudomorfose de granada)	97
Fotomicrografia VI.7 (luz natural) – Esqueletos de micas pseudomorfi- zadas por óxidos e hidróxidos de Fe .	98
Fotomicrografia VI.8 (luz polarizada) – Cobertura coluvionar com concreção de goethita	99
Fotomicrografia VI.9 – Mescla de matriz de solo em associação com materiais compostos do aterro contendo resíduos com metais pesados .	100
Fotomicrografia VI.10 – (LP) Cristal de mica parcialmente decomposto .	101

RESUMO

As técnicas de investigação aplicadas em Geoquímica de Superfície são aqui utilizadas com a finalidade de demonstrar a importância de seu emprego na detecção de mecanismos de contaminação ambiental envolvendo a concentração e dispersão de metais pesados.

O enfoque aplicado deteve-se ao estudo de metais pesados distribuídos sobre solo de origem tropical associados por um lado com resíduos de tratamento industrial e por outro com lodos de estação de tratamento de esgoto.

Quatro casos distintos de resíduos contaminados e solos associados encontram-se descritos, envolvendo amostragens por gradagem seletiva e coleta de amostras indeformadas em poços de pesquisa. Em um dos casos foram coletadas amostras de águas pluviais e de águas obtidas em lisímetros.

Todas amostras obtidas passaram por análises granulométricas qualitativas, determinação mineral por difratometria de raios X, identificação mineral e textural dos solos e resíduos por microscopia óptica convencional e emprego de análise micromorfológica em microscópio óptico e em microscópio eletrônico de varredura. Neste último caso fragmentos de solos e de resíduos também foram analisados quanto as suas morfologias e texturas.

A grande maioria das amostras foi submetida a análises químicas totais, em que o objeto principal de detecção são metais como ferro, alumínio e manganês, pela importância e frequência com que ocorrem em solos tropicais e, cobre, chumbo, zinco, cádmio, molibdênio e cromo, por representarem elementos que exibem toxicidade aos seres vivos quando encontrados em elevadas concentrações.

Amostras de solos e de resíduos contaminados foram submetidos também a análises químicas qualitativas por EDS. Em um dos casos analisados foram também dosados cátions e ânions em amostras de águas pluviais e de lisímetros instalados no solo e nos resíduos.

A aplicação desses procedimentos nos casos apresentados permitiram coligir dados que favorecem a caracterização do comportamento geoquímicos dos metais pesados escolhidos para investigação.

Morfologias concêntricas de origem orgânica e inorgânica identificadas e presentes nos solos e nos resíduos, representam armadilhas importantes no aprisionamento de metais pesados. Essas morfologias, quando de origem inorgânica, constituem-se predominantemente de hidróxidos de ferro.

Parte importante dos metais pesados analisados nos resíduos e nos solos encontram-se sobre formas solúveis ou formas passíveis de solubilidade, permitindo sejam os metais lixiviados quando há abundância de água no solo e/ou resíduos e, precipitados quando da ausência de água.

Inúmeras evidências demonstram que o lençol freático exerce importante influência na concentração e mobilidade dos metais pesados. Em alguns dos casos analisados, no contato superior do lençol freático, os teores de metais analisados decrescem.

Embora haja clara correlação entre o comportamento da maioria dos metais pesados com as frações granulométricas mais finas, como mencionado na maioria das referências que tratam do assunto, é na fração silte e não na fração argila que ocorrem as melhores correlações entre metais pesados e frações granulométricas de solos e resíduos.

As amostragens dos solos e resíduos na forma de seções permitiram evidenciar a existência de transporte e deposição atmosférica de partículas contendo metais pesados, os quais contaminam os primeiros centímetros de solo nas áreas situadas ao redor de atividades industriais.

Alguns resíduos apresentam elevada interação com o solo e o lençol freático, enquanto outros mantem-se inertes, mesmo diante da agressividade do ambiente tropical.

Finalmente a conjugação de coleta seletiva de amostras com análises químicas totais e pontuais mostraram-se ferramenta poderosa na identificação de diferentes características, tanto do resíduo como dos solos impactados.

C A P Í T U L O I

INTRODUÇÃO

As diferentes atividades exercidas pelo homem moderno, tanto no segmento da produção industrial como no consumo de bens duráveis e não duráveis, têm gerado quantidades significativas de resíduos e subprodutos de diferentes naturezas, cuja disposição é uma questão complexa e, no mínimo, preocupante para a sociedade.

Tomando como referência a França, cuja população produz, hoje, mais de 170 milhões de toneladas de resíduos por ano, o Brasil, a despeito das diferenças culturais, deve produzir perto de um bilhão de toneladas de resíduos por ano. Além de assustadora, tamanha tonelagem de resíduos de diferentes origens demanda enormes recursos para sua disposição. Trata-se pois, de um problema ambiental de elevada gravidade e altíssimo custo.

Propostas que venham a minimizar o impacto gerado com o lançamento de enorme quantidade de produtos em áreas urbanas ou mesmo agrícolas podem ser apresentadas sob diferentes formas. Parte desses resíduos pode ser submetida à incineração, com ou sem recuperação de energia; parte pode ser tratada em usinas de compostagem; uma outra porção, lançada em grandes descargas, conduzidas ou não para estações de tratamento, e uma parcela específica pode ser encaminhada para disposição em aterros sanitários. Torna-se imperativo que uma parte importante do lixo gerado em condições urbanas e industriais seja reciclada e reintegrada ao processo de produção e de consumo.

A disposição desses materiais requer distribuição adequada de centenas de milhões de toneladas de lixo doméstico; dezenas de milhões de resíduos “inertes”; resíduos industriais comuns (sucatas, embalagens e outros) e alguns milhões de toneladas de resíduos industriais potencialmente tóxicos. Cada país deve conhecer as cifras correspondentes à sua geração de rejeitos e buscar soluções adequadas para sua disposição, contando com disponibilidade de recursos e respeitando as legislações ambientais pertinentes.

Na França, por exemplo, 176 milhões de toneladas de resíduos urbanos e industriais por ano, são classificados da seguinte forma: 100 milhões de toneladas de *resíduos inertes*, 32 milhões de toneladas de resíduos industriais, 18 milhões de

toneladas de *resíduos industriais especiais*, sendo pelo menos 2 milhões de toneladas de resíduos considerados “tóxicos e perigosos”, além de 17,5 milhões de toneladas de lixo doméstico (BARRÉS, 1989).

Diferentes tentativas técnicas foram criadas a partir de novas tecnologias. Soluções definitivas permanecem ainda pendentes para alguns problemas. Exemplo importante é o da incineração, que resulta em 25 a 30% de resíduos de combustão e cinzas, sem qualquer possibilidade de reintegração ao processo.

Aterros sanitários solucionam parcialmente o problema, porém não só geram uma atividade econômica sub-humana, na forma de pequenos núcleos urbanos que se aglomeram em torno dos aterros sanitários e sobrevivem da recuperação de lixo reutilizável e reciclável, como freqüentemente acabam por integrar-se à zona urbana, que cresce continuamente ao seu redor.

Diferentemente dessas questões, os resíduos gerados nos processos de tratamento de esgotos de grandes metrópoles (BERNARDES *et al.*, 1990) representam outro grave problema. Esses encontram-se sempre repletos de grande gama de metais pesados, principalmente cobre (Cu), zinco (Zn), manganês (Mn), chumbo (Pb), cobalto (Co), cádmio (Cd), níquel (Ni), vanádio (V) e cromo (Cr) (COTRIM, 1991). Seu destino mais comum são os aterros controlados (aterros sanitários), para os quais são adotadas medidas preventivas que evitem a migração de contaminantes (CETESB, 1988 e 1993) em direção ao meio circundante e de dispersão (lençol freático, drenagens etc.; DAEE, 1975, MALM *et al.*, 1980; INACIO *et al.*, 1993).

Partindo-se da premissa de que produtos poluidores ou potencialmente tóxicos devem ser dispostos em forma de “pacotes” herméticos ao meio físico, disseminou-se no seio da sociedade industrial o emprego de aterro sanitário, tábua de salvação para a grande maioria das indústrias com potencial poluidor ao redor do mundo. Essa é a técnica rotineira verificada no Brasil. Os denominados aterros clandestinos, localizados quase sempre nas proximidades de grandes centros urbanos cercados de parques industriais distribuídos em áreas não planejadas não se enquadram na categoria dos aterros sanitários. Essa alternativa clandestina tem sido verificada com certa constância em indústrias processadoras ou produtoras de diferentes metais, sejam químicas ou metalúrgicas.

Alguns desses metais, como Cu, Zn, Mn, Pb, Cr, Mo, Cd, apresentam extrema mobilidade quando dispostos em superfície, existindo inúmeras citações na literatura especializada. Estes metais se fixam, com freqüência, no solo ou no subsolo, ou ainda, encontram no meio físico condições físico-químicas que permitem sua dispersão no solo e no lençol freático. Zinco, por exemplo, em determinadas condições físico-químicas, pode apresentar extrema mobilidade, dispersando-se facilmente no solo e em meios aquosos; em outras condições pode concentrar-se em altos teores. Há notificação de concentrações de zinco em turfas e em argilas orgânicas (AMARANTE, 1997) que chegam a 700mg/kg, valores esses que se aproximam dos teores de uma jazida mineral, ou mesmo maiores.

Tais aspectos, sugerem a existência de características dispersivas no comportamento geoquímico de alguns desses metais, ainda não muito bem conhecidas em meio tropical. O solo, matéria prima dos aterros, é sempre o material envolvente ou envolvido nos processos de contaminação industrial, porque uma vez encarado apenas como uma barreira mecânica aos resíduos, é considerado exclusivamente do ponto de vista das suas características geotécnicas.

Publicações científicas relativas a esses aspectos não permitem apontar com segurança quais interações geoquímicas acontecem em climas tropicais entre os solos *in situ* ou movimentados e os resíduos.

Parâmetros como a reatividade dos diversos minerais do solo, o grau de mobilidade dos elementos em um quadro climático de ordem tropical, ou ainda a capacidade de retenção e/ou atenuação química pelo solo, não são, do ponto de vista prático, suficientemente conhecidos e, portanto, não se os utiliza como critério na escolha do tipo de solo mais adequado para receber determinado resíduo.

Na Europa (PELLOUX *et al.*, 1971) e nos Estados Unidos, um sem número de trabalhos abordam aspectos e apresentam resultados interessantes para problemas desse porte (FULLER, 1978, 1982, 1985 ; GRIFFIN & SHIMP, 1978). No entanto, as condições climáticas dessas regiões diferem das condições tropicais, de tal modo que as soluções não são integralmente aplicáveis.

Diante desses diferentes aspectos e problemas, este pesquisador entendeu que os métodos convencionais de análise e abordagem utilizados na geoquímica de superfície poderiam ser aplicados enfocando a diagnose do caráter dispersivo ou

concentrador de metais pesados na zona do solo não saturado, provenientes de diversas atividades industriais e urbanas. Da aplicação dessa idéia, surgiram linhas e projetos de pesquisas, resumidas a seguir, que implicaram a formação de diferentes recursos humanos nos níveis de iniciação científica, mestrado, doutoramento. Isso permitiu o desenvolvimento de uma abordagem sobre áreas contaminadas por metais pesados baseada em metodologias de investigação conhecidas, seguras e confiáveis, permitindo identificar com clareza a particularidade da forma de ocorrência de cada caso de contaminação no meio não saturado.

Por outro lado, a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) concentra o maior pólo industrial do país, com elevada densidade populacional e grande geração de efluentes domésticos. Esses podem causar alguns distúrbios, como epidemias, aumento da mortalidade infantil e outros problemas de saúde pública.

A preocupação com o saneamento básico no Brasil, ao contrário dos países desenvolvidos, é recente. Em São Paulo, somente na década de 80 foram investidas somas consideráveis de recursos em sistemas de esgotos. Até então, os investimentos limitavam-se ao afastamento dos esgotos das casas para os cursos d'água. Os sistemas de esgotos são atualmente compostos por coleta, transporte, tratamento e disposição final do resíduo gerado pelas Estações de Tratamento de Esgotos (ETE).

Os resíduos gerados pelas ETE são ora dispostos em aterros sanitários, ora lançados no oceano através de emissários submarinos, ora incinerados ou ainda utilizados de formas várias, como, por exemplo, adubo na agricultura. Na América do Norte e Europa existe vasta literatura tratando da utilização de lodo de esgoto na agricultura.

Na RMSP, a preocupação com a disposição desse resíduo é crescente, pois a implantação do Plano Diretor de Esgotos deverá colocar em operação cinco grandes ETE, gerando grande quantidade de lodo. Existe clara ausência de locais disponíveis para a disposição desse material. A gravidade nos diferentes casos de resíduos de ETE reside no aspecto de que esses são concentradores de metais pesados, muitos dos quais potencialmente tóxicos.

Quando do reconhecimento e caracterização dos materiais contaminados e dos resíduos contaminantes, empregou-se boa parte dos métodos de coleta de amostra e de reconhecimento dos horizontes de solo empregados na pedologia (tradagem, abertura de trincheiras, poços, *pits*, coleta de amostras indeformadas, análises granulométricas).

Na maioria dos casos estudados, lançou-se mão de técnicas e métodos de análises sedimentológicas, tais como análise de minerais pesados com separação em diferentes frações através do emprego de batéia e “*pan californiano*” e de líquidos densos.

Evidentemente, muitos dos termos empregados em sedimentologia, pedologia etc. foram utilizados, por exemplo, na caracterização física de diferentes resíduos e lodos. Embora se admita que esse procedimento não seja apropriado para o caso, preferiu-se incorrer nessa pequena distorção, do que criar novos termos a essa nova abordagem.

Duas ferramentas básicas foram empregadas na caracterização dos materiais contaminados e dos resíduos associados, a microscopia e a análise química.

Ao microscópio óptico realizou-se a caracterização e descrição através de lâminas delgadas confeccionadas conforme metodologia proposta no estudo de solos e materiais inconsolidados, em que as relações minerais e texturais dos produtos secundários encontram seu esteio na micromorfologia das alterações minerais. Foi, assim, empregado um estudo micromorfológico de resíduos e materiais contaminados (aterros, lodos etc.) associados a solos. Pelo fato de serem bastante semelhantes aos materiais intemperizados e, por consequência, inconsolidados, receberam o mesmo tratamento de solos não contaminados.

A definição das feições morfológicas (cristais, estruturas de dissolução, formas de deposição, formas de preenchimento etc.) foram executadas a partir de fragmentos devidamente selecionados tanto de solos contaminados como dos resíduos com emprego da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Lâminas delgadas investigadas ao microscópio óptico foram selecionadas e submetidas à observação de textura, organização, porosidade, preenchimento etc.

Duas condutas foram adotadas na esfera das análises químicas qualitativas e quantitativas: a primeira, de análises químicas totais de resíduos, solos e águas, focalizando alguns metais, utilizado-se aberturas diferenciadas em função do tipo de resíduo, das quais as principais foram: água deionizada e destilada a 100°C, EDTA e ácidos fortes (AAF). A segunda conduita constou de análises químicas qualitativas pontuais obtidas por *Energy Dispersive Scan* (EDS), acoplado ao MEV, sobre fragmentos e lâminas delgadas de solo contaminado, resíduos e lodos.

OBJETIVOS

Esta tese tem como objetivo principal descrever e caracterizar as diferentes formas de retenção e mobilidade de metais pesados no meio físico, utilizando para tanto uma abordagem que conta com metodologias relativamente comuns, empregadas em Geoquímica de Superfície, no Programa de Pós-Graduação em Geoquímica, cuja base são os “Métodos de Pesquisa em Geoquímica de Superfície”.

O procedimento e adoção dessas metodologias não seguem, no entanto, o procedimento usual, visto que são empregadas na caracterização física, morfológica e química de resíduos e rejeitos de origem industrial e humana potencialmente poluidores (lodos industriais). A base dessa idéia fundamenta-se na investigação de diferentes casos práticos de contaminação por materiais dispostos provindos tanto de lodos industriais, como de lodos de ETE com elevado conteúdo de metais pesados.

A presente proposta de estudo, visa, assim, caracterizar os diferentes materiais encontrados nos solos e nos próprios resíduos, que permitam a contenção e dispersão de metais pesados.

CAPÍTULO II

OS METAIS PESADOS ANALISADOS NOS DIFERENTES CASOS

A contaminação e poluição industrial do solo passou a ser objeto de estudos mais intensos na década de 70, quando concentrações anômalas de metais pesados em várias partes do mundo passaram a ser detectadas, principalmente em centros urbanos e industriais (ALLOWAY, 1990; ALLOWAY, 1995; LECONTE, 1995).

No Brasil, os estudos pioneiros sobre a concentração de metais pesados em solo datam da década de 40, tendo-se intensificado na de 70. Voltados para fins agronômicos, boa parte desses estudos está associada à presença de micronutrientes nos solos brasileiros (CATANI e KÜPPER, 1946; CATANI e GALO, 1951; VALADARES, 1975; VALADARES e CATANI, 1975; BATAGLIA *et al.*, 1976).

Com a criação da CETESB no Estado de São Paulo em 1973, e a implantação em 1981, do Programa Nacional do Meio Ambiente, inicia-se um rígido controle sobre a dispersão de metais e outros produtos tóxicos provenientes de indústrias e minerações, como medida de prevenção e controle dos efluentes lançados em solos e corpos d'água. Esses estudos se intensificaram nas últimas décadas, como consequência dos avanços tecnológicos e do desenvolvimento de técnicas analíticas sensíveis, bem como da necessidade de se compreender os mecanismos de retenção dos metais no solo a fim de se encontrar medidas mitigadoras (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984; ADRIANO, 1986; ALLOWAY, 1990; ALLOWAY, 1995).

Os trabalhos desenvolvidos dentro deste panorama estão voltados principalmente para aspectos agronômicos, por um lado, através da identificação da contaminação provenientes do emprego de metais pesados como micronutrientes no solo, seu impacto na produção agrícola, a acumulação nos vegetais e o grau de toxicidade para o solo, plantas, animais e seres humanos (TAN, 1993; MALAVOLTA, 1994; McBRIDE, 1994; GÖSKET *et al.*, 1996); e aspectos ambientais, por outro, através da identificação dos impactos aos solos relacionados às atividades industriais, de mineração e tratamento e disposição de resíduos (HAINES & HARRIS, 1987; BARRÈS, 1989; BENNET, 1989; LORING & ASMUND, 1989; MANTEI &

COONROD, 1989; PROHIC & JURACIC, 1989; ASSUNÇÃO, 1996; KARCZEWSKA, 1996; KELLY *et al.*, 1996).

O conhecimento desse tipo de problema permitiu, posteriormente, a indicação de áreas contaminadas e propostas específicas para sua remediação (CASTELO BRANCO *et al.*, 1996; COTTER-HOWELLS & CAPORH, 1996; KARCZEWSKA *et al.*, 1996).

O autor desta Tese apresenta algumas considerações sobre os diferentes metais estudados à luz dos mais recentes trabalhos conhecidos (ADRIANO, 1986; ALLOWAY 1990 e 1995; MALAVOLTA, 1994; KABATA PENDIAS & PENDIAS, 1984, LALOR *et al.*, 1995) com a intenção de servir de base e subsídio para o entendimento das questões que serão colocadas ao longo desta tese, as quais divergem, em alguns aspectos, da visão clássica que se tem do assunto.

Os metais aqui tratados podem ser denominados como “elementos-traço” (AUBERT & PINTA, 1977; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984; McBRIDE, 1994) ou “contaminantes” (HAINES & HARRIS, 1987). Adota-se, no entanto a denominação “metais pesados”, empregada na maioria dos trabalhos que versa sobre o assunto. Na verdade, tem-se discutido a tendência de se empregar o termo “metais potencialmente tóxicos”, abordando de forma mais coerente o uso e a implicação de metais pesados que geram e produzem contaminação em diferentes meios.

Apesar de não possuírem caráter contaminante ou poluidor, observações acerca do comportamento geoquímico de ferro (Fe) e alumínio (Al) estão sendo incluídos por ocorrerem de modo abundante como hidróxidos, óxidos e formas amorfas nos solos provindos de condições tropicais. Esses exibem ainda forte interação com diferentes metais contaminantes ou poluidores.

São apresentadas informações sobre cobre (Cu), chumbo (Pb), zinco (Zn), cádmio (Cd) e molibdênio (Mo), largamente empregados na agroindústria como micronutrientes agrícolas e, portanto, potencialmente poluentes; alguns metais, que, por sua afinidade geoquímica, são sempre encontrados em solos nos quais são aplicados micronutrientes; e ainda outros que podem ficar dispersos no meio físico quando do tratamento industrial (transformação, processamento, metalurgia, etc.) e mineiro para obtenção de cobre, zinco e manganês.

Finalmente, são descritas as características gerais, comportamento no solo e implicações ambientais de cromo (Cr) e manganês (Mn). Muito embora Mn não possua caráter eminentemente poluente ou contaminante, Cr quando na forma hexavalente, assume, em determinadas condições ambientais, papel de contaminante e poluente.

1) Ferro

O elemento químico ferro (número atômico $Z=26$) pertence ao conjunto da primeira série dos elementos de transição. Apresenta quatro isótopos estáveis, com massas 54, 56, 57 e 58. Quando puro, possui cor branca, com ponto de fusão de 1536°C . Muito reativo, é rapidamente oxidado, passando a exibir cor cinza a levemente marrom. É o maior constituinte da litosfera, aproximadamente 5% da crosta terrestre; e é o mais abundante elemento do planeta, considerando-se que o núcleo terrestre constitui-se predominantemente de liga ferro-niquelífera.

Ferro, como elemento nativo, é raro. É, no entanto, elemento comum em centenas de minerais, incluindo as principais fases minerais ferromagnesianas silicatadas. Ocorre abundantemente como óxidos (hematita, magnetita, martita, etc), como sulfetos (pirita, pirrotita, marcassita, calcopirita etc.), além de hidróxidos, carbonatos, sulfatos e fosfatos. Em rochas ígneas básicas e ultrabásicas, ocorre sempre em teores superiores a 9,4%, predominantemente nos silicatos ferromagnesianos. Em rochas sedimentares e, em especial, em sedimentos argilosos, é freqüente, atingindo em média 4,7%. Rochas quartzosas e carbonáticas são mais pobres (SIEGEL, 1979).

Química do ferro no solo

De um modo geral, as concentrações de ferro nos solos variam de 0,7 a 4,2%, sendo raras concentrações menores que 1%. Para BEAR (1964), altas concentrações de ferro em solos indicam relativa estabilidade dos agregados do solo e elevada porosidade. Em ambientes de clima tropical, com formação de solos lateríticos e latossolos, são comuns concentrações elevadas com valores entre 14 a 56% de Fe_2O_3 .

Diferentes fatores controlam a concentração e distribuição de ferro no solo, sendo o mais efetivo a interface do regime de pH e Eh à qual se encontra submetido. Após

oxidado, se mantido em meio ácido ou alcalino, permanece relativamente imóvel no estado trivalente. Isso resulta na concentração de hidróxidos de ferro, entre os quais goethita é o principal representante. Submetido a condições ácido-redutoras, em ambiente fracamente drenado e em associação com solos ricos em matéria orgânica, a redução de ferro no estado divalente o conduz à alta solubilidade, podendo vir a ser vigorosamente lixiviado do meio.

O comportamento geoquímico de ferro no solo é muito similar ao de cobre e níquel, graças principalmente à proximidade em distância entre os raios atômicos, o que permite a formação de cristais mistos com a coexistência dos três elementos (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984; DAY, 1963; GOLDSCHMIDT, 1954).

A abundância observada de ferro nos solos não se reflete, por exemplo, em plantas. Em ambientes ácidos, a forma ferro-ferroso é mais facilmente assimilada pelas plantas, ao contrário do que ocorre em ambientes alcalinos ou neutros, nos quais ferro oxidado a ferro-férrico torna-se altamente insolúvel, não permitindo, assim, ser facilmente assimilado (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984; SILLAMPÄÄ, 1972), o que pode conduzir à deficiência em ferro em alguns tipos de vegetais (ferroclorose) (GOLDSCHMIDT, 1954). Tal problema ocorre com frequência em solos ricos em carbonatos. Com o efeito somado de pH, as elevadas concentrações de cálcio reduzem a capacidade de assimilação do ferro pelas plantas (SILLAMPÄÄ, 1972).

Solos ferruginosos possuem um importante papel no comportamento de diversos micronutrientes e têm um considerável efeito na capacidade de absorção, tanto de macronutrientes como de micronutrientes, pelas plantas. A presença de grandes quantidades de manganês (Mn) no meio pode promover uma excessiva oxidação de ferro e, com isso, reduzir sensivelmente sua disponibilidade em solos ricos em Mn.

Por representar a unidade central das moléculas de hemoglobina, ferro é essencial para a maioria dos animais, já que, através da hemoglobina, ocorre a maioria das reações fisiológicas, inclusive as trocas de oxigênio.

2) Alumínio

Alumínio ($Z = 13$) é o segundo elemento do Grupo III da tabela periódica. Metal leve, de cor branco-prata, fortemente reativo, que não ocorre em estado livre. Seu ponto de fusão é $659,7^{\circ}\text{C}$. Há apenas um isótopo, Al^{27} .

Amplamente distribuído na crosta terrestre, representa o terceiro elemento em abundância, depois de oxigênio e silício. Suas principais formas minerais na crosta inserem-se no campo dos aluminossilicatos e dos óxidos e hidróxidos. Embora os feldspatóides possuam elevado teor de alumínio (DAY, 1963; RIBEIRO FILHO, 1972; SÍGOLO, 1988), os feldspatos são, de longe, entre os minerais formadores de rocha, os principais portadores de alumínio na crosta. Por outro lado, em rochas ígneas, alumínio varia de 2% em rochas ultrabásicas a 8,8% em sienitos (SIEGEL, 1979). Em rochas sedimentares o conteúdo de alumínio é mais expressivo em argilitos (8%) e bastante baixo em carbonatos (0,42%).

Química do alumínio no solo

Em climas de condições tropicais a subtropicais, com elevadas precipitações pluviais, alumínio se libera de forma quase sempre fácil tanto para o solo, em virtude do intemperismo das rochas, como para o lençol freático, na forma de soluções.

Sob condições geoquímicas mais agressivas com valores de pH entre 5 e 9, alumínio torna-se menos solúvel que sílica e outros elementos alcalinos e alcalinos terrosos. Em consequência, depósitos residuais de hidróxidos de alumínio são formados, resultando em jazidas de bauxita ou solos com elevada concentração de alumínio (solos lateríticos) (DAY, 1963). O teor médio de alumínio contido nos solos é da ordem de 1 a 6,4%. Solos "lateríticos" podem, no entanto, exibir concentrações de 10,5 a 32% (BEAR, 1964).

As concentrações de alumínio em solos tropicais (lateríticos, latossolos etc.) são, de um modo geral, sempre maiores que 15%. Apenas algumas frações são transferidas ou lixiviadas no solo e frações menores ainda são absorvidas pela flora. A solubilidade dos hidróxidos de alumínio é baixa em pH entre 6 e 9, mas sua mobilidade pode aumentar em solos ácidos com pH menores que 5,5.

Alumínio é um constituinte comum em plantas, embora não existam evidências claras de que exerça uma função essencial tanto em plantas como em animais. Seu excesso no solo significa quase sempre toxicidade para a maioria das plantas, (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984).

As propriedades toxicológicas do alumínio são atualmente bem determinadas na

maioria das espécies vegetais atuais. Quando algumas variedades químicas de alumínio são ingeridas intencionalmente (aluminossilicatados, na medicina, ou sulfatos, no tratamento de águas), os efeitos observados em seres vivos resultam quase sempre em desordens de ordem neurológica e de desenvolvimento natural. O provável papel do Al como elemento fundamental no desenvolvimento do mal de Alzheimer já foi objeto de forte especulação na década passada, embora sua ligação com a doença não tenha sido diretamente estabelecida (THORTON, 1988).

Alumínio distribui-se no ambiente em proporções que não afetam diretamente o homem, mas encontra-se em praticamente todos os órgãos, tecidos e em fluidos do corpo humano.

Em áreas submetidas à ação de chuvas ácidas, alumínio pode ser lixiviado dos solos, mover-se no lençol freático e acabar por ocupar papel importante em águas potáveis, inviabilizando seu uso. Como diferentes micronutrientes encontram-se associados aos solos aluminosos e hiperaluminosos, o uso agrícola destes solos bem como áreas de extração de bauxita devem merecer atenção especial quanto à utilização pela população de águas associadas a essas áreas.

Por outro lado, o alumínio adquiriu enorme importância na sociedade moderna por suas características de leveza, ductibilidade, resistência à corrosão, elevada capacidade térmica e razoável condutibilidade elétrica. Por essas inúmeras razões tornou-se objeto de intensa reciclagem por diferentes processos, o que em algumas situações específicas transforma-se em fonte de contaminação ambiental e de poluição (SHINZATO, 1997).

3) Cobre

Com cor vermelho claro, sétil e dúctil, cobre é um metal com $Z = 29$, apresentando intenso brilho. Seu ponto de fusão ocorre a 1083°C e encontra-se no Grupo Ib da tabela periódica, junto com ouro e prata. Possui dois isótopos estáveis: Cu^{63} e Cu^{65} .

Por suas características tipicamente caucófilas, não se insere no grupo dos minerais silicatados durante o processo de fracionamento magmático, distribuindo-se como sulfetos entre os quais bornita e calcopirita são os exemplos principais e mais comuns. Ocorre ainda como elemento nativo, em combinação com outros metais, em particular com ouro e prata, e ainda em associação com óxidos (cuprita) e

carbonatos (azurita e malaquita). Em situação especial de combinação pode vincular-se à sílica (crisocola). Na natureza, o cobre ocorre com estado de oxidação I e II e substitui Zn^{2+} , Fe^{2+} e Mg^{2+} limitado pela estrutura do silicato em que um desses metais é substituído (SIEGEL, 1979; ADRIANO, 1986).

Posiciona-se como o 26º elemento mais abundante na crosta terrestre, com valores de concentração na faixa de 24 a 56mg/kg. As concentrações de Cu são normalmente altas (30 a 160mg/kg) em rochas básicas e ultrabásicas, mais baixas (4 a 30mg/kg) nas rochas ácidas, e muito baixas em algumas rochas sedimentares, especialmente carbonatos (ALLOWAY, 1990; 1995).

O cobre possui amplo espectro de utilização na sociedade moderna atual, dadas por suas características de conductibilidade elétrica e maleabilidade. Trata-se de elemento básico na indústria eletro-eletrônica de ponta (montagem de diferentes componentes em *hardwares* de computadores). Também é utilizado como liga com outros elementos metálicos (Sn, Pb, Zn, Ni, Al e Mn), e tem larga aplicação nas indústrias metalúrgica e elétrica. Recentemente, vem sendo empregado em larga escala na agroindústria na forma de compostos salinos (iodetos, sulfatos, cloratos), servindo de micronutrientes no desenvolvimento de diferentes culturas. De outro lado, neste mesmo campo, é matéria básica na produção de diferentes defensivos agrícolas.

Química do cobre no solo

O cobre é, entre os metais pesados, um dos menos móveis devido ao fato de ser fixado pela matéria orgânica e por óxidos de ferro, alumínio e manganês, e ainda por argilominerais (ADRIANO, 1986). Pode se encontrar disposto no solo nas seguintes formas:

- ⇒ em solução do solo, tanto na forma iônica de íons cúpricos, quanto complexado, podendo seu grau de complexação atingir 99,8%;
- ⇒ adsorvido a sítios de troca iônica, sítios normais ou específicos;
- ⇒ na matéria orgânica e em organismos vivos;
- ⇒ em óxidos;
- ⇒ na rede estrutural de minerais primários e secundários.

Os fatores que podem afetar a disponibilidade do cobre são pH e matéria orgânica. LINDSAY (1972) menciona, que se houver elevação do pH em uma unidade, a concentração de íons cúpricos diminui em 100 vezes; os ácidos húmicos podem ser os condicionantes para a sua ligação à matéria orgânica.

Os minerais primários de Cu são rapidamente transformados pela ação dos processos intempéricos, especialmente em ambientes ácidos. Em solos, Cu pode, contudo, tornar-se imóvel pela ação da matéria orgânica ou ainda adsorvido (BOLT & BRUGGENWERT, 1978; SILLANPÄÄ, 1972). A solubilidade, concentração e dispersão em solos depende da quantidade de matéria orgânica, pH, potencial redox e de sua interação com outros metais como, por exemplo, da competitividade com Zn na ocupação de vacância em compostos minerais secundários e em alguns tipos de argilas.

Este metal é considerado um dos sete micronutrientes essenciais para a nutrição básica de plantas, porém torna-se tóxico se ocorrer em excesso. Por outro lado, é também essencial na nutrição humana e animal, já que representa componente importante e necessário em certas enzimas, dentre as quais a dopamina beta-hidroxilase, a dismutase superóxido e citrona C oxidase que respondem diretamente por diferentes funções neurológicas. A ausência de Cu em animais e seres humanos é causadora de diferentes desordens neurológicas (SILLANPÄÄ, 1972)

Normalmente, as concentrações de cobre em solo e em vegetação são baixas, e a deficiência em seres humanos, rara (UNDERWOOD, 1977). Por outro lado, há propostas de estabelecimento de limites internacionais aceitos para o teor de cobre na água da ordem de 0,05mg/kg, com máximo de 1,5mg/kg (NAS, 1977). De um modo geral, os solos mundiais vêm sendo gradativamente contaminados com cobre devido à utilização indiscriminada de fertilizantes, micronutrientes, fungicidas e bactericidas na agricultura e pela disposição de rejeitos industriais secundários de recuperação de cobre a partir de sucatas bem como pela disposição de rejeitos provenientes de grandes aglomerados urbanos.

4) Chumbo

Trata-se de um metal mole, cinza-azulado, com ponto de fusão bastante baixo (324°C). É o elemento mais pesado do Grupo IVb da tabela periódica e possui vários radioisótopos como Pb^{210} , Pb^{211} , Pb^{212} , e Pb^{214} , os quais emitem partículas

gama com meia vida variando de 3,6 minutos (Pb^{211}) a 22,3 anos (Pb^{210}). São filhos principais de diferentes séries de decaimento, tanto de urânio como de tório, os quais, no final, exibem isótopos estáveis como Pb^{206} , Pb^{207} e Pb^{208} . Os depósitos de chumbo natural podem ser diferenciados empregando-se o conhecimento acerca do tipo de isótopo associado.

Representa um dos mais abundantes metais com número atômico menor que 60 e ocorre em depósitos minerais cuja tonelagem pode suplantar a casa das milhares de toneladas. Na crosta não mineralizada, esse metal é, de certa forma, escasso e seu teor médio oscila entre 13 a 16mg/kg (MASON & MOORE, 1982; ALLOWAY, 1990; 1995, SWAINE, 1978 e NRCC, 1973).

As rochas ígneas ácidas exibem valores de chumbo sempre maiores que 10mg/kg, consideradas enriquecidas se comparadas com rochas máficas e ultramáficas, nas quais a média cai para 1-5mg/kg. Em rochas sedimentares, os maiores valores aparecem em folhelhos, com média de 20mg/kg (SIEGEL, 1979), enquanto que em rochas carbonáticas os valores médios detectados estão na casa dos 9mg/kg.

O chumbo metálico é raramente encontrado na natureza. É, no entanto, detectado em muitos minerais que contêm K, Ba, Sr e Ca, visto que pode substituí-los em diferentes estruturas cristalinas de diversos minerais. Essa propriedade é freqüentemente detectada no grupo dos feldspatos. Por outro lado, esse metal pode ser adsorvido por argilas e óxidos e hidróxidos (ADRIANO, 1986; SIEGEL, 1979; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984). Na natureza, cerca de duzentos minerais de chumbo são conhecidos, sendo os mais expressivos e comuns, galena, cerussita e anglesita. O principal estado de oxidação do chumbo restringe-se ao Pb^{2+} , embora ocorra também como Pb^{4+} .

Atualmente, cerca de 60% do Pb é utilizado na indústria automobilística (soldas, baterias etc.) e como agente antidetonante em combustíveis. Também é utilizado na manufatura de cabos, pigmentos, tubos, munição, vernizes e várias ligas com Cu, Sn e Sb. Recentemente, tem sido utilizado como material anticorrosivo em sistemas domésticos e em indústrias de abastecimento de água.

Química do chumbo no solo

Em solos sem mineralizações ou contaminações, é possível encontrar-se de 2 a

200mg/kg de Pb; a maioria, no entanto, ficando na média de 5 a 30mg/kg. Níveis maiores do que estes indicam poluição ou contaminação (USGS, 1976).

Diferentes fatores influenciam o comportamento geoquímico do chumbo nos solos, dentre eles, processos pedogenéticos, atividades microbiológicas, clima e topografia. Em solos de regiões temperadas, tende a se concentrar nos primeiros centímetros do solo por efeito principalmente de organocomplexação (GANZE *et al.* 1987; CZUBA & HUTHINSON, 1980). Por outro lado, os enriquecimentos de chumbo em ambientes tropicais apresentam sempre forte associação com os óxidos e hidróxidos de ferro dos horizontes lateríticos (URE & BERROW, 1982).

Posteriormente à oxidação e destruição pelo intemperismo dos sulfetos primários de chumbo (o controle efetivo do processo fundamenta-se nas condições ambientais de pH e Eh), diferentes variedades de minerais secundários de chumbo podem ser formados no solo. Uma considerável proporção pode ser adsorvida por minerais de argila, óxidos de manganês, hidróxidos de ferro e alumínio e pela matéria orgânica.

A solubilidade do chumbo em solos não carbonáticos depende do pH, além de haver uma forte implicação com os tipos de compostos precipitados, tais como hidróxidos de chumbo e fosfatos, como piromorfita. A precipitação do chumbo em solos carbonáticos como cerussita é, por outro lado, função direta da disponibilidade dos íons carbonáticos (ADRIANO, 1986; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984). Embora possam apresentar toxicidade, esses compostos inorgânicos são insolúveis, de forma que pouco interagem com a atividade biológica existente no local de ocorrência.

Basicamente chumbo não possui qualquer função fisiológica benéfica. Sua acumulação em plantas, por exemplo, mostra que sua biotoxicidade acaba tendo efeito menos prejudicial do que outros elementos-traços. Quando adsorvido pelo homem, no entanto, ocasiona anemia, dificuldades mentais generalizadas no crescimento (principalmente infantil), acelera a destruição dos glóbulos vermelhos (LANDIGAN, 1989).

O ambiente químico de chumbo é dominado pelo íon Pb^{2+} ; nessas condições, alguns sais podem ser formados, permitindo, assim, certa mobilidade no meio ambiente. O solo é o maior portador e reservatório de chumbo proveniente de diferentes fontes de poluição seja de ordem atmosférica, seja por despejo

indiscriminado de rejeitos de origem doméstica ou industrial. Em quase todos os casos há boa probabilidade de contaminação do sistema aquático a partir do solo.

Chumbo tem sido notado em concentrações anômalas em alguns vegetais e sabe-se que alguns tipos de alimentos agem como uma parte propagadora de dispersão deste elemento no homem (MOIR & THORNTON, 1989). Alguns processos de ingestão direta por areia e poeiras contendo chumbo tem contribuído bastante na geração de doenças inibidoras de um crescimento saudável, principalmente na população infantil (DAVIES, 1987; ANGLIN-BROWN *et al.*, 1995). Alguns vegetais tendem a acumular chumbo em áreas de solos contaminados e, nesse caso, podem acelerar a possibilidade de afetar o ser humano (KHAN, 1980). Estes vegetais podem transferir o metal para animais ruminantes, por exemplo. Embora pudesse sugerir um processo acumulativo, estes animais acabam, no entanto, por excretar cerca de 99% de chumbo ingerido (HARRISON & LAYEN, 1981).

5) Zinco

Zinco (Z=30) é o primeiro membro do Grupo IIb da tabela periódica. Trata-se de um metal mole de cor branco-azulado, com ponto de fusão na casa dos 419,6°C. Representa o 24º elemento em abundância na crosta, com valor de concentração em torno de 70mg/kg (MASSON & MOORE, 1982). Possui cinco isótopos estáveis, Zn^{64} , Zn^{66} , Zn^{67} , Zn^{68} e Zn^{70} e seis isótopos radioativos Zn^{62} , Zn^{63} , Zn^{65} , Zn^{69} , Zn^{72} e Zn^{73} .

Zinco ocorre em mais de oitenta variedades de minerais, apenas alguns poucos, no entanto, têm importância comercial. Os principais minerais deste elemento são sulfetos, sendo esfalerita o mais importante. É também relativamente importante como hidrossilicato denominado calamina, o qual vem sendo explorado e processado nesta forma por algumas indústrias nacionais de obtenção de Zn metálico (Companhia Ingá, Itaguaí-RJ, por exemplo).

O nível de concentração de zinco em rochas ígneas é sempre menor nas rochas ácidas do que nas básicas, por exemplo, granitos com 50mg/kg e basaltos, com 130mg/kg (SIEGEL, 1979). Em rochas sedimentares, os valores encontram-se entre 16 a 95mg/kg, os mais baixos em rochas quartzosas e carbonáticas e os mais elevados em rochas argilosas. Alguns folhelhos ricos em matéria orgânica exibem valores maiores que 100mg/kg.

Zinco exibe também altas concentrações em depósitos bauxíticos (150-300mg/kg) principalmente por ser adsorvido por óxidos hidróxidos de ferro, manganês e alumínio, relativamente abundantes nesses depósitos. Na natureza, zinco é encontrado somente com valência 2^+ , o que permite, em função do tamanho do seu raio atômico, substituir ou ser substituído por Fe^{2+} e Mg^{2+} em diferentes minerais formadores de rocha, principalmente no grupo dos silicatos e dos óxidos.

Dentre os metais mais consumidos pela sociedade moderna, zinco situa-se como o quarto mais consumido, ficando atrás apenas do ferro, alumínio e do cobre no *ranking* de consumo anual. A maior parte do zinco é utilizada na indústria automobilística, construção civil, transporte e, largamente aplicado em ligas para obtenção de resistência à oxidação e corrosão de aço, bronze e latão. Zinco é ainda componente importante em diferentes materiais de uso caseiro como utensílios domésticos, cosméticos, antisépticos, adstringentes, pinturas, vernizes, borrachas, linóleos e pomadas.

Química do zinco no solo

O conteúdo de zinco nos solos é determinado por diferentes fatores como a rocha-mãe, conteúdo de matéria orgânica, granulometria e pH (ADRIANO, 1986; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984). Quando os minerais primários de zinco são intemperizados (sulfetos, silicatos e óxidos), os íons livres de zinco 2^+ podem-se tornar móveis e detectáveis (SILLANPÄÄ, 1972; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984) tanto em ambientes ácidos, mais comuns, como em ambientes oxidantes. Nesse último caso, há tendência de formação de fase relativamente insolúvel de $ZnCO_3$. Quando o solo exibe abundância de argilominerais, hidróxidos de ferro e manganês e de matéria orgânica, zinco pode ser fortemente adsorvido por estes diferentes materiais. No entanto, há exceções. Zinco extraído decresce com a profundidade do solo, podendo ser mais bem distribuído pelo perfil ou ser enriquecido na zona de acumulação dos óxidos.

No metabolismo humano e animal, zinco possui papel importante por ser constituinte de diferentes enzimas; já sua ausência pode conduzir a complicações físicas. Como elemento traço importante para humanos e animais, também o é para vegetais superiores. A ausência ou deficiência de zinco ou ainda a sua abundância podem, no segundo caso, causar toxicidade em diferentes indivíduos destas

espécies. Por haver uma larga faixa entre a existência natural em diferentes concentrações no ambiente e os níveis de concentração tóxicos, zinco pode ser considerado pouco significativo do ponto de vista toxicológico.

As principais fontes poluidoras em solos provêm de atividades mineiras; uso agrícola indiscriminado como micronutriente na forma de diferentes sais; disposição de rejeitos irregulares e emprego como pesticida agrícola (ALLOWAY, 1990, 1995; ADRIANO, 1986; MALAVOLTA, 1995). Uma parte da poluição por zinco pode provir da queima de combustíveis fósseis; outra parte, da sua utilização no fabrico de diferentes ligas. Uma parcela importante de contaminação por zinco, pelo menos no caso nacional, provém dos resíduos de estação de tratamento de esgotos, nos quais há a concentração de diferentes metais (ASSUNÇÃO, 1996; DAMASCENO, 1996; BETIOL *et al.*, 1983; SMITH, 1994).

6) Cádmio

Pertencente ao Grupo IIb da tabela periódica, o cádmio possui $Z = 48$ com cor branco-prata metálico. Seu ponto de fusão é de 320°C e possui oito isótopos naturais, Cd^{106} , Cd^{108} , Cd^{110} , Cd^{111} , Cd^{112} , Cd^{113} , Cd^{114} e Cd^{116} , sendo que destes, apenas dois são abundantes Cd^{112} (24,13%) e Cd^{114} (28,72%). Com concentração da ordem de 0,2mg/kg na crosta terrestre, ocupa a 64ª posição como elemento mais abundante. No entanto, é amplamente encontrado em folhelhos, rochas ígneas, carvão, arenitos, calcários, sedimentos marinhos e lagunares e em solos (WALDRON, 1980).

As concentrações observadas em rochas ígneas e metamórficas variam amplamente, porém raramente ultrapassam os 0,5mg/kg. Rochas sedimentares como carbonatos e arenitos exibem concentrações baixas (0,035mg/kg), embora concentrações maiores tenham sido detectadas em folhelhos. Argilitos com elevados teores de matéria orgânica contêm valores da ordem de 2,0mg/kg (ADRIANO, 1996; WALDRON, 1980; MASON & MOORE, 1982), refletindo comportamento típico de metais que se submetem à complexação pela matéria orgânica. Acumulações acentuadas próximas de contaminação detectadas em depósitos de carvão, linhitos e petróleo, associam-se à indústria de processamento de hidrocarbonetos.

carbonatos (azurita e malaquita). Em situação especial de combinação pode vincular-se à sílica (crisocola). Na natureza, o cobre ocorre com estado de oxidação I e II e substitui Zn^{2+} , Fe^{2+} e Mg^{2+} limitado pela estrutura do silicato em que um desses metais é substituído (SIEGEL, 1979; ADRIANO, 1986).

Posiciona-se como o 26º elemento mais abundante na crosta terrestre, com valores de concentração na faixa de 24 a 56mg/kg. As concentrações de Cu são normalmente altas (30 a 160mg/kg) em rochas básicas e ultrabásicas, mais baixas (4 a 30mg/kg) nas rochas ácidas, e muito baixas em algumas rochas sedimentares, especialmente carbonatos (ALLOWAY, 1990; 1995).

O cobre possui amplo espectro de utilização na sociedade moderna atual, dadas por suas características de conductibilidade elétrica e maleabilidade. Trata-se de elemento básico na indústria eletro-eletrônica de ponta (montagem de diferentes componentes em *hardwares* de computadores). Também é utilizado como liga com outros elementos metálicos (Sn, Pb, Zn, Ni, Al e Mn), e tem larga aplicação nas indústrias metalúrgica e elétrica. Recentemente, vem sendo empregado em larga escala na agroindústria na forma de compostos salinos (iodetos, sulfatos, cloratos), servindo de micronutrientes no desenvolvimento de diferentes culturas. De outro lado, neste mesmo campo, é matéria básica na produção de diferentes defensivos agrícolas.

Química do cobre no solo

O cobre é, entre os metais pesados, um dos menos móveis devido ao fato de ser fixado pela matéria orgânica e por óxidos de ferro, alumínio e manganês, e ainda por argilominerais (ADRIANO, 1986). Pode se encontrar disposto no solo nas seguintes formas:

- ⇒ em solução do solo, tanto na forma iônica de íons cúpricos, quanto complexado, podendo seu grau de complexação atingir 99,8%;
- ⇒ adsorvido a sítios de troca iônica, sítios normais ou específicos;
- ⇒ na matéria orgânica e em organismos vivos;
- ⇒ em óxidos;
- ⇒ na rede estrutural de minerais primários e secundários.

Os fatores que podem afetar a disponibilidade do cobre são pH e matéria orgânica. LINDSAY (1972) menciona, que se houver elevação do pH em uma unidade, a concentração de íons cúpricos diminui em 100 vezes; os ácidos húmicos podem ser os condicionantes para a sua ligação à matéria orgânica.

Os minerais primários de Cu são rapidamente transformados pela ação dos processos intempéricos, especialmente em ambientes ácidos. Em solos, Cu pode, contudo, tornar-se imóvel pela ação da matéria orgânica ou ainda adsorvido (BOLT & BRUGGENWERT, 1978; SILLANPÄÄ, 1972). A solubilidade, concentração e dispersão em solos depende da quantidade de matéria orgânica, pH, potencial redox e de sua interação com outros metais como, por exemplo, da competitividade com Zn na ocupação de vacância em compostos minerais secundários e em alguns tipos de argilas.

Este metal é considerado um dos sete micronutrientes essenciais para a nutrição básica de plantas, porém torna-se tóxico se ocorrer em excesso. Por outro lado, é também essencial na nutrição humana e animal, já que representa componente importante e necessário em certas enzimas, dentre as quais a dopamina beta-hidroxilase, a dismutase superóxido e citrona C oxidase que respondem diretamente por diferentes funções neurológicas. A ausência de Cu em animais e seres humanos é causadora de diferentes desordens neurológicas (SILLANPÄÄ, 1972)

Normalmente, as concentrações de cobre em solo e em vegetação são baixas, e a deficiência em seres humanos, rara (UNDERWOOD, 1977). Por outro lado, há propostas de estabelecimento de limites internacionais aceitos para o teor de cobre na água da ordem de 0,05mg/kg, com máximo de 1,5mg/kg (NAS, 1977). De um modo geral, os solos mundiais vêm sendo gradativamente contaminados com cobre devido à utilização indiscriminada de fertilizantes, micronutrientes, fungicidas e bactericidas na agricultura e pela disposição de rejeitos industriais secundários de recuperação de cobre a partir de sucatas bem como pela disposição de rejeitos provenientes de grandes aglomerados urbanos.

4) Chumbo

Trata-se de um metal mole, cinza-azulado, com ponto de fusão bastante baixo (324°C). É o elemento mais pesado do Grupo IVb da tabela periódica e possui vários radioisótopos como Pb^{210} , Pb^{211} , Pb^{212} , e Pb^{214} , os quais emitem partículas

gama com meia vida variando de 3,6 minutos (Pb^{211}) a 22,3 anos (Pb^{210}). São filhos principais de diferentes séries de decaimento, tanto de urânio como de tório, os quais, no final, exibem isótopos estáveis como Pb^{206} , Pb^{207} e Pb^{208} . Os depósitos de chumbo natural podem ser diferenciados empregando-se o conhecimento acerca do tipo de isótopo associado.

Representa um dos mais abundantes metais com número atômico menor que 60 e ocorre em depósitos minerais cuja tonelagem pode suplantar a casa das milhares de toneladas. Na crosta não mineralizada, esse metal é, de certa forma, escasso e seu teor médio oscila entre 13 a 16mg/kg (MASON & MOORE, 1982; ALLOWAY, 1990; 1995, SWAINE, 1978 e NRCC, 1973).

As rochas ígneas ácidas exibem valores de chumbo sempre maiores que 10mg/kg, consideradas enriquecidas se comparadas com rochas máficas e ultramáficas, nas quais a média cai para 1-5mg/kg. Em rochas sedimentares, os maiores valores aparecem em folhelhos, com média de 20mg/kg (SIEGEL, 1979), enquanto que em rochas carbonáticas os valores médios detectados estão na casa dos 9mg/kg.

O chumbo metálico é raramente encontrado na natureza. É, no entanto, detectado em muitos minerais que contêm K, Ba, Sr e Ca, visto que pode substituí-los em diferentes estruturas cristalinas de diversos minerais. Essa propriedade é freqüentemente detectada no grupo dos feldspatos. Por outro lado, esse metal pode ser adsorvido por argilas e óxidos e hidróxidos (ADRIANO, 1986; SIEGEL, 1979; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984). Na natureza, cerca de duzentos minerais de chumbo são conhecidos, sendo os mais expressivos e comuns, galena, cerussita e anglesita. O principal estado de oxidação do chumbo restringe-se ao Pb^{2+} , embora ocorra também como Pb^{4+} .

Atualmente, cerca de 60% do Pb é utilizado na indústria automobilística (soldas, baterias etc.) e como agente antidetonante em combustíveis. Também é utilizado na manufatura de cabos, pigmentos, tubos, munição, vernizes e várias ligas com Cu, Sn e Sb. Recentemente, tem sido utilizado como material anticorrosivo em sistemas domésticos e em indústrias de abastecimento de água.

Química do chumbo no solo

Em solos sem mineralizações ou contaminações, é possível encontrar-se de 2 a

200mg/kg de Pb; a maioria, no entanto, ficando na média de 5 a 30mg/kg. Níveis maiores do que estes indicam poluição ou contaminação (USGS, 1976).

Diferentes fatores influenciam o comportamento geoquímico do chumbo nos solos, dentre eles, processos pedogenéticos, atividades microbiológicas, clima e topografia. Em solos de regiões temperadas, tende a se concentrar nos primeiros centímetros do solo por efeito principalmente de organocomplexação (GANZE *et al.* 1987; CZUBA & HUTHINSON, 1980). Por outro lado, os enriquecimentos de chumbo em ambientes tropicais apresentam sempre forte associação com os óxidos e hidróxidos de ferro dos horizontes lateríticos (URE & BERROW, 1982).

Posteriormente à oxidação e destruição pelo intemperismo dos sulfetos primários de chumbo (o controle efetivo do processo fundamenta-se nas condições ambientais de pH e Eh), diferentes variedades de minerais secundários de chumbo podem ser formados no solo. Uma considerável proporção pode ser adsorvida por minerais de argila, óxidos de manganês, hidróxidos de ferro e alumínio e pela matéria orgânica.

A solubilidade do chumbo em solos não carbonáticos depende do pH, além de haver uma forte implicação com os tipos de compostos precipitados, tais como hidróxidos de chumbo e fosfatos, como piromorfita. A precipitação do chumbo em solos carbonáticos como cerussita é, por outro lado, função direta da disponibilidade dos íons carbonáticos (ADRIANO, 1986; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984). Embora possam apresentar toxicidade, esses compostos inorgânicos são insolúveis, de forma que pouco interagem com a atividade biológica existente no local de ocorrência.

Basicamente chumbo não possui qualquer função fisiológica benéfica. Sua acumulação em plantas, por exemplo, mostra que sua biotoxicidade acaba tendo efeito menos prejudicial do que outros elementos-traços. Quando adsorvido pelo homem, no entanto, ocasiona anemia, dificuldades mentais generalizadas no crescimento (principalmente infantil), acelera a destruição dos glóbulos vermelhos (LANDIGAN, 1989).

O ambiente químico de chumbo é dominado pelo íon Pb^{2+} ; nessas condições, alguns sais podem ser formados, permitindo, assim, certa mobilidade no meio ambiente. O solo é o maior portador e reservatório de chumbo proveniente de diferentes fontes de poluição seja de ordem atmosférica, seja por despejo

indiscriminado de rejeitos de origem doméstica ou industrial. Em quase todos os casos há boa probabilidade de contaminação do sistema aquático a partir do solo.

Chumbo tem sido notado em concentrações anômalas em alguns vegetais e sabe-se que alguns tipos de alimentos agem como uma parte propagadora de dispersão deste elemento no homem (MOIR & THORNTON, 1989). Alguns processos de ingestão direta por areia e poeiras contendo chumbo tem contribuído bastante na geração de doenças inibidoras de um crescimento saudável, principalmente na população infantil (DAVIES, 1987; ANGLIN-BROWN *et al.*, 1995). Alguns vegetais tendem a acumular chumbo em áreas de solos contaminados e, nesse caso, podem acelerar a possibilidade de afetar o ser humano (KHAN, 1980). Estes vegetais podem transferir o metal para animais ruminantes, por exemplo. Embora pudesse sugerir um processo acumulativo, estes animais acabam, no entanto, por excretar cerca de 99% de chumbo ingerido (HARRISON & LAYEN, 1981).

5) Zinco

Zinco ($Z=30$) é o primeiro membro do Grupo IIb da tabela periódica. Trata-se de um metal mole de cor branco-azulado, com ponto de fusão na casa dos $419,6^{\circ}\text{C}$. Representa o 24º elemento em abundância na crosta, com valor de concentração em torno de 70mg/kg (MASSON & MOORE, 1982). Possui cinco isótopos estáveis, Zn^{64} , Zn^{66} , Zn^{67} , Zn^{68} e Zn^{70} e seis isótopos radioativos Zn^{62} , Zn^{63} , Zn^{65} , Zn^{69} , Zn^{72} e Zn^{73} .

Zinco ocorre em mais de oitenta variedades de minerais, apenas alguns poucos, no entanto, têm importância comercial. Os principais minerais deste elemento são sulfetos, sendo esfalerita o mais importante. É também relativamente importante como hidrossilicato denominado calamina, o qual vem sendo explotado e processado nesta forma por algumas indústrias nacionais de obtenção de Zn metálico (Companhia Ingá, Itaguaí-RJ, por exemplo).

O nível de concentração de zinco em rochas ígneas é sempre menor nas rochas ácidas do que nas básicas, por exemplo, granitos com 50mg/kg e basaltos, com 130mg/kg (SIEGEL, 1979). Em rochas sedimentares, os valores encontram-se entre 16 a 95mg/kg, os mais baixos em rochas quartzosas e carbonáticas e os mais elevados em rochas argilosas. Alguns folhelhos ricos em matéria orgânica exibem valores maiores que 100mg/kg.

Zinco exibe também altas concentrações em depósitos bauxíticos (150-300mg/kg) principalmente por ser adsorvido por óxidos hidróxidos de ferro, manganês e alumínio, relativamente abundantes nesses depósitos. Na natureza, zinco é encontrado somente com valência 2^+ , o que permite, em função do tamanho do seu raio atômico, substituir ou ser substituído por Fe^{2+} e Mg^{2+} em diferentes minerais formadores de rocha, principalmente no grupo dos silicatos e dos óxidos.

Dentre os metais mais consumidos pela sociedade moderna, zinco situa-se como o quarto mais consumido, ficando atrás apenas do ferro, alumínio e do cobre no *ranking* de consumo anual. A maior parte do zinco é utilizada na indústria automobilística, construção civil, transporte e, largamente aplicado em ligas para obtenção de resistência à oxidação e corrosão de aço, bronze e latão. Zinco é ainda componente importante em diferentes materiais de uso caseiro como utensílios domésticos, cosméticos, antisépticos, adstringentes, pinturas, vernizes, borrachas, linóleos e pomadas.

Química do zinco no solo

O conteúdo de zinco nos solos é determinado por diferentes fatores como a rocha-mãe, conteúdo de matéria orgânica, granulometria e pH (ADRIANO, 1986; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984). Quando os minerais primários de zinco são intemperizados (sulfetos, silicatos e óxidos), os íons livres de zinco 2^+ podem-se tornar móveis e detectáveis (SILLANPÄÄ, 1972; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984) tanto em ambientes ácidos, mais comuns, como em ambientes oxidantes. Nesse último caso, há tendência de formação de fase relativamente insolúvel de $ZnCO_3$. Quando o solo exibe abundância de argilominerais, hidróxidos de ferro e manganês e de matéria orgânica, zinco pode ser fortemente adsorvido por estes diferentes materiais. No entanto, há exceções. Zinco extraído decresce com a profundidade do solo, podendo ser mais bem distribuído pelo perfil ou ser enriquecido na zona de acumulação dos óxidos.

No metabolismo humano e animal, zinco possui papel importante por ser constituinte de diferentes enzimas; já sua ausência pode conduzir a complicações físicas. Como elemento traço importante para humanos e animais, também o é para vegetais superiores. A ausência ou deficiência de zinco ou ainda a sua abundância podem, no segundo caso, causar toxicidade em diferentes indivíduos destas

espécies. Por haver uma larga faixa entre a existência natural em diferentes concentrações no ambiente e os níveis de concentração tóxicos, zinco pode ser considerado pouco significativo do ponto de vista toxicológico.

As principais fontes poluidoras em solos provêm de atividades mineiras; uso agrícola indiscriminado como micronutriente na forma de diferentes sais; disposição de rejeitos irregulares e emprego como pesticida agrícola (ALLOWAY, 1990, 1995; ADRIANO, 1986; MALAVOLTA, 1995). Uma parte da poluição por zinco pode provir da queima de combustíveis fósseis; outra parte, da sua utilização no fabrico de diferentes ligas. Uma parcela importante de contaminação por zinco, pelo menos no caso nacional, provém dos resíduos de estação de tratamento de esgotos, nos quais há a concentração de diferentes metais (ASSUNÇÃO, 1996; DAMASCENO, 1996; BETIOL *et al.*, 1983; SMITH, 1994).

6) Cádmio

Pertencente ao Grupo IIb da tabela periódica, o cádmio possui $Z = 48$ com cor branco-prata metálico. Seu ponto de fusão é de 320°C e possui oito isótopos naturais, Cd^{106} , Cd^{108} , Cd^{110} , Cd^{111} , Cd^{112} , Cd^{113} , Cd^{114} e Cd^{116} , sendo que destes, apenas dois são abundantes Cd^{112} (24,13%) e Cd^{114} (28,72%). Com concentração da ordem de 0,2mg/kg na crosta terrestre, ocupa a 64ª posição como elemento mais abundante. No entanto, é amplamente encontrado em folhelhos, rochas ígneas, carvão, arenitos, calcários, sedimentos marinhos e lagunares e em solos (WALDRON, 1980).

As concentrações observadas em rochas ígneas e metamórficas variam amplamente, porém raramente ultrapassam os 0,5mg/kg. Rochas sedimentares como carbonatos e arenitos exibem concentrações baixas (0,035mg/kg), embora concentrações maiores tenham sido detectadas em folhelhos. Argilitos com elevados teores de matéria orgânica contêm valores da ordem de 2,0mg/kg (ADRIANO, 1996; WALDRON, 1980; MASON & MOORE, 1982), refletindo comportamento típico de metais que se submetem à complexação pela matéria orgânica. Acumulações acentuadas próximas de contaminação detectadas em depósitos de carvão, linhitos e petróleo, associam-se à indústria de processamento de hidrocarbonetos.

O mineral primário mais importante de cádmio é a greenokita (CdS). Algumas fases secundárias de carbonatos e óxidos são conhecidas; representam, no entanto, apenas variedades mineralógicas sem importância econômica efetiva. A geoquímica deste elemento é similar à zinco e é freqüente a substituição Zn^{2+} por Cd^{2+} em minerais nos quais o principal cátion é zinco (esfalerita, calamina, smithsonita, etc.). A esfalerita pode conter até 5% de cádmio (0,1 a 5% segundo ADRIANO, 1986; ALLOWAY, 1990; 1995). Graças a este aspecto, cádmio é obtido quase em sua integridade para uso tecnológico a partir do processamento de jazidas de zinco.

Seu emprego na sociedade moderna se faz como ligas com platina e em diferentes materiais de baixa fusão. Encontra ampla aplicação em pigmentos e estabilizadores, em sistemas de proteção contra fogo, além de vasto emprego como base na confecção de baterias níquel/cádmio.

Química do cádmio no solo

Cádmio pode ser conduzido à solubilização graças à ação do intemperismo. Na natureza tende a persistir no estado de valência 2^+ , ocorrendo como cloreto, hidróxido e bicarbonato (CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+), CdCl_3^- e $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ e, em alguns casos, como quelatos. Em águas de minas extremamente ácidas e ricas em sulfatos, pode ocorrer sulfato de cádmio (CdSO_4). De um modo geral, detecta-se que a mobilidade do Cd^{2+} resulta de variações tanto de pH como de Eh (SIEGEL, 1979; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984). Apresenta assim, maior mobilidade em solos ácidos com pH entre 4,5 a 5,5 e torna-se praticamente imóvel em solos alcalinos graças à pouca solubilidade de CdHCO_3 .

Os níveis de Cd no solo variam de 0,06mg/kg a algumas centenas de mg/kg. Alguns solos ferralíticos na porção central da Jamaica, exibem valores de até 400mg/kg (LALOR *et al.*, 1995). Em solos sem atividade agrícola e sem influência de qualquer tipo de contaminação antrópica, os teores de cádmio encontrados são governados fortemente pelo conteúdo apresentado pela rocha-mãe portadora deste elemento. Solos residuais desenvolvidos sobre folhelhos, apresentam concentrações médias de 7,5mg/kg (LUND *et al.*, 1981).

Em solos derivados de arenitos e basaltos, a concentração média é de 0,84mg/kg. Solos provenientes de materiais aluvionares de diferentes fontes, podem exibir médias de 1,5mg/kg (ADRIANO, 1986). Cádmio é basicamente imóvel, segundo a

maioria dos textos que tratam de seu comportamento geoquímico, tendendo a acumular-se na superfície do perfil de solo, tanto pela capacidade de adsorção da camada de humus, como devido ao incremento propiciado pela deposição atmosférica, processos de fertilização antrópicos ou mesmo por variações no ciclo vegetal.

Cádmio passa a ocupar papel no ambiente e no solo principalmente pelos diferentes processamentos de zinco (minas, extração de zinco em minas etc.). As outras formas de contaminação do meio e do solo provêm de fertilizantes fosfáticos, rejeitos provenientes de indústrias de tratamento de minérios fosfáticos e por resíduos industriais (baterias etc.) despejados em aterros clandestinos ou não.

Os processos de combustão de carvão, óleo, papel e lixos urbanos, adicionam Cd na atmosfera (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984, ALLOWAY, 1990, 1995; ROS & SLOOF, 1988). Algumas atividades humanas de menor intensidade, como o freqüente hábito de fumar, pode aumentar o conteúdo de Cd em 0,1 a 0,2 microgramas por cigarro (FRIEBERG *et al.*, 1971). Não há comprovação direta de que o Cd influencie funções metabólicas básicas de diferentes animais e vegetais; alguns estudos, no entanto, sugerem que estes necessitam de Cd em pequenas quantidades (SCHWART & SPALLHOLZ, 1978; PERRY *et al.*, 1977).

No que concerne ao comportamento no meio ambiente, pode-se dizer que a mobilidade de Cd assemelha-se à Ca e Zn. Pode assim ser acumulado por plantas, a partir do solo e por alguns animais aquáticos. Valores cumulativos em animais foram reconhecidos como muito tóxicos (ASTDR, 1988).

Em condições pedológicas normais, diferentes plantas retiram Cd do solo em pequenas quantidades, porém apresenta maior fitotoxicidade em concentrações menores do que a de metais como Zn, Pb ou Cu (ADRIANO, 1986, KABATA-PENDIAS & PENDIAS 1984).

Em virtude dessas características e do aumento de Cd no ar e nos solos, suas concentrações têm subido rapidamente em plantas próximas de áreas contaminadas. Aparentemente, não há acumulações por longo tempo de Cd no corpo humano. No entanto, pode se acumular principalmente no intestino, no fígado e rins. Nessas condições, pode ser tóxico para todos os sistemas de funcionamento

do corpo humano. Essa toxicidade é influenciada pela presença de elementos interativos, como o zinco, ferro e cobre (UNDERWOOD,1977).

As concentrações ambientais de cádmio provenientes de diferentes atividades antrópicas aqui mencionadas, têm crescido ao longo do avanço tecnológico da humanidade (MIELKE *et al.*,1991) e, certamente, esse acréscimo, somado à exposição pelo homem, devem provocar atenção e controle quanto a seus efeitos tóxicos (RCEP,1983).

7) Molibdênio

Pertencendo ao grupo VIb dos metais de transição, molibdênio (Mo) possui $Z=42$. Apresenta-se com brilho metálico branco-prateado e tem ponto de fusão a 2620°C . São conhecidos sete isótopos de Mo, sendo seus números de massa 92, 94, 95, 96, 97, 98 e 100. Molibdênio situa-se como o 53º elementos mais abundante na crosta terrestre (KRAUSKOPF, 1979; 1995), com concentração média (Clarck de concentração) da ordem de 1,5mg/kg (MASON & MOORE,1982). Possui cinco estados de oxidação, II, III, IV, V e VI, sendo os estados IV e VI os mais freqüentes e estáveis nas condições da superfície terrestre.

Molibdênio não participa de forma efetiva na formação de minerais essenciais de rocha durante a cristalização magmática, sendo predominante a sua forma como sulfeto (molibdenita). De modo comum, ocupa posições específicas na composição química do esfero e da titanomagnetita, nesses casos substituindo ferro e titânio. A forma de molibdato de chumbo, denominada de wulfenita, é bastante rara.

Este metal apresenta sistemático enriquecimento em rochas ígneas ácidas e sobretudo nas rochas granito-granitóides que portam concentrações da ordem de 1,5mg/kg. Em rochas máficas e ultramáficas a concentração média cai para valores sempre inferiores a 1mg/kg. Esse aspecto reflete uma tendência à substituição pelo molibdênio de elementos nos feldspatos potássicos ou como inclusões nestas rochas (KABATA PENDIAS & PENDIAS,1984; SIEGEL,1979).

Em rochas sedimentares, as concentrações de molibdênio são controladas pela abundância de materiais argilosos e/ou presença de matéria orgânica. Folhelhos pretos possuem até 70mg/kg de molibdênio contra sedimentos quartzosos que não chegam a 1mg/kg ou ainda carbonatos, com valores de 0,2 a 2mg/kg

(VINOGRADOV, 1959; URE & BERROW, 1982; ADRIANO, 1986; WEDEPOHL, 1978; MANSKAYA & DROZDOVA, 1968).

Molibdênio é um dos elementos mais enriquecidos nos depósitos marinhos de nódulos ferromanganesíferos (WILLIAMS, 1992), o que reflete sua forte tendência à absorção por óxidos hidratados de manganês. Seu comportamento geoquímico assemelha-se ao cobre. Estes dois elementos, inclusive, coexistem com frequência em depósitos do tipo porfirítico e em depósitos hidrotermais. Por outro lado, nos depósitos sedimentares, ambos demonstram afinidade forte com matéria orgânica.

Atualmente, molibdênio é empregado principalmente como catalizador e inibidor de processos de corrosão em diferentes ligas; na produção de óleos de alta temperatura, graxas de alta temperatura e alta pressão; como pigmento em plásticos e borrachas e como defensivos em alguns produtos agrícolas. Na metalurgia é utilizado diretamente na fabricação de diferentes ligas de aço.

Química do molibdênio no solo

Como muitos dos metais aqui descritos, molibdênio no solo depende muito da rocha-mãe bem como do grau de alteração e da quantidade de matéria orgânica disponível. Durante o intemperismo, os sulfetos de molibdênio são oxidados principalmente a MoO_4^{2-} e HMoO_4^- , cada um deles comportando-se de forma geoquímica distinta.

Molibdênio contido na maioria dos solos mundiais é estimado entre 0,1 a 40mg/kg, sendo que nos solos agricultáveis importantes, este valor fica na casa dos 1,5mg/kg (BERROW & REAVES, 1984). No solo, o comportamento geoquímico do Mo é altamente dependente dos valores de pH e, como em outros micronutrientes, esses valores sofrem acréscimos quando encontram-se associados a solos ácidos. Há forte tendência de acumulação em solos com matéria orgânica ou ainda, em casos específicos, é adsorvido por argilas e óxidos hidróxidos (LANDON, 1996).

Na biosfera, o molibdênio assume importante papel tanto para os animais como para os vegetais, já que representa micronutriente fundamental no processo de funcionamento de seus organismos. Alguns tecidos de vegetais podem conter Mo em valores de 0,8 a 5mg/kg, não obstante, algumas variedades de plantas podem conter mais do que 15mg/kg (UNDERWOOD, 1977; 1981).

Esse elemento é aplicado ao solo em fertilizantes e é quase sempre assimilado pelas plantas. Animais requerem cerca de 1mg/kg, às vezes menos; no entanto, podem tolerar maiores quantidades desde que também seja aumentada a quantidade de cobre. Quando cobre é baixo e molibdênio é alto, podem ocorrer distúrbios orgânicos em animais. Não há evidências claras, no entanto, de que o molibdênio tenha um papel significativo em doenças humanas.

O principal caminho de entrada de Mo no meio ambiente advém da disposição de rejeitos, minerações ativas e/ou abandonadas, fertilizantes aplicados na agricultura, pela queima de carvão e, mais recentemente, pela produção de resíduos provindos de estações de tratamento de esgotos urbanos.

8) Manganês

Representa o primeiro elemento de transição do Grupo VIIa da tabela periódica, com $Z=25$. Trata-se de um metal duro, com cor branco-prateado a avermelhada e com alto ponto de fusão (1247°C). Ocupa a 11ª posição em abundância na crosta terrestre e ocorre com frequência maior que os outros micronutrientes. Aparece na natureza nos estados de oxidação de 2^{+} a 7^{+} , dos quais os estados 2^{+} , 3^{+} e 4^{+} são os mais importantes formadores de minerais.

Os íons Mn^{2+} são semelhantes quimicamente aos íons Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , e Ca^{2+} em minerais dos grupos dos silicatos e óxidos. Os dois mais importantes estados de oxidação nos sistemas biológicos são 2^{+} e 3^{+} .

Nos minerais formadores de rochas, manganês ocupa espaço como substituto do Fe^{2+} na estrutura cristalina dos silicatos ferromagnesianos. A existência de um mineral de manganês isolado individualmente em rochas ígneas é bastante rara (ADRIANO, 1986; SIEGEL, 1979). Contudo, cerca de 100 fases minerais são conhecidas em baixas temperaturas e mais de 200 como elemento acessório em diferentes minerais. Os principais minerais de minério são o dióxido pirolusita e o óxido manganita.

O manganês distribui-se amplamente em muitas rochas crustais com média de 0,095% (ADRIANO, 1986; SIEGEL, 1979; MASON & MOORE, 1982). As maiores concentrações de manganês em rochas não mineralizadas, associam-se a rochas ígneas ultrabásicas, com 0,16%, em média. Em rochas sedimentares, os valores de

concentração mais baixos são observados em arenitos e calcários (menor que 0,2%) e em alguns casos, com a presença de carbonatos (rodocrosita), pode haver enriquecimento.

Altas concentrações de manganês podem ocorrer em sedimentos argilosos de fundo oceânico (até 0,67% de Mn). Nódulos de manganês são continuamente formados na plataforma continental e em algumas bacias lacustrinas (WILLIAMS & OWEN, 1992). Parte destes nódulos de manganês são formados pela lixiviação de basaltos tholeíticos das cordilheiras oceânicas ativas, ou pela precipitação em processos hidrotermais em salmouras quentes.

Manganês é um importante elemento na constituição de ferro-ligas e na produção de aço, e também como agente oxidante. Permanganato de potássio é utilizado como desinfetante e sulfato de Mn é utilizado como agente secante de pinturas. Ainda é empregado na confecção de algumas baterias de uso básico em aparelhos domésticos (lanternas, pequenos ventiladores, *walk man*, barbeadores, massageadores etc.).

Química do manganês no solo

Tal como ferro, manganês é extremamente sensível às variações de pH e Eh dos materiais parentais e do solo. Em solos com extrema capacidade de oxidação imobiliza-se via precipitação como hidróxido de manganês (Mn IV) como vernadita, birnessita e outras manganitas, resultando acumulações com elevadas concentrações de manganês (0,5 a 2%) em muitos solos tropicais bem drenados (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984; ALLOWAY, 1990 e 1995).

Manganês ocorre como filmes extremamente finos associados a micromeios em microfissuras, fraturas e clivagens em diferentes tipos de rochas, preferencialmente em ígneas básicas e metabásicas intemperizadas. Essa forma de ocorrência é fruto de seu comportamento *per descensum* no interior da alterita, de modo similar ao de níquel. A superfície dos óxidos e hidróxidos formados é quase sempre eletronegativa em longa faixa de variação do pH, e este forte comportamento eletrônico permite que se associe a diferentes metais (adsorvendo-se ou incorporando-se a eles) tais como Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Fe e Al (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984; ALLOWAY, 1990 e 1995; ADRIANO, 1986).

Manganês pode aparecer no solo em três valências: bivalente, presente como cátion adsorvido ou na solução do solo; trivalente, como trióxido de manganês, bastante reativo, e tetravalente, como dióxido de manganês. Essas três formas encontram-se em equilíbrio dinâmico, em que a ocorrência de Mn^{+3} e Mn^{+4} é favorecida pela elevação do pH e condições oxidantes, e a de Mn^{+2} , em meios com pH baixo e condições redutoras.

Desta forma, pode admitir-se que as principais formas de ocorrência de manganês no solo são:

- ⇒ Associado à estrutura dos minerais, principalmente pirolusita ou ainda óxidos hidratados;
- ⇒ Em complexos com matéria orgânica solúveis ou insolúveis, podendo ser deslocado por Fe, Cu e Zn, os quais possuem constantes de estabilidade maior que a de Mn;
- ⇒ Como íons trocáveis ou solução.

A disponibilidade de manganês também é variável de acordo com as oscilações do pH no solo. Por exemplo, a elevação de uma unidade do valor de pH causa uma diminuição em 100 vezes na concentração de manganês bivalente em solução.

A existência ou manutenção de condições redutoras no solo fazem com que os óxidos de manganês não se precipitem e, assim, podem-se manter solúveis como íon Mn^{2+} e, deste modo, é lixiviado pelas águas intersticiais do sistema de circulação do solo ou do horizonte de alteração das rochas que o portam.

O conteúdo normal de manganês em solos está entre 0,01 a 0,4%. Elevados valores são relatados em alterações de rochas máficas, em solos ricos em ferro ou matéria orgânica ou em ambos. Manganês distribui-se de modo homogêneo no perfil de solo e diferentes padrões são descritos para Mn em diversos perfis de alteração (LEEPER, 1947; ROBINSON, 1929).

Na biosfera, manganês representa elemento essencial como micronutriente tanto para plantas como para animais, como ativador de enzimas e constituinte importante de metaloenzimas. Executa também catálises com oxigênio, envolvendo reações de fotossíntese em vegetais. Algumas deficiências de manganês em

plantas podem ser observadas em solos bem drenados com pH neutro ou suavemente alcalino, induzidos pela baixa solubilidade dos óxidos e hidróxidos formados. Seres humanos necessitam de cerca de 2 a 5mg Mn por dia e, no caso de crianças, 0,3 a 3mg por dia (RDA, 1989).

Alguns níveis tóxicos podem ocorrer em solos ácidos e podem ocasionar uma deficiência em ferro ou uma toxicidade direta de manganês (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984; ALLOWAY, 1990 e 1995; ADRIANO, 1986; FOTH, 1984).

Os agentes poluidores de manganês no meio físico provêm de indústrias químicas e de outras atividades específicas de fusão de metais e de refino metalúrgico. Outras fontes são a agricultura, na forma de excesso de micronutrientes, além de deposição provinda da atmosfera em consequência da queima de combustíveis fósseis e incineradores de lixo (ALLOWAY, 1990 e 1995; ADRIANO, 1986).

9) Cromo

Membro do grupo VIb na série dos metais de transição, Cr possui $Z=24$. É branco, muito duro e bastante resistente à maioria dos agentes corrosivos. Seu ponto de fusão está na casa dos 1903 °C e apresenta quatro isótopos estáveis: Cr^{50} , Cr^{52} , Cr^{53} e Cr^{54} . Encontra-se cadastrado como 21º elemento mais abundante na crosta terrestre, com ocorrência em teores na casa dos 100mg/kg.

Trata-se de elemento bastante freqüente em rochas ígneas ultrabásicas (mais de 0,16%), se comparado com rochas ígneas ácidas e sedimentares (média entre 5 e 120mg/kg), ((KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984). As principais concentrações minerais de cromo associam-se a suites ultramáficas, ocorrendo como lentes nas zonas basais de assembléias ofiolíticas. Importantes depósitos de cromo são do tipo estratiforme em diferentes camadas não contínuas, ou como diques radiais a complexos máfico-ultramáficos.

Cromo é elemento predominantemente oxifílico na crosta superior; por essa razão ocorre somente como óxido e na estrutura de diferentes silicatos. Seu mineral mais importante é a cromita, que chega a conter entre 42 a 56% de Cr_2O_3 em peso. A fuxita, mica de cromo, é bastante comum em áreas de intensa ativação tectônica (zonas de cisalhamento), em áreas de metamorfismo de contato e em alguns corpos pegmatíticos diferenciados provindos de intrusões graníticas ou de evento

metamórfico regional. Como curiosidade, as concentrações de cromo representam fator importante no controle da qualidade da cor de esmeraldas e ainda é responsável pelas tonalidades esverdeadas observadas em alguns diamantes.

Este elemento ocorre em estado oxidado de 2^+ a 6^+ , principalmente nos estados 3^+ e 6^+ . O primeiro é o mais estável e substitui Fe^{3+} e Al^{3+} em alguns minerais ((KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984; SIEGEL, 1989). Cromo é empregado na indústria eletroeletrônica e representa um importante componente como liga para diferentes aplicações eletrônicas, no fabrico de talheres, instrumentos cirúrgicos e ferramentas de alta precisão e dureza. Em virtude da sua coloração brilhante, é também largamente empregado como pigmento de proteção anti-corrosiva (cromeação). Óxidos de cromo com alumínio são um dos principais catalisadores na transformação de hidrocarbonetos saturados em olefinas. O isótopo Cr^{51} é utilizado como traçador em estudos de mobilidade de plumas contaminadas do lençol freático, entre outras aplicações.

Química do cromo no solo

No solo, cromo varia principalmente em função do tipo de rocha encaixante. Como as ígneas básicas e ultrabásicas são mais ricas do que as rochas ígneas ácidas e rochas sedimentares, os solos derivados das primeiras são mais ricos em cromo.

Cromo-espinélios são freqüentemente enriquecidos em solos residuais. Bauxitas, por exemplo, podem conter mais do que 0,25% de Cr_2O_3 (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984). Solos derivados de serpentinitos contêm altos teores de cromo com níquel.

Diversos parâmetros, tais como pH, estado de oxidação, tipo e quantidade de matéria orgânica presente no meio, afetam a mobilidade e a solubilidade de cromo no solo. Muito do Cr ocorre na estrutura de minerais detríticos ou misturados com hidróxidos de ferro. Cromo 3^+ é móvel somente em pH menor que 5, enquanto que Cr^{6+} é instável e facilmente mobilizado em solos ácidos e alcalinos. Cromo hexavalente tende, porém, a converter-se em Cr^{3+} tornando-se assim insolúvel e mais estável (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984; ALLOWAY, 1990 e 1995; ADRIANO, 1986).

Como muitos dos outros metais aqui descritos, não há qualquer comprovação

segura de que cromo atue de modo importante no metabolismo de seres vivos. Em sua forma inorgânica, é fracamente absorvido pelo ser humano, por esta razão é utilizado como marcador da passagem de alimentos através do trato gastrointestinal (emprego do isótopo).

Cromo tem função importante no ser humano como co-fator de formação da insulina no metabolismo de glucose e lipídeos. Cromo hexavalente, no entanto, é tóxico, pois a margem de toxicidade é grande (MERTZ, 1979).

As possibilidades de intoxicação por cromo podem provir de diferentes processos, por exemplo, solos de rochas ultrabásicas, serpentinitos, disposição de cromatos e outros tipos de disposição que utilizam cromo (indústrias de tratamento de couro etc.; SURITA *et al.*, 1997; OLIVEIRA, 1995, AQUINO NETO, 1998), ou ainda podem provir de contaminações naturais em água (ALMODOVAR e PACHECO, 1997). No entanto, tanto no Brasil como no exterior, a real delimitação e comprovação de intoxicação por cromo é de difícil confirmação.

A deficiência em cromo no homem e em animais conduz à intolerância à glucose, o que permite a elevação dos níveis de glucose no sangue e do desenvolvimento anormal das placas aórticas (UNDERWOOD, 1977).

A Dispersão dos Metais Pesados por Atividades e Fontes Antropogênicas

A partir da descoberta e do emprego dos metais pesados na sociedade moderna, esses passaram a ser concentrados através de variados processos industriais, originando diferentes formas de compostos químicos permitindo ampla dispersão no meio ambiente.

Os processos naturais promovem a concentração de metais pesados via diferentes mecanismos geológicos. A sociedade, através de métodos em que custo e benefício são medidos, passa a denominar as concentrações anômalas de metais, de jazidas minerais. Ao longo dos anos de sua colocação no seio da crosta terrestre ou em subsuperfície, essas concentrações encontram-se perfeitamente estabilizadas do ponto de vista geoquímico. A disponibilidade dos elementos concentrados pela natureza são de um modo geral muito baixas e, via de regra, não promovem maiores distúrbios no meio ambiente.

Bons exemplos de dispersão de poluentes metálicos quando do momento de sua exploração pelo homem encontram-se em inúmeros trabalhos reportando a ação das atividades mineiras e seu impacto sobre o meio ambiente, entre os quais podem ser destacados os trabalhos de DAVIES (1983); SWENNEN *et al.* (1994); SALOMONS (1995); GRAY & SANZOLONE (1996); LEDIN & PEDERSEN (1996). No Brasil, diferentes abordagens têm sido desenvolvidas e publicadas neste sentido, seja quanto à dispersão de metais pesados no meio ambiente provindos de rejeitos de mineração (EYSING *et al.*, 1987; SILVA, 1997), seja em função do tratamento inadequado e da disposição imprópria destes resíduos de mineração.]

Diante deste quadro, apenas os fatores antrópicos, entre os quais o beneficiamento e a necessidade de utilização do metal na sociedade, ou ainda o valor real como fonte de recursos que representa é que permitem sua disponibilidade novamente no meio físico, fruto quase que exclusivo da ação do homem no momento de sua exploração, tratamento e transformação.

Diferentes formas de dispersão antrópica para metais pesados podem ser aventadas. Algumas destas formas encontram-se resumidas no Quadro II.1, no qual são sumarizadas as principais formas de ocorrência natural do elemento químico (metal pesado) abordado e sua principal forma de dispersão antropogênica. Representam síntese de dados extraídos de ADRIANO (1986), MANAHAN (1990) e MALAVOLTA (1994).

Quadro II. 1- Fontes naturais e antropogênicas dos metais pesados

Elemento	Fonte Natural	Fonte Antropogênica
Cd	- Minérios de Zn e Pb - Rochas Fosfáticas	- Resíduos de mineração, - Galvanoplastia, indústria de pilhas.
Cr	- Cromita, - Solos de serpentina.	- Galvanoplastia, ligas metálicas, - Esgoto industrial, - Produtos anticorrosivos.
Cu	- Sulfetos, óxidos, carbonatos.	- Galvanoplastia, - Ligas metálicas, - Esgoto doméstico e industrial, - Resíduos de mineração, - Defensivos agrícolas.
Pb	- Galena	- Indústria de baterias, - Encanamentos, - Carvão, gasolina, pigmentos.
Hg	- Cinábrio	- Resíduo industrial - Resíduo de Mineração, - Carvão, defensivos.
Ni	- Minerais diversos, - Solos de serpentina.	- Ligas metálicas, - Indústria de baterias, - Resíduo industrial, - Produção de óleos vegetais (catálise).
Zn	- Sulfetos, óxidos, silicatos	- Ligas metálicas, pigmentos, - Galvanoplastia, resíduo industrial, encanamentos.

Por outro lado, a colocação desses metais em disponibilidade no meio físico ou quebrando seu equilíbrio geoquímico natural com processos de exploração, tratamento, metalurgia etc. se dá em função da existência de diferentes ambientes climáticos e de diferentes tipos de solos na natureza.

Embora se preconize claramente fontes de disponibilidade e de capacidade de dispersão de metais pesados, diferentes propostas buscam, de uma forma ou de outra, prever o comportamento destes metais no meio físico. Apenas como referência, é inserida a Tabela II.1, exibindo as diferentes possibilidades de compostos solúveis de diferentes metais pesados e sua constante de solubilidade, associada ao composto formado.

Não se pode deixar de assinalar neste ponto que a capacidade de dissolução e mesmo a capacidade de tornar-se disponível no meio dependem de um sem número de fatores que irão, sem dúvida alguma, interferir nos valores numéricos

Tabela II.1 - Dados numéricos referentes aos produtos de solubilidade relacionados a sais de metais pesados

Metal	Ânion	Kps
Cádmio	Carbonato	$2,5 \times 10^{-14}$
	Oxalato	$2,8 \times 10^{-8}$
	Sulfeto	$1,4 \times 10^{-28}$
Chumbo	Carbonato	$1,5 \times 10^{-13}$
	Cromato	$1,8 \times 10^{-14}$
	Fluoreto	$3,7 \times 10^{-8}$
	Iodato	$3,0 \times 10^{-13}$
	Iodeto	$8,7 \times 10^{-9}$
	Oxalato	$3,4 \times 10^{-11}$
	Sulfato	$2,25 \times 10^{-8}$
	Sulfeto	$1,0 \times 10^{-29}$
Cobre Cuproso	Brometo	$5,3 \times 10^{-9}$
	Cloreto	$1,8 \times 10^{-7}$
	Iodeto	$1,1 \times 10^{-12}$
	Sulfeto	$2,5 \times 10^{-50}$
	Tiocianato	$4,0 \times 10^{-14}$
Cobre Cúprico	Iodato	$1,4 \times 10^{-7}$
	Oxalato	$2,9 \times 10^{-8}$
	Sulfeto	$8,5 \times 10^{-45}$
Hg Mercuroso	Brometo	$5,2 \times 10^{-23}$
	Cloreto	$1,1 \times 10^{-18}$
	Iodato	$3,0 \times 10^{-20}$
	Oxalato	$1,0 \times 10^{-13}$
Hg Mercúrico	Hidróxido	$1,4 \times 10^{-26}$
	Sulfeto	$4,0 \times 10^{-53}$
Prata	Bromato	$5,0 \times 10^{-5}$
	Brometo	$3,3 \times 10^{-13}$
	Carbonato	$8,2 \times 10^{-12}$
	Cianeto	$2,0 \times 10^{-12}$
	Cloreto	$1,1 \times 10^{-10}$
	Cromato	$2,0 \times 10^{-12}$
	Dicromato	$2,0 \times 10^{-7}$
	Ferrocianeto	$1,5 \times 10^{-41}$
	Hidróxido	$2,0 \times 10^{-8}$
	Iodato	$5,3 \times 10^{-8}$
	Iodeto	$1,0 \times 10^{-16}$
	Oxalato	$1,1 \times 10^{-11}$
	Sulfeto	$1,6 \times 10^{-49}$
	Tiocianato	$3,0 \times 10^{-12}$
Zinco	Hidróxido	$1,0 \times 10^{-17}$
	Oxalato	$7,5 \times 10^{-9}$
	Sulfeto	$4,5 \times 10^{-24}$

Adaptada de OHLWEILER, 1957.

C A P Í T U L O I I I

A QUESTÃO DOS LODOS DE ORIGEM HUMANA E INDUSTRIAL E SUA RELAÇÃO COM METAIS PESADOS

1) A Região

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), segundo estimativas do SEADE (1994), abrigava em 1993 uma população de 15.902.412 habitantes numa área de 8.053km², ou seja, cerca de 50% da população paulista ou 10% da população brasileira ocupava 3,2% do território do Estado.

Sua superfície é constituída geologicamente em cerca de 85% do total, por rochas cristalinas, ígneas e metamórficas, formadas no Pré-Cambriano; os 15% restantes são constituídos por rochas sedimentares do Cenozóico. De acordo com a Divisão Geomorfológica do Estado de São Paulo (IPT, 1981), a região está inserida no planalto Atlântico nas zonas do Planalto Paulistano de Ibiúna e do Paraitinga, Serraria de São Roque e Serra da Mantiqueira, fazendo limite com a província costeira ao sul (Serra do Mar). A região constitui-se de duas formas predominantes de relevo: o de *agradção*, que se constitui de planícies aluvionares (nas várzeas dos principais rios, ocorrendo nos terrenos quaternários); e o relevo de *degradação*, em planaltos dissecados, que se constituem de relevo colinoso, de morrotes, de morros e montanhoso (do Pré-Cambriano).

A RMSP abrange a bacia hidrográfica do Alto Tietê, parte das bacias dos rios Paraíba, Juquiá e parte das que compõem a vertente atlântica. O rio Tietê nasce em Salesópolis, onde possui Índice de Qualidade da Água (IQA) ótimo, de acordo com CETESB (1989). Conforme se desloca para jusante, vai recebendo efluentes de origem industrial e residencial, fazendo com que suas águas, originalmente limpas, sejam poluídas progressivamente ao passarem pelas cidades de Biritiba-Mirim (IQA bom), Suzano (IQA aceitável), e Itaquaquecetuba (IQA impróprio). Na área metropolitana propriamente dita, a drenagem passa a assumir papel de esgoto a céu aberto.

No que diz respeito ao saneamento, cerca de 64% da população da região é atendida por redes coletoras de esgotos; entretanto, apenas 15% da vazão

correspondente é encaminhada para sistemas de tratamento (SABESP, 1996).

A RMSP era pouco expressiva no cenário nacional até que, no início deste século, passou por um processo de industrialização, seguido de crescente urbanização, que levaram à ocupação dos espaços em malha urbana pouco organizada e concentração de população na região central onde, somente nos municípios de São Paulo, Guarulhos, São Bernardo do Campo, Diadema, Osasco e Santo André residem mais de 80% da população dos 39 municípios.

As precipitações pluviométricas médias anuais têm grande variabilidade nessa região (de 1.200 a 4.500mm/ano) em virtude do efeito orográfico da Serra do Mar, que se abranda em direção a oeste e repete-se, em escala menor, nas serras ao norte da região, causando um aumento de pluviosidade nessa área. A cobertura vegetal natural, segundo DEPRN (1990), é composta por 10,75% de Mata Atlântica e 17,83% de capoeira.

Apesar da alta densidade demográfica e da predominância industrial, existe na parte externa da RMSP um anel de suma importância agrícola, com produção de grande quantidade de hortaliças, flores e legumes.

2) Saneamento e a Geração de Lodo

Durante toda a história do homem, desde os tempos em que a Terra era ocupada em densidade populacional muito inferior à atual, sempre houve geração de algum tipo de resíduo pelos agrupamentos humanos. Por exemplo, diferentes comunidades nômades que viviam no litoral do Brasil e alimentavam-se de moluscos e peixes, depositaram as partes não comestíveis dos alimentos em locais próximos de suas habitações, formando enormes depósitos (“sambaquis”), que em consequência da resistência do material de origem, mantiveram-se como testemunhos da existência desta população. FARIA (1995), menciona ter havido tanto na Roma Imperial como na Paris de Luis XIV, e especialmente nas cidades européias ligadas diretamente à revolução industrial, a convivência do homem com seus detritos e fezes lançados e espalhados pelas ruas ou em monturos.

Nos séculos XVIII e XIX, com o advento da era moderna, principalmente na Europa e o modelo de racionalidade científica cada vez mais aceito, relacionaram-se as doenças com os organismos microscópicos. Desde então, houve um novo enfoque

na higiene pessoal e na saúde pública, especialmente devido à grande concentração da população humana em centros urbanos, e à intensificação do processo industrial que é também um gerador de resíduos.

No Brasil, ao redor de 1940, foi criado o Departamento Nacional de Obras de Saneamento (DNOS) com a finalidade de apoiar o Governo Federal do Brasil nas atividades de saneamento.

Em 1968, criou-se o Sistema Financeiro de Saneamento do Banco Nacional de Habitação (SFS/BNH) que gerou o Plano Nacional de Saneamento (PLANASA) da década de 70. Esse plano priorizou o abastecimento de água, deixando a coleta e tratamento de esgotos domésticos em segundo plano. O pouco que se fez foi dar prioridade às cidades com mais de 100.000 habitantes, reduzindo o nível de poluição em certas bacias, sobretudo em áreas metropolitanas.

Em 1990, de acordo com dados da Secretaria Nacional de Saneamento, citados por ANDREOLI *et al.* (1994), 88% da população brasileira tinha acesso à água tratada, porém apenas 35% era servida por coleta de esgotos. Do esgoto coletado, apenas 10% era tratado.

Em 1976, a SABESP elaborou dentro do PLANASA, o Plano Diretor SANEGRA, para coleta, tratamento e destino final dos esgotos da RMSP, com horizonte para o ano 2.000. Este plano previa três grandes estações de tratamento de esgotos com as seguintes capacidades: Barueri: 63m³/s; ABC: 15m³/s; e Suzano: 17m³/s. Essa vazão de projeto estimava uma população próxima aos 23 milhões de habitantes. O sistema de esgotos concebido envolvia grandes obras, com enormes capacidades de tratamento, o que reduziria a praticidade e aumentaria os gastos com a coleta e transporte do esgoto do ponto de emissão para as estações de tratamento através das redes coletoras, coletores troncos, emissários, interceptores e estações elevatórias.

Em 1985/86, a SABESP revisou este plano e identificou oito alternativas para interceptação, tratamento e destino final dos esgotos da região, com horizonte para o ano de 2005. Este plano serviu de base para a elaboração de um Estudo de Impacto Ambiental que selecionou duas das alternativas, que foi aprovado pela Secretaria do Meio Ambiente em 1991, com várias recomendações e ressalvas.

O Plano Metropolitano de Esgotos prevê até o ano 2.005 o tratamento de uma vazão de 53,2m³/s de esgotos, o que gerará uma quantidade de lodo de aproximadamente 755t/dia. Para sua disposição foi apresentada uma proposta de solução provisória, ficando a SABESP encarregada de providenciar estudos para solução definitiva da questão.

SABESP (1992a) propõe duas alternativas para disposição do lodo gerado em Barueri. A primeira seria utilizar as áreas do Exército (Quitaúna). A segunda solução, julgada mais adequada, seria a co-disposição das 250t/dia com o lixo urbano, no aterro Bandeirantes da Prefeitura Municipal de São Paulo, localizado na rodovia dos Bandeirantes. Em contrapartida, a SABESP trataria para a prefeitura os 14 l/s do chorume gerado no aterro que seria acrescentado aos 4000 l/s que a ETE tratava na época. A distância da ETE ao aterro é de 32,9km. Nesse estudo, concluiu-se que a solução economicamente viável seria a co-disposição da torta junto com o lixo. Essa alternativa foi implantada no ano de 1997.

No Plano Diretor de Esgotos da RMSP (SABESP, 1992b), prevê-se a produção de 1000t/dia de lodo de esgoto. Nesse estudo, além das alternativas convencionais de aterro, houve a apresentação de três alternativas de utilização agrícola do resíduo:

- utilização *in natura* que exige a definição de um mercado potencial, o transporte e o estabelecimento de um serviço de divulgação, com orientações de informações e controle de uso:
- utilização em reflorestamentos;
- transformação do lodo em composto ou fertilizante organo-mineral para uso em hortifruticultura.

Todas essas propostas passam por um controle de metais pesados e agentes patogênicos, além da estruturação de mercado e regulamentações pelos órgãos ambientais.

SABESP (1996) elaborou um Estudo de Impacto Ambiental com a finalidade específica de solucionar a disposição final de lodos da RMSP, cuja produção atual de lodos é da ordem de 228t/dia. Até o final de 1998, três grandes ETE entrarão em operação e haverá então um incremento significativo da geração de lodo, conforme exibido na Tabela III.1.

Tabela III.1- Estimativa de produção de lodo nas ETE's da RMSP (t/dia)

Ano	Barueri	Suzano	ABC	P.N. Mundo	S. Miguel	Total
1998	324	37	109	217	64	751
1999	338	39	118	230	68	793
2000	352	36	126	272	61	847
2001	365	39	134	288	64	890
2002	504	42	169	422	108	1.245
2003	521	47	182	458	116	1.324
2004	541	52	196	495	125	1.409
2005	586	58	214	532	165	1.555
2006	620	63	222	567	175	1.647
2007	655	68	230	603	186	1.742

Fonte: SABESP (1996)

Na tomada inicial de decisões da SABESP, havia três planos para solução da disposição do lodo:

- *Plano de Ação Emergencial* - disposição de parte em área do Exército (na região) e parte em aterro da prefeitura até o final de 1996. Este plano foi executado até a data de dezembro de 1996, acumulando mais de 400 mil toneladas de lodos de digestão em volta da ETE de Barueri. Essa disposição é hoje objeto de investigação científica de diferentes trabalhos de iniciação científica orientados pelo autor desta Tese, bem como de mestrado defendido em 1996, e também de um plano de pesquisa e de projeto de doutoramento em fase de execução, visando caracterização física, mineral e comportamento geoquímico de metais pesados nesses resíduos dispostos.
- *Plano de Ação Intermediária* - disposição em aterro exclusivo para lodos, com capacidade para 10 anos.
- *Plano de Longo Prazo* - com horizonte de atendimento até o ano 2015, com estudo de tecnologias alternativas ao aterro, visando o aproveitamento e usos

diversos (uso agrícola, insumo na fabricação de materiais para construção civil e outros) e/ou redução do volume através de incineração.

3) O Potencial Agrícola do Lodo de Esgoto

Entre 1965 e 1980, o consumo de fertilizante no Brasil se expandiu a uma taxa de 20% ao ano, passando de 300 mil para 4 milhões de toneladas, das quais aproximadamente metade era de fosfóricos, 30%, de potássicos e 20%, nitrogenados. Esse alto consumo de fósforo reflete a deficiência aguda deste elemento nos solos brasileiros (GOLDIN e RESENDE, 1993).

O Plano Nacional de Fertilizantes e Calcário Agrícola (PNFCA), de 1975 a 1980, constituiu-se num programa de substituição de importações que tornaria o país auto-suficiente em fertilizantes. O Estado, como incentivo, protegeu a indústria nacional da concorrência internacional através de tarifas alfandegárias e política de contingenciamento. Este plano não cogitou criar ou incentivar uma política de produção de fertilizantes orgânicos, nem tampouco da reciclagem de nutrientes.

Entretanto, é do conhecimento da comunidade científica, que a matéria orgânica é um fator de suma importância na agricultura dos trópicos.

SANCHES (1981) apresenta revisão sobre solos dos trópicos, e conclui que as transformações dos ecossistemas naturais em agroecossistemas alteram as condições de temperatura, insolação, e impactos da chuva sobre o solo. Assim, a matéria orgânica passa a ser decomposta em velocidade maior. Por outro lado, a produção de matéria orgânica que deveria repor esta decomposição é menor. Com o rompimento do equilíbrio decomposição/produção, os níveis de matéria orgânica dos solos decaem, abaixando o potencial produtivo.

O papel da matéria orgânica em solos de regiões tropicais é muito diferente da função exercida em solos de regiões temperadas, assunto bem discutido por PRIMAVESI (1984). Isso se deve ao fato de que os solos de regiões tropicais sofrem intenso intemperismo. Assim, os minerais constituintes dos solos têm, de modo geral, baixa capacidade de retenção de nutrientes, fazendo com que a matéria orgânica desempenhe um papel fundamental na estrutura e capacidade de troca de cátions, aumentando o poder tampão e fornecendo nutrientes para as plantas.

KIEHL (1985) destacou os efeitos da adição de matéria orgânica às propriedades físicas do solo da seguinte forma: reduz a densidade aparente, melhora a estruturação, melhora a aeração e a drenagem interna do solo, aumenta direta e indiretamente a capacidade do solo em armazenar água, altera a consistência, reduz a tenacidade, a plasticidade, a aderência, e melhora a friabilidade do solo.

ORGANIZACION PANAMERICANA DE LA SALUD (1992) concluiu que deve ser dada ênfase aos programas de reutilização e reciclagem em saneamento, e existe necessidade de se definir quanto a tornar operativos os mecanismos que permitam desenvolver e distribuir amplamente as tecnologias apropriadas. Nesse sentido, BASTIAN & RAYAN (1986) destacam a importância do lodo de esgoto para a reciclagem de nutrientes e matéria orgânica.

O lodo de esgoto possui composição variável, com teor de matéria orgânica entre 30 e 40%, boas quantidades de nitrogênio e fósforo, além de micronutrientes essenciais para as plantas. Possui também outros macronutrientes como Ca, S e Mg em menores concentrações.

AZIZ & LAWRENCE (1990) apresentaram resultados encorajadores para várias utilizações do lodo de esgoto em Singapura, tais como agregados, tijolos, blocos, drenos e tubos, ou como condicionador de solos.

BETTIOL (1982), comparando o efeito da adição de 9t/ha de lodo de esgoto, 9t/ha de fertilizante organo-mineral, e fertilizante mineral com dosagem normalmente recomendada para as culturas de milho e arroz, concluíram não haver diferença significativa na produtividade entre os três tratamentos.

BOARETTO, (1986) efetuou uma série de experimentos na Faculdade de Ciências Agrárias de Botucatu, UNESP, testando a eficiência do lodo de esgoto como suprimento mineral para plantas cultivadas, os quais levaram o autor a considerá-lo como um bom complemento do suprimento mineral, especialmente em relação ao fósforo, nitrogênio e micronutrientes.

INSTITUTE OF WATER POLLUTION CONTROL (1978) enumerou as seguintes vantagens diretas da aplicação de lodo de esgoto no solo: melhoria da textura, estrutura e porosidade do solo, e adição de nutrientes.

Em relação aos nutrientes, o nitrogênio está presente especialmente na forma de complexos orgânicos, os quais somente após a ação de microrganismos são convertidos em formas assimiláveis pelas plantas. Portanto, o suprimento de nitrogênio por esta fonte é adequado a culturas que não o utilizem em grandes quantidades em pequeno intervalo de tempo. O fósforo está, na maior parte, na forma inorgânica e sua concentração no lodo é relativamente alta. O potássio geralmente existe em pequenas concentrações. Além dos macronutrientes citados, pode-se contar com a presença de zinco, ferro, cobre e outros macro e micronutrientes em concentrações menores.

INSTITUTE OF WATER POLLUTION CONTROL (1978) afirma que, do ponto de vista da utilização, os constituintes de importância do lodo de esgoto são: matéria orgânica; nutrientes (N, P, K, Ca e micronutrientes); metais pesados e organismos patogênicos. A composição do lodo de esgoto no Reino Unido varia da seguinte forma (Quadro III.1):

Quadro III.1 – Composição de lodo do Reino Unido.

Elemento	Concentração (% em matéria seca)
N	0,9 - 7,6
P	0,5 - 3,2
K	0,1 - 0,7
Ca	0,6 - 7,6
Mg	0,1 - 1,6

Fonte: *Institute of Water Pollution Control* (1978)

A Tabela III.2 exhibe as principais culturas olerícolas e hortícolas e suas necessidades de adubação, de acordo com as recomendações do INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS (1990) para as condições do Estado de São Paulo.

Tabela III.2 - Adubação para diferentes culturas

Cultura	Esterco de Curral Recomendado (t/ha)	Média do Recomendado (t/ha)
Beringela	5,18 a 7,41	6,29
Beterraba	40 a 60	50
Brócolos	30 a 50	40
Cenoura	40 a 60	50
Chicória	60 a 80	70
Couve	25 a 40	32,5
Couve-flor	30 a 78	54
Pepino	10 a 20	30
Pimentão	125 a 250	187,5
Rabanete	40 a 60	50
Repolho	30 a 50	40
Média total		55,48

Fonte: IAC (1990)

Torna-se evidente que esses valores, a rigor, não se prestam à obtenção de uma média, pois esta deveria ser ponderada para cada cultura, relacionando-a com a área ocupada na região. Entretanto, este cálculo possibilita fazer-se um exercício, cuja finalidade é oferecer uma idéia da ordem de grandeza do assunto.

Contando-se com a produção de 1.000t/dia de lodo de esgoto na RMSP, tem-se uma demanda de 18,02ha/dia de áreas próprias para horticultura (utilizando-se a dosagem de 55,48t/ha da tabela acima). Em 365 dias, o lodo produzido seria suficiente para adubar, em média, 6,5 mil ha de hortaliças.

Em relação ao plantio de arroz de São José dos Campos, caso os 17 mil ha cultivados no ano de 1993 fossem adubados com lodo de esgoto na dosagem de 9t/ha, estudada por BETTIOL (1982), seriam necessárias 151 mil t/ano. No caso do plantio de milho, cultivou-se 14 mil ha em 1993. Utilizando-se a dosagem de 9 t/ha estudada pelo mesmo autor, seriam necessárias 131 mil t/ano. A soma das

necessidades das duas culturas juntas, seria inferior à produção anual de lodo da RMSP.

Em relação ao reflorestamento, pode-se raciocinar por um caminho inverso. Na RMSP, há área disponível de cerca de 62 mil ha para reflorestamento. Supondo-se uma renovação, em média, de 12 em 12 anos, têm-se a reforma e plantio de 5 mil ha/ano de áreas de reflorestamento. Utilizando-se uma taxa de aplicação de lodo de 10t/ha, haveria a necessidade de utilização de 51 mil t anualmente para esta finalidade. As espécies de reflorestamento apresentam a vantagem de não colocar à disposição os metais pesados a um produto consumido como alimento humano.

Outras aplicações poderiam ser cogitadas, como aos 31 mil ha cultivados com bananeiras no vale do Ribeira ou ainda, à recuperação de solos improdutivos pela elevação da CTC e das propriedades físicas do solo elevando o *status* de regiões hoje improdutivas.

O lodo tem, sem dúvida, um grande potencial para utilização agrícola, especialmente na recuperação de solos pobres em matéria orgânica. É fornecedor de fósforo, justamente o nutriente limitante na maioria dos solos brasileiros.

A produção de fertilizantes químicos, inclusive os fosfatados, que durante vários anos foi incentivada pelo Estado através de preços subsidiados, tem sua produção futura limitada pelas capacidades das jazidas minerais e pelas distâncias destas aos centros consumidores.

Apesar do grande potencial que existe, não se pode menosprezar os impactos ambientais negativos inerentes à utilização desta tecnologia. Impactos relativamente bem estudados nos países desenvolvidos (em climas temperados), podem ter outras amplitudes em nossas condições edáficas e climáticas. Os impactos relativos a possíveis transmissores de doenças devem ser maiores em virtude das más condições de vida da população em geral e da ocorrência de várias doenças endêmicas ligadas à veiculação fecal.

Em relação aos metais pesados, observa-se que solos com baixa CTC e baixo pH são mais problemáticos. Essas características são próprias dos solos tropicais. Pelo fato do metal pesado poder estar presente nos tecidos das plantas em concentrações que não causem problemas para estas, mas que acabem causando

problemas para o consumo humano, deve-se tomar medidas preventivas de controle e monitoração, com a finalidade de manter as concentrações de metais pesados em um patamar aceitável. A água subterrânea e a superficial também devem ser cuidadosamente estudadas. Odores, danos estéticos, ruídos e outros advindos do transporte, devem ser controlados e/ou mitigados.

A qualidade do lodo de esgoto gerado na RMSP é muito variável. Muitas análises demonstram níveis de metais pesados superiores aos limites estabelecidos em nível internacional. Apesar do programa instituído pela CETESB de controle dos efluentes, existem muitas fontes clandestinas, que fazem com que a qualidade do lodo piore.

Em relação a outros locais com utilização de lodo de esgoto na agricultura, a experiência britânica é um bom exemplo de controle. As análises dos solos são exigidas antes da aplicação com a finalidade de se calcularem as dosagens e a de servir para alimentação de um banco de dados sobre a situação dos solos.

A legislação brasileira, apesar de apresentar progresso nos últimos anos, não contemplou a utilização de lodo de esgotos. Isso se deve provavelmente ao fato da geração de lodo ser ainda muito incipiente.

Esta tecnologia pode ser considerada apropriada de acordo com definições, desde que seja empregada com critérios técnicos que evitem os impactos negativos e/ou os mitigue, quando inevitáveis.

No caso do lodo de esgoto na agricultura, pode-se dizer que apesar da pesquisa básica estar muito incipiente, a pesquisa aplicada já se adiantou bastante, havendo vários experimentos práticos testando o potencial do lodo como fertilizante (BETTIOL, 1982; BOARETTO, 1986 e PINTO *et al.*, 1993). Apesar do não cumprimento das fases anteriores, o IPT já avançou na fase de “engenharia” e “produção”, através do desenvolvimento da tecnologia da produção dos fertilizantes organo-minerais (BETTIOL, 1982).

Entretanto, seria interessante a realização de um estudo de viabilidade econômica, levando em conta os aspectos da influência gerada pelos lodos nos solos a longo prazo e as alterações sociais, econômicas, culturais e ambientais que a adoção desta tecnologia poderia trazer para uma comunidade.

4) Os Impactos Ambientais

SOMMERS & BARBANICK (1986) apontam alguns aspectos limitantes à aplicação de lodo de esgoto na agricultura entre eles a presença de patógenos, compostos orgânicos sintéticos, metais pesados e nitrogênio lixiviável. Ressaltam, entretanto que fatores sócio-político-institucionais muitas vezes representam os fatores mais importantes na determinação da viabilidade de programas de aplicação de lodo em solos.

BALMER & FROST (1990) apresentam um estudo de caso em Gothenburg (Suécia). Nesse local, os agricultores preocupados com o questionamento da sociedade sobre o comprometimento que o uso do lodo em suas terras poderia trazer, pararam de utilizá-lo. Essa atitude foi tomada apesar do *National Swedish Environmental Protection* (NSEP) ter concluindo que não haveria riscos a curto prazo.

Os patógenos podem causar contaminação das seguintes formas: contaminação da água superficial através do *run off*, contaminação da água subterrânea pela lixiviação; contaminação direta de produtos agrícolas através da aderência; e ingestão direta por animais domésticos. *The United States Environment Protection Agency* (USEPA, 1979) afirma que vírus, bactérias e parasitas, incluindo aí os protozoários, nematóides e helmintos, são os principais causadores de doenças veiculadas pela utilização de lodo de esgoto na agricultura, sendo os fungos menos problemáticos.

Há várias tecnologias disponíveis que podem reduzir ou acabar com os patógenos, como a digestão, que pode reduzir a presença de vírus e bactéria mas, não é efetiva para cistos parasitas; a desinfecção, que pode reduzir os patógenos, dependendo do grau de intensidade em que é aplicada; e a pasteurização, que pode ter um custo muito elevado. A compostagem, tem sido um método barato e eficiente de controle de patógenos. Processos que se utilizam de radiação, de eficiência muito superior, estão sendo estudados.

De acordo com SOMMERS & BARBANICK (1986), os compostos orgânicos podem ocorrer em lodo de esgoto de várias formas, como solventes, graxas, plásticos, pigmentos, pesticidas, éteres, fenóis, entre outros, e podem movimentar-se no solo através de *run off*, lixiviação e volatilização. USEPA (1985) enumerou os seguintes impactos a serem avaliados quando da aplicação de lodo de esgoto na agricultura:

aumento da concentração de compostos orgânicos no solo; toxicidade da biota do solo, especialmente dos organismos predadores; fitotoxicidade; aumento da concentração dos compostos nas plantas por absorção; toxicidade humana e animal, risco de indução de câncer em humanos e animais por ingestão de plantas ou solo com altas concentrações de compostos.

A presença de altas concentrações de metais pesados em lodo de esgoto, tem sido certamente o problema mais estudado na avaliação da utilização agrícola deste resíduo.

NATIONAL SWEDISH ENVIRONMENTAL PROTECTION BOARD (NSEPB, 1988) criou uma comissão para estudar a contaminação por metais pesados nos solos pela utilização de lodo de esgoto. Nesse estudo relacionaram-se os efeitos dos metais pesados nos microrganismos do solo, causando alteração nas populações de microrganismos que interagem com as plantas e nos processos de fixação de nitrogênio. Foram verificados, nesse caso, os efeitos fitotóxicos no crescimento das plantas, os efeitos da entrada na cadeia alimentar e da ingestão de plantas pelos homens e animais. Entretanto, os solos contendo altos teores de metais deveriam continuar sendo monitorados.

STEPHENSON (1987) classificou cinco fontes de metais pesados que podem eventualmente contribuir para o lodo de esgoto: efluentes domésticos e industriais, *run off*, atmosféricos e litosféricos. Apesar dos efluentes industriais serem as principais fontes, os efluentes domésticos contribuem significativamente com o aumento do teor de metais pesados no lodo de esgoto.

VANZO (1990) ressaltou que, antes de qualquer aplicação de lodo no Reino Unido, o solo é analisado para determinação da dosagem adequada sendo checados os teores de Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Hg e Cr. Todos os dados, inclusive os do monitoramento posterior, são armazenados em um banco de dados denominado *Sludge Application Management* (SAM) Os períodos de aplicação são limitados pelas estações do ano, cultura agrícola, clima e condições do solo, assim como as taxas de aplicação são limitadas pelos nutrientes necessários às culturas e eventual acréscimo de metal pesado ao solo trazido pelo lodo.

BASTIAN & RAYAN (1986) discutiram sobre os recentes esforços para incentivar o controle das fontes e pré-tratamento industrial, permitindo que lodos de muitas ETE,

anteriormente de baixa qualidade tornem-se mais adequados à utilização como aditivo nos solos.

Segundo WEBER (1981) o cádmio é talvez, entre os metais pesados, o elemento que tem sido considerado mais problemático para a saúde humana.

FAO (1992) relacionou a utilização de lodo de esgoto na agricultura com a proteção ambiental, destacando os impactos decorrentes da incorporação de substâncias não degradáveis, da geração de odores na aplicação e transporte, além do ruído dos caminhões. Sugere que as rotas de tráfego do lodo devam ser cuidadosamente estudadas e o método de aplicação seja, de preferência, por injeção subsuperficial, ou utilizando-se equipamentos que tenham uma distância pequena entre o aplicador e o solo para evitar deriva e impacto visual (para lodo tratado). A poluição dos rios, águas subterrâneas e áreas adjacentes à aplicação também deve ser evitada, utilizando-se doses controladas e espaçadas, em terrenos de topografia adequada, com utilização de técnicas agrícolas apropriadas.

5) A Qualidade do Lodo de Esgoto da Região Metropolitana de São Paulo

A quantidade de metais pesados presentes no lodo de esgoto varia intensamente de acordo com a localização geográfica, o tipo e quantidade de efluentes industriais e a eficiência dos processos de tratamento. Podem ocorrer diferenças sazonais de acordo com os processos industriais e diluição. A origem de metais pode ser de descargas domésticas, fontes difusas e descarga industrial.

SABESP (1992) citou análises efetuadas pela CETESB em amostras de lodo de esgoto de Barueri e Suzano em 1990/91, detectando os seguintes teores médios de metais pesados: Cd=1,9mg/kg; Cr total=175,9mg/kg; Pb=53,6mg/kg; e Hg=1,6mg/kg. A SABESP analisou amostras de lodo dos mesmos locais em 1992 e detectou os teores de 1693,7mg/kg de Cr total; 1262,3mg/kg de Pb; e 15,3mg/kg de Hg. Existe uma grande variabilidade entre um lodo e outro, dependendo da época da coleta, das emissões industriais, etc.

De acordo com SABESP (1993) a ETE de Barueri tem capacidade para tratar até 12m³/s, estando nos planos deste órgão a ampliação de sua capacidade instalada para 24m³/s, com implantação de nova planta de tratamento na área da ETE (1998). Essa estação opera atualmente pelo processo de lodo ativado, sendo os

lodos primários e secundários produzidos, submetidos a adensamento, digestão anaeróbia e desidratação em filtros do tipo prensa de placas. Em relação às análises microbiológicas e parasitológicas, tratamento de esgoto foi eficaz na destruição de microrganismos patogênicos, pois as bactérias do gênero *salmonella* sp e as do grupo dos coliformes fecais não foram detectadas (CETESB, 1983). A mesma eficácia foi observada para os protozoários. Já em relação aos helmintos, foram detectados ovos de *ascaris lumbricoides*, porém em densidade muito pequena.

A CETESB tem um programa de controle industrial na RMSP atuando em 1250 indústrias que só poderão se ligar à rede de esgotos após a implantação de pré-tratamento. No Plano Diretor de Esgotos, SABESP (1992) propõe a criação de um Programa de Monitoramento dos Esgotos Afluentes às ETE para identificar as ligações clandestinas e as outras indústrias que são fontes de poluição e contaminantes. Em análises realizadas por SABESP (1996) para elaboração do EIA/RIMA para disposição dos lodos da RMSP efetuaram-se análises de metais pesados nos lodos de Barueri e Suzano, cujos resultados levaram a observar que:

- a) em análises realizadas em março e abril de 1993, os lodos foram classificados como classe II, não perigosos;
- b) nas análises de janeiro a março de 1995 de quatro amostras, em uma delas foi detectado um valor que excedeu o limite da norma que regula os resíduos.

6) Experiências com Lodo de Esgoto

Em Brasília, onde residem 1,6 milhões habitantes (PINTO *et al.*, 1993), o tratamento dos esgotos sanitários chega a ser de 33% do total gerado, correspondendo a uma vazão de 1,3 mil l/s. A produção de lodo correspondente chega a 60t/dia. Na safra de 1992/93, 95% do lodo gerado no Distrito Federal foi destinado à agricultura. Os solos da região são pobres em matéria orgânica e levemente ácidos. O lodo gerado não apresenta problemas de poluição por metais pesados.

VANZO (1993) descreveu as experiências britânicas no campo da engenharia sanitária e ambiental em que 55,3% do lodo gerado é aplicado no solo agrícola, sendo 82% aplicado por meio de empresas especializadas, e praticamente a totalidade do lodo aplicada sob a forma líquida, com equipamentos próprios, muitas

vezes de forma subsuperficial, e no caso de lodos não digeridos, sempre injetados no solo.

No Paraná, a SANEPAR, desenvolveu um projeto interdisciplinar de pesquisa, que tem como objetivos básicos: proceder a uma análise crítica do projeto de pesquisa em andamento, apoiar a interpretação de resultados e buscar a normatização técnica; viabilizar o apoio técnico e logístico; e a implementar estudo técnico-econômico de valorização agrícola do lodo de esgoto, este Estado optou pela solução da utilização do lodo na agricultura.

Analisando os dados de OSHIMA (1993), no Japão, a produção de lodo de esgoto em 1985 foi de aproximadamente 1,2 milhões de toneladas em peso seco, aproximadamente 75g *per capita*. Deste total, 54% era incinerado, pois aquele país, em função do território reduzido e da alta densidade populacional, apresenta sérios problemas de disposição de resíduos. O volume de lodo fresco gerado no Japão teve seu pico em 1977, ocasião em que se iniciou com mais intensidade o processo de incineração e, desde então, o volume vem decrescendo. O volume de lodo utilizado na agricultura, incluindo as florestas e parques, vêm-se mantendo constante em aproximadamente 8,4% do total gerado desde 1977, provavelmente pela falta de área disponível para expansão.

YOKODA (1986), em seu estudo na cidade de Toyohashi, no Japão, com uma população de 37 mil habitantes e uma área de 1,9 mil ha, constatou que a cidade vem utilizando lodo de esgoto na agricultura desde 1935, ocasião em que foi implantada a primeira estação de tratamento de esgotos no local. Concluiu que o sucesso deste programa deve-se principalmente ao pequeno porte das estações, e à compreensão e cooperação da população, especialmente dos agricultores.

No México, de acordo com ORGANIZACION PANAMERICANA DE LA SALUD (1992), a irrigação com águas residuais abrange uma superfície de 156 mil ha, com os 51m³/s gerados por 30 locais com mais de 100 mil habitantes. Na Cidade do México, com 31m³/s, irriga-se 85 mil ha de culturas.

A **Tabela III.3**, extraída de LAKE (1987), exhibe a difusão da tecnologia de utilização do lodo de esgoto na agricultura em países da Europa:

Tabela III.3 Utilização de lodo na agricultura na Europa

País	Produção anual de lodo (t de peso seco)	Porcentagem do lodo produzido que é disposto em solos agrícolas
Inglaterra	1.500	41
Bélgica	70	45
Dinamarca	130	45
França	840	30
Alemanha	2.200	39
Grécia	3	0
Irlanda	20	4
Itália	1.200	20
Luxemburgo	11	90
Holanda	230	53

Fonte: LAKE (1987)

Nos Estados Unidos da América, o lodo de esgoto vem sendo utilizado como fertilizante comercial por mais de 60 anos. A revista Sewage Sludge, especializada em lodo de esgotos, anuncia equipamentos, processos, produtos, e serviços relacionados à aplicação de lodo de esgoto na agricultura, sendo portanto uma tecnologia de uso consagrado.

Segundo STONE (1990), a China é, de longe, o líder mundial em aplicação de matéria orgânica. Esta colocação pode ser mensurada pela quantidade e variedade de fontes de matéria orgânica aplicada, extensão em área, sofisticação das técnicas e pesquisa científica.

7) Legislação Pertinente

Os efeitos da poluição e contaminação por diferentes produtos, foram intensificados com a modernização e o desenvolvimento industrial, acompanhado do crescimento populacional ocorrido nos últimos 50 anos. A sintetização de produtos clorados, a utilização de elementos radioativos, e o incremento do uso de metais pesados em processos tecnológicos modernos, foram alguns dos responsáveis por esta intensificação.

O Estado, procurou desenvolver uma estrutura que permitisse disciplinar os processos de forma a não comprometer a saúde e o bem estar da população. FORSTER *et al.* (1986) admitem que o processo de adoção de uma tecnologia depende, entre outras coisas, da regulamentação institucional e de programas que visem melhorar estas regulamentações.

Em 31/12/1923 foi promulgado e criado o decreto 16.300, que instala a inspetoria de Higiene Industrial e Profissional. O Código das Águas do Brasil foi decretado em 10/7/1934. Até então, não havia um instrumento que abordasse o assunto de forma organizada e com uma visão geral. Isso deve-se provavelmente à própria instituição do novo modelo de Estado, com uma organização burocrática muito mais ativa que a dos governos anteriores.

Em meados de 1961, foi criado o Código Nacional da Saúde que estabelece normas e procedimentos para os serviços de saneamento, tais como o abastecimento e remoção de resíduos (sólidos, líquidos e gasosos). Em 1967, o decreto-lei 248 de 28 de fevereiro instituiu a Política Nacional de Saneamento Básico e o Decreto-lei 303 criou o Conselho Nacional de Controle da Poluição Ambiental, para promover e coordenar as atividades de controle da poluição ambiental.

A partir da década de 70, com o ambientalismo já consumado em âmbito internacional, houve incremento de instrumentos legais que dispõem sobre o controle da poluição de forma mais concreta e técnica. Na década de 80, houve uma maior articulação entre as instituições públicas no que se refere ao meio ambiente, com a criação do Sistema Nacional de Meio Ambiente.

Com a criação da CETESB em 1973, editou-se o decreto 8.468 de 08/9/76 regulamentando a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente e estabelecendo os padrões de qualidade e emissão em água e ar. Em relação ao solo, o artigo 52 estabelece que “o solo somente poderá ser utilizado para destino final de resíduos de qualquer natureza, desde que sua disposição seja feita de forma adequada, estabelecida em projetos específicos de transporte e destino final, ficando vedada a simples descarga ou depósito, seja em propriedade pública ou particular”.

Este dispositivo legal não é muito claro quanto ao estabelecimento dos padrões de atuação e meios para garantir o nível de qualidade ambiental a ser mantido numa

sociedade. A edição de normas técnicas tem resolvido, em parte, o problema; os padrões para normatização da utilização de lodos e em especial os de esgoto, no entanto, não existem no Brasil.

A portaria MINTER nº53, de 1/3/79 estabelece normas aos projetos específicos de tratamento e disposição de resíduos sólidos, bem como a fiscalização de sua implantação, operação e manutenção. Esta portaria foi alterada pela Resolução CONAMA nº 5 de 5/8/93, dispondo sobre a destinação final de resíduos sólidos. Neste documento, encontra-se a definição do que venha a ser resíduos sólidos, plano de gerenciamento, sistema de tratamento, sistema de disposição final, sendo os resíduos classificados em quatro grupos, de acordo com suas características, indicando formas diferenciadas para sua disposição. Entretanto, nenhum dos dois dispositivos que tratam dos resíduos sólidos aqui descritos, aborda de forma clara a utilização de lodo de esgoto na agricultura.

Nos países em que é corrente esse procedimento, geralmente existem normas que regulamentam a aplicação deste material, especialmente em relação aos metais pesados. Na Tabela III.3, reproduzida de OLIVEIRA (1995), citam-se normas de alguns países para aplicação de lodo de esgoto na agricultura.

Tabela III.4 - Metal pesado ($\mu\text{g/kg}$ de matéria seca)

Países	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Alemanha	20	1.200	25	200	1.200	3.000
Austria	10	500	10	100	500	2.000
Bélgica	10	500	10	300	300	2.000
França	20	1.000	10	200	800	3.000
Holanda	5	500	5	100	500	3.000
Suíça	30	1.000	10	200	1.000	1.000
EUA	25	1.000	10	200	1.000	2.500

Fonte: DoE/NWC, *Department of Environment/National Water Council* (1981), extraído de OLIVEIRA (1995).

8) A Tecnologia Apropriada

Não é objeto da presente tese polemizar sobre a conveniência ou viabilidade da adoção de lodo de esgoto na agricultura para uma determinada região. Esta tecnologia envolve reciclagem de nutrientes, disposição de insumos a preços baixos, solução de problemas de disposição de resíduos, e melhoria da qualidade dos solos.

- De acordo com o CNPq (1985), tecnologia apropriada é aquela que serve aos objetivos do desenvolvimento e se adapta racionalmente às condições sociais e ambientais do meio a ser implantado, utilizando ao máximo as características peculiares locais, particularizando e descentralizando a ação.

Segundo RATTNER (1980), a tecnologia apropriada deve:

- resultar em maior utilização da mão-de-obra ociosa e subempregada, nas áreas rurais e urbanas;
- elevar a produtividade média da força de trabalho, pelo uso mais eficiente do fator escasso K (capital), da terra e dos recursos naturais e matérias-primas;
- proporcionar melhores ferramentas e equipamentos àquelas camadas da população que ficaram marginalizadas do processo de crescimento urbano-industrial;
- assegurar que o aumento da produtividade resulte também em mercados mais amplos e estáveis e em renda mais elevada para os setores e regiões mais atrasados.

A tecnologia apropriada pode ser definida de acordo com DAGNINO (1977) “como o conjunto de técnicas de produção que utiliza de maneira ótima os recursos disponíveis de certa sociedade maximizando, assim, seu bem estar”.

Para HERRERA (1981), a utilização de tecnologia de países desenvolvidos para países em desenvolvimento nem sempre é uma solução adequada. Para ele, tecnologia apropriada é um conceito com certa ambiguidade: “apropriada para quem?” Isto é, o termo “tecnologia apropriada” não tem significado a não ser quando incluído num certo tipo de sociedade claramente definido.

A adoção de um novo comportamento tecnológico no meio rural, por exemplo, ocorre quando o agricultor percebe que terá as seguintes vantagens: maior renda; menor trabalho; maior segurança (BURKE, 1978). Este autor menciona que para adotar uma inovação tecnológica um indivíduo precisa conhecer a inovação; dispor de condições objetivas para adotá-la; e estar disposto a aceitar a inovação, mesmo que isto signifique colocar de lado outros valores ou interesses.

DAGNINO (1977) afirma que a tecnologia não deve ser escolhida em função dos preços de mercado mas que, ao contrário, critérios sociais devem ser levados em conta.

A geração de uma tecnologia, de acordo com MEDEIROS e MEDEIROS (1993), envolve, entre outras atividades: estudos de mercado e de viabilidade econômica; análise dos impactos ambientais; efeitos na mão-de-obra; treinamento especializado para cientistas, técnicos e professores; e modernas técnicas de gerência do processo de inovação tecnológica. As fases da produção de uma tecnologia compreendem: pesquisa básica, pesquisa aplicada, desenvolvimento experimental, engenharia, produção, distribuição e comercialização.

SABESP (1996) identifica que a alternativa de utilização agrícola, por exemplo, do lodo de ETE, tem um forte grau de dependência de fatores alheios à SABESP, como a qualidade dos efluentes lançados na rede coletora, sazonalidade do consumo e mercado restrito.

CAPÍTULO IV

AS ÁREAS ESTUDADAS COMO PROTÓTIPOS DE DIAGNOSE

Para a caracterização do ponto de vista físico e geoquímico da contaminação do solo por metais pesados, cada caso investigado recebeu designação de acordo com duas linhas de investigação, uma delas ligada à ETE de Barueri (doravante denominada de "Caso ETE-Barueri"), e a outra a resíduos de origem industrial na região de Suzano. Esta última desmembra-se em três linhas de investigação:

- 1) Comportamento geoquímico de metais pesados em Sedimentos Argilosos da Bacia de São Paulo", denominada de "Caso SA-Suzano", teve como base o comportamento geoquímico de Cu, Pb, Zn, Mn, Mo e Cd em solos nas proximidades de uma lagoa de infiltração de rejeitos, sediada no interior de pequeno vale. No interior do pacote de sedimentos associados à Bacia de São Paulo, um tipo se destaca por portar elevada quantidade de matéria orgânica mineralizada, a qual contém altos teores dos metais mencionados.
- 2) Contaminação industrial do Solo e Subsolo por metais pesados na região de Suzano-SP, denominada "Caso CS-Suzano". Nas amostras coletadas aplicaram-se ensaios granulométricos, análises químicas (enfocando preferencialmente Mn, Cu, Zn, Pb, Cd e Cr) com aberturas total e parcial e preparo para análises micromorfológicas.
- 3) Comportamento de metais pesados provenientes de poluição industrial em Cobertura Laterítica (Latossolos), sobre migmatito, denominada "Caso CL-Suzano".

CARACTERIZAÇÃO DAS ÁREAS

1. "Caso ETE-Barueri"

1.1. Clima

A região estudada apresenta clima situado entre os grupos C_{fb} - Temperado sem Estação Seca e C_w - Subtropical com Inverno Seco, segundo classificação de Koeppen (NIMER, 1989).

No período seco, a precipitação média mensal mínima é da ordem de 30mm e, no período chuvoso, superior a 100mm. As temperaturas médias são inferiores a 18°C nos meses mais frios e superiores a 22°C nos mais quentes (SÃO PAULO, 1975).

(a) Pluviometria

No mapa de isoietas do Estado de São Paulo (SÃO PAULO, 1972a) a área estudada se posiciona entre as curvas de 1300mm e 1400 mm de precipitação média anual. O posto pluviométrico P-12-108, localizado na Barragem Edgard de Souza em Santana do Parnaíba, apresenta média pluviométrica anual de 1340mm. As chuvas não se distribuem uniformemente durante todo o ano, conforme pode ser observado na TABELA IV.1 (SÃO PAULO, 1975).

Tabela IV.1- Precipitação média mensal anualizada deste caso.

MÊS	PRECIPITAÇÃO (mm)	MÊS	PRECIPITAÇÃO (mm)
JANEIRO	236	JULHO	34
FEVEREIRO	190	AGOSTO	40
MARÇO	144	SETEMBRO	79
ABRIL	65	OUTUBRO	119
MAIO	53	NOVEMBRO	129
JUNHO	49	DEZEMBRO	201
Média Mensal de Outubro a Março	170	Média Mensal de Abril a Setembro	53
MÉDIA MENSAL ANUALIZADA : 112mm			

Fonte: SÃO PAULO, 1975

(b) Temperaturas

As temperaturas médias encontram-se no Quadro IV.1, a seguir.

Quadro IV.1 - Temperaturas na região.

Mês mais quente do ano : Fevereiro

Mês mais frio do ano: Julho

Temperatura média anual: 18 °C

Temperatura média do mês mais quente do ano: 21 a 22 °C

Temperatura média do mês mais frio do ano: 14 a 15 °C

Média das temperaturas máximas no mês mais quente do ano: 26 a 28 °C

Fonte SÃO PAULO , 1972b

(c) Umidade relativa do ar

A umidade relativa do ar na região varia entre 72% nos meses de julho e agosto e 82% nos meses de janeiro e fevereiro (SÃO PAULO, 1972b).

(d) Evaporação potencial e evaporação real

Na região, os valores médios anuais de evaporação potencial e de evaporação real (Posto pluviométrico 3E-001 do DAEE) apresentam as distribuições mostradas na Tabela IV.2.

Tabela IV.2 - Evaporação média anual Potencial e Real.

PERÍODO DO ANO	EVAPORAÇÃO POTENCIAL (mm)	EVAPORAÇÃO REAL (mm)
Outubro a Março (Chuvvas)	786	530
Abril a Setembro (Sêca)	521	176
TOTAL	1307	706

Fonte: São Paulo, 1975

(e) Hidrologia

A área estudada está situada a pequena distância dos rios Tietê e Cotia, e nesse trecho faz parte da 1ª Zona Hidrográfica do Estado de São Paulo, Bacia 2 - Alto Tietê (SÃO PAULO, 1989). Nessa região, ambos os rios tiveram seus cursos originais retificados, tendo a ETE de Barueri sido construída sobre parte dos seus antigos leitos e várzeas. A qualidade das águas nesse trecho está bastante comprometida, conforme análises realizadas em dezembro de 1989, em amostras de água coletadas na Barragem Edgard de Souza, situada a cerca de 10km a jusante da área. Nessas, DBO é 84mg/l; pH 6,6; nitrogênio total atinge 13,0mg/l; fosfato total, 2,60mg/l e resíduos totais chegam a 498mg/l.

Os parâmetros evidenciam um alto nível de degradação ambiental da água, classificada como pertencente à Classe 4, imprópria a qualquer uso doméstico, mesmo após tratamento.

Os aquíferos subterrâneos da região onde se situa a ETE de Barueri, classificam-se regionalmente em três categorias distintas, apresentadas no Quadro IV.2:

Quadro IV.2 - Características dos aquíferos deste caso estudado.

Aquíferos associados a rochas cristalinas não alteradas: pequenos volumes, associados a sistemas de fraturas, localizados em maior profundidade e apresentando baixa vazão específica (0,13 a 0,22 m³/h/m).

Aquíferos associados a rochas cristalinas alteradas: pequenos volumes, associados à porosidade das rochas alteradas e secundariamente a fraturas, localizados próximos à superfície, apresentando vazões superiores às da categoria anterior, sendo muito influenciáveis pela poluição das águas superficiais.

Aquíferos associados a aluviões recentes do vale do rio Tietê: pequenos volumes, associados exclusivamente à porosidade dos sedimentos, localizados próximos à superfície, apresentando baixas vazões, sendo muito influenciáveis pela poluição das águas superficiais.

Fonte: SÃO PAULO, 1975

1.2. Geomorfologia

A área estudada encontra-se no compartimento geomorfológico denominado Planalto Paulistano, originado a partir da superfície erosiva Japi, a qual foi posteriormente modificada por efeitos superimpostos da superfície erosiva do Alto Tietê, que, por sua vez, está associada a eventos tectônicos de idade Terciária (ALMEIDA, 1964).

A área localiza-se sobre estreita faixa de várzea do rio Tietê formada pelo retrabalhamento de seus próprios depósitos aluvionares. Essa faixa é bastante plana, apresentando coeficientes de declividade inferiores a 1%. No local, é limitada ao norte pelo atual curso retificado do rio Tietê e, ao sul, pela área de relevo mais inclinado e acidentado, sustentado pelas suítes granitóides, (HIDROSERVICE, 1980).

1.3. Solos

Segundo a Carta dos Solos do Estado de São Paulo, elaborada pela Comissão de Solos do Ministério da Agricultura (1960), os solos da área estudada são classificados como Latossolos Vermelhos/Amarelos Fase Rasa, originados da alteração intempérica das rochas cristalinas graníticas proterozóicas. Observações de campo no local e no entorno, mostram a existência de dois tipos de materiais:

(a) Solos associados à alteração de rochas cristalinas: A alteração das rochas cristalinas proporcionou o desenvolvimento de solos bem estruturados na região

estudada. Os perfis de alteração contêm horizontes característicos, obedecendo à seguinte seqüência vertical do topo para a base: horizonte orgânico superficial $\Rightarrow$ horizonte endurecido vermelho muito compacto $\Rightarrow$ horizonte aloterítico vermelho-amarelado muito friável $\Rightarrow$ horizonte isalterítico amarelo-esbranquiçado friável $\Rightarrow$ rocha fresca.

A seqüência completa pode chegar a 15m de espessura, sendo gradual a passagem de um horizonte para outro. Esse solo foi muito utilizado como aterro durante a construção da ETE; assim, materiais com essas características podem ocorrer sotopostos aos corpos de resíduos dispostos sob a forma de solos movimentados (aterros).

- (b) Aluviões recentes:** Sedimentos areno-argilosos constituem a maior parte da superfície do terreno. Esses sedimentos foram depositados pelo rio Tietê e fazem parte de sua planície de inundação.

1.4. Geologia

O contexto geológico da área estudada é apresentado na Figura IV.1, em ampliação modificada do Mapa Geológico do Estado de São Paulo, executado pela UNESP em convênio com o DAEE no ano de 1984, em escala 1:250.000.

Fonte: Ampliação de SÃO PAULO, (1984).

Figura IV.1 - Mapa geológico da região estudada e dos seus arredores.

Nos arredores da região ocorrem quatro unidades litoestratigráficas distintas:

- 1) Depósitos Holocênicos: Depósitos aluviais recentes, areias e argilas, conglomerados (base). Unidade aflorante no local estudado.
- 2) Suítes Granitóides: Corpos granitóides foliados com contatos parcialmente discordantes, textura porfiróide e composição tonalítica a granítica. Unidade predominante nos arredores da área que deve estar sotoposta aos pacotes aluvionares holocênicos.
- 3) Grupo São Roque: Filitos, incluindo metassiltitos, quartzo-xistos, quartzitos a micaxistos subordinados. Unidade que ocorre a uma distância de 5 a 6km ao norte da área.
- 4) Complexo Embú: Migmatitos heterogêneos. Ocorre a sudeste da área.

Duas dessas unidades geológicas são de maior interesse para este trabalho, por ocorrerem no local estudado ou nas suas imediações. A primeira é representada pelos depósitos holocênicos, pacotes sedimentares constituídos predominantemente por camadas argilosas, ricas em material orgânico, intercaladas com camadas detríticas mais grossas. Esses depósitos de idade quaternária podem atingir 20m de espessura. A segunda ocorre no entorno da área da ETE e é constituída pelas suítes granitóides representadas por granitos intrusivos de aspecto porfirítico, coloração cinza-claro, com fenocristais de feldspato distribuídos em matriz rica em hornblenda verde e biotita, apresentando indícios de deformação dinâmica (milonitos e blastomilonitos).

2. Caso SA-Suzano

2.1. Localização

A área de estudo localiza-se no município de Suzano, Sub-região Leste da Região Metropolitana de São Paulo, na latitude de 23°32'15" e longitude 46°18'40", a 100km a leste da cidade de São Paulo.

A indústria em foco no trabalho está situada em um dos antigos pólos industriais do município, na sua porção sudeste (Figura IV.2).

2.2. Clima

Em função de sua posição geográfica a sudeste do Planalto Atlântico, essa região sofre influência dos sistemas polar e tropical de massas de ar sucessivas ao longo do ano, determinando, em parte, o tipo de clima da região.

Pela classificação climática de NIMER (1989), o clima da área é do tipo Mesotérmico Brando, superúmido sem seca, caracterizado por temperaturas amenas, com médias anuais em torno de 18° a 19°C. No verão, a média do mês mais quente é inferior a 22°C, com predomínio de temperaturas entre 18 e 20°C; no inverno, as mínimas registradas oscilam entre 6 e 8°C.

A região apresenta altos índices de precipitação pluviométrica, atingindo valores acima de 1360mm. A estação chuvosa ocorre nos meses de dezembro a fevereiro, e o período de seca concentra-se no mês de junho. No período de seca, o índice pluviométrico chega a valores próximos a 30mm (PMS, 1991).

2.3. Geomorfologia

De acordo com a divisão geomorfológica do relevo paulista (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS/SICCT, 1981), a região encontra-se submetida aos domínios da Província Atlântica, na zona do Planalto Paulistano, subzona Morraria do Embu.

A zona geomorfológica do Planalto Paulistano é caracterizada pela dominância de formas de relevo suavizadas, em cotas altimétricas entre 715 e 900m, na maioria das vezes desenvolvidas sobre filitos, gnaisses, micaxistos e migmatitos. A subzona Morraria do Embu está essencialmente organizada em sistema de morrotes alongados paralelos, morrotes baixos e morros paralelos, normalmente com uma passagem gradual de um sistema para o outro.

O padrão de drenagem é do tipo treliça, apresentando localmente característica subdendrítica, formando vales fechados a abertos e planícies interiores restritas.

Na área da indústria, o relevo exhibe forma de anfiteatro, formando um semi-círculo cujo centro é a nascente do Córrego das Jaboticabeiras, afluente do Rio Taiaçupeba-Açu, que por sua vez é um importante afluente do Rio Tietê na região.

2.4. Geologia Regional

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

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

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

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

O mapeamento da área elaborado pela CPRM (1990), apresenta em planta a xistosidade das rochas e um eixo de dobra exatamente no local das instalações industriais. A direção regional da xistosidade é para NE, com mergulho para SE. No ponto onde se localiza a indústria, observa-se uma inversão na direção e mergulho da xistosidade para NW. Indicando flanco de um dobramento cujo eixo apresenta caimento de 25° para SW. Os dados obtidos na bibliografia apresentam-se coerentes com aqueles tomados em campo, exibindo xistosidade com direção NE e mergulho constante de 50° para SE.

Os sedimentos terciários descritos na região (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS/SICCT, 1981) foram depositados em ambiente de sistema fluvial meandrante, com a presença de arenito fino por vezes conglomerático, com estratificação cruzada acanalada; siltito/argilito maciço, eventualmente exibindo granodecrescência para o topo; e siltito fino, às vezes conglomerático, com estratificação cruzada acanalada. A espessura média relatada para essas litofácies é de 1 metro.

As principais drenagens formam amplas várzeas e baixos terraços, pouco acima do nível de base atual. O rio Taiaçupeba Mirim é o mais importante curso de água na área de estudo; encontra-se encaixado ao longo do contato (direção NE) de uma intrusão granítica e rochas migmatíticas pertencentes ao Complexo Embu.

2.5. Geologia Local

A geologia local corresponde à área da lagoa de infiltração e seu entorno imediato. É constituída por três unidades distintas: colúvio, sedimentos da Bacia de São Paulo e embasamento (metamórficas do Complexo Embu intemperizadas).

O colúvio caracteriza-se por material argilo-arenoso de cor avermelhada, e compõe-se essencialmente por grãos de quartzo, e subordinadamente, por muscovita, com presença de pequenos pontos milimétricos escuros de hidróxidos de manganês. Esse colúvio é constituído em sua quase totalidade por latossolos areno-argilosos. Os *sedimentos* são representados por siltes de coloração cinza-claro, aflorando a jusante da lagoa, e no leito do Córrego das Jaboticabeiras. Caracterizam-se pela freqüente presença de grãos de quartzo, menores que os observados no colúvio, e muscovitas milimétricas de coloração clara. Localmente, apresentam coloração cinza-escuro - provavelmente em função da maior concentração de matéria orgânica em alguns níveis, como em pequeno trecho do Córrego Jaboticabeiras localizado a jusante da indústria. Esse material é correlacionado aos sedimentos da Bacia de São Paulo (argilitos e siltitos maciços) (CPRM, 1990).

O embasamento constitui-se de rochas metamórficas pertencentes ao Complexo Embu, e apresenta perfil de alteração bem desenvolvido (alteritas), não sendo observados afloramentos com rocha sã. O material exibe cor amarelo-alaranjado e textura areno-siltosa, grãos de feldspatos caulinizados e muscovitas de coloração acinzentada de dimensões milimétricas.

Área de estudo.

3. Caso CS-Suzano

3.1. Geologia Regional, Clima, Geomorfologia

Essa área e as áreas compreendidas pelos “Caso CL-Suzano” encontram-se inseridas no mesmo setor da área do “Caso SA-Suzano”. Desta forma, o contexto da geologia regional, do clima e da geomorfologia, são os mesmos; a única distinção prende-se à geologia local.

3.2. Geologia Local

Compreende a geologia da área na qual situa-se a indústria, o aterro formado por resíduos e materiais naturais, e o entorno imediato.

A área total ocupa um quadrilátero de 700 x 200m², ou seja, 140.000m². O aterro em que foram levantadas duas seções abrange aproximadamente 22.000m², situado a jusante das instalações industriais.

Foram identificadas três unidades naturais : colúvio, sedimento aluvionar e isalterita de mica-xisto. Na porção ocupada pelo aterro, pode-se identificar as seguintes unidades: aterro + colúvio, aterro + sedimento, aterro + isalterita e zonas de concentração de resíduos.

A cobertura coluvionar apresenta-se com espessura constante, entre 1 e 2m, ocorrendo em toda a área investigada. O material pode ser classificado, de acordo com CATI/SAA (1994), como areia argilosa. Apresenta-se em tons predominantemente castanhos e subordinadamente amarelo-avermelhado. O mineral predominante é o quartzo mal selecionado, com grãos finos a grossos, subangulares. Placas milimétricas de muscovita também podem ser identificadas macroscopicamente. É comum a presença de torrões de material cinza-escuro, friável, rico em matéria orgânica.

A área em estudo localiza-se ao longo do Córrego das Jaboticabeiras, desde sua nascente. Esse córrego forma um *flat* aluvionar cuja largura, fora da área do aterro, alcança 30m. A espessura do pacote no local selecionado para a seção não contaminada (TN) atinge no máximo 3m.

Na região ocupada pelo aterro, identificou-se a presença de sedimentos pertencentes à Bacia Terciária de São Paulo. Esses ocorrem na margem esquerda

do córrego, por uma extensão de aproximadamente 150m, por 10m de largura.

Os trabalhos de campo permitiram a identificação de três estratos sedimentares, dois dos quais formados pela drenagem atual da área, e um terceiro associado a um ambiente lacustre, portanto diverso do atual. Os sedimentos de origem fluvial caracterizam-se por sua imaturidade (porções caulinizadas e grãos angulosos), demonstrando pouco transporte a partir da área-fonte (mica-xisto).

Os estratos apresentam-se interdigitados e em transição gradual. Na seção TN, o estrato superior apresenta granulometria argilo-arenosa, com presença de seixos subangulares de quartzo, cor castanho-avermelhado, porções caulinizadas e textura plástica. Sotoposto, ocorre um estrato areno-siltoso, cor castanho-esbranquiçado, pouco argiloso, quartzoso, com porções caulinizadas e presença de turmalinas, sericita e minerais máficos escuros.

Na seção TCC, na qual se localiza o aterro contaminado, observa-se a inversão dos estratos, sendo o inferior argilo-arenoso e o superior areno-siltoso. Na base do pacote sedimentar ocorre argila turfosa plástica cinza-escuro. O ambiente de deposição desses sedimentos é calmo e redutor, em contraste com o ambiente dinâmico e oxidante no qual se depositaram os sedimentos fluviais. Dessa forma, a argila turfosa pode ser ou um evento local ou estar relacionada a ambientes lacustres típicos da Bacia de São Paulo, cuja borda leste estende-se até as proximidades da área de estudos.

O embasamento é constituído principalmente por sericita-quartzo xistos, apresentando-se de pouco a muito alterado, adquirindo coloração avermelhada. A composição mineralógica provável é sericita, quartzo, biotita e feldspato (caulinizados nas porções mais alteradas). A foliação dessas rochas é sempre reconhecível, mesmo nas porções mais alteradas.

4. Caso CL-Suzano

4.1. Geologia Regional, Clima, Geomorfologia

Como as áreas precedentes (“Caso CS-Suzano” e “Caso SA-Suzano”), essa área encontra-se no mesmo contexto climático, geomorfológico e geológico regional. Sua distinção das precedentes prende-se somente ao contexto da geologia local.

4.2. Geologia local

Esta área abrange uma porção bastante restrita na região em que se inserem os Casos SA-Suzano e CS-Suzano, cabendo-lhe as mesmas características geológicas descritas nos itens 2.4 e 2.5.

A rocha do embasamento compreende migmatitos com paleossoma piroxeno-anfibolíticos e com neossoma quartzo-feldspato-micáceo bastante deformados. Esse encontra-se cortado por diversos veios pegmatíticos turmaliníferos. A porção de estudo encontra-se sediada sobre solo de alteração dessa rocha, exibindo camada de cerca de três metros de espessura de latossolo ferralítico amarelo.

4.3. Características Locais da Área

A área pesquisada localiza-se sobre uma vertente no topo da qual foi colocado um resíduo industrial em janeiro de 1995. Na época da dispersão desse resíduo, rejeitos provenientes dos diversos processos industriais foram dispostos aleatoriamente sobre o terreno da empresa. A composição química e mineralógica inicial do resíduo é de difícil conhecimento.

Nessa área, a dinâmica da água pode ser considerada predominantemente vertical. Três pontos de investigação foram escolhidos :

- ◆ poço (1), localizado à montante do depósito de resíduos, em zona de solo não contaminado, servindo de local de referência (*background*).
- ◆ poço (2), diretamente sobre o resíduo disposto,
- ◆ poço (3), situado a jusante da zona de disposição, escolhido com o propósito de averiguar o movimento lateral dos metais pesados a partir do resíduo disposto.

Neste mesmo local, foram realizados mais oito pequenos poços de investigação na vertente mais inclinada do terreno, pouco abaixo do depósito de resíduo.

CAPÍTULO V

O PROCEDIMENTO DE INVESTIGAÇÃO EMPREGADO NOS DIFERENTES CASOS

As metodologias aplicadas nos vários casos de contaminação apresentados possuem, de certa forma, uma linha geral idêntica, porém houve a necessidade de se aplicar algumas modificações para se atingir uma identificação adequada do problema e um conhecimento do comportamento geoquímico dos metais pesados associados. Como consequência, foi possível identificar as especificidades do comportamento geoquímico de um mesmo metal, nos diferentes ambientes.

Para o “**Caso ETE-Barueri**”, foram adotados os seguintes procedimentos:

- ⇒ caracterização mineralógica e granulométrica dos resíduos e solos;
- ⇒ caracterização morfológica, com o objetivo de investigar os arranjos texturais, formas de preenchimento, dissolução etc. dos diferentes materiais, empregando procedimentos e terminologia da micromorfologia das alterações minerais em amostras indeformadas tanto em lâminas delgadas como em fragmentos com uso de microscópio óptico, lupa binocular e microscópio eletrônico de varredura (MEV);
- ⇒ caracterização química dos resíduos e solos à luz das variações de pH e dos conteúdos de metais pesados, empregando diferentes aberturas químicas, tendo-se aplicado também determinações químicas qualitativas pontuais com emprego de *energy dispersive spectrum* (EDS) ao MEV.

Para os outros três casos, tomaram-se os seguintes procedimentos:

- 1) “**Caso SA-Suzano**” : teve como base o comportamento geoquímico de cobre (Cu), chumbo (Pb), zinco (Zn), manganês (Mn), molibdênio (Mo) e cádmio (Cd) em solos nas proximidades de uma lagoa de infiltração de rejeitos, sediada no interior de pequeno vale. No interior do pacote de sedimentos associados à Bacia de São Paulo, um tipo se destaca por portar elevada quantidade de matéria orgânica mineralizada, a qual contém altos teores dos metais mencionados.
- 2) “**Caso CS-Suzano**”: nas amostras coletadas aplicaram-se ensaios granulométricos, análises químicas, enfocando preferencialmente Mn, Cu, Zn,

Pb, Cd e cromo (Cr), com aberturas total e parcial e preparo para análises micromorfológicas. A metodologia baseia-se na comparação entre dados granulométricos, químicos e micromorfológicos de uma área contaminada e o *background* local.

- 3) “ **Caso CL-Suzano**”: consistindo, como os anteriores, em diferentes trabalhos de campo, enfocando o comportamento geoquímico do magnésio (Mg), e dos metais pesados Cu, Zn e Pb.

O principal objetivo foi identificar e caracterizar a dinâmica desses elementos poluentes no ambiente, mais particularmente na zona não saturada do solo, visando à elaboração de um balanço entre os materiais sólidos (cobertura pedológica *versus* resíduo) e o material líquido (águas da chuva e águas de percolação do solo). No caso específico, foram instalados diferentes equipamentos de monitoramento (pluviômetros e lisímetros) na área.

1. O Caso ETE-Barueri

1.1. Levantamentos de campo

Os trabalhos de campo envolveram as etapas de reconhecimento, tanto das feições ligadas aos solos e resíduos, como também do próprio funcionamento da ETE.

As diferentes atividades podem ser visualizadas no Quadro V.1.

Quadro V.1 - Tarefas iniciais executadas na área da ETE - Barueri

- ☞ Observação inicial de características da ETE: localização das instalações, funcionamento do sistema, equipamentos utilizados, movimentação de materiais, trânsito de resíduos, etc.
- ☞ Observação inicial de características do terreno: dimensões, tipo de solo, drenagem superficial, topografia, cobertura vegetal, etc.
- ☞ Observação inicial das características da torta no campo: localização e distribuição dos resíduos, aspecto, características e físicas.

O mapeamento se restringiu à medição dos limites e espessuras dos corpos de resíduos uma vez que havia um pré-levantamento já elaborado por técnicos da STENGEL, empresa responsável por uma parte da operação da ETE, com a intenção de monitorar o andamento da ocupação do terreno pelos resíduos.

Após o reconhecimento inicial, passou-se à etapa de coleta de amostras de solo e torta nas diversas áreas com as seguintes características gerais:

- a) Propósito - Coletar amostras dos corpos de resíduos e dos solos a eles sotopostos até a maior profundidade possível para a realização de ensaios (Quadro V.2).

Quadro V.2 - Ensaios para os quais foram coletadas as amostras

- Dosagem química do conteúdo de metais com utilização de duas aberturas (ácidos fortes a quente e água deionizada a quente)
- Determinação da distribuição granulométrica
- Dosagem do teor de matéria orgânica
- Análise mineralógica da fração areia
- Análise mineralógica de argilas por DRX
- Análises micromorfológicas ao microscópio óptico e MEV.

A escolha dos ensaios, elaborada na etapa de planejamento, determinou as diversas características exigidas para a amostragem e para as amostras coletadas, tais como: localização, método de coleta e armazenamento, ferramentas e materiais necessários, quantidade de material amostrado, etc. Definiu-se então, que seria realizada, no mínimo, uma amostragem linear em cada um dos corpos de resíduo, abrangendo toda a sua dimensão vertical e prosseguindo através do solo situado imediatamente abaixo do resíduo, com o objetivo de se detectar variações. Volume equivalente ao de uma saboneteira foi coletado para as amostras indeformadas.

- b) Métodos utilizados - Durante o reconhecimento inicial dos corpos de resíduos, verificou-se não ser possível a sondagem por trado de profundidades superiores a 1m, pois a partir daí o resíduo torna-se úmido e plástico, impedindo a perfuração. O único corpo de resíduos prospectado exclusivamente com o uso do trado foi o corpo Leste, com espessuras da ordem de 1m. Mesmo assim, a sondagem exigiu a utilização de revestimento com $\varnothing = 4"$ instalado no furo para impedir seu fechamento, evitando também a contaminação de amostras dos níveis inferiores.

O restante da amostragem contou com a colaboração da SABESP, a qual cedeu uma retro-escavadeira, com a finalidade de abrir trincheiras através dos corpos de resíduos Norte e Sul, cortando-os até o nível do solo. Foram criados dessa forma, "afloramentos recentes" nos corpos escavados, que podiam ser

amostrados apenas após um período de alguns dias, necessários para a estabilização mecânica dos cortes recém-abertos.

Um resumo dos métodos utilizados e da quantidade de amostra coletada a cada ponto, é apresentado na Tabela V.1:

Tabela V.1 - Dados de amostragem utilizados

CARACTERÍSTICAS DA AMOSTRAGEM	CORPOS DE RESÍDUOS			
	LESTE	OESTE	NORTE	SUL
Espessura aproximada dos resíduos (m)	1,0	3,5	3,0	3,0
Número de amostras de canal para torta	0	5	7	19
Número de amostras de canal para solo	0	3	1	1
Número de amostras de trado para torta	11	0	0	0
Número de amostras de trado para solo	24	13	8	25
Número de amostras indeformadas de torta	0	7	7	21
Número de amostras indeformadas de solo	0	2	6	1
Numero total de amostras	35	30	29	67

c) Formas de amostragem - A amostragem não exigiu a utilização de equipamentos sofisticados, tendo adotado os seguintes procedimentos, para os diferentes casos:

- ⇒ Amostras de canal: Foram coletadas nas paredes verticais abertas nos corpos de resíduos, com raspagem prévia da superfície para descontaminação superficial. A coleta de amostras foi executada a partir da base do afloramento.
- ⇒ Amostras de trado: Método utilizado exclusivamente para coleta de amostras de solo, com a utilização de trado tipo concha com $\varnothing = 2,5''$ e hastes de engate rápido, e de revestimento de 4'' para os furos do corpo Leste.

1.2. Procedimento de Laboratório

As amostras de trado, canal e indeformadas foram preparadas no Laboratório de Preparação de Amostras do Departamento de Geologia Geral do IG/USP. Foram secadas à temperatura ambiente, ficando expostas durante um período médio de uma semana em bandejas de madeira recobertas por papel até sua desagregação manual. As amostras indeformadas também foram secadas à temperatura ambiente, no interior dos recipientes de coleta. O período de secagem variou de 20 a 25 dias sob as mesmas condições. As amostras de canal e de trado foram homogeneizadas e quarteadas empregando-se a técnica da pilha cônica (POSSA e LUZ, 1984).

As alíquotas da análise granulométrica passaram por um peneiramento prévio na malha 2,0mm, com separação, pesagem e arquivamento da fração retida. A fração passante seguiu para análise. As alíquotas destinadas às análises químicas foram cominuídas em moinho de ágata até granulometrias com diâmetros inferiores a 150 mesh.

As amostras indeformadas passaram, após secagem, por um processo de impregnação lenta, a vácuo, com resina sintética polilyte pré-acelerada dissolvida em monômero de estireno, adicionada de catalizador de cobalto (VERBECK, 1969; GUERTIN-BORBEAU, 1971; GUILLORE, 1980; ORSTOM-CAYENNE, 1984; PARIZOT *et al.*, 1985 e CONVENT, 1973). As amostras tiveram topo e base devidamente orientados de acordo com sua posição espacial no afloramento. Após o endurecimento, as amostras foram serradas, fornecendo seções retangulares com 5mm de espessura e 20 x 40mm de lado, e então encaminhadas para a confecção de lâminas delgadas.

As alíquotas quarteadas das amostras de canal e de trado, e as lâminas delgadas das amostras indeformadas foram submetidas a diferentes ensaios:

(a) Análises químicas

As alíquotas das amostras de canal e de trado de granulometria abaixo de 150 mesh foram embaladas e enviadas ao laboratório Nomus Análises Minerais Ltda., e submetidas à dosagem de prata (Ag), Cd, Cr, Cu, ferro (Fe), Mn, níquel (Ni), Pb e Zn. Foram divididas em duas porções e submetidas a duas aberturas diferentes. A primeira, efetuada com a utilização de uma mistura de HNO₃ e HCl numa proporção

de 1:3, aquecida sob refluxo a 100°C, até a dissolução total do material. A segunda, efetuada com utilização de água deionizada aquecida a 100°C durante uma hora. A porção sobrenadante foi filtrada em filtros de 0,45µm. Utilizou-se 2g de amostra para um volume de 80ml de água. As soluções obtidas nas duas aberturas foram dosadas por espectrofotometria de absorção atômica (EAA), em espectrofotômetro Varian AA-1475. Foram dosados paralelamente amostras-padrão e brancos para verificação e controle da qualidade dos resultados.

As amostras foram submetidas à dosagem do pH de abrasão com a utilização do *expandable ion analyser*, modelo E-A 920, do CEPAS - DGE - IG/USP. Foram adicionados 10g de amostra em 30ml de água deionizada. A mistura sofreu agitação mecânica durante cinco minutos, após os quais ficou em repouso por cerca de uma hora, tendo, logo após, sido efetuada a leitura do pH.

(b) Ensaio físicos

Como a análise granulométrica exigia que a matéria orgânica fosse eliminada, obtiveram-se valores aproximados de sua quantidade. As alíquotas destinadas à análise granulométrica foram secadas em estufa a 60°C e, em seguida, pesadas. Foram tratadas então com H₂O₂ a 50 volumes, a quente, por um período de tempo suficiente para oxidar toda a matéria orgânica. Após o final da reação, a amostra foi novamente secada e pesada. A diferença de peso da alíquota antes e após o tratamento com H₂O₂ é equivalente à massa de matéria orgânica eliminada.

A análise granulométrica foi executada com a utilização da pipetagem fornecendo como resultado as quantidades percentuais de argila, silte fino, silte grosso, areia fina e areia grossa.

(c) Análises mineralógicas

A finalidade principal dessas análises foi a de determinar os tipos de argilominerais existentes, bem como os diferentes óxidos e hidróxidos associados ao resíduo. Na fração argila, as amostras foram montadas a úmido, postas com espátula sobre lâminas de vidro. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raio X (DRX) da marca Philipps PW 1730 com anticátodo de Cu, a 40 KV e 30 mA, operado no NUPEGEL.

Pelo menos uma fração fina de cada amostra de solo e uma amostra de resíduo de cada ponto amostrado foram submetidas ao DRX, resultando em um total de 18 análises.

As frações granulométricas silte e areia, foram analisadas para se verificar a composição mineralógica qualitativa dos grãos, principalmente os minerais pesados. As diferentes frações granulométricas foram separadas pelo método gravimétrico (líquidos densos) e o concentrado foi analisado visualmente ao estereomicroscópio com o objetivo de checar a eventual existência de minerais anômalos, carbonatos, fosfatos ou hidróxidos provavelmente associados a metais pesados, visando também a observar o grau de arredondamento dos grãos para definir sua origem.

Em função dos baixos teores, as amostras de areia e silte de cada ponto amostrado foram tratadas de forma composta, originando uma única amostra representativa.

(d) Análises morfológicas

As análises ao microscópio petrográfico foram executadas na tentativa de determinar o comportamento e/ou existência de materiais neoformados. A descrição seguiu, em parte, as metodologias e terminologias adotadas por BREWER (1964), modificada por BISDOM (1976) e BOULET (1974). Os diapositivos e fotomicrografias de feições texturais entre minerais primários e secundários foram obtidos ao microscópio binocular de polarização LEITZ, ORTHOPLAN-POL, acoplado a uma câmara fotográfica ORTHOMAT.

Algumas amostras foram submetidas à análise ao MEV para observação, em escala de detalhe, de estruturas e morfologias de minerais cristalizados.

2. O Caso SA-Suzano

2.1. Levantamento de Campo

O que definiu o local dessa investigação foram estudos anteriores desenvolvidos por firmas de consultoria contratadas pela indústria (Produquímica Indústria e Comércio S.A.), que identificaram teores anômalos de zinco (700ppm) nas camadas de argila orgânica situadas a jusante da barragem da lagoa de infiltração.

(a) Seleção do perfil a ser analisado e locação dos furos

O perfil escolhido para execução da tradagem começa perpendicular à estrada de servidão da indústria e atravessa a lagoa de infiltração, seguindo para montante. Os furos foram locados a jusante, no interior, e a montante da lagoa, com o propósito de comparar o comportamento da retenção dos metais pesados no solo.

Os furos receberam a denominação de TL-01 a TL-07, o primeiro localizado na parte inferior do perfil, próximo à estrada de servidão, e o último, na porção superior do perfil. Os furos TL-01, TL-02 e TL-03 estão localizados a jusante da lagoa; TL-04 e TL-05, no interior da lagoa; e TL-06 e TL-07, a montante da lagoa. Cada furo procurou atravessar a camada de argila orgânica e, quando possível, atingir o nível do lençol freático, visando, após coleta de amostras, a comparar o comportamento dos metais pesados nas zonas saturada e não-saturada. Esses furos atingiram profundidade média de 4,5m, atingindo o lençol freático por volta de 3,5m.

(b) Coleta e seleção das amostras para análises

Foram coletadas amostras a cada 0,20m, retiradas diretamente do trado (aproximadamente 350g) e acondicionadas em sacos plásticos perfazendo total de 139 amostras, encaminhadas para análises granulométricas e químicas, de acordo com a Tabela V.2. As amostras foram organizadas por furo e por profundidade no Laboratório de Amostras do Departamento de Geologia Geral (DGG) do IG/USP. Dessa forma, a integração dos diferentes furos de tradagem permitiu uma visão geral dos níveis, bem como a clara identificação das amostras da camada de argila orgânica, possibilitando uma descrição mais detalhada dos diferentes materiais.

Tabela V.2 - Amostras coletadas e analisadas

Furo	Nº de Amostras	Análise ⁽¹⁾ Granulométrica		Matéria Orgânica % ⁽⁵⁾	DRX ⁽²⁾	Análises Químicas ⁽⁴⁾	MEV Grãos ⁽³⁾	MEV Lâminas ⁽³⁾	Análise Microm. ^{(2), (4)}	Total
		Quali.	Quant.							
TL-01	18	10	10	09	03	09			-	59
TL-02	17	10	10	08	04	08			-	57
TL-03	22	15	15	09	11	09	08	04	10	99
TL-04	15	10	10	07	04	07			-	53
TL-05	16	11	11	09	07	09	17	04	21	97
TL-06	26	09	09	10	03	10			-	67
TL-07	25	07	07	07	02	07			-	55
Total	139	72	72	59 (+9) ⁽⁶⁾	34	59 (+9) ⁽⁶⁾	25	08	31	491

⁽¹⁾ Amostras analisadas no Laboratório de Geoquímica - DGG/ IG/ USP

⁽²⁾ Amostras analisadas no Laboratório do NUPEGEL - IAG/USP

⁽³⁾ Amostras analisadas no Laboratório de Geoquímica - DMP/IG/UNESP

⁽⁴⁾ Amostras analisadas no Laboratório de Análises Micromorfológicas - DGG/IG/USP

⁽⁵⁾ Amostras analisadas no Laboratório de Análises Sedimentológicas do IG/SMA

⁽⁶⁾ Branco, para controle de análise

2.2. Procedimentos de Laboratório

(a) Análises Granulométricas

Um total de 52 amostras foi encaminhado para análises granulométricas qualitativas e quantitativas no Laboratório de Geoquímica do IG/USP.

As análises granulométricas foram executadas com ênfase nas amostras acima da camada de argila orgânica; na camada de argila orgânica e abaixo da camada de argila orgânica. Com esse procedimento, obteve-se a caracterização granulométrica dos horizontes, visando a correlacionar suas características químicas e micromorfológicas.

(b) Difractometria de Raio X

As amostras foram secadas a temperatura ambiente, moídas em moinho de ágata, até obtenção de granulometria inferior a 200 mesh. Posteriormente, foram encaminhadas para o Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera - NUPEGEL do Instituto Astronômico e Geofísico - IAG/USP, onde foram analisadas 28 amostras.

O material foi prensado em lâminas e submetido à análise em um difratômetro TW3710 da marca Philips. A este equipamento está acoplado um computador com o *software* APD, através do qual foi realizado o tratamento preliminar de identificação dos principais minerais presentes. Os detalhes das determinações e do procedimentos utilizado encontram-se em AMARANTE (1997).

(c) Análises Químicas

Para as análises químicas, foram selecionadas amostras, localizadas acima, no interior e abaixo da camada de argila orgânica. Foi selecionado um total de 55 amostras, das quais nove, para controle (duplicatas). As amostras foram secadas a temperatura ambiente e moídas em moinho de ágata a granulometria inferior a 200 mesh, e acondicionadas em frasco com cerca de 15g. Posteriormente, encaminharam-nas ao Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências da UNESP, Rio Claro - SP, para análise dos metais Cu, Zn, Pb, Cd, Mo e Mn por espectrometria de emissão atômica (ICP-EAS).

A metodologia empregada para preparação das amostras para análise química seguiu a pesagem, ataque por ácido clorídrico, adição de ácido fluorídrico, secagem e separação do resíduo, secagem do resíduo do filtro, análise por ICP-EAS.

As duplicatas foram analisadas pelo processo comum e pelo processo de fusão total, no intuito de verificar se o resíduo das amostras possuía uma concentração de metais pesados ou somente matéria orgânica.

(d) Análises Micromorfológicas

A coleta de amostras indeformadas para confecção de lâminas foi obtida em dois poços, escolhidos com base nos resultados das análises químicas. Utilizou-se como critérios a expressiva concentração de metais pesados e a presença da camada de argila acima do nível do lençol freático.

Dois pontos foram selecionados, um ao lado do furo TL-03, situado abaixo da lagoa de decantação, atingindo a profundidade de 3m; o outro, ao lado do furo TL-05, localizado no interior da lagoa, tendo-se executado nesse ponto um poço de 1,80m e uma trincheira de 2,10m.

O procedimento de caracterização dos diferentes materiais foi o mesmo descrito no Caso ETE-Barueri; maiores detalhes são encontrados em AMARANTE (1997).

3. O Caso CS-Suzano

3.1. Levantamentos de campo

A fase inicial dos trabalhos de campo compreendeu a seleção das encostas do aterro e de solo natural, à margem esquerda do córrego das Jaboticabeiras, para traçar os perfis a serem tratados. Em cada sondagem foram coletadas amostras a 0,20 m de profundidade e preparadas para diferentes análises. Do total de amostras obtidas, 196 provêm da terragem e 26 foram de coleta de amostras indeformadas dos diferentes litotipos e seus contatos.

Foram escolhidos dois locais para levantamento dos perfis; um, localizado fora do local contaminado (TN) e outro, no aterro contaminado (TC). No perfil TN foram executadas quatro sondagens (TN-01, TN-02, TN-03 e TN-04), adotando-se como limite de profundidade o topo da rocha alterada (isalterita), quando possível atingi-la. A profundidade média dos furos foi de 4,75m, alcançando o máximo de 5,00m (TN-01, TN-03 e TN-04).

A partir dos resultados iniciais, optou-se pela realização de um terceiro perfil (TCC) no aterro contaminado, no qual executaram-se três sondagens (TCC-01, TCC-02 e TCC-03), com profundidade média de 4,70m. O nível d'água só foi alcançado em TCC-01, a 1,25m de profundidade.

A segunda etapa do trabalho de campo consistiu na abertura de poços e trincheiras nos locais definidos pela etapa anterior para coleta de amostras indeformadas, utilizadas na confecção de lâminas e fragmentos para análise micromorfológica. Entre os furos TCC-01 e TCC-02, foi locado o poço PCC com 2,5m de profundidade, limitada pelo nível d'água, do qual foram coletadas quatro amostras. Entre as sondagens TN-01 e TN-04, foi escavado o poço PN com 2,40m de profundidade, de onde retiraram-se quatro amostras. O detalhamento dessas amostragens encontram-se em MELLO Jr. (1998).

3.2. Procedimentos de Laboratório

As amostras coletadas na primeira etapa dos trabalhos de campo foram descritas em laboratório, quando estabeleceram-se os litotipos geológicos e de origem antrópica presentes na área de estudo. Em seguida, procedeu-se à seleção de amostras representativas dos litotipos para análises granulométrica e química.

Os trabalhos da segunda etapa de campo objetivaram coleta de amostra em locais definidos pela etapa anterior. As amostras indeformadas foram descritas em laboratório e, em seguida, enviadas para preparação e confecção de lâminas analisadas ao microscópio ótico e algumas delas, para análise ao MEV.

As sondagens de cada perfil foram descritas em campo de modo a permitir traçar a seção geológica de cada uma.

(a) Análises granulométricas

As amostras para análise granulométrica foram selecionadas de forma a representar todos os litotipos geológicos descritos macroscopicamente. Nas 11 sondagens realizadas, efetuaram-se 84 análises granulométricas, cujo resultado foi plotado diagrama triangular (CATI/SAA, 1994). Algumas amostras com significativas concentrações de resíduos não puderam ser analisadas, uma vez que os métodos são concebidos para materiais naturais.

A apresentação dos resultados através de diagrama triangular, possibilitou a classificar o material analisado em classes homogêneas. Confrontando esses dados com a descrição macroscópica, estabeleceram-se os seguintes litotipos naturais: colúvio, sedimento areno-siltoso, sedimento argilo-arenoso, isalterita, e os litotipos de aterro: aterro + colúvio, aterro + colúvio + isalterita, aterro + isalterita, aterro + sedimento. O procedimento básico de determinação segue o já descrito para os casos ETE-Barueri e SA-Suzano, e os detalhes encontram-se descritos em MELLO Jr. (1998).

(b) Análises Químicas

Foram coletadas 114 amostras de solo para dosagem por absorção atômica de Cu, Pb, Zn, Cd, Mn e Cr. A coleta foi efetuada na primeira etapa de levantamentos de campo, utilizando-se trado manual de 4" e de 2". As amostras foram acondicionadas em embalagem plástica e enviadas para o laboratório de preparação de amostras do DGG-IGC/USP.

As amostras foram quarteadas em alíquotas de aproximadamente 50g e enviadas para o laboratório Nomus. Dentre as 114 amostras enviadas, 10 foram duplicatas para verificação qualitativa do laboratório e 11 de outra alíquota do quarteamento, visando a determinar a qualidade da preparação e representatividade da amostra.

Os métodos de abertura (ataque químico) adotados contemplaram: abertura total, utilizando-se ácidos fortes, a quente (AAF), e abertura parcial, com EDTA (ácido etileno-diamino-tetra-acético). O ataque com ácidos fortes determina a disponibilização da maior parte do conteúdo metálico presente no solo, enquanto o ataque com EDTA visa a dosar a quantidade de metais pesados, no caso Cu, Pb, Zn, Cd, Mn e Cr, passível de ser removida do solo através de processos naturais. O procedimento básico destas determinações encontra-se explicitado em SIGOLO e MELLO Jr. (1994) e MELLO Jr. (1998).

(c) Análises morfológicas

O material para as análises morfológicas foi obtido através de lâminas de amostras indeformadas de solo e fragmentos de amostras de trado deformadas.

(d) Lâminas de amostras indeformadas de solo

Nos perfis TN, TC e TCC foram coletadas 26 amostras indeformadas dentro do aterro contaminado e também dos diferentes horizontes de solo. As amostras indeformadas foram submetidas a secagem e impregnação, conforme descrito nos casos anteriores SA-Suzano e ETE-Barueri.

Os blocos de solo resinado foram serrados em fragmentos de aproximadamente 5cm² de área e 0,5cm de espessura e encaminhados para o processo tradicional de laminação de rochas na Seção de Laminação do IG/USP. Desse processo resultaram 30 lâminas, das quais 17 foram utilizadas para fotomicrografias, enfocando a textura, a mineralogia provável, estruturas, relação plasma/esqueleto, concentração de opacos e 13 lâminas com feições mais significativas dos principais litotipos identificados foram preparadas para análise ao MEV. As lâminas foram metalizadas através do equipamento Sputter Coater S150B, com feixe de elétrons de carbono em vácuo de 10⁻¹ mbar.

(e) Fragmentos de solo

Fragmentos representativos dos litotipos descritos no perfil natural e nos dois perfis contaminados foram separados das sondagens TN-01 (três amostras representando o colúvio, sedimento areno-siltoso e isalterita), TC-04 (quatro amostras do litotipo aterro + colúvio + isalterita, camada de concentração de resíduos e isalterita, na base) e TCC-02 (três intervalos compreendendo o litotipo

aterro + colúvio + isalterita, camada de concentração de resíduos e o litotipo basal de sedimentos areno-siltosos).

4. Caso CL-Suzano

4.1. Levantamentos de campo

Três poços de investigação, com profundidade média de 2,5m foram construídos (P01, P02 e P03) visando a descrição das organizações dos diferentes horizontes pedológicos dos perfis e a organização interna do resíduo. Nesses poços, foram coletadas amostras indeformadas e deformadas de solo, da alterita e do resíduo.

Coletores de águas foram instalados para permitir a análise química qualitativa e quantitativa das águas percolantes do solo não saturado durante o período das chuvas. Tratam-se de lisímetros, tipo placa e tensão zero, para captar águas de percolação do solo e de pluviômetros montados no intuito de coletar amostras que permitissem caracterizar quimicamente as águas das chuvas. Usou-se material de polietileno, tendo sido lavado, antes da montagem, com ácido diluído e água deionizada para eliminar as contaminações externas.

A coleta das águas teve início na estação chuvosa, em novembro 1996, e encerrou-se no final de maio de 1997. As coletas foram efetuadas semanalmente a fim de se obter amostras representativas das águas. As descrições detalhadas desse procedimento encontram-se em DAUGA (1998).

4.2. Procedimentos de Laboratório

(a) As amostras sólidas com estrutura indeformada

A partir das amostras sólidas indeformadas, lâminas delgadas de solo e de resíduo foram confeccionadas para observação ao microscópio óptico e ao MEV, o que permitiu caracterizar a organização estrutural do latossolo e do resíduo em escalas microscópicas. Nessas amostras foram medidas as densidades aparentes do solo, indicadoras da sua porosidade e de sua importância na amostra.

(b) Medida de densidades aparentes

O princípio de determinação da densidade aparente do solo é simples: o material coletado indeformado é consolidado e impermeabilizado por cobertura de parafina. Seu volume é determinado pelo peso da amostra coberta de parafina no ar e depois

na água. As correções devidas à cobertura de parafina são efetuadas posteriormente.

O peso da cobertura de parafina é calculado da seguinte maneira:

$$P_p = P_{SP} - P_s$$

Em que: P_s é o peso da amostra seca sem parafina

P_{SP} é o peso da amostra com parafina

O cálculo do volume é dado por:

$$V_p = P_p / 0.906$$

Em que: 0.906 é a densidade da parafina.

O peso correspondente ao peso do volume de água deslocado pela imersão da amostra na água é:

$$P_e = P_{SP} - P_{SPA}$$

Em que: P_{SPA} é o peso da amostra parafinada na água.

O volume de água é assim determinado:

$$V_e = P_e / 0.998$$

Em que: 0.998 é a densidade da água a 25°C.

O volume aparente do solo é:

$$V_s = V_e - V_p$$

e a densidade aparente:

$$d_s = P_s / V_s$$

Em que: P_{SPA} = peso da amostra coberta de parafina na água.

P_{SP} = peso da amostra coberta de parafina no ar.

P_s = peso da amostra sem parafina.

(c) As amostras sólidas com estrutura deformada

As amostras deformadas foram homogeneizadas, quarteadas e moídas até a fração de 150 mesh para análise química global (ICP-MS, Actlabs, Canadá). Para as

mesmas amostras foi obtido o pH e a identificação dos minerais presentes (DRX sobre pó total).

Para o resíduo, houve escolha prévia de diferentes fragmentos observados e separados em lupa binocular separados pela cor e textura.

(d) Determinação do pH:

Nas alíquotas de amostras de solo e de resíduo previamente secadas determinou-se o pH com a utilização de equipamento pH-metro CG817 da marca Schott Gerate. Foram adicionados 10g de amostra em 30ml de água deionizada, a mistura foi agitada mecanicamente durante cinco minutos e ficou, a seguir, em repouso por cerca de uma hora.

(e) As águas coletadas

As águas coletadas foram submetidas a filtragem em filtros de éster de celulose (marca Millipore). Algumas amostras não filtradas foram conservadas visando à comparação com as amostras filtradas. No caso da medida dos cátions, as águas foram acidificadas com ácido nítrico concentrado. Todas as amostras foram conservadas em geladeira até o momento da análise química.

(f) Os filtros

Os filtros usados foram igualmente conservados para o estudo dos materiais em suspensão–recuperados por lavagem com água deionizada e depositados sobre uma lâmina de vidro. Essa lâmina foi observada ao microscópio ótico e ao MEV e submetida a DRX.

(g) Análises químicas

A dosagem dos cátions, ânions e metais foi executada por cromatografia líquida de íons. Essa técnica multielementar apresenta limite de detecção da ordem de partes por bilhão (ppb). Os procedimentos aplicados encontram-se na Quadro V.3 e detalhes metodológicos são encontrados em DAUGA (1998).

Quadro V.3 - descrição dos métodos analíticos utilizados para as análises químicas das águas.

Método analítico	Condições Analíticas	Iões Analisados
Cromatografia líquida de íons	<ul style="list-style-type: none"> - volume injetado: 100µl - coluna analítica: ion PAC CS12 - eluente: ácido metanosulfônico(CH₃SO₃H) 20mM - fluxo do eluente: 1ml/min - supressora: CSRS-I 4mm - detector Eletroquímico modelo ED40 	Ca ²⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺
	<ul style="list-style-type: none"> - volume injetado: 100µl - coluna analítica: ion PAC AS4A-4mm - eluente: uma mistura de carbonato de sódio (NaCO₃) 1,8mM e bicarbonato de sódio (NaHCO₃) 1,7mM - fluxo do eluente: 1ml/min - supressora: ASRS-I 4mm - detector Eletroquímico modelo ED40 	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻
	<ul style="list-style-type: none"> - volume injetado: 100µl - coluna analítica: METPAC CS5A - eluente: uma mistura de pyridine-2, 6-ácido dicarboxílico, de hidróxido de potássio, de sulfato de potássio e de ácido formico - fluxo do eluente: 1,2 ml/min - supressora: CSRS-I 4mm - detector Absorbance modelo AD20 	Fe ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺

Equipamento utilizado: Cromatografo Dionex, Modelo DX500.

CAPÍTULO VI

Mineralogia, Morfologia e Granulometria dos Resíduos e Solos

1. “CASO ETE-BARUERI”.

1.1. Análises Granulométricas

A classificação granulométrica do resíduo disposto obtido com base CATI/SAA (1994), envolvendo os teores obtidos para argila, silte e areia encontra-se na Figura VI.1 (Base na Tabela VI.1, no Apêndice III):

Figura VI.1 - Classificação Granulométrica do resíduo disposto (eliminada a matéria orgânica).

Conforme pode ser observado na Figura VI.1, as amostras de resíduo situam-se muito próximas umas das outras no diagrama, todas no campo dos siltes arenosos. Somente as amostras de números 5 e 6, coletadas na base do pacote de resíduos, evidenciam uma composição mais siltico-argilosa que as demais. A tendência do acúmulo relativo das frações granulométricas mais finas na base dos resíduos pode ser melhor visualizada através das Figuras VI.2 e VI.3, exibindo a variação vertical dos teores de frações granulométricas mais finas (argilas + siltes finos) e dos teores de frações granulométricas mais grosseiras (siltes grossos + areias). Observando-se essas figuras verifica-se que há um evidente aumento do teor das frações granulométricas mais finas (argilas + siltes finos) do topo para a base do pacote de Resíduo Disposto, explicável pela ocorrência do fenômeno da lecvagem. A lecvagem por sua vez, pode explicar o mecanismo do acúmulo de metais associados à fase sólida, na base dos perfis estudados.

Para efeito de classificação dos materiais, a composição granulométrica de cada amostra de solo sotoposto, foi lançada em diagrama triangular, expresso em termos dos seus teores de argila, silte e areia, sendo utilizada a classificação proposta por CATI/SAA (1994). A Figura VI.2, elaborada a partir dos dados apresentados na Tabela VI.2 (inclusa no Apêndice III), exhibe a distribuição das diferentes frações para o solo sotoposto.

Figura VI.2 - Classificação Granulométrica do solo sotoposto.

Considerando-se apenas o teor de argilas, o mais importante nesse trabalho, é possível observar, com base na Figura VI.2, que existem três grupos de materiais no perfil de solo amostrado:

- 1) O primeiro grupo é o mais pobre em argilas, ocorre em teores de 2,64% e 8,14%. Esse grupo constitui-se de amostras coletadas na base do perfil, entre os níveis 5,70m e 6,10m. Essas amostras são classificadas como Areias.
- 2) O segundo grupo apresenta teores intermediários de argilas entre 16,32% e 20,70 %. Esse grupo é constituído pelas amostras referentes aos níveis 3,10m a 3,50m; 4,40m a 4,50m; 4,90m a 5,10m e 5,50m a 5,70m e são classificadas como Areias Siltosas, Areias Argilosas e Areias Siltico-argilosas.
- 3) O terceiro grupo, apresenta os maiores teores de argilas, entre 24,31% e 28,76%. Constitui-se de amostras referentes aos níveis 2,80m a 3,00m; 3,60m a 4,10m; 4,50m a 4,90m e 5,10m a 5,50m. O teor de argilas é um parâmetro frequentemente citado na literatura como um dos fatores que influenciam na capacidade de fixação de metais por parte dos solos.

Comparando-se os teores dos metais exibidos na Tabela VII.2 (Apêndice II), com a distribuição granulométrica exibida na Tabela VI.2, é possível correlacionar os dois parâmetros. A prata (Ag) aparece com teores mais anômalos nos níveis 2,80m a 3,00m ; 4,70 a 4,90 e 4,90m a 5,10m. Dois desses níveis pertencem ao terceiro grupo, com teor de argila mais elevado. Há portanto uma aparente correlação entre os parâmetros teor de Ag e teor de argila no solo.

O Cobre (Cu), aparece com teores anômalos nos níveis 3,60m a 3,80m; 4,90m a 5,10; 5,70m a 5,90m e 5,90m a 6,10m. Apenas um desses níveis pertence ao grupo com maior teor de argilas. Ao contrário, o teor de Cu mais anômalo no solo ocorre na camada mais arenosa do perfil, situada entre 5,90m e 6,10m. Portanto, aparentemente não há uma relação entre o teor de Cu e o teor de argila no solo.

1.2. Caracterização Mineralógica

A caracterização mineralógica do resíduo disposto foi obtida via análise mineralógica da fração argila e das frações areia e silte e compostos neoformados no resíduo disposto.

a) Fração argila

Após a separação granulométrica, utilizou-se a fração mais fina ($<2\mu\text{m}$) para detecção da composição mineral por DRX. Percebe-se pelos difratogramas (Apêndice I) que a composição mineralógica detectada é bastante simples e idêntica para todas as amostras de resíduos.

No resíduo, foram identificados como minerais essenciais (concentrações acima de 5%) caulinita e micas. Bem cristalizados, com boa definição dos picos. Caulinita tem origem na degradação intempérica dos feldspatos e micas. Podem ter sido trazidos em suspensão nos esgotos e incorporados aos lodos durante o processo de tratamento, ou ainda incorporados ao resíduo quando de seu manejo na própria estação de tratamento.

Como minerais acessórios (concentração entre 1 a 5%) identificaram-se calcita e dolomita, cuja má definição dos picos permite duas interpretações, a ocorrência em baixos teores ou má cristalização. No método de condicionamento do lodo é adicionado cerca de 20% em peso de CaO, o que provoca a precipitação de quantidades consideráveis de CaCO_3 , admite-se que os carbonatos, neste caso, estão mal cristalizados. Calcita e/ou dolomita devem provir de neoformação, tendo

provavelmente se originado durante o processo de condicionamento químico do lodo.

É importante salientar que, apesar dessa operação também implicar a adição de FeCl_3 e a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (JORGENSEN & JOHNSEN, 1989; ECKENFELDER, 1991), os difratogramas não permitem a identificação de hidróxidos de ferro sob formas cristalinas, o que conduz a interpretar que devem ter-se precipitado predominantemente sob formas amorfas.

1.2.2. Frações areia e silte

A mineralogia das frações silte e areia do resíduo disposto compreende diferentes minerais e grupos de materiais neoformados, os quais denominou-se de agregados. Entre os materiais considerados detríticos e incorporados ao resíduo encontram-se:

- Quartzo: fragmentos angulares, incolores e brancos, localmente recobertos por películas e crostas finas de hidróxido de ferro. De origem detrítica, o mineral está presente em todas as amostras em concentração acima de 5% (essencial).
- Fragmentos micáceos policristalinos: fragmentos tabulares, micáceos, de coloração acinzentada e acastanhada. Mineral essencial, de origem detrítica.
- Micas indistintas: micas variadas, principalmente muscovitas, incolores, tabulares. Mineral essencial detrítico mais abundante em todas as amostras de resíduo.
- Turmalina: fragmentos angulares de cor preta e brilho vítreo característico. Mineral detrítico, presente como traço em todas as amostras.
- Magnetita: raros fragmentos angulares de coloração cinza-acastanhado. Mineral detrítico, presente em todas as amostras na forma de traço.
- Ilmenita: raros grãos sub-angulares, de cor preta e brilho metálico. Mineral detrítico, presente como traço em todas as amostras.

1.2.3. Compostos neoformados no resíduo disposto

- Nódulos esféricos ferruginosos magnéticos (NEFM): estruturas esféricas, levemente magnéticas, de cor preto-acastanhado, com superfície rugosa, presentes como traços principalmente entre 0,15m e 0,90m de profundidade no perfil. Ausente nas amostras entre 1,90m e 2,75m, mais próximas à base do pacote de resíduos. Ocorre em maior quantidade entre 0,30m e 0,50m.

- Fragmentos poliminerálicos cimentados microcristalinos (FPCM): fragmentos anedrais de coloração creme a castanho-avermelhado, constituídos por pequenos grãos de diversos minerais, unidos por cimento branco-amarelado. Os fragmentos apresentam aspecto botrioidal (Fotografia VI.01), com presença freqüente de texturas que sugerem fenômenos de dissolução e precipitação química (Fotografia VI.02). Assim como os nódulos descritos anteriormente, esses fragmentos também estão ausentes das amostras da base do pacote de resíduos e ocorrem em maior quantidade nas profundidades de 0,30m e 0,50 m.

Fotografia VI.1

Aspecto botrioidal de fragmento FPCM coletado no resíduo disposto.

Fotografia VI.2

Cavidades evidenciando deposição/dissolução em fragmento FPCM

A presença dos fragmentos NEFM e FPCM em apenas algumas zonas do pacote reforça a sugestão de que houve uma reorganização geoquímica interna dos resíduos, com neoformação de alguns compostos “minerais”, e provavelmente, com a dissolução de outros pré-existentes.

1.3. Caracterização Morfológica e Microscópica

A morfologia das amostras de resíduo disposto foi caracterizada com o propósito de verificar a ocorrência de microestruturas e morfologias que pudessem ser associadas a mecanismos de dissolução e/ou precipitação de compostos no interior dos resíduos, e de identificar compostos portadores principalmente de metais pesados.

a) Análise morfológica ao microscópio ótico

Essa análise voltou-se principalmente para os aspectos morfológicos dos resíduos, e os resultados são apresentados na Tabela VI.1.1. Na Tabela VI.1.1, observa-se que, do ponto de vista de suas estruturas internas, as amostras são semelhantes entre si. A diferença mais evidente se relaciona a variações no teor de minerais detríticos arenosos e siltosos nas diversas profundidades amostradas, também detectadas pela análise granulométrica. As informações obtidas ao microscópio sobre a natureza mineralógica desses constituintes detríticos confirmaram aquelas já obtidas nas análises mineralógicas anteriores, acrescidas apenas da observação de raros grãos de zircão.

A ausência de microestruturas e morfologias detectáveis explica-se principalmente pela escala de observação ao microscópio petrográfico. O aumento oferecido é insuficiente para individualizar claramente os principais constituintes dos resíduos, dispersos em fina matriz com elevado índice de refração, resultante de mistura de matéria orgânica, argilominerais, micas e materiais neoformados microcristalinos e amorfos, principalmente carbonatos da Ca a Mg e hidróxidos de Fe.

Fica evidente que poucas informações podem ser obtidas com a utilização desse método. A realização do estudo morfológico e micromorfológico, nesse caso, exige a utilização de equipamentos com maior resolução e capacidade de observação, por exemplo, MEV.

TABELA VI.3 : Resultados das análises morfológicas efetuadas em lâminas delgadas de amostras indeformadas do resíduo disposto

AMOSTRA	DESCRIÇÃO GERAL	DESCRIÇÃO DA MATRIZ	DESCRIÇÃO DOS GRÃOS	ESTRUTURAS OBSERVADAS	DISSOLUÇÃO DEPOSIÇÃO
TODAS: 0,15m 0,30m 0,50m 0,90m 1,90m e 2,75m	Material constituído por uma matriz muito fina, homogênea, dentro da qual se distribuem grãos de minerais, opacos e transparentes, de origem detrítica, além de materiais de origem orgânica (fibras vegetais, sementes, pêlos, carapaças de insetos, etc.).	Cor castanho-avermelhado, textura muito fina e homogênea, com alto índice de refração. Seus principais constituintes (caulinita, micas, carbonatos de Ca e Mg e hidróxidos de Fe) não são observáveis como grãos individuais, mesmo com o uso do aumento máximo do microscópio.	Fragmentos detríticos, nas dimensões silte e areia, de minerais opacos (ilmenita e Magnetita) e transparentes (quartzo, muscovita, biotita, turmalina e zircão). As amostras do topo do perfil, principalmente as coletadas a 0,15m e 0,30m, têm teor ligeiramente maior desses fragmentos.	Na matriz não foram observadas microestruturas relevantes. Nos grãos foram observadas fraturas e fissuras de origem anterior à sua incorporação ao resíduo. Na escala utilizada não foram observadas microestruturas ou morfologias que estabeleçam vínculos geoquímicos entre os grãos detríticos e a matriz.	Na escala de observação utilizada não foi observada nenhuma feição associada a dissolução ou neoformação de compostos minerais.

2. Conteúdo mineral e características morfológicas e granulométricas dos materiais da área do “Caso SA - Suzano”.

2.1. Caracterização Mineralógica

Nesta área foram estudados três tipos de unidades, uma delas correspondendo a uma cobertura coluvional sobreposta a duas de origem sedimentar, são elas: argilas cinza-escuro da Bacia de São Paulo e silte cinza-claro. Esses três tipos de materiais foram designados de:

- Unidade 1. Argila amarelo-alaranjado (Colúvio),
- Unidade 2. Argila cinza-escuro,
- Unidade 3. Silte cinza-claro

Argila Amarelo-alaranjado (Colúvio)

(a) Caracterização Macroscópica

Esta unidade corresponde à camada superior do perfil de estudo. É um material argiloso, plástico, de cor amarelo-alaranjado, atingindo até 2,5 metros de profundidade no perfil, com exceção dos furos no interior da lagoa (TL-04 e TL-05), nos quais é praticamente ausente. Os furos TL-01 e TL-02 exibem aumento da porcentagem de quartzo em direção à base da camada. Adquire tonalidade escura em direção à base, apresentando contato gradual com a camada inferior.

Na Figura VI.3 encontra-se a distribuição das porcentagens de areia, argila e silte em seus diversos níveis de acordo com as análises granulométricas obtidas ao longo do perfil (Apêndice II B). Os resultados obtidos no Diagrama de Classificação Textural de Solos (CATI/SAA, 1994), permitem classificar essa unidade como de

textura argilosa a franco-argilo-arenosa.

Figura VI.3 - Distribuição das porcentagens de areia, argila e silte de amostras da Unidade 1 em diagrama triangular de classificação textural de solos, de acordo com CATI/SAA (1994).

O conteúdo de matéria orgânica, exibe teores variando de 1 a 4%. Um único valor anômalo de 5% foi determinado no furo TL-01, entre 0,75 a 1,00m de profundidade.

(b) Caracterização Microscópica

Os constituintes minerais estão representados predominantemente por quartzo, e secundariamente por turmalina e muscovita além de diferentes tipos de argilas (predominância de caulinitas), hidróxidos e óxidos de ferro e alumínio.

O quartzo metamórfico apresenta extinção ondulante, alguns exibem inclusões de rutilo, outros encontram-se fraturados, em boa parte com preenchimento por hidróxido de Fe (Fotomicrografia VI.1, em luz natural –LN- e em luz polarizada -LP).

Os minerais secundários são representados por material de cor branco-prateado, produto da alteração de feldspatos e muscovitas (provável caulinita). Na maioria das vezes apresentam clivagens preenchidas por hidróxido de Fe (goethita), como pode ser observado nas Fotomicrografia VI.2, LN e LP.

O plasma presente constitui-se de diferentes argilominerais entre os quais predomina a caulinita, hidróxidos de ferro e manganês (goethita e amorfos), que apresentam coloração marrom-alaranjado com luz natural, e cor marrom-escuro a preto com vários pontos de birrefringência alta com luz polarizada. Neste plasma, é possível observar a formação de nódulos goethíticos, com vazios preenchidos por hidróxido de Al (gibbsita), com cor branco pálida em LP, como pode ser observado nas Fotomicrografia VI.3, LN e LP.

Nesta área, e em especial no colúvio, também é possível observar restos de matéria orgânica pseudomorfisada e mineralizada (Fotomicrografia VI.4, LP).

Argila Cinza-escuro (Sedimentos da Bacia de São Paulo).

(a) Caracterização Macroscópica

Apresenta espessura média entre 2 a 2,5 metros nos furos TL-01 e TL-02, diminuindo em direção ao topo do perfil, chegando de 0,80 a 1 metro nos furos TL-06 e TL-07. Constitui-se de argilas de coloração cinza-escuro. Nas perfurações (TL-03, TL-04, TL-05, TL-06 e TL-07) onde foi possível observar a sua base nota-se acentuada diminuição da quantidade de argila em direção à base, a cor tendendo ao

cinza-claro. O contato com a camada inferior é gradual. Esse material relaciona-se aos sedimentos pertencentes à Bacia de São Paulo, em particular, aos sistemas lacustres descritos neste tipo de formação (MELO *et al.*, 1987; RICCOMINI, 1989; TAKIYA, 1991)

Na Figura VI.4 é apresentada a distribuição das porcentagens de areia, argila e silte dos seus diversos níveis, de acordo com as análises granulométricas obtidas ao longo dos perfis.

Figura VI.4 - Distribuição das porcentagens de areia, argila e silte de amostras da Unidade 2 em diagrama triangular de classificação textural de solos, de acordo com CATI/SAA (1994).

Fotomicrografia VI.1 (luz natural e luz polarizada) - Aspecto da matriz pertencente à argila amarelo-alaranjada: a) presença de quartzo com inclusões de rutilo (filetes); b) turmalina aparece como mineral acessório; c) grão de caulinita com material oxidado preenchendo as fraturas; d) matriz de coloração alaranjada, com microfissuras preenchidas por material quartzo-feldspático. Campo das fotos: 4,2 mm X 2,8 mm (objetiva 3.2; abertura 3,2:1).

Fotomicrografia VI.2 (luz natural e luz polarizada) - Cristal de mica (muscovita), com fraturas preenchidas por hidróxido de ferro (goethita). As fraturas dos grãos de quartzo também encontram-se preenchidas com este material. Campo das fotos: 2,7 mm X 1,8 mm (objetiva 3,2; abertura 5:1).

Fotomicrografia VI.3 (luz natural e luz polarizada) - Nódulo de hidróxido de ferro (goethita) com vazios preenchidos por hidróxido de alumínio (gibbsita), que se apresentam com coloração esbranquiçada com luz polarizada. Campo das fotos: 5,2mm X 3,7mm (objetiva 1,6; abertura 5:1).

Fotomicrografia VI.4 (luz polarizada) - Restos de matéria orgânica (fragmento de raízes) pseudomorfizada e mineralizada. Campo da foto: 5,2mm X 3,7mm (objetiva 1,6; abertura 5:1)

Com os resultados obtidos no Diagrama de Classificação Textural dos Solos (CATI/SAA, 1994), pode-se classificar esta unidade como de textura argilosa a argilo-franco-arenosa. Em comparação com a unidade anterior, verifica-se haver maior uniformidade na distribuição no diagrama, e tendência à migração para o campo das argilas.

Nesta unidade, foram obtidos os maiores teores de matéria orgânica das três analisadas, situando-se entre 4 e 7%.

(b) Caracterização Microscópica

As amostras pertencentes a esta unidade caracterizam-se essencialmente pela presença de minerais primários semelhantes aos descritos para a unidade anterior: o quartzo é o constituinte predominante, e como acessórios ocorrem muscovita e turmalinas.

Os grãos de quartzo encontram-se emersos no plasma, sendo alguns subarredondados, com bordas de dissolução ou recobertos por hidróxido de ferro. As Fotomicrografias VI.5 e VI.6 exibem as características principais desta unidade com relação aos minerais primários.

Os minerais secundários são representados principalmente por material proveniente da alteração de feldspatos e micas (Fotomicrografia VI.5, LN e LP), apresenta cor cinza-prateado e alta birrefringência em luz polarizada. Alguns pontos da lâmina exibem a miscigenação deste material em avançado grau de alteração (Fotomicrografia VI.6, LN e LP).

O plasma apresenta-se compacto e fino em comparação com o plasma da Unidade 1. Apresenta coloração escura, e em alguns pontos nota-se a acumulação do material ferruginoso em nódulos (Fotomicrografia VI.6, LN e LP). São observadas poucas cavidades, e algumas fissuras onde ocorre percolação de hidróxido de ferro.

Unidade Silte Cinza-claro (Sedimentos da Bacia de São Paulo)

(a) Caracterização Macroscópica

Esta unidade está localizada abaixo da camada de argila cinza-escuro, e acima do embasamento (alterita). Relaciona-se aos sedimentos da Bacia de São Paulo, que afloram a jusante do Córrego das Jaboticabeiras.

Caracteriza-se por seu material de coloração cinza-claro, com textura siltosa, no qual se observa a presença de grãos milimétricos de quartzo que aumentam em quantidade em direção à sua base. O contato com o nível inferior (embasamento / alterita) é gradual.

Na Figura VI.5 é apresentada a distribuição das porcentagens de areia, argila e silte dos seus diversos níveis, de acordo com as análises granulométricas obtidas ao longo do perfil.

Figura VI.5 - Distribuição das porcentagens de areia, argila e silte de amostras do silte cinza-claro em diagrama triangular de classificação textural de solos, de acordo com CATI/SAA (1994).

Fotomicrografias VI.5 (luz natural e luz polarizada) - Mineral do grupo dos anfibólios, em avançado grau de alteração, pseudomorfizado por caulinita e gradualmente incorporado ao plasma. Campo das fotos: 0,65mm X 0,45mm (objetiva 20, abertura 3,2:1)

Fotomicrografias VI.6 (luz natural e luz polarizada) - nódulo de hidróxido de ferro em plasma goethítico com esqueletos de quartzo (provável pseudomorfose de granada) na amostra SO3-02T. Campo das fotos: 3,2mm X 2,1mm (objetiva 3,2; abertura 4:1).

De acordo com os resultados obtidos no Diagrama de Classificação Textural de Solos (CATI/SAA, 1994), podemos classificar a Unidade 3 como de textura franco-siltosa. Com relação aos níveis superiores (Unidades 2 e 1), observa-se um maior

aumento da porcentagem de silte, o que faz com que o material tenda para o campo dos francos a franco-siltosos.

Os valores do conteúdo de matéria orgânica para este nível chegaram, no máximo, a 2%.

(b) Caracterização Microscópica

Pode-se observar a presença do material primário (clástico) representado por quartzo, turmalina e alguns poucos minerais opacos (<1%). Os grãos de quartzo são em sua maioria angulosos e de dimensões variadas. Alguns apresentam-se com inclusões de rutilo e a grande maioria possui extinção ondulante. Alguns grãos de quartzo encontram-se recobertos por um material muito fino, argiloso.

Com relação aos minerais secundários, há uma grande quantidade de materiais cor cinza-prateado em luz natural, e com birrefringência alta em luz polarizada, muito comum ao longo das amostras de todas as unidades deste perfil (caulinitas), provindas da alteração da muscovita e dos feldspatos existentes na rocha original.

O plasma é de cor marrom-claro, com porções mais escuras em virtude da maior concentração de óxidos de ferro e matéria orgânica. Em alguns pontos, observa-se a presença de esqueletos de micas pseudomorfisadas por óxidos e hidróxidos de Fe (Fotomicrografia VI.7).

Fotomicrografia VI.7 (luz natural) - Esqueletos de micas pseudomorfisadas por óxidos e hidróxidos de Fe, comuns na matriz pertencente a esta unidade. Campo das fotos: 0,41mm X 0,28mm (objetiva 20; abertura 5:1).

3. Conteúdo mineral e características morfológicas dos materiais da área do “Caso CS - Suzano”.

3.1. Caracterização Mineralógica

(a) Microscopia Ótica nos Solos (Seção TN)

No poço PN foram coletadas quatro amostras indeformadas, das quais foram produzidas lâminas delgadas para observação e análise ao microscópio óptico e ao microscópio eletrônico de varredura. Três dessas amostras correspondem à cobertura coluvionar e uma, ao sedimento areno-siltoso sotoposto.

A cobertura coluvionar do solo apresentou a seguinte composição : quartzo e raros feldspatos formando o esqueleto, e goethita/caulinita, o plasma, em proporções quase iguais, mica (1%) e acessórios (piroxênios/anfibólios e opacos). A Fotomicrografia VI.8 exibe as principais características desse material.

Fotomicrografia VI.8 (luz polarizada).

Cobertura coluvionar com concreção de goethita. Grãos de quartzo subangulares, com duas granulometrias predominantes e esparsas micas, constituindo o esqueleto. O plasma de coloração escura constitui-se predominantemente de goethita. Campo das fotos: 5,3 mm na borda maior.

Os grãos de quartzo e feldspato que sustentam o esqueleto são de granulação fina (submilimétricos), subangulares, comumente fraturados. Ocorrem ainda grãos milimétricos, subangulares, as vezes com fraturas, e essas, preenchidas por goethita do plasma.

As feições mais notáveis são as concreções (3 mm) de goethita (fotomicrografia VI.8) e ferrigibbsans polifásicos.

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

(b) Microscopia Ótica dos Materiais do Aterro (Seção TC e TCC)

A composição mineralógica predominante é relativamente homogênea no aterro: quartzo (50 a 70%), micas (7 a 15%), plasma predominantemente goethítico (20 a 40%), piroxênios, anfibólios, tremolita (de traços a 5%) e opacos (de traços a 2%).

No primeiro furo de sondagem executado na trincheira paralela ao perfil TC, entre 0,9 a 1,9 m de profundidade, foi identificada uma camada de concentração de resíduos, expressando continuidade lateral do material descrito macroscopicamente nas sondagens TC-03 e TC-04 cujas feições principais indicam representar aterro disposto com resíduos de processamento da indústria. A composição mineralógica deste intervalo exhibe quartzo (35%) e opacos. Os minerais opacos apresentam-se integrados no plasma goethítico, tornando difícil a distinção entre ambos.

Esses opacos, representam na maioria das vezes, resíduos contendo metais pesados. Apresentam-se em dimensões similares aos dos grãos de quartzo do esqueleto, ou aparecem disseminados na matriz, envoltos por goethita, (Fotomicrografia VI.9).

Fotomicrografia VI.9.

Mescla de matriz de solo em associação com materiais compostos do aterro contendo resíduos com metais pesados. Na porção inferior direita da foto e na porção central resíduos que invadem o plasma do solo.

Os grãos de quartzo compõem em geral duas gerações, uma constituída por indivíduos pequenos e maciços e outra por fragmentos maiores (submilimétricos), freqüentemente microfraturados.

As micas ocorrem como fenocristais submilimétricos até milimétricos, exibindo com nitidez suas lamelas, as quais quase sempre encontram-se preenchidas por hidróxidos de ferro que as desorganiza. É freqüente sua alteração para caulinita. São comuns diminutos cristais de mica aciculares, parte deles fruto da desagregação de cristais maiores (Fotomicrografia VI.10).

T2586

Pseudomorfos de piroxênios e anfibólios ocorrem em dimensões submilimétricas, sempre substituídos por hidróxidos de ferro, entre os quais goethita é o principal representante e gibbsita, o mineral de alteração menos expressivo. Associam-se ainda cristais de granada, também pseudomorfisados por hidróxidos de ferro. Detalhamento maior sobre a organização textural e mineral destes materiais é encontrado em MELLO Jr (1998).

Fotomicrografia VI.10

(LP) Cristal de mica parcialmente decomposto. Parte de alguns cristais encontram-se alterados para caulinita. Parte das lamelas são preenchidas pelo plasma goethítico. Campo das fotos: 1,39 mm na borda maior.

4. Conteúdo mineral e características morfológicas dos materiais da área do “Caso CL - Suzano”.

4.1. Caracterização Mineralógica

(a) Microscopia óptica

As observações ópticas do resíduo não permitiram a distinção de muitos detalhes sobre uma boa parte das lâminas delgadas. Em uma análise rápida sobre o material analisado, verifica-se que é típico de latossolos. Distingue-se matriz marrom a amarelo-castanho, com manchas pretas. São encontrados numerosos minerais residuais de dimensões bastante reduzidas em associação com numerosos nódulos ferruginosos castanho-escuro. A porosidade global é grande ao contrário da porosidade da matriz que é pequena. Os minerais identificados são:

- quartzo, anguloso e possuindo às vezes algumas reentrâncias, sinal de ligeira dissolução,
- fragmentos de muscovita residual e inalterada,
- pequenos minerais de forma globulosa, com relevo mais pronunciado, verde-escuro à luz natural e amarelo a cinza à luz polarizada.

As amostras coletadas na porção inferior do resíduo caracterizam-se por uma menor porosidade em relação às outras. Entretanto, não se observa nenhum preenchimento dos poros, o que torna mais plausível a hipótese da compactação levantada anteriormente com os resultados das densidades aparentes quando da disposição do resíduo no solo.

(b) Difração de Raios X

Em relação aos solos, os compostos principais identificados são caulinita, quartzo e muscovita. Nos difratogramas de cada amostra, observa-se pouca ou nenhuma diferença em relação aos picos, mesmo nos casos das amostras dos horizontes localizados logo abaixo da camada de resíduo.

No caso do resíduo, os numerosos picos e a existência de *background* sugerem que o resíduo é rico em fases cristalizadas, mas igualmente mas igualmente portador de fases mal cristalizadas, o que torna difícil a identificação destas fases mesmo com a separação e a análise de cada tipo de fragmento (este aspecto é

melhor diagnosticado quando do emprego do MEV no estudo das morfologias do resíduo e de análises químicas qualitativas pontuais por EDS). Os principais minerais identificados a partir do pó total são os seguintes:

- magnesita
- quartzo
- brucita
- caulinita

Apesar das altas porcentagens de metais pesados no resíduo, não foram identificadas fases com estes elementos no pó total; os metais estão talvez incluídos dentro de fases amorfas ou mal cristalizadas. As análises dos fragmentos separados permitiram evidenciar algumas fases ricas em metais mas, a complexidade dos difratogramas não possibilita uma identificação segura das fases.

As fases evidenciadas para cada tipo de fragmentos são compostas das famílias mineralógicas (F) seguintes:

- ♦ FI: pyroaurita, goethita, magnesita, quartzo,
- ♦ FII: pyroaurita, desautelsita, magnesita (dúvida).
- ♦ FIII: brucita, quartzo, magnesita $Mg(Fe)CO_3$.
- ♦ FIV: calcita, dolomita, magnesita, brucita, quartzo.
- ♦ FV: periclásio, brucita, magnesita.
- ♦ FVI: idêntico a FI.
- ♦ FVII: magnesita (Fe).
- ♦ FVIII: idêntico a FV, mas menos rico em periclásio.
- ♦ FIX: paratacamita, atacamita, quartzo, caulinita.

CAPÍTULO VII

A caracterização química dos resíduos e solos, e o comportamento geoquímico dos metais pesados.

1. Descrição do Caso ETE-Barueri

1.1 As análises químicas e características principais do resíduo

Os diferentes resíduos foram caracterizados quimicamente pela determinação dos seus valores de pH e para cada caso foram aplicados diferentes procedimentos quanto à abertura química das amostras, como já descrito no capítulo de procedimentos metodológicos. No caso específico de ETE-BARUERI, aplicaram-se duas aberturas, uma por ácidos fortes a quente e outra por água deionizada a quente.

a) Determinação do pH

Os resultados da determinação dos valores de pH em diferentes amostras de resíduos encontram-se na Tabela VII.1.1.

Tabela VII.1.1 - Valores de pH no resíduo.

Intervalo Amostrado (m)	Ponto Médio (m)	Amostra	pH
0,10 a 0,20	0,15	CNA-01	7,45
0,20 a 0,40	0,30	CNA-02	7,33
0,40 a 0,60	0,50	CNA-03	7,35
0,80 a 1,00	0,90	CNA-04	7,67
1,80 a 2,00	1,90	CNA-05	7,46
2,70 a 2,80	2,75	CNA-06	7,77
Média = 7,51			
Desvio Padrão = 0,18			
Erro da média = 0,07			
Valor mais provável = 7,51 ± 0,14			

Observa-se que o resíduo apresenta pH médio entre 7,37 e 7,65, caracterizando, portanto, condições próximas à neutralidade.

O resíduo fresco original apresenta pH alcalino, situado entre 11 e 12, do que se conclui que, no decorrer de sua disposição, deve ter ocorrido redução dos valores de pH. Essa redução provavelmente contribuiu para o aumento da solubilidade e

conseqüente mobilidade da grande maioria dos metais pesados contidos no resíduo. Essa hipótese será melhor discutida e comprovada no decorrer deste item sobre o comportamento químico dos metais pesados no resíduo.

ARGAMAN & WEDDLE (1973), afirmam que a forma de ocorrência e a solubilidade dos metais em lodos de ETE e em solos naturais, dependem diretamente do pH, Eh, temperatura e presença de outros íons em solução. JORGENSEN (1975) e ANDERSSON (1977) afirmam que a capacidade de retenção de metais no solo está ligada diretamente ao pH, conteúdo de matéria orgânica e teor de argilas.

Além da comparação de pH do resíduo disposto com o do resíduo fresco original, diferentes determinações permitiram obter valores de pH verticalmente no interior do corpo de resíduo disposto. Essa variação segue um padrão de comportamento exibido na Figura VII.1.1.

Figura VII.1.1 - Variação do pH do resíduo disposto com a profundidade.

Da observação deste diagrama, verifica-se que há uma ligeira tendência à diminuição do pH em direção ao topo do pacote de resíduos, próximo à superfície, que pode estar relacionada a fenômenos originados no meio externo, provavelmente climático-ambientais. CAMPANELLA *et al.* (1986) mencionam que metais contidos em lodos de ETE podem ser solubilizados em condições naturais por chuvas ácidas. No presente trabalho não foram monitoradas as características físico-químicas das águas das chuvas e, portanto, tal explicação não pôde ser efetivamente confirmada.

b) Dosagem de metais pesados com abertura por ácidos fortes a quente.

Os teores de metais pesados obtidos através deste procedimento representam o conteúdo total do metal no resíduo, apresentados na Tabela VII.1.2 (Apêndice II).

Comparação entre os teores do resíduo disposto e do resíduo fresco

A redução dos teores dos metais contidos no resíduo durante a sua exposição ao ar livre foi verificada comparando-se os teores T_f do resíduo fresco original (Tabela VII.1.3) com os teores T_d do resíduo disposto (Tabela VII.1.2 do Apêndice II).

Tabela VII.1.3 - Teores de metais dosados no resíduo fresco.

ANO	Teor Médio ($T_f \pm t$) no Resíduo Fresco (mg/kg)						
	Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1993	50,00 $\pm 16,11$	25,67 $\pm 13,19$	805,45 $\pm 195,44$	738,82 $\pm 216,77$	478,00 $\pm 111,04$	302,44 $\pm 103,08$	1474,90 $\pm 282,29$

O valor da parcela removida de um determinado metal nos resíduos pode ser obtido pelo cálculo da diferença ($\Delta T \pm t$) entre o teor no resíduo fresco ($T_f \pm t$) (Tabela VII.1.3) e o teor no resíduo disposto (T_d) em cada profundidade (Tabela VII.1.2, apêndice II). Os teores T_f de cada metal no resíduo fresco original, foram considerados tal qual se apresentam na Tabela VII.1.3, ou seja, como valores médios mais ou menos o erro da média, corrigido pelo fator “t” de Student. O valor da parcela removida é calculado pela expressão ($\Delta T \pm t$) = [$(T_f \pm t) - T_d$], também representado por um valor médio mais ou menos o erro da média corrigido pelo fator “t” de Student. Os valores obtidos para a parcela removida ($\Delta T \pm t$) de cada metal no resíduo disposto são apresentados na Tabela VII.1.4:

Tabela VII.1.4 - Parcela removida ($\Delta T \pm t$) de cada metal.

Intervalo Amostrado (m)	Ponto Médio (m)	Amostra	Parcela Removida ($\Delta T \pm t$) (mg/kg) ($\Delta T \pm t$) = [$(T_f \pm t) - T_d$]						
			Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
0,10 a 0,20	0,15	CAN-01	37,30 $\pm 16,11$	20,67 $\pm 13,19$	548,45 $\pm 195,44$	328,82 $\pm 216,77$	270,00 $\pm 111,04$	199,44 $\pm 103,08$	542,90 $\pm 282,29$
0,20 a 0,40	0,30	CAN-02	28,80 $\pm 16,11$	16,67 $\pm 13,19$	335,45 $\pm 195,44$	128,82 $\pm 216,77$	204,00 $\pm 111,04$	159,44 $\pm 103,08$	-95,10 $\pm 282,29$
0,40 a 0,60	0,50	CAN-03	29,00 $\pm 16,11$	17,47 $\pm 13,19$	75,45 $\pm 195,44$	218,82 $\pm 216,77$	158,00 $\pm 111,04$	139,44 $\pm 103,08$	-15,11 $\pm 282,29$
0,80 a 1,00	0,90	CAN-04	28,60 $\pm 16,11$	17,97 $\pm 13,19$	165,45 $\pm 195,44$	228,82 $\pm 216,77$	198,00 $\pm 111,04$	155,44 $\pm 103,08$	74,90 $\pm 282,29$
1,80 a 2,00	1,90	CAN-05	13,80 $\pm 16,11$	11,27 $\pm 13,19$	-64,55 $\pm 195,44$	-81,18 $\pm 216,77$	78,00 $\pm 111,04$	78,44 $\pm 103,08$	-235,10 $\pm 282,29$
2,70 a 2,80	2,75	CAN-06	15,00 $\pm 16,11$	15,87 $\pm 13,19$	-104,55 $\pm 195,44$	-31,18 $\pm 216,77$	83,00 $\pm 111,04$	82,44 $\pm 103,08$	-1275,10 $\pm 282,29$
ΔT Médio $\pm t$			25,49 $\pm 16,11$	16,65 $\pm 13,19$	187,47 $\pm 195,44$	150,88 $\pm 217,77$	165,17 $\pm 111,04$	135,77 $\pm 103,06$	90,48 $\pm 282,29$

Obs : 1) Área hachurada: Amostras que podem resultar em $(\Delta T \pm t) < 0$, indicando não ocorrência de remoção.

2) Os valores negativos de ΔT não entraram no cômputo do ΔT Médio.

Valores positivos de $\Delta T \pm t$ representam teores absolutos possíveis para a parcela removida de cada metal. Essa parcela existe para todos os metais apenas nas amostras do topo do pacote. Valores negativos de $\Delta T \pm t$ indicam teores no resíduo disposto superiores aos do resíduo fresco, incongruência causada pelos elevados fatores “t” de Student.

Para evidenciar o comportamento da parcela removida (ΔT), foi calculada a taxa de remoção relativa (R_R) que compreende a relação percentual entre o valor médio do ΔT de cada metal em cada profundidade e o respectivo valor médio do seu teor T_f no resíduo fresco, ambos sem considerar o fator “t”. A taxa de remoção relativa é calculada pela expressão: $R_R(\%) = (\Delta T / T_f) \cdot 100$, e seus valores são apresentados na Tabela VII.1.5.

Tabela VII.1.5 - Taxa de remoção relativa (R_R).

Intervalo Amostrado (m)	Ponto Médio (m)	Amostra	Taxa de Remoção Relativa (R_R) $R_R(\%) = (\Delta T / T_f) \cdot 100$						
			Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
0,10 a 0,20	0,15	CNA-01	74,61	80,52	68,09	44,51	56,49	65,94	36,81
0,20 a 0,40	0,30	CNA-02	57,66	64,94	41,65	17,43	42,68	52,71	0,00
0,40 a 0,60	0,50	CNA-03	58,00	68,05	9,460	29,62	33,05	46,11	0,00
0,80 a 1,00	0,90	CNA-04	57,20	70,00	20,54	30,97	41,43	51,40	0,00
1,80 a 2,00	1,90	CNA-05	27,68	43,90	0,00	0,00	16,31	25,94	0,00
2,70 a 2,80	2,75	CNA-06	30,00	61,82	0,00	0,00	17,36	27,25	0,00
R_R Médio			50,83	64,87	23,29	20,42	34,23	44,83	6,13

Obs : Valor $R_R = 0,00$.

Não ocorreu redução do teor em relação ao teor original do resíduo fresco.

Os valores de R_R da Tabela VII.1.5 exibem considerável redução nos teores dos metais contidos originalmente no resíduo fresco, depois da sua disposição no solo, com a seguinte ordem de intensidade: $Cd > Ag > Pb > Ni > Cu > Cr > Zn$.

c) Determinação de metais pesados com abertura por água deionizada a quente.

Esse procedimento visou quantificar a parcela dos metais existentes sob formas mais solúveis. Os teores obtidos por este método de dosagem encontram-se na Tabela VII.1.6 do Apêndice II, de cuja observação verifica-se que, embora tenham

sido dosados todos os metais, obtêm-se resultados positivos apenas para Cu, Ni, Zn, e Fe em todas as amostras analisadas, enquanto que Ag, Cd, Cr, Pb e Mn foram detectados somente em algumas amostras, sobretudo nas coletadas na base do perfil.

A utilização deste procedimento de abertura evidenciou que efetivamente existe uma parcela dos metais sob forma solúvel em água. No entanto, os valores médios mais prováveis para esses teores configuraram intervalos muito amplos em função dos elevados valores encontrados para os desvios-padrão.

O tamanho da parcela solúvel de cada metal pode ser calculado através da determinação da relação percentual entre os teores medidos com a abertura por água deionizada a quente (Tabela VII.1.6, Apêndice II), e os teores medidos com a abertura por ácidos fortes a quente (Tabela VII.1.2). Os resultados desse cálculo são apresentados a seguir:

Tabela VII.1.7 - Relação entre os teores obtidos com as duas aberturas no resíduo.

Intervalo Amostrado (m)	Ponto Médio (m)	Amostra	Relação Percentual (R _p) entre o Teor dosado na abertura por água deionizada a quente (T _{dH2O}) e o dosado na abertura por ácidos fortes a quente (T _{dÁCID}) nas amostras de resíduo disposto: R _p = (T _{dH2O} / T _{dÁCID}) . 100 (%).								
			Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
0,10 a 0,20	0,15	CAN-01	Nd	Nd	nd	5,85	2,88	nd	0,42	0,06	nd
0,20 a 0,40	0,30	CAN-02	Nd	8,89	nd	2,95	5,47	nd	0,64	0,22	3,92
0,40 a 0,60	0,50	CAN-03	nd	3,66	nd	2,12	4,38	nd	0,47	0,13	nd
0,80 a 1,00	0,90	CAN-04	0,93	Nd	nd	1,37	4,29	nd	0,57	0,20	3,64
1,80 a 2,00	1,90	CAN-05	1,10	nd	0,69	17,07	31,75	nd	1,52	0,13	nd
2,70 a 2,80	2,75	CAN-06	0,57	3,06	0,76	10,39	41,01	1,82	1,38	0,41	5,26
Média			0,44	2,60	0,73	6,63	14,96	0,30	0,83	0,19	2,14

Os valores apresentados na Tabela VII.1.7 foram calculados sem tratamento estatístico mais elaborado; representam, portanto, o cálculo direto da porcentagem entre os teores medidos nas análises das amostras de resíduo com o uso das duas aberturas. Os valores da última linha da tabela representam a média aritmética simples entre as diversas amostras. Verifica-se serem os valores mais altos relativos a Ni (14,96%) e Cu (6,63%). Cádmio e manganês vêm a seguir, com 2,60% e 2,14 %, respectivamente, enquanto que Ag, Cr, Pb e Zn exibem menos de 1% do seu total em formas solúveis. Alguns desses valores, principalmente os referentes a Ni, são comparáveis aos obtidos por LAKE *et al.* (1989), que calcularam a porcentagem solúvel média para Cu em 0,3%, para Ni em 14,3% e Zn 1,7%, em lodos digeridos.

A Tabela VII.1.6 permite extrair a ordem de incidência relativa das formas solúveis de cada metal. Assim tem-se: $Fe \gg Ni > Cu \gg Zn > Mn > Cr > Pb > Cd > Ag$, em que Fe, Ni e Cu são os elementos que apresentam as mais expressivas concentrações nesta forma de abertura, sugerindo estarem, em boa parte, como formas solúveis no interior do resíduo.

A distribuição desta disponibilidade torna-se, assim, aspecto importante a ser averiguado. Dessa forma, foram analisadas diferentes amostras ao longo do perfil vertical do resíduo disposto visando a identificação da variação vertical dos teores das parcelas solúveis dos metais no interior do corpo de resíduos. Os resultados deste comportamento encontram-se exibidos na Figura VII.1.2.

Os diagramas obtidos com estas figuras permitem verificar que Ag, Cr, Cu, Fe, Ni e Zn exibem tendência geral crescente de teor da parcela solúvel do topo para a base do pacote. Há, portanto, um horizonte superficial mais empobrecido, e um basal mais enriquecido nas formas mais solúveis de praticamente todos os metais, caracterizando que essas formas foram eliminadas do topo e preservadas ou concentradas na base.

Por outro lado, verifica-se que Cr, Zn, Ag e Pb exibem as menores parcelas sob formas solúveis (Tabela VII.1.6 do Apêndice II) e os maiores fatores de concentração na base, enquanto Ni e Cu comportam-se de forma exatamente oposta. Essa relação inversa entre o fator de concentração na base e o tamanho da parcela sob formas solúveis, conduz à hipótese de que o aumento da concentração dos metais na base dos resíduos deve ocorrer principalmente através da remobilização interna de suas formas menos solúveis, predominantemente associadas à fase sólida.

d) Comparação entre os comportamentos dos metais

No intuito de facilitar a observação da taxa de remoção relativa dos metais, foi elaborada a Tabela VII.1.8, na qual os valores de R_R da Tabela VII.1.5 foram recalculados, convencionando-se como 100% os valores mais altos de R_R , relativos ao topo dos resíduos.

Tabela VII.1.8 - Taxa de remoção relativa recalculada (R'_R).

Intervalo Amostrado (m)	Ponto Médio (m)	Amostra	Taxa de Remoção Relativa Recalculada (R'_R) tendo o valor do topo dos resíduos como 100 %						
			Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
0,10 a 0,20	0,15	CNA-01	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0,20 a 0,40	0,30	CNA-02	77,21	80,65	61,16	39,15	75,55	79,93	0,00
0,40 a 0,60	0,50	CNA-03	77,74	84,51	13,89	66,54	58,50	70,00	0,00
0,80 a 1,00	0,90	CNA-04	76,67	86,93	30,16	69,57	73,34	77,940	0,00
1,80 a 2,00	1,90	CNA-05	36,99	54,52	0,00	0,00	28,87	39,34	0,00
2,70 a 2,80	2,75	CNA-06	40,21	76,77	0,00	0,00	30,73	41,32	0,00
R'_R Médio			68,13	80,57	34,20	45,87	61,17	68,09	16,67

Observando-se os valores de R'_R e o comportamento dos metais pesados ao longo do perfil exibido pela figura VII.1.2 , evidenciam-se três comportamentos:

- 1) Cd: Metal removido do perfil de resíduos de forma quase homogênea.
- 2) Ag, Ni e Pb: Metais removidos mais intensamente até 1,00m, e mais discretamente a partir daí.
- 3) Cu, Cr e Zn: Metais com baixa parcela de remoção. Cu e Cr são removidos somente até a profundidade de 1,00m e Zn, somente até 0,20m.

Considerando os resultados obtidos para este caso, pode-se afirmar que:

- Todos os metais sofreram a remoção mais intensa no topo dos resíduos até uma profundidade de 0,20m, com ordem de remoção $Cd > Ag = Pb > Ni > Cu > Cr > Zn$.
- metal Cd foi removido homogeneamente de todo o pacote, enquanto Ag, Ni e Pb sofreram remoção intensa até a profundidade de 1,00m, e mais discreta a partir daí.
- Cr, Cu e Zn apresentam comportamento anômalo e foram aparentemente removidos somente em zonas específicas do corpo (Zn acima de 0,20m; Cu e Cr acima de 1,00m). Abaixo dessas profundidades os teores medidos no resíduo disposto são maiores que os teores médios calculados para o resíduo fresco, provavelmente em função da ocorrência simultânea ou não de: 1. Erros de amostragem e/ou análise que subestimaram os teores de Cu, Cr e Zn no resíduo fresco. 2. Migração vertical interna desse metais no resíduo disposto, causando teores superestimados na base do pacote.

Figura VII.1.2 - Distribuição das concentrações dos metais ao longo de toda a coluna amostrada no corpo Norte. Para efeito de visualização, foram utilizadas três diferentes escalas em ppm. Escala A para Cu, Cr, Pb e Ni. Escala B para Ag e Cd e escala C para Zn.

A Figura VII.1.2 exibe ainda a tendência de aumento do topo para a base do pacote de resíduos, dos teores da maioria dos metais, com exceção de Fe e Mn.

Os resultados apresentados até o presente momento mostram que ocorreu diminuição dos teores de todos os metais analisados no resíduo, fenômeno favorecido pela queda do pH de 12 para 7. Esta queda de pH provém da disposição do resíduo em ambiente tropical, gerando mudanças químicas no seu interior. Além disso, verifica-se que os teores da base do pacote são de 2 a 3,5 vezes superiores aos do topo, fato coerente com a ação de diferentes fenômenos climáticos (precipitação pluviométrica, temperatura etc.) que exercem maior influência nas camadas superficiais do perfil, sendo possivelmente os responsáveis pela remoção mais intensa dos metais nesta porção do perfil e, conseqüentemente, de todos os depósitos de resíduos do entorno da ETE. Tal processo configurou, portanto, um mecanismo de aumento relativo dos teores da base dos resíduos.

Considerando-se ainda que a variação vertical dos teores é grande, é provável que esse aumento absoluto seja fruto da remobilização vertical de metais no interior do resíduo, associada à fase sólida ou à própria água intersticial.

1.2. Análises químicas pontuais e morfologias ao MEV/EDS

As amostras dos constituintes de resíduo foram analisadas ao MEV e EDS. Foram separados para observação três grupos diferentes de materiais:

- Grupo 1: Fragmentos *in natura* de amostras do resíduo,
- Grupo 2: Fragmentos detríticos de óxidos de Fe, magnetita e ilmenita,
- Grupo 3: Fragmentos neoformados NEFM (item VI.1.1.c) e FPCM (item VI.1.1.c).

Procurou-se observar nesses três grupos as feições morfológicas, neoformações, recristalizações, dissoluções ou qualquer outro aspecto ligado à evolução química do resíduo. Um total de 30 feições foram observadas, fotografadas e submetidas à análise química qualitativa por EDS.

a) Análises químicas qualitativas por EDS de fragmentos *in natura* do resíduo

Fragmentos *in natura* do resíduo obtidos nos diferentes níveis foram avaliados quanto a sua composição global dos fragmentos e avaliação de morfologias particulares.

1) Avaliação da composição global dos fragmentos

As observações foram efetuadas em escala que permitisse a visualização e a análise global dos fragmentos, possibilitando assim a determinação dos elementos químicos mais abundantes nas amostras de resíduo como um todo. Essas determinações foram executadas em fragmentos com diâmetro superior a 2,0mm, e chegaram a resultados muito semelhantes. A Figura VII.1.3 exibe um dos gráficos, representativo do conjunto das análises, com os principais elementos químicos presentes.

Figura VII.1.3 - Gráfico EDS com os resultados da análise qualitativa dos elementos predominantes nos fragmentos *in natura* do resíduo.

Investigações sobre a natureza dos subprodutos originados nos processos de tratamento dos esgotos efetuadas por LINSTED *et al.* (1971), NILSSON (1971), LINSTED & BENNET (1973), LOGSDON & SIMONS, (1973), MARUYAMA *et al.* (1975) e HANNAH *et al.* (1977) indicam que os elementos mais abundantes nos fragmentos analisados podem se apresentar na forma dos seguintes compostos:

P $\Rightarrow$ como fosfatos na fase sólida, tendo como principal origem a carga orgânica dos esgotos, associados principalmente ao cálcio e ao ferro.

Cl $\Rightarrow$ como cloro-complexos orgânicos e inorgânicos na fase sólida do resíduo.

S $\Rightarrow$ como composto precipitado mais provável, sulfato, principalmente de cálcio e ferro. Há, em tese, a possibilidade de que possa ocorrer sob a forma de sulfetos, neste caso, com dependência completa das condições de Eh.

Ca $\Rightarrow$ principal forma de ocorrência provável do cálcio na fase sólida dos resíduos é como carbonatos, além dos fosfatos e sulfatos.

Fe $\Rightarrow$ na fase sólida dos resíduos, como hidróxidos. É possível, no entanto, ser encontrado em quantidades consideráveis na forma de carbonatos, sulfatos e fosfatos, e com menor probabilidade, como sulfetos.

Além desses compostos citados na bibliografia pode-se acrescentar a existência na fase sólida dos resíduos estudados, as seguintes associações:

Si e Al $\Rightarrow$ silício associado a silicatos como quartzo e, juntamente com alumínio, a aluminossilicatos, como caulinita e micas. Tais compostos têm origem detrítica.

Ca $\Rightarrow$ como principal forma de ocorrência detectada na análise mineralógica.

Considera-se assim, que os elementos mais abundantes no resíduo estudado são Si, Al, Ca, Fe, P, S, e Cl. Os elementos Ca, Fe, P, e S devem estar mutuamente associados a carbonatos, sulfatos, fosfatos e hidróxidos. Os elementos Si e Al estão incluídos em silicatos e aluminossilicatos detríticos.

2) Avaliação de morfologias particulares nos fragmentos

Análises morfológicas e químicas adicionais foram aplicadas visando detectar, em escala de detalhe, os diversos compostos presentes bem como as feições morfológicas a eles associadas. Diferentes materiais foram identificados e analisados na forma de diversos compostos, dividindo-se em: compostos neoformados não associados a metais pesados, compostos neoformados associados a metais pesados e compostos de origem detrítica.

a) Compostos neoformados não associados a metais pesados (exceto Fe)

Foram analisadas diversas feições morfológicas indicadoras da ocorrência de neoformações, envolvendo apenas os elementos mais abundantes nos resíduos: Si, Al, S, P, Fe e Ca. Essas análises chegaram aos resultados apresentados a seguir nas Imagens de MEV VII.1.1 a VII.1.5, acompanhadas das Figuras VII.1.4 a VII.1.8, respectivamente.

Imagem de MEV VII.1.1 - Microestruturas do tipo *box-work* neoformadas sobre muscovita. Composição provável: carbonatos de cálcio e ferro, sulfato de cálcio e hidróxido de ferro. Aumento de 350X.

Figura VII.1.4 – Espectro de EDS da imagem VII.1.1 com destaque para o pico do Ca seguido de Si, Al, S e Fe.

Imagem de MEV VII.1.2 - Microagregados neoformados sobre plano basal de fragmento de mica. Composição provável dos agregados: carbonatos de cálcio e ferro e hidróxido de ferro. Aumento de 1000X.

Figura VII.1.5 – Espectro de EDS da imagem VII.1.2 com destaque para os elementos Si, Al, acompanhados de Fe, Ca e K.

Imagem de MEV VII.1.3 - Microagregados neoformados ao redor de fragmento detrítico de mica. Composição provável dos agregados: carbonatos de cálcio e ferro e hidróxido de Ferro. Aumento de 1500X.

Figura VII.1.6 - Espectro EDS com picos de Fe, Ti, K, Al e Mg, identificados no fragmento de mica.

Nas Imagens de MEV VII.1.1 a VII.1.5 identifica-se a ocorrência de microagregados esféricos, às vezes ligeiramente alongados, com superfície uniforme. Em sua composição, encontram-se presentes principalmente carbonatos de cálcio e ferro, hidróxido de ferro e sulfato de cálcio.

Esses microagregados surgem no interior dos resíduos, quase sempre associados a fragmentos detríticos de mica, entre os quais predomina muscovita alterada. O crescimento observado de microagregados diretamente sobre os fragmentos micáceos deve indicar uma relação geoquímica entre posições da superfície alterada das micas e o crescimento dos compostos neoformados. Esta constatação embora de interesse, não se inclui na linha básica de trabalho desta Tese, e, assim careceu de comprovação.

Imagem de MEV VII.1.4 - Microcristal neoformado de fosfato de cálcio. Sobre ele, alguns microagregados de carbonatos de cálcio e ferro e hidróxido de ferro. Aumento de 2000X.

Figura VII.1.7 - Espectro EDS da imagem VII.1.4 com detecção de Ca e P e Al e Si secundariamente na feição observada.

Imagem de MEV VII.1.5 - Microcristais neoformados de sulfato de cálcio. Aumento de 500X.

Figura VII.1.8 - Espectro EDS com destaque para os picos de Ca e S identificados no cristal analisado.

As morfologias e análises químicas quantitativas pontuais apresentadas pelas imagens e figuras anteriores (VII.1.1 a VII.1.5), evidenciam a presença de indivíduos aparentemente cristalinos e neoformados de sulfato de cálcio e fosfato de cálcio. Desta forma, carbonatos, fosfatos e sulfatos de cálcio e ferro, além de hidróxido de ferro, mencionados na literatura especializada como constituintes dos resíduos de ETE, têm a sua presença efetivamente comprovada nos resíduos estudados da ETE de Barueri.

b) Compostos neoformados associados a metais pesados

As análises morfológicas e químicas obtidas com ao MEV/EDS dos fragmentos *in natura* de resíduo disposto, detectaram a presença de Ba, Cr, Cu, Pb, Zn e ETR, inseridos em compostos cujas características morfológicas sugerem ter sido resultado de neoformação.

Por outro lado, os elementos acima citados, ocorrem no resíduo disposto em teores muito baixos se comparados aos teores dos elementos principais Ca, Fe, S, P, Si e Al, e a identificação e análise nas diferentes amostras foi, por isso, objeto de cuidadosa investigação ao MEV. Verificou-se através destas determinações que os elementos-traço citados estão associados aos mesmos compostos neoformados anteriormente identificados: carbonatos de cálcio e ferro, sulfato de cálcio, fosfato de cálcio e hidróxido de ferro. Parte das imagens obtidas e os resultados das análises químicas são apresentados nas Imagens de MEV VII.1.6 a VII.1.9 e nas Figuras VII.1.9 a VII.1.13.

Imagem de MEV VII.1.6 – Ao centro microagregado neoformado. Composição provável: hidróxido de ferro e carbonato de ferro contendo Cu. Ao redor microagregados de carbonatos de cálcio e ferro e pequenas lamelas de mica. Aumento de 1000X.

Figura VII.1.9 - Espectro EDS com destaque para os picos dos elementos Fe, Cu principalmente e Ca, K, Si e Al secundariamente na imagem VII.1.6.

Imagem de MEV VII.1.7 - Microagregado neoformado sobre borda de mica. Composição provável do agregado: hidróxido de ferro com zinco. Presença possível de carbonato de sódio. Aumento de 1500X.

Figura VII.1.10 - Espectro EDS da imagem VII.1.7 com destaque para os picos de Fe e Zn principalmente e secundariamente Na.

Imagem de MEV VII.1.8 - Imagem em elétrons retrodifusos de microagregado neoformado. Composição: sulfato de Ca; hidróxido de Fe e carbonato de Fe com Cu. Ao redor carbonatos de Ca e caulinita. Aumento 3500X.

Figura VII.1.11 - Espectro EDS da imagem VII.1.8 com os elementos Fe, Cu, Ca e S acompanhados de Si e Mg.

Imagem de MEV VII.1.9 - Imagem de microagregado com recurso de "split" em elétrons retrodifusos (esquerda) e normal (direita). Composição: hidróxido de ferro com cromo. Presentes carbonato, sulfato de cálcio e caulinita. Aumento 5000X.

Figura VII.1.12 - Espectro EDS da imagem VII.1.9 contendo Fe e Cr, acompanhados de Ca, S, Si e Al na feição observada.

Figura VII.1.13 - Elementos identificados em fragmento *in natura* de resíduo disposto contendo ouro metálico, prata e cobre. Presentes também carbonato de cálcio e hidróxido de ferro.

Uma síntese do comportamento químico dos metais pesados, no que se refere à sua associação com compostos neoformados nos fragmentos analisados, leva às seguintes considerações:

- Foram identificadas neoformações associadas a Cu, Cr, Pb e Zn.
- Além desses metais, foram identificadas neoformações envolvendo Ba, Ce, La, Nd e Sr.
- Não foram identificadas neoformações associadas a Ag, Cd, Mn e Ni.
- Os metais Cu, Cr e Zn surgem nos EDS associados a feições que resultaram em picos intensos de Fe, principalmente na forma de hidróxido e carbonato.
- Pb surge no EDS associado a feições que resultaram em picos intensos para os elementos S, P e Ca, principalmente nas formas de sulfatos, fosfatos e carbonatos de cálcio.

Finalmente, como curiosidade, no decorrer das análises nas amostras, diferentes materiais detríticos foram encontrados, alguns contendo metais pesados ou ainda associados a metais não pertencentes ao elenco estudado. Esses minerais detríticos ocorrem em quantidades muito reduzidas e restringem-se a zircão, tungstênio metálico e ouro metálico associado a prata e cobre (Figura VII.1.13)

A figura acima exhibe a presença dos elementos Ag, Au, Cu, incluídos em compostos de origem detrítica. A ocorrência da Ag para este caso deve-se provavelmente à liga metálica com Au e Cu.

Prata representa um metal pesado importante do resíduo disposto da ETE de Barueri, que não foi detectado sob a forma de compostos neoformados. Sua ocorrência em fragmentos metálicos detríticos, formando ligas com outros metais, pode ser responsável por uma parcela significativa do seu conteúdo total no resíduo.

c) Análise ao MEV de fragmentos neoformados NEFM (Nódulos Esféricos Ferruginosos Magnéticos) e FPCM (Fragmentos Poliminerálicos Cimentados Microcristalinos) contidos no resíduo disposto.

Com a realização da análise mineralógica das frações silte e areia do resíduo disposto foram separados os fragmentos, denominados de NEFM e FPCM. Esses fragmentos foram submetidos a análises ao MEV/EDS para definição de suas características morfológicas e composicionais. A síntese das observações feitas em diferentes nódulos e amostras desses fragmentos é exibida nas Imagens de MEV VII.1.10 e VII.1.11 e nas Figuras VII.1.14 e VII.1.15 respectivas.

Imagem de MEV VII.1.10 - Nódulo NEFM observado ao MEV. É perceptível a feição resultante do embricamento de indivíduos sacaroidais. Composição global provável do nódulo: carbonatos e/ou fosfatos de cálcio; carbonatos e/ou fosfatos e/ou hidróxidos de ferro. Aumento de 500X.

Figura VII.1.14 - Espectro EDS da imagem VII.1.10 destacando a composição de Fe com Ca e P detectados na feição observada.

Imagem de MEV VII.1.11 - FPCM. Composição provável do cimento: fosfato e/ou carbonato e/ou sulfatos e/ou cloreto de cálcio. Aumento de 2000X.

Figura VII.1.15 - Espectro EDS da imagem VII.1.11 exibindo em destaque os picos de Ca e P e secundariamente S e Cl na feição observada.

Os resultados exibidos nessas duas últimas imagens e figuras conduzem às seguintes considerações:

- Os nódulos NEFM são constituídos predominantemente por carbonatos e fosfatos de cálcio e ferro e também por hidróxido de ferro. Esses compostos apresentam morfologia claramente indicadora da ocorrência de neoformação, e podem ser resultado do condicionamento do lodo ou da reorganização geoquímica interna do resíduo disposto.
- Os fragmentos FPCM têm cimento constituído principalmente por fosfato e carbonato de cálcio, e secundariamente por sulfato de cálcio. Assim como os nódulos, tais fragmentos também são neoformados e podem ter as mesmas origens.
- Os fragmentos NEFM e FPCM ocorrem em zonas preferenciais dos resíduos pesquisados. Esse fato reforça a hipótese da existência de mecanismos internos de mobilização geoquímica no resíduo disposto.

Deve ser salientado que não há referências nas literaturas existentes sobre lodos e resíduos de ETE que mencionem esses tipos de fragmentos ou outros similares. De forma geral, os resultados obtidos, mostraram que a quase totalidade dos metais pesados identificados estavam incluídos em microagregados contendo cálcio e ferro, originados durante a etapa de condicionamento químico do lodo, no processo de tratamento dos esgotos. Em alguns casos, foi observada a deposição desses microagregados sobre fragmentos de micas detríticas, porém não foi possível determinar com segurança a existência de relação genética entre eles. Pode-se

considerar que a fase sólida na qual estão inseridos os metais pesados é constituída por carbonatos, sulfatos e fosfatos de cálcio e ferro e hidróxidos de ferro, todos neoformados e eventualmente associados à superfície de micas detríticas e argilas. Esta fase está sofrendo lixiviação, e conseqüentemente provocando o aumento dos teores dos metais na base do resíduo.

2. Descrição do Caso SA-Suzano

2.1. As análises químicas e características principais

A área de estudo é a mesma área dos casos “CS-Suzano” e “CL-Suzano”. Nos três, as características dos solos e dos resíduos são, em parte similares.

Para efeito de compreensão e facilidade de estudo, direcionou-se as análises no sentido de detectar se havia ou não relação entre os metais pesados e os processos de alteração intempérica, e se o comportamento geoquímico dos metais sofria alguma influência dos litotipos, que no caso, são os descritos no capítulo VI: colúvio; argila cinza-escuro (Bacia de São Paulo) e silte cinza-claro (Bacia de São Paulo).

As amostragens foram divididas em três segmentos, de forma que três perfurações foram realizadas a jusante da lagoa de infiltração (poços TL-01, TL-02 e TL-03), duas no interior da lagoa (TL-04 e TL-05) e duas a montante da lagoa (TL-06 e TL-07).

a) Comportamento dos metais pesados nas sondagens localizadas a jusante da lagoa de infiltração (figura VII.2.1)

As Tabelas VII.2.1, VII.2.2 e VII.2.3 (Apêndice II) exibem os teores (mg/kg) de Cu, Pb, Zn, Mn, Mo e Cd das amostras analisadas. Nas tabelas, também se encontram os dados de caracterização granulométrica e textural dos sedimentos e solos associados, bem como a profundidade da amostragem e a percentagem de matéria orgânica contida nas amostras. As Figuras VII.2.1 e VII.2.2 mostram a distribuição desses metais nos respectivos perfis de sondagem.

Figura VII.2.1 - Distribuição dos metais pesados Mn, Zn, Pb, Mo e Cu ao longo dos poços TL - 01, TL - 02 e TL - 03

Figura VII.2.2 - Distribuição de cádmio ao longo dos poços TL - 01, TL - 02 e TL - 03.

As sondagens executadas a jusante da lagoa de infiltração encontram-se em área cuja característica principal é a não intervenção antrópica, seja por escavações, remoções de solo ou qualquer outro tipo. Esse fato garante que as observações e dados obtidos provêm única e exclusivamente da dinâmica natural dos fluxos de água intersticial na porção insaturada do solo e dos fluxos dinâmicos de água no lençol freático.

Dos resultados obtidos pode-se extrair as seguintes considerações sobre o comportamento dos metais: observa-se tendência de aumento de concentração com a profundidade para a maioria dos metais analisados. As concentrações de Cu e Mn aumentam à medida que a camada de argila cinza-escuro é atingida, e tendem a diminuir logo abaixo do lençol freático. Molibdênio exibe comportamento similar, porém, nas sondagens TL-02 e TL-03, há tendência de decréscimo imediatamente abaixo do nível superior do lençol freático referente à data de coleta das amostras. No perfil TL-03, único desse trecho que atingiu o silte cinza-claro, Cu, Mn e Mo têm suas concentrações diminuídas (Figura VII.2.1.).

Zinco, por sua vez, exibe pequeno acréscimo na base do colúvio, passando a decrescer quando atinge a camada imediatamente sotoposta. Para as amostras coletadas na sondagem TL-03, verifica-se tendência ao decréscimo de concentração no interior do silte cinza claro até o limite final da sondagem

O comportamento de Pb não apresenta quaisquer variações expressivas, o que permite afirmar que apresenta padrão uniforme ao longo das profundidades amostradas.

Tampouco Cd exibe qualquer influência direta em relação aos litotipos existentes. No entanto, nos primeiros metros investigados, apresenta sempre valores na casa dos 2 a 3mg/kg. Com o aumento da profundidade, sua concentração decresce a valores menores do que 0,5mg/kg até os 2 a 3m de profundidade. A partir desse ponto, a concentração apresenta pequeno incremento. Tal aspecto é observado nas três sondagens. A partir da profundidade de 3m, cada sondagem investigada exibe comportamento particular para Cd, não conferindo um comportamento padronizado ou qualquer relação com os litotipos estudados. As diferentes variações e padrões de comportamento podem ser melhor visualizados na Figura VII.2.2.

b) Comportamento dos metais pesados nas sondagens localizadas no interior da lagoa de infiltração (Figura VII.2.2).

As Tabelas VII.2.4 e VII.2.5 encontradas no Apêndice II exibem os resultados analíticos obtidos para Mo, Mn, Zn, Cd, Pb e Cu, a caracterização granulométrica dos litotipos nas sondagens TL-04 e TL-05 e seu teor de matéria orgânica associada. As Figuras VII.2.3 e VII.2.4 ilustram a distribuição comparada dos metais nos respectivos furos de sondagem.

As sondagens TL-04 e TL-05, localizadas no interior da lagoa de infiltração, não apresentam a parte superior do perfil de solo, por ter sido essa removida devido a cortes e remobilização de material na época e talvez após a construção da lagoa, além de outros tipos de atividades mecânicas ocorridas no local, que mascararam o material superficial ali encontrado (inclusão de cal, remoção parcial com equipamento de terraplanagem etc.).

A observação do comportamento geoquímico de Zn nos dois pontos investigados permitem notar que, embora exiba elevadas concentrações nos primeiros centímetros analisados, apresenta padrão decrescente de concentração à medida que avança a profundidade. Note-se que as concentrações iniciais encontram-se na casa dos pouco mais que 1000mg/kg e à altura dos 1,5 a 2,0m de profundidade seu teor cai para menos de 100mg/kg.

Cobre na sondagem TL-05 comporta-se tal qual Zn. Nos primeiros 0,50m exibe teores na casa dos 900mg/kg, decaindo rapidamente a menos de 100mg/kg na profundidade de 2m. Coincidência ou não, tanto para Cu como para Zn, esse ponto de 2m é exatamente a franja superior do lençol freático à época da amostragem. Por outro lado, na sondagem TL-04 o comportamento observado na sondagem anterior não se repete integralmente. Nota-se um crescente aumento de teor de Cu dos primeiros 0,50m (450mg/kg) até atingir o máximo de 950mg/kg a 1,30m de profundidade, quando então passa a apresentar comportamento similar ao da sondagem TL-05. Decai sua concentração de 450mg/kg até pouco menos de 200mg/Kg, ao atingir o ponto de 2,00m de profundidade.

Manganês e molibdênio mostram uma tendência ao aumento da concentração na sondagem TL-05, no caso de Mn, o mesmo comportamento se verifica em TL-04. Parece haver conexão direta entre o comportamento e a camada de argila cinza-escuro, pois as concentrações aumentam quando é atingida. O teor crescente,

também pode ser observado para Cd (Figura VII.2.5). No entanto, nesse caso, há tendência ao decréscimo dos teores à medida que se adentra na camada de silte cinza-claro.

Chumbo tende a aumentar em concentração na camada de argila cinza-escuro, decrescendo assim que o litotipo inferior é atingido. Para a sondagem TL-05, esse metal não mostra comportamento bem definido, havendo, no entanto, tendência ao aumento de concentração com a profundidade (Figura VII.2.4).

Para todos os metais estudados, torna-se muito claro que, no contato direto com a franja superior do lençol freático, seus teores decrescem de modo significativo.

Figura VII.2.3 - Distribuição dos metais pesados Mn, Zn, Pb, Mo e Cu ao longo dos poços TL - 04 e TL - 05.

Figura VII.2.4 - Distribuição de cádmio ao longo dos poços TL - 04 e TL - 05.

c) Comportamento dos metais pesados nas sondagens localizadas a montante da lagoa de infiltração (Figura VII.2.5 e VII.2.6)

Pretendia-se que as sondagens TL-06 e TL-07 servissem de base de comparação para os teores de metais pesados analisados a jusante na seção estudada. No entanto, detectou-se a existência de um nível de aterro com considerável quantidade de resíduos. Esse horizonte tem 30cm de espessura, e encontra-se à profundidade de 0,50 a 0,80m. Caracteriza-se por material de cor preta, bastante úmido, com alta porosidade aparente. Na composição dessa matriz preta, observa-se a presença de resíduos da indústria, como fios, plásticos, restos de embalagens, fragmentos de eletrodos, restos de diferentes resíduos de cores variadas etc.

As Tabelas VII.2.6 e VII.2.7 (Apêndice II) exibem os resultados analíticos para Mo, Mn, Zn, Cd, Pb e Cu nas diferentes profundidades, a porcentagem de matéria orgânica em cada uma das profundidades e as características granulométricas das amostras. Os dados de concentração química dos metais, aliados ao relevo e aos litotipos definidos, são exibidos pelas Figuras VII.2.5 e VII.2.6.

As análises químicas obtidas apresentam altas concentrações de Cu (entre 3339 e 3375mg/kg), Zn (entre 7174 e 8807mg/kg), Mn (entre 6837 e 6545mg/kg) e Pb (entre 191 e 521mg/kg).

Da observação das duas figuras, pode-se concluir que todos os metais exibem elevadas concentrações a 0,70m de profundidade, e possuem comportamento decrescente de teores até a profundidade de 1,70m em TL-06, e 1,30m em TL-07. Esse comportamento constante desaparece a partir daí.

Cada sondagem apresenta condições particulares. Em TL-06, Zn, Cu e Pb prosseguem em processo decrescente de concentração até atingirem o topo da argila cinza-escuro; a partir desse ponto apresentam concentrações constantes até a profundidade de 4,30m, quando então tendem a decrescer. Interessante salientar como nas sondagens anteriores que esse ponto de 4,30m, era justamente a franja superior do lençol freático à época da amostragem.

Manganês e molibdênio adquirem comportamento similar a partir de 1,70m da sondagem TL-06, aumentando sua concentração até atingirem o topo da argila cinza-escuro. Na base dessa argila, principalmente quando se aproxima do lençol freático, voltam a diminuir os teores.

Para a sondagem TL-07, nota-se que a partir de 1,30m todos os metais exibem extremo equilíbrio até a profundidade de 2,50m (início da argila cinza-escuro) quando então Mn e Mo apresentam anomalias de concentração, e Cu, Pb e Zn apenas esboçam tendência a aumento.

Nesses perfis, Cd tem comportamento anômalo tanto em uma como na outra sondagem. No entanto, destaca-se que em ambas exhibe concentrações crescentes quando atinge o topo da argila cinza-escuro, decrescendo ligeiramente no seu interior e voltando a apresentar valores crescentes no final desse litotipo, aumentando ainda mais no contato da franja superior do lençol freático à época da amostragem. É interessante salientar que a maior concentração de Cd detectada foi na profundidade de 4,25m, à altura do lençol freático.

Figura VII.2.5 - Distribuição dos metais pesados Mn, Zn, Pb, Mo e Cu ao longo dos poços TL - 06 e TL - 07.

Figura VII.2.6 - Distribuição de cádmio ao longo dos poços TL - 06 e TL - 07.

2.2. Análises químicas pontuais e morfologias ao MEV/EDS no caso SA-Suzano

Nos diferentes materiais coletados nas sondagens, foram separados dois tipos de amostras para análises ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), com emprego do *Energy Dispersive Spectrum* (EDS) para análises químicas qualitativas: fragmentos de solo e de resíduos com dimensões de 4 a 8mm e lâminas delgadas das amostras indeformadas coletadas nos poços de investigação executados ao longo da seção de estudo. Esse procedimento foi aplicado a cada um dos litotipos estudados.

a) Fragmentos do colúvio

Nesse litotipo o material clástico é representado por quartzo. Alguns grãos estão recobertos por material composto predominantemente por Al e Fe. Em alguns casos, é possível observar feições de dissolução nas suas paredes (Imagem de MEV VII.2.1, Figura VII.2.7).

A matriz é composta essencialmente por Fe, Al e Si, sendo que em certos locais encontra-se associada a K e Ti. Algumas vezes, apresenta aspecto pseudo-botrioidal (Imagem VII.2.1 , Figura VII.2.7).

Imagem de MEV VII.2.1 - Morfologia de grão de solo em MEV: aspecto da matriz do colúvio de composição essencialmente caulinitica (aumento 750X).

Figura VII.2.7 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.1, com análise química qualitativa exibindo Al e Si acompanhados de K, Ti e Fe.

No interior desse litotipo, de modo não freqüente, são encontrados pseudomorfos de material de origem orgânica com estrutura conservada em que são notados pequenos fragmentos de metais inseridos nas estruturas de origem orgânica (Imagem de MEV VII.2.2 , Figura VII.2.8). Observam-se fragmentos e nódulos de Fe e Ti associados (Imagem de MEV VII.2.3, Figura VII.2.9).

Com exceção de manganês, que pode fazer parte da composição natural do solo, visto que está sempre associado à matriz e raramente aos fragmentos de minerais, não foi observada a presença de nenhum outro metal pesado associado a esse litotipo, seja na matriz, seja em seus fragmentos constituintes.

Imagem de MEV VII.2.2 - Estrutura conservada de matéria orgânica (pseudomorfo): fragmento pseudomorfasado por Fe e Mn (aumento 750X).

Figura VII.2.8 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.2, com análise química qualitativa do fragmento em que se destaca Mn e Fe principalmente e secundariamente Al, K e Si.

Imagem de MEV VII.2.3 - Detalhe da Imagem de MEV VII.2.2 destacando a acumulação de nódulos de Fe e Ti em cavidade do fragmento de matéria orgânica pseudomorfasada. Aumento 1000X.

Figura VII.2.9 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.3, com análise química qualitativa do fragmento central, acumulado na estrutura reliquiar do fragmento. Destaca-se como composição principal, Al e Si e secundariamente Fe, Ti e K.

b) Lâminas do colúvio

Análises obtidas por MEV/EDS em lâminas, identificaram significativa quantidade de compostos de Fe, geralmente associados à matriz na forma de pequenos fragmentos.

Em algumas partes da matriz, Fe se concentra formando nódulos de material ferruginoso, ocorrendo de modo secundário Si, Al e Ti (Imagem de MEV VII.2.4 Figura VII.2.10). No interior de alguns nódulos foi detectada gibbsita.

As diferentes determinações executadas permitiram a detecção de sais (cloretos) associados a metais pesados ou cristalizados de forma isolada no seio da matriz. Essa precipitação de sais em microfissuras da matriz, geralmente ocorrem sob a forma de cloretos, associados principalmente a K e Ca e secundariamente, a Cu (Imagens de MEV VII.2.5 e VII.2.4, Figuras VII.2.11 e VII.2.10).

Imagem de MEV VII.2.4 - Imagem extraída de fragmento de solo em MEV. Ao centro da foto, cristais euédricos de KCl precipitados em microfissuras da matriz desse litotipo (Aumento 2000X).

Figura VII.2.10 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.4, com análise química qualitativa do fragmento central de KCl. A composição principal é de Cl e K, secundariamente ocorre Si.

Imagem de MEV VII.2.5 - Morfologia de grão de solo em MEV, com emprego de elétrons retrodifusos. Nesse caso, os compostos contendo metais aparecem branco-claro no centro superior da imagem. Esses correspondem a Cu associado a Cl, precipitado em microfissuras presentes na matriz da amostra. (Aumento 35X).

Figura VII.2.11 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.5, com análise química qualitativa dos fragmentos centrais de cor branco-claro. A composição principal é de Cu, Ca, Cl e Si, secundariamente ocorre Fe.

c) Fragmentos da argila cinza-escuro

Como ficou demonstrado através das análises químicas e da distribuição dos metais pesados, esse litotipo é o que apresenta maior concentração de metais pesados. Por isso, lhe será dado maior detalhamento no intuito de tornar mais clara sua

caracterização. Face a esse aspecto, decidiu-se dividir esse item em minerais primários residuais, matriz, compostos neoformados e metais pesados.

1) Minerais primários

A constituição principal dos minerais primários residuais é de quartzo, magnetita e ilmenita como principais, e zircão de modo pouco freqüente (Imagem de MEV VII.2.6, Figura VII.2.12).

Imagem de MEV VII.2.6 - Zircão como mineral residual primário (fragmento claro ao centro da foto). Detecção com emprego de elétrons retrodifusos. Aumento 2000X.

Figura VII.2.12 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.6, com análise química qualitativa do cristal central de zircão. A composição principal é de Fe, Zr, Si e Al.

2) Matriz

A matriz desse litotipo constitui-se principalmente de Si e Al (argilo-minerais), com ocorrência menos expressiva de K, S e P. Como metais associados detectou-se Fe, Mn e Ti. Esses elementos associam-se, em parte, e formam nódulos no interior da matriz. (Imagem de MEV VII.2.7, Figura VII.2.13).

Imagem de MEV VII.2.7 - Morfologia dos fragmentos nodulares da matriz com emprego de MEV. (Aumento 1000X).

Figura VII.2.13 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.7, com análise química qualitativa dos nódulos observados na matriz. A composição principal é de Si, Al, com Fe, Mn, Ti, P, K e S secundariamente.

3) Compostos neoformados

Diferentes compostos secundários precipitados, cristalizados e reprecipitados foram encontrados no interior desse litotipo. Como ilustração, é apresentada a Imagem de MEV VII.2.8 e a figura VII.2.14 que exibem o processo de recristalização de sílica, na forma de bastonetes e de pequenas placas. Além desses, fosfatos de elementos terras raras (ETR) são observados em diferentes amostras (AMARANTE, 1997).

Imagem de MEV VII.2.8 - Feição de bastonete de sílica recristalizada no interior desse litotipo. Morfologias em placa associam-se a essa feição como indicadores de remobilização da sílica.

Figura VII.2.14 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.8, com análise química qualitativa das morfologias observadas. A composição principal é de Si e Fe.

4) Metais pesados

Ficou demonstrado pelas determinações químicas das amostras da seção, que esse horizonte de argila cinza-escuro é o receptor e maior portador de metais pesados. Nele, encontra-se com frequência Zn, na maioria das vezes associado com Fe. Essa abundância facilitou a localização dos diferentes metais ao empregar-se o MEV.

Zinco ocorre tanto disperso nos poros desse litotipo, como ocupando microfissuras. (Imagem de MEV VII.2.9 e Figura VII.2.15). Como Zn, Cu apresenta também clara associação com Fe no meio das amostras na forma de hidróxidos vários. Algumas detecções exibiram associação com cloretos (Imagem de MEV VII.2.10, Figura VII.2.16). A localização do metal encontra-se sempre com as microfissuras do solo e no interior de microporosidades.

Chumbo é encontrado na forma de compostos granulares de formato ovalado, quase sempre incluso em planos de microfissuras, como apresentado na Imagem de MEV VII.2.11, Figura VII.2.17.

Imagem de MEV VII.2.9 - Imagem de MEV obtida com emprego de *split* (observação simultânea da imagem por elétrons retrodifusos e em luz natural) de fragmento contendo Zn (grão claro no centro da imagem da esquerda). Aumento 2000X.

Figura VII.2.15 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.9, com análise química qualitativa das morfologias observadas. O metal pesado principal encontrado no caso é Zn, associado com Fe. Ocorrem ainda Si e Al.

Imagem de MEV VII.2.10 - Imagem em *split* de fragmento composto de Cu associado à presença de cloretos (ponto claro no centro da foto esquerda - elétrons retrodifusos). Aumento 2000X.

Figura VII.2.16 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.10, com análise química qualitativa. Cobre é o metal pesado principal, associado com Fe e Ti. Ocorrem ainda Cl, Si e Al como dominantes, além de K e S.

Imagem de MEV VII.2.11 - Imagem em *split* de fragmento contendo composto de Pb. O fragmento de formato ovalado, de cor branco clara, no centro da foto esquerda, corresponde ao ponto analisado (aumento 1500X).

Figura VII.2.17 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.11, com análise química qualitativa das morfologias observadas. O metal pesado principal encontrado no caso é Pb, associado com Ca.

Os outros metais pesados analisados exibem feições não muito diferentes das notadas para Cu, Zn e Pb. Foi observado no colúvio, por exemplo, que Mn é encontrado em associação com o material reprecipitado, geralmente em presença de Fe e Ti. Os elementos terras raras (ETR), embora não abordados nesse estudo, também são comumente detectados ao longo desse litotipo. Cádmio e molibdênio, embora detectados nas análises químicas totais, não foram detectados por esse método de investigação.

d) Lâminas da argila cinza escuro

A análise ao MEV de seções delgadas permitiram identificar a presença de sais (especialmente cloretos de K e Na), precipitados ao longo das microfissuras presentes na matriz (Imagem de MEV VII.2.12 e Figura VII.2.18). Também na matriz, foram identificados vários fragmentos de compostos associados a metais pesados, como fosfatos de Ag e ETR; Cu associado a ETR; Ni associado a ETR; compostos de W, Sr e Co; e compostos de ETR. Embora significativas e interessantes essas relações, não houve possibilidade de obtenção de imagens adequadas e claras

e) Fragmentos do silte cinza claro

O quartzo continua sendo o mineral residual mais abundante no seio da matriz. Na matriz, foram encontrados fragmentos disseminados de zircão, e detectados ETR (Nd, Ce e La).

f) Lâminas

Análise ao MEV de amostra desse litotipo identificou matriz de composição essencialmente caulínica (Si, Al, Ka, Ca e Fe). De forma freqüente, ocorrem cloretos, associados com Cu e Zn. Além desses, foram também observados Cu e Cr associados a Fe; além de Sn, não detectado anteriormente.

Imagem de MEV VII.2.12 - Cristal de provável cloreto de K. O cristal encontra-se depositado sobre a matriz (Aumento 5000 X).

Figura VII.2.18 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.2.12, com análise química qualitativa do cristal observado. A composição básica do cristal analisado é de um cloreto contendo K. Ocorre também Si.

3. Descrição do Caso CS-Suzano

3.1. As análises químicas e características principais

Como descrito anteriormente, esse caso foi investigado através da construção de três seções, envolvendo cobertura coluvionar teoricamente não contaminada (poços e sondagens a trado, denominada seção TN) e dois setores sabidamente contaminados (poços e sondagens a trado denominados seções TC e TCC). Nesses dois setores, as amostragens permitiram a obtenção de um total de 348 determinações químicas por absorção atômica (Tabela VII.3.1, Apêndice II). Essas determinações foram feitas com dois tipos de abertura: por ácidos fortes (AAF) e por EDTA. A preocupação quanto à qualidade das análises obtidas levou este pesquisador a selecionar três intervalos de amostras, as quais, após o processo de quarteamento, foram mais uma vez divididas em duas alíquotas. Dessa forma, 36 amostras em duplicata foram analisadas, cujos resultados encontram-se na Tabela VII.3.2, (Apêndice II).

A disposição gráfica do comportamento dos diferentes metais pesados encontra-se exposta nas Figuras VII.3.1, VII.3.2, VII.3.3 e VII.3.4, incluindo os resultados obtidos com as duas formas de abertura para a seção TN. A leitura dos diagramas apresentados permite verificar que a concentração média dos metais obtida com a abertura por ácidos fortes (AAF) apresenta, como se esperava, valores superiores àqueles com abertura por EDTA.

A diferença entre os valores máximos e mínimos é significativa, o que contribui para uma grande dispersão dos resultados e conseqüente aumento no valor de desvio padrão. Cádmio apresenta concentrações baixas de um modo geral, na seção TN, uma vez que é um metal pouco abundante no solo natural. Os valores obtidos (0,1 a 1,2mg/kg) concordam com aqueles citados na literatura (ALLOWAY,1995). As concentrações mais expressivas (1,2mg/kg, em EDTA) foram observadas no intervalo superior do perfil, até 0,50m, refletindo uma possível contaminação por via aérea de particulados oriundos do funcionamento da indústria existente no local pesquisado. Cádmio é exceção, considerando o valor de 5,4mg/kg medido no intervalo de 1,75 a 2,00m na sondagem TN-01.

Chumbo (Pb) apresenta distribuição mais homogênea ao longo da seção TN. Os valores mais significativos foram observados na base da sondagem TN-03, entre 4,25 e 4,75m de profundidade, em solo alterado de mica-xisto. Os valores encontrados compreendem de 15 a 125mg/kg, em ataque por AAF, e 4,8 a 28,2mg/kg em ataque por EDTA. Esses valores encontram-se na média para solos estudados em todo o mundo. ALLOWAY (1995) afirma ser Pb presente nos solos, em grande parte proveniente de emissões antropogênicas.

Dentre os seis metais analisados, Mn apresenta a maior oscilação entre o valor mínimo (10mg/kg) e máximo (1750mg/kg), utilizando a abertura por ácidos fortes. Na abertura por EDTA, os resultados são bastante contrastantes, sendo o valor mínimo, 2,10mg/kg, e o máximo igual a 170mg/kg. As análises por EDTA revelaram concentrações mais expressivas do metal próximo à superfície (primeiros 0,25m de solo). Nas análises com AAF também se observa essa tendência, porém de forma menos nítida e com forte tendência a valores crescentes na base do perfil de alteração do mica-xisto (250 a 1740mg/kg).

Cobre, analisado via AAF, apresenta concentrações bastante constantes (20 a 84mg/kg) ao longo de todo o perfil de alteração. Utilizando-se a abertura por EDTA observa-se comportamento semelhante àquele de Mn, ou seja, os maiores teores em cada sondagem correspondem aos primeiros 0,25m de solo. ALLOWAY (1995) afirma que em solos tropicais as concentrações desse metal pode situar-se entre 8 e 128mg/kg, e que a dispersão atmosférica é importante mecanismo de transporte, sendo a perda do metal por lixiviação considerada muito pequena. Os dados obtidos para Cu expressos na Tabela VII.3.1 confirmam as três assertivas.

Figuras VII.3.1 A e B- A $\Rightarrow$ Teor de metais *versus* profundidade no perfil não contaminado (sondagem TN-1) por abertura com ácidos fortes. B $\Rightarrow$ Idem para abertura com EDTA.

Figuras VII.3.2 A e B- A $\Rightarrow$ Teor de metais *versus* profundidade no perfil não contaminado (sondagem TN-2) por abertura com ácidos fortes. B $\Rightarrow$ Idem para abertura com EDTA.

Figuras VII.3.3 A e B- A $\Rightarrow$ Teor de metais *versus* profundidade no perfil não contaminado (sondagem TN-3) por abertura com ácidos fortes. B $\Rightarrow$ Idem para abertura com EDTA.

Figuras VII.3.4 A e B - A $\Rightarrow$ Teor de metais *versus* profundidade no perfil não contaminado (sondagem TN-4) por abertura com ácidos fortes. B $\Rightarrow$ Idem para abertura com EDTA.

Zinco em quase todas as amostras das sondagens da seção TN exibe resultados semelhantes com as duas aberturas. Em todos diagramas das Figuras VII.3.1, VII.3.2, VII.3.3 e VII.3.4, as concentrações são maiores nos primeiros 0,25m, porém ainda são altas até a aproximadamente 1,0m de profundidade. Torna-se digno de destaque que Zn nas sondagens TN-01 e TN-04 para os dois tipos de aberturas, exibe aumento de concentração na profundidade 0,75/1,00m, decrescendo desse ponto em diante com o aumento da profundidade. Os teores encontrados (15 a 371mg/kg em AAF) são compatíveis com valores citados na literatura internacional e nacional. CUNHA (1989), por exemplo, menciona que para solos no Estado de São Paulo, os valores de Zn são da ordem de 1 a 315mg/kg.

A distinção entre as influências das duas aberturas utilizadas é bastante evidente nas análises obtidas para Cr. Os teores desse metal em ataque por AAF exibem certa constância, não demonstrando intervalos com concentrações mais expressivas. No entanto, com emprego da abertura por EDTA, verifica-se na base das sondagens TN-01 e TN-04, um claro enriquecimento do metal nos primeiros 0,25m. O valor médio obtido com AAF é cerca de 50 vezes superior ao calculado quando se utiliza a abertura por EDTA. O valor médio de 39,59mg/kg, conseguido por AAF é próximo do calculado por McGRATH & LOVELAND (1992) em um universo de 6000 amostras de solos da Inglaterra e do País de Gales.

A média de teores das amostras das quatro sondagens executadas (TN-01, TN-02, TN-03 e TN-04), considerando a abertura por ácidos fortes (AAF), apresentam a seguinte seqüência crescente: $Cd < Pb < Cr < Cu < Zn < Mn$. Com EDTA, a seqüência passa a ser: $Cd < Cr < Pb < Cu < Mn < Zn$.

Um total de 468 determinações (Tabela VII.3.3, Apêndice II) foram obtidas a partir das amostras coletadas no perfil TC, sendo 48 duplicatas, com finalidade de teste de qualidade e cálculo de desvio-padrão das análises efetuadas em laboratório. No perfil TCC, 312 determinações foram realizadas (Tabela VII.3.4, Apêndice II), das quais 36 duplicatas. Na Tabela VII.3.5 (Apêndice II) são apresentados os resultados comparativos das duplicatas do laboratório de preparação. Os resultados obtidos com esse procedimento permitiram verificar que o quarteamento das amostras pode ser considerado adequado, pois houve boa repetibilidade entre as amostras analisadas e suas duplicatas, o que permite também qualificar o método analítico como satisfatório. No entanto, como há variações em alguns metais (caso de Cd),

supõe-se que essa discrepância provenha do “efeito pepita” em algumas amostras. De toda forma, pode-se afiar que os resultados obtidos expressam a realidade de campo e permitem realçar com precisão os intervalos contaminados.

De maneira geral, os valores obtidos por abertura em ácidos fortes (AAF) são superiores àqueles com abertura EDTA. A exceção fica por conta do Cd, repetindo o comportamento notado no perfil TN, e de Mn, no perfil TC. Foi encontrado um intervalo na sondagem TCC-03 (Tabela VII.3.4) no qual ocorre intensa contaminação do solo, formado basicamente por resíduos contendo compostos de Cu, Zn, Pb e Mn. Nesse intervalo, Cd e Cr também apresentam concentrações muito superiores ao restante do perfil.

3.2. Análises químicas pontuais e morfologias por MEV/EDS

a) Seção TN

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

- Colúvio - TN 01-A (0,75 a 1,00 m)
- Sedimento areno-siltoso - TN01-B (2,25 a 2,50 m)
- Isalterita - TN01-C (4,50 a 4,75 m)

1) Colúvio

Foram selecionados três fragmentos e realizadas seis determinações químicas qualitativas por EDS por amostra. O diagrama representativo da composição desse litotipo no qual predominam os elementos, Si, Al, Fe, K, Ti e Ca constam da Figura VII.3.5. O pico de Si evidencia a existência de quartzo como mineral mais abundante. Alumínio, Ca e K são encontrados nas micas e nos raros feldspatos presentes. Ferro e Ti encontram-se associados a minerais acessórios, como magnetita, ilmenita e anatásio.

Figura VII.3.5 – Análise química qualitativa por EDS global de fragmento da cobertura coluvionar.

De modo menos freqüente ocorrem minerais como barita, apatita e fosfatos de terras raras, zircão e cromita. Manganês encontra-se quase sempre associado a barita e a apatita. Sua deposição com formas botrioidais sugere remobilização no

seio do material analisado. O anatásio ocorre a partir da alteração das ilmenitas na grande maioria das amostras analisadas (Imagem de MEV VII.3.1 e Figura VII.3.6).

Imagem de MEV VII.3.1- Fragmento de ilmenita em processo de alteração para anatásio. Aumento 750X.

Figura VII.3.6 - Espectro EDS da Imagem VII.3.1. Análise química qualitativa destacando os picos de Ti, acompanhados de Fe, Zr, Si e Al.

Fragmentos cuja composição pode ser creditada a cromita, aparecem no interior desse litotipo, em que identifica-se principalmente Fe, Cr e Ni, em associação secundária com Si e Al (Imagem de MEV VII.3.2 e Figura VII.3.7).

Imagem de MEV VII.3.2 - Fragmento de cromita obtido através de *split* (elétrons retro difusos em associação com imagem normal). A foto da direita é a imagem normal. Ambas indicam dissolução do mineral. Aumento 5000 X.

Figura VII.3.7 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.3.2, com análise química qualitativa com a composição do ponto correspondente ao fragmento central. Em destaque os picos de Fe e Cr, acompanhados de Ni, Si e Al.

2) Sedimento areno-siltoso

No sedimento areno siltoso, a composição mineral básica é semelhante à detectada na cobertura coluvionar: quartzo, minerais de Fe (goethita, magnetita, ilmenita) e de Ti (anatásio), mica, caulinita e opacos. Sua composição básica geral contém Si, Al, Fe, Ti e K, conforme ilustrado na Figura VII.3.8.

Figura VII.3.8 - Composição média do sedimento areno siltoso em espectro EDS.

Alguns minerais residuais como zircão, ilmenita, magnetita, barita (essa contendo Pb), aparecem como minerais acessórios relativamente freqüentes. De modo geral, exibem boa morfologia de cristalização, com bordas ligeiramente arredondadas.

Compostos neoformados ou resultado de dissolução e reprecipitação também foram observados (fosfatos de ETR e bastonetes de sílica). As informações acerca dos compostos primários (minerais residuais) e secundários, assemelham-se às do mesmo litotipo do Caso SA-Suzano. Os metais pesados encontrados ocorrem ou associados diretamente a um mineral residual, como cromita (Cr), ou barita (contendo Pb) ou associados a fosfatos de ETR. Zinco foi observado em uma única amostra, indicando através das análises químicas pontuais por MEV/EDS associação direta com Fe.

3) Isalterita

A alteração intempérica das rochas do embasamento geram uma gama considerável de materiais secundários. Detectaram-se os seguintes elementos para a isalterita: Si, Al, Fe, K e Ti. A freqüência de Fe é maior nesse ponto do que nos intervalos superiores do perfil de alteração analisado. Tal como no litotipo anterior, é comum a alteração de ilmenita a anatásio.

Quartzo e mica constituem o arcabouço do esqueleto da matriz caulínítica/goethítica. As micas exibem morfologia de macrocristais quase sempre deformados pela ação da alteração intempérica. Goethita e caulinita são os principais minerais secundários neoformados e constituem a base da matriz desse perfil (plasma). O hidróxido de ferro, em especial, exhibe morfologias nodulares, às vezes botrioidais e em forma de

pétalas (Imagem de MEV VII.3.3, VII.3.4 e VII.3.5), cuja composição apresentou Fe, acompanhado secundariamente de Si e Al (Figura VII.3.9).

Imagem de MEV VII.3.3 - Cristais de goethita depositados sobre fragmento de quartzo. Aumento 1500X.

Imagem de MEV VII.3.4 - Hidróxidos de Fe com hábito nodular e esférico. Aumento 2000X.

Imagem de MEV VII.3.5 - Hidróxidos de Fe exibindo formas botrioidais no interior da matriz do litotipo estudado. Aumento de 3500 X.

Figura VII.3.9 - Espectro EDS das Imagens VII.3.3, VII.3.4 e VII.3.5 com análise química qualitativa, destacando os picos de Fe e Si.

Na isalterita ocorrem ainda fragmentos semi-esféricos com cavidades (Imagem de MEV VII.3.6). A composição química qualitativa exibe a presença principalmente de Al e Si, e secundariamente, K, S, Ti e Fe (Figura VII.3.10). Essa estrutura, embora não tenha importância no litotipo da seção TN, mostra-se extremamente importante como armadilha para metais pesados nas seções TC e TCC descritas a seguir.

Imagem de MEV VII.3.6 - Fragmento semi esférico apresentando cavidades. Aumento 5000X

Figura VII.3.10 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.3.6, com análise química qualitativa, cuja composição destaca os picos principais de Al e Si, e K, Fe, Ti e S secundariamente.

b) Seções TC e TCC

Nas seções TC e TCC realizadas sobre a área sabidamente contaminada foram coletadas, além das amostras para análises químicas totais, 22 amostras indeformadas do perfil completo de alteração. Essa amostragem veio de quatro sondagens realizadas em uma trincheira (perfil TC) e um poço (perfil TCC), abrangendo o litotipo aterro + colúvio + isalterita em diversas porções da encosta. As investigações ao MEV/EDS seguiram o mesmo procedimento dos casos anteriores, com seleção de fragmentos e com confecção de lâminas de amostras impregnadas e indeformadas, pré-selecionadas ao microscópio ótico.

Resumidamente, o aterro possui a seguinte organização: partindo-se da sondagem a trado TC-04 (5,5m de profundidade) situada no topo do aterro, identifica-se entre a superfície até os dois primeiros metros um litotipo denominado *aterro + colúvio + isalterita*. Entre 2 e 3m de profundidade, observa-se uma zona de *concentração de resíduos*, com elevados teores de Mn, Cu e Zn. Pouco mais abaixo encontra-se o litotipo denominado *sedimento areno siltoso* e, a partir de 5,0m, encontra-se o perfil de alteração sem maiores modificações antrópicas, o qual, pela manutenção da textura, estrutura e volume da rocha-mãe, foi denominado de *isalterita*.

Na sondagem TCC-02, situada a meia encosta, duas amostras de fragmentos representativas do aterro + colúvio + isalterita e do sedimento areno-siltoso sotoposto foram selecionadas de um conjunto de 25. Nessa mesma seção, na sondagem TCC-03, detectou-se os mais altos teores de metais pesados de toda a área pesquisada. Considerando os diferentes materiais contaminados existentes,

são apresentadas as descrições e análises efetuadas, do topo para a base: Aterro+colúvio+isalterita, Concentração de resíduos, Sedimento areno-siltoso e Isalterita.

1) Aterro+colúvio+isalterita

A partir das várias determinações foi possível estabelecer a composição química qualitativa média desse litotipo (Imagens de MEV VII.3.7, VII.3.8 e VII.3.9, e Figuras VII.3.11, VII.3.12, VII.3.13 e VII.3.14); a qual revela os seguintes elementos: Al, Si, S, Fe, K e Ti. Na sondagem TC-04 ocorre com certa frequência Mn.

No topo do perfil, boa parte dos metais pesados detectados encontram-se associados a elementos químicos que sugerem a existência de sais (cloretos, sulfatos, carbonatos, etc.) (Imagem de MEV VII.3.7. e Figuras VII.3.12, VII.3.13 e VII.3.14). Por outro lado, na base, ocorrem nódulos semi-esféricos contendo grande quantidade de metais pesados em suas cavidades. Essas estruturas podem corresponder a formas de origem orgânica; não foi possível, no entanto, comprovar essa possibilidade devido ao fato de serem extremamente difíceis de se concentrá-las e separá-las do material parental associado. Os minerais opacos, identificados por microscopia ótica, constituem-se predominantemente de ilmenita e anatásio.

Imagem de MEV VII.3.7 - Imagem obtida através do recurso de *split*. Na imagem da esquerda, o fragmento contendo o metal encontra-se destacado no centro da foto. Na imagem da direita (LN) identifica-se a matriz argilosa portadora do composto com o metal. Aumento 350 X.

Figura VII.3.11 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.3.7, com análise química qualitativa, cuja composição destaca os picos de Zn e Cu como metais pesados; Si, Al, S, P, Cl e Na como composição básica, e Fe e Ti secundariamente.

Há a possibilidade de que os prováveis sulfatos, fosfatos e cloretos detectados tenham sido depositados como tal, uma vez que constituem-se os produtos básicos de fabricação da indústria local. É interessante, contudo, notar a estabilidade desses compostos sob condições tropicais. Apesar da elevada precipitação local (mais

de 1300mm/ano), boa parte dos metais pesados detectados encontram-se associados a esses elementos químicos, o que sugere a presença de compostos salinos no perfil de alteração, sem que tenham sido lixiviados intensamente do meio.

Dezenas de imagens e espectros foram obtidos desses materiais, dos quais se retrata somente uma parte dos materiais que exibem diferentes elementos metálicos. É importante salientar que em nenhuma dessas várias determinações foi possível detectar Cd.

As estruturas semi-esféricas (Imagem de MEV VII.3.8 e VII.3.9) notadas no litotipo colúvio são observadas nesse perfil (tradagens nas seções TC e TCC) em quantidades significativas, ocorrendo com certa frequência próximas aos 3,0m de profundidade, na porção basal do aterro. Essas estruturas exibem no interior de algumas de suas cavidades, diferentes compostos de metais pesados. Nessas cavidades foram detectados compostos que contêm Fe, Ti, Ni, Cr, Sn, Cu, Mn e Zn (Figuras VII.3.12 e VII.3.13).

Imagem de MEV VII.3.8 – Nódulos semi-esféricos com inúmeras cavidades. Muitas das cavidades estão ocupadas por diferentes compostos de metais pesados. Imagem obtida com elétrons retrodifusos. Aumento de 500X.

Figura VII.3.12 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.3.8, com análise química qualitativa, cuja composição destaca os picos de Zn e Cr como metais pesados; Si, Al e S como composição básica e Fe secundariamente.

Imagem de MEV VII.3.9 - Detalhe do nódulo semi-esférico, o ponto assinalado na cavidade contém composto com diferentes metais pesados. Aumento 3500 X.

Figura VII.3.13 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.3.9, com análise química qualitativa, cuja composição destaca os picos de Zn, Sn, Ni e Mn como metais pesados; Si, Al e S como composição básica e Fe secundariamente.

2) Concentração de Resíduos

A concentração de resíduos apresenta cor predominantemente preta, com tonalidades verdes e vermelhas. Os teores de metais pesados, revelaram expressiva concentração, como já apontado, particularmente nas amostras situadas no intervalo de 1,25 a 2,75m de profundidade da sondagem TCC-03.

As análises por EDS desse material detectaram Mn de forma abundante (Figura VII.3.14), disseminado na matriz argilosa e em freqüente associação com S. Minerais como gipsita, indicadores de ambiente com pouca abundância de água foram encontrados (Imagem de MEV VII.3.10 e Figura VII.3.15). Secundariamente ocorrem barita e fosfatos de ETR, sempre com Mn associado.

Figura VII.3.14 - Composição geral desse litotipo em análise química qualitativa, destacando picos de Mn, com Ca, S, Si e AL.

O perfil TCC registra as maiores concentrações de metais pesados da área. As análises químicas (AAF) exibem teores de Cu, Zn e Pb no intervalo de 1,25 a 2,75m, de 12.000, 2.900 e 750 vezes, respectivamente, os teores médios do

perfil natural (TN).

A Figura VII.3.16 exhibe espectro EDS no qual sobressaem os picos de Cu, Zn na zona dos resíduos, e a Figura VII.3.17, picos bem marcados para Pb, exemplos que corroboram com a origem antrópica dos metais pesados no meio. Os metais Cu e

Zn, embora apresentem-se disseminados na amostra, podem ser encontrados na forma de agregados. Chumbo (Imagem de MEV VII.3.11 e Figura VII.3.17) aparece em grãos maiores do que os demais metais, muitas vezes em hábito tabular.

Imagem de MEV VII.3.10 - Prisma acicular de gipsita depositado no interior da matriz do material analisado. Aumento de 3500 X.

Figura VII.3.15 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.3.10. Análise química qualitativa do cristal no centro da foto. Destaque para os picos de Ca e S, com Mn e Si secundariamente.

Figura VII.3.16 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.3.10, com análise química qualitativa dos resíduos com elevados teores de metais pesados. A composição química destaca os picos de Cu e Zn, em associação S e P, além de Si e Al.

Imagem de MEV VII.3.11 - Imagem obtida com recurso de "split". O fragmento central na foto normal, e destacada na imagem à esquerda, representa agregado contendo Pb, Cu, Zn.

Figura VII.3.17 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.3.11, com análise química qualitativa de metais pesados. A composição química destaca os picos de Pb, e representa análise focada no fragmento arredondado da foto à esquerda.

3) Sedimento areno-siltoso

As análises no sedimento areno siltoso, no que se refere aos minerais residuais, não são muito diversas do que se observa para os outros litotipos. Ocorrem quartzo, argilas (predomínio de caulinita), magnetita, ilmenita, anatásio, zircão e hidróxidos de ferro sob diferentes morfologias. A composição global é similar às outras, em que Si, Al, Fe e eventualmente Ti constituem o principal elenco de elementos.

Nesse ponto não é tão comum a presença de metais pesados. Chumbo, Cu e Cr foram detectados. Chumbo às vezes ocorre associado a Cu na forma de fragmentos individualizados (Imagem de MEV VII.3.12 e Figura VII.3.18) no interior da matriz, ou ainda associados com barita, em que pode ser primário. A detecção de metais pesados no interior desse sedimento sugerem, pelos menos em parte, que estão migrando para o interior das camadas logo abaixo do aterro. Cromo ocorre de modo singular; alguns dos cristais exibem morfologia tabular e provavelmente representam minerais primários da rocha-mãe encontrando-se no solo como minerais residuais (Imagem de MEV VII.3.13 e Figura VII.3.19).

Imagem de MEV VII.3.12 - Imagem obtida com recurso de "split", exibindo fragmento de composto contendo Pb em associação com Cu. Material encontrado na matriz desse litotipo. Aumento 3500 X.

Figura VII.3.18 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.3.12, com análise química qualitativa de metais pesados. A composição química destaca os picos de Pb e Cu. A análise está focada no fragmento arredondado da foto à direita.

Imagem de MEV VII.3.13 - Imagem obtida com recurso de "split", exibindo fragmento de cromita em associação com Al e Si. Material encontrado na matriz desse litotipo. Aumento 3500 X.

Figura VII.3.19 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.3.13, análise química qualitativa indicando composição química na qual se destacam os picos do Fe e Cr. A análise está focada no fragmento de hábito tabular de cor branco-claro da foto à esquerda.

4) Isalterita

As análises da isalterita confirmam as observações encontradas no material mais alterado que se sobrepõe a ele. Sua composição geral também apresenta similaridade com os dois litotipos subjacentes, revelando Al, Si, Fe, Mn e K. A comparação com a composição observada no perfil não contaminado, mostra que há substituição de Ti por Mn. O mineral opaco mais freqüente é a magnetita e, secundariamente, ilmenita.

Figura VII.3.20 - Espectro EDS exibindo análise química qualitativa indicando composição química de cristal de apatita contendo Zn, Cu, Mn como metais pesados, acompanhados de Fe, Ti, Al e Si.

Metais pesados não são comuns na isalterita; foi detectado, no entanto, cristal de apatita (provavelmente neoformada), que exhibe associação com inúmeros metais pesados, tais como Cu, Zn e Mn, (Figura VII.3.20), indicando de certo modo, a possibilidade de mobilização desses elementos a partir do aterro contaminado em direção à base do perfil alterado.

4. Descrição do Caso CL-Suzano

4.1. As análises químicas e características principais

O Caso CL-Suzano foi analisado a luz dos valores de pH, tanto do resíduo disposto como do solo subjacente. Os resultados demonstram que o pH médio situa-se ao redor de 4,8 a 5 e não varia muito ao longo dos perfis (Tabela VII.4.1 e Figura VII.4.1). Pelo contrário, as diferenças de valores de uma série de amostras de solo coletadas abaixo da camada de resíduo, é de quase 2 unidades de pH. A curva resultante exibe uma diminuição contínua até atingir o valor de pH médio próximo de 5 (figura VII.4.1).

Tabela VII.4.1 - Valores de pH das amostras de solo

Amostra	pH	Média	Amostra	PH	Média	Amostra	pH	Média
1-1	4,76	4,77	2-A	6,65	4,94	3-1	5,06	4,98
1-2	4,56		2-B	6,19		3-2	4,90	
1-3	4,77		2-C	5,71		3-3	5,05	
1-4	4,69		2-D	5,02		3-4	5,08	
1-5	4,80		2-E	5,28		3-5	4,90	
1-6	5,02		2-F	5,10				
2-4	5,05	5,00	2-G	4,95				
2-5	4,66		2-H	4,81				
2-6	4,92		2-I	4,74				
2-7	5,04		2-J	4,76				
2-8	5,14							
2-9	5,21							

Figura VII.4.1 - Variação dos valores de pH de diferentes amostras.

A influência do pH do resíduo sobre o perfil de solo na escala métrica é difícil de ser observado; no entanto, em escala centimétrica, esta influência pode ser avaliada pela mudança de valores.

a) Resultados das análises químicas

Os resultados das análises químicas quantitativas totais, das amostras dos três poços, encontram-se expostos na Tabela VII.4.2, inserida no Apêndice II. Para o poço 1 (P01), encontra-se tabulada a série de análises definida como 1-1, para o poço 2 (P02), a série 2-1 e para o poço 3 (P03), a série 3-1. Em função deste procedimento de coleta, faz-se necessário algumas considerações: as amostras 2-1 e 2-2 correspondem à camada de resíduo, e a amostra 2-3 foi coletada no contato do resíduo com o solo. Estas diferentes condições conduziram a resultados bastante distintos em relação ao todo das amostras analisadas. No entanto, distingue de modo claro os litotipos analisados (Tabela VII.4.2).

Análises químicas da amostra 2-1 demonstram que o resíduo é realmente rico em metais pesados: 4,5-5,5% para manganês (Mn), 2,5% para zinco (Zn), 2% para cobre (Cu) e 0,5% para chumbo (Pb). Além da alta concentração destes metais, este resíduo exibe significativo enriquecimento em magnésio (Mg) (cerca de 35%). Este elevado teor de magnésio, pode explicar o pH tão básico (ao redor de 9,5). A leitura dos dados da Tabela VII.4.2 permite a distinção e diferença de teores em relação ao solo que se traduz pela perda de Si, Al, K, Ti, Zr ou Th ou ganho de Mn, Mg, Cu, Zn e Pb. Na Tabela VII.4.2, é possível perceber-se, com exclusão da amostra 2-3, que a diminuição dos teores de metais pesados da amostra 2-2, para as restantes é excepcional.

Esse aspecto pode sugerir que nessa escala não há difusão dos metais do resíduo para os horizontes inferiores do perfil. Esses resultados confirmam igualmente a observação feita em campo: de que não ocorre interpenetração expressiva de materiais lixiviados do horizonte constituído pelo resíduo para o solo subjacente.

Quanto ao Mg, identifica-se uma leve difusão desse elemento para os horizontes localizados imediatamente abaixo da camada do depósito. Esta observação é confirmada pelo fato de que, mesmo em amostras mais profundas no perfil, os valores obtidos para Mg são sempre superiores ao valor médio de 0,1 % do *background* natural (valores encontrados em P01 e P03).

Com referência ao poço P03, teores de metais e de Mg iguais àqueles encontrados no poço P01, demonstram que não é afetado pela presença do resíduo à montante. Entretanto, verifica-se concentração maior de Zn para as amostras 1-1 e 3-1. A

contaminação no poço P01 só permite conduzir a interpretação de que sua causa deve estar ligada a uma contribuição atmosférica sobre ele. Foi constatado que a população local freqüentemente queima a vegetação na área de estudo o que pode representar uma fonte eventual de Zn a ser adicionado no solo por via atmosférica.

No poço P02, uma segunda coletada de amostras foi realizada, visto que na primeira, os resultados analíticos não apresentaram contaminação evidente. Desta forma, a segunda coleta, foi realizada pouco abaixo do horizonte do resíduo, com espaçamento de três em três centímetros. Os teores de metais nestas amostras encontram-se na Tabela VII.4.3 (Apêndice II).

Os resultados químicos das amostras de cada três centímetros corroboraram os resultados precedentes obtidos com as amostras coletadas na escala maior. Se os três primeiros centímetros (amostra 2-A) apresentam efetivamente uma concentração um pouco maior para os metais pesados, essa concentração decresce rapidamente nos centímetros seguintes (Tabelas VII.4.2 e VII.4.3).

b) Amostragens adicionais na forma de perfis

Há uma aparente imobilidade dos metais pesados detectados no resíduo disposto na área. Este resultado, a princípio não esperado, já que em todas as situações investigadas, até então, verificava-se que os metais pesados migravam no interior dos perfis de alteração e mesmo no interior de alguns resíduos, levou a nova investigação, amostrando em detalhe tanto o resíduo como o solo imediatamente sotoposto.

Adicionalmente foram locados e amostrados oito pequenos poços (P1 a P8), dispostos em situação topográfica sempre inferior à cota observada do poço principal P02. Os resultados das análises químicas totais, são bastante significativos quanto a mobilidade geoquímica dos metais (Tabela VII.4.4, Apêndice II). O detalhamento da organização macroscópica interna destes perfis implica maiores descrições encontradas em DAUGA (1998). Esses poços apresentam horizonte possuindo características semelhantes às observadas no próprio resíduo disposto (existência de pequenos fragmentos originários do resíduo e inseridos nos perfis). A análise química pontual destes fragmentos apontam a ocorrência dos metais pesados detectados no resíduo colocado a dez metros acima na encosta do

relevo. Ainda como distinção interna destes poços, destaca-se horizonte de textura arenosa, cuja composição química também apresenta metais pesados.

No intuito de tornar mais evidente as contaminações detectadas nestes poços, normalizaram-se os teores com os teores de *background* das do poço P01. A normalização das concentrações (C) para os poços adicionais em relação à média das concentrações (C0), obtida a partir de resultados dos poços P01 e P03, passam a formar a fração C/C_0 da relação de teor de um determinado metal pesado comparado com o teor em relação ao *background*. Esta relação aproxima-se da unidade caso os metais contidos em uma determinada amostra, não impliquem em contaminação. O tratamento entre teores de metais do perfil de solo não contaminado *versus* os do perfil de solo sotoposto ao resíduo permitiu a construção das Figuras VII.4.2, VII.4.3, VII.4.4 e VII.4.5.

Figura VII.4.2 - Distribuição das concentrações normalizadas para Mg e Mn nos poços P1, P2, P3 e P4 com a profundidade.

Figura VII.4.3 - Distribuição das concentrações normalizadas para Mg e Mn nos poços P5, P6, P7 e P8 com a profundidade.

A leitura dos dados apresentados pelas figuras VII.4.2 e VII.4.3, quanto ao comportamento de Mg e Mn em relação a seus *backgrounds*, permite afirmar que os poços P4, P5 e P8 não estão teoricamente contaminados por estes metais, pois os valores obtidos são muito próximos de 1. Para os poços P2, P3, P6 e P7, as concentrações superam 100 vezes o *background* em P2 e P3, decaindo rapidamente a partir dos 25/35cm de profundidade; e valores menores para P6 e P7 (próximos de 10 vezes o *background*), decaindo intensamente a partir dos 10/15cm de profundidade. Para o poço P1 no entanto, o comportamento é anômalo em relação aos demais, visto que apresenta aspecto oscilatório com a profundidade, decai nos primeiros 5cm e sofre incremento até os 10cm. Volta a decair aos 15cm, indicando decréscimo a partir desta profundidade.

Para as figuras VII.4.4 e VII.4.5, as relações exibidas para Cu, Pb e Zn refletem, em parte, o comportamento de Mg e Mn para os poços P4, P5 e P8, exibindo razões muito próximas da unidade, levando a afirmar que, teoricamente não se encontram contaminados. Os poços P2 e P3 exibem as mais altas razões comparadas para Zn (quase 1000 vezes o *background*), e para Cu e Pb (pelo menos 100 vezes o *background*). Esses valores normalizados decaem de modo menos intenso que para os outros poços (menos de dez vezes) aos 35/40cm de profundidade. Os poços P6 e P7, também mostram razões bastante altas e similares aos poços P2 e P3, no entanto as razões decaem de forma vertiginosa (em menos de 15cm de profundidade a relação já está próxima da unidade). De forma similar ao poço P1 quanto a Mg e Mn, o comportamento de Cu, Pb e Zn também exibem comportamento oscilatório, ou seja, todos estes metais têm o mesmo comportamento geoquímico.

Em uma análise mais global para o comportamento de Cu, Pb e Zn os valores normalizados de Zn muito superiores a unidade, por exemplo, indicam sempre contaminação e são mais expressivos do que qualquer um dos outros metais. Os valores de Cu indicam menor contaminação dos que os de Zn, porém são sempre superiores aos valores de contaminação para Pb. Os poços P4, P5 e P8 não são atingidos pela contaminação; os outros poços, por outro lado, exibem uma concentração maior de metais e Mg nas suas porções superiores diminuindo gradativamente com a profundidade.

Figura VII.4.4 - Distribuição das concentrações normalizadas para Cu, Pb e Zn nos poços P1, P2, P3 e P4 com a profundidade.

Figura VII.4.5 - Distribuição das concentrações normalizadas para Cu, Pb e Zn nos poços P5, P6, P7 e P8 com a profundidade.

É importante notar que o Mg, marcador do resíduo, comporta-se de modo similar as normalizações de Zn, Cu, Mn e Pb. Ao contrário dos resultados obtidos no caso do poço P02, isto é, uma brutal diminuição dos teores de metais pesados e do Mg, da camada do resíduo para os horizontes de solo. A lenta diminuição dos teores sugere aqui, uma lenta difusão desses elementos nos perfis. Entretanto, esta difusão é limitada, e não se estende a mais de 45 cm de profundidade.

c) Análises de águas

Este caso é o único dentre os quatro até o momento discutidos, em que foi possível a coleta e análise de águas tanto de chuvas como de percolação no solo (porção não saturada). Durante o período de coleta de águas pluviais dessa área, o volume apresentou-se bastante variável, por exemplo, cerca de 130mm no dia 31 de janeiro contra 4mm no dia 14 de fevereiro. Estes valores são discrepantes para menor, quando comparados aos valores médios obtidos pelo DAEE (1975) para a mesma área, no mesmo período de meses (máxima de 270 mm e mínima de 14 mm). As diferentes medidas de pH (todas diretamente no campo), mostram ser sempre ácida a água das chuvas locais (média de 4,8).

Para as águas de chuva foram dosados sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca), ferro (Fe), cobre (Cu), zinco (Zn) e manganês (Mn) e os ânions cloretos (Cl⁻), nitratos (NO₃) e sulfatos (SO₄). O principal metal presente nas águas de chuva é Zn, acompanhado de Mn. A apresentação destes dados na forma de diagrama (Figura VII.4.6a) demonstra que os metais pesados analisados obedecem a um padrão de comportamento ao longo do período de coleta. Os valores comprovam que há, no local, dispersão de particulados que têm contato direto com a chuva e podem estar sendo carregados para o solo. A explicação pode advir tanto da queima de vegetação de campo pela população local, como das exalações provenientes da atividade da indústria. Por outro lado, as anomalias observadas para alguns metais podem estar relacionadas às maiores e menores precipitações e conseqüentes coletas, já que quanto maior a precipitação, menor a carga em suspensão e em solução da água da chuva.

Figura VII.4.6a - Teores de Fe, Cu, Zn e Mn em ppb para as amostras de água de chuva.

As considerações acima foram então contrapostas aos dados analíticos obtidos nos lisímetros instalados nos poços P01 e P02. O pH das águas dos lisímetros exibe valores superiores aos das águas de chuva amostradas no mesmo período. Para as águas coletadas nos lisímetros, verifica-se haver grande variação nos valores de pH e de Eh (9 no P1, com Eh igual a $-103v$, na média), ambos muito abaixo do obtido para as águas pluviais. Os elementos encontrados nestas águas têm os sulfatos e nitratos como ânions principais. Seguem Ca e Mg em abundância. Para os metais analisados, destaca-se o Fe, seguido de Zn. De modo geral pode-se dizer com segurança que não há migração expressiva de qualquer metal para o solo a partir do resíduo. Os altos teores de ferro observados no início da coleta para a Figura VII.4.6b, podem estar relacionados a infiltrações ocorridas por intermédio de fissuras no interior do resíduo, que se conectam com o coletor do resíduo.

Figura VII.4.6b – Análises químicas dos metais Mn, Zn, Cu e Fe analisados nas águas dos lisímetros L1 e L2 e poços P1 e P2.

4.2. Análises químicas qualitativas pontuais e morfologias obtidas com emprego do MEV/EDS.

Diferentes morfologias foram detectadas tanto no resíduo, como nos perfis de alteração dos poços. Também obtiveram-se várias determinações químicas qualitativas, através do sistema de detecção qualitativo de elementos (EDS), que, no entanto, não permite a detecção e identificação dos elementos químicos de baixo peso molecular, isto é, o carbono, o oxigênio e o nitrogênio. Dessa forma, o elemento “isolado” em um espectro EDS pode, em realidade, estar ligado a qualquer um, ou vários desses elementos. Para efeito de descrição, são apresentadas as composições minerais do solo e do resíduo com as determinações EDS, bem como algumas imagens ilustrativas das morfologias que ocorrem tanto no solo como no resíduo.

a) Solos

São muito similares em composição e conteúdo mineral aos casos SA-Suzano e CS-Suzano, já descritos. Encontram-se caulinita, mica e quartzo como base da composição mineral. Nódulos de hidróxidos de ferro e de óxidos mais ou menos diferenciados, de dimensões milimétricas e estrutura esférica ocorrem com certa frequência. Nota-se igualmente a presença de zircão, de pequenos cristais de barita e de ilmenita (óxidos de Fe e de Ti) sob a forma de nódulos.

b) Resíduo

Lâminas delgadas do resíduo exibem profusão de fragmentos de quartzo e de carbonato de Mg, reconhecível por sua morfologia muito semelhante à da calcita (Imagem de MEV VII.4.1).

Imagem de MEV VII.4.1 - Micro-estrutura de magnesita sob a forma de pequenos cristais euédricos, (cristais romboédricos), com clivagens nítidas, similares à morfologia da calcita. Espectro EDS correspondente (Figura VII.4.7), com indicação apenas do magnésio. Aumento de 2000X.

O magnésio (Figura VII.4.7) representa o principal elemento de composição do resíduo. Ocorre em diferentes formas, indicando remobilização e recristalização interna pré ou pós-deposição no solo.

Diferentes morfologias sugerem pelo menos três fases de geração de compostos de Mg, como exibido pelas Imagens de MEV VII.4.2 e VII.4.3.

Imagem de MEV VII.4.2 - Imagem com gerações de cristais de magnesita. Deposições de cristais menores (detalhe, Imagem VII.4.3) sobre cristais maiores. Aumento 1000X.

Figura VII.4.7 – Espectro EDS das Imagens VII.4.2 e VII.4.3, com indicação do elemento predominante na feição observada. Magnésio predominantemente.

Imagem de MEV VII.4.3 – Cristais de magnesita e brucita (provável), depositados sobre cristal maior de geração anterior. Imagem com 1500X.

Com referência aos metais pesados (Imagem de MEV VII.4.4), detectou-se a ocorrência de Cu em associação direta com cloro (Figura VII.4.8), esse mesmo metal também encontra-se associado ao

Zn (Figura VII.4.9), e ambos, cobre e zinco estão acompanhados dos elementos, cloro, enxôfre e magnésio. Essa associação é indicativa da existência de carbonatos de Mg, (base da composição do resíduo), com prováveis cloretos e sulfatos de Cu e Zn, sugerido pelos picos bastante expressivos de S e Cl.

Difratogramas de Raios X obtidos não exibem picos determinativos claros dos compostos de Cu formados. Os picos não estão bem definidos, sugerindo que o material não se encontra bem cristalizado. No entanto, as morfologias exibidas pelas amostras indicam claramente precipitação (diferentes gerações de compostos de Mg com Cu), dissolução e reprecipitação (preenchimentos de cavidades por compostos secundários e outros materiais).

Imagem de MEV VII.4.4 - figuras de precipitação encontradas no resíduo. Imagem obtida com emprego de elétrons retrodifusos. Os elementos destacados em tonalidades claras exibem a existência de metais pesados. Aumento de 2000X.

Figura VII.4.8 - Espectro de EDS com os elementos identificados na feição mais clara observada na imagem de MEV VII.4.4. Destaca-se a existência de Cu e Cl como elementos principais, segue-se S, Si e Mg.

Figura VII.4.9 - Diagrama de composição química qualitativa obtida sobre a Imagem de MEV VII.4.4 em que são detectados metais pesados, Cu e Zn, associados com Mg, S e Cl.

A existência de morfologias de dissolução com compostos de Cu encontra-se bem exemplificada na Imagem de MEV VII.4.5.

Na qual há uma cavidade, em que ocorre

dissolução dos compostos. Na parte externa (canto superior esquerdo da foto), identifica-se precipitação de compostos de Mg os quais encontram-se associados a Cu (Figura VII.4.10).

Zinco por sua vez, além de ocorrer em formas indicativas de dissolução com Cu, exibe morfologias de recristalização em associação com Al (Imagem de MEV VII.4.6 e Figura VII.4.11). Nesse caso específico, os compostos contendo Zn, apresentam-se na forma de pequenos bastonetes entrecruzados. A morfologia apresentada sugere tratar-se de cristais bem formados; no entanto, como os casos anteriores, os picos dos difratogramas de Raios X não apresentam definição que permita uma identificação segura do composto. O diagrama EDS, exibe marcante pico de Al e zinco, acompanhados de Cu, Si, S e Cl. Mais uma vez, essa relação sugere a existência de cloretos e sulfatos no interior do resíduo.

Imagem de MEV VII.4.5 - Deposição de compostos de Cu em cavidade exibindo dissolução. Na porção superior esquerda deposição de compostos contendo Mg. Aumento de 5000X.

Imagem de MEV VII.4.6 - Deposição de compostos de Zn em forma de bastonetes cruzados. Cristais bem formados, na parte central da imagem. No canto superior esquerdo, deposição de compostos de Cu. Aumento de 5000X.

Figura VII.4.10 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.4.5, com análise química qualitativa de metais pesados. A composição química destaca os picos de Cu, acompanham, Mg, S, Cl e Si.

Figura VII.4.11 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.4.6, com análise química qualitativa de metais pesados. A composição química destaca os picos dos metais Cu e Zn, associados a pico de Al principal e secundariamente S, Cl e Si.

Imagem de MEV VII.4.7 - Nódulos contendo Mn, Cu e Zn como metais pesados. O fragmento central de aspecto retangular é de composto contendo Mg. Diferentes pontos da imagem foram analisados e exibem deposições de compostos contendo Cu e Zn.

Manganês e ferro ocorrem associados em pequenos nódulos (Imagem de MEV VII.4.7 e Figuras VII.4.12, VII.4.13 e VII.4.14). Tais formas esféricas têm

sempre composição associada a metais pesados como Zn e Cu. Na imagem de

MEV, as análises dos fragmentos esféricos exibem composição dominante de Mn, em associação com Mg e Ca (Figura VII.4.12). Manganês é o único elemento que possui forma bem definida. Os nódulos concêntricos de Mn encontram-se associados a pequenos teores de Ca, apresentando-se zonados a partir da borda do nódulo em direção ao centro. O centro, em geral mais claro, significa aumento da quantidade de Mn em relação a Ca. O centro mais escuro e a borda mais clara, implica na presença de Zn na borda acompanhado ou não de cálcio.

O fragmento de aspecto retangular na porção central da imagem de MEV exibe composição dominante de Mg, acompanhado de Fe, Mn, Si, S e Cl (Figura VII.4.13). Análise pontual qualitativa, no fragmento imediatamente à esquerda do fragmento retangular traduz composição dominante de Mg e Fe, ocorrendo metais pesados como Cu e Zn. Acompanham Cl, Si e S, (Figura VII.4.14).

Figura VII.4.12 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.4.7, com análise química qualitativa dos nódulos na parte central da imagem. A composição química destaca o pico do Mn, associado a picos de Ca, Mg e Na.

Figura VII.4.13 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.4.7, com análise química qualitativa do fragmento retangular no centro da imagem. A composição química destaca o pico do Mg em associação com Cu, Fe e Mn como metais, e S Cl e Si.

Figura VII.4.14 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.4.7, com análise química qualitativa de metais pesados. A composição química destaca os picos dos metais Cu, Zn e Mn associados a pico de Mg principalmente e secundariamente S, Cl, Si e Fe.

Finalmente chumbo foi detectado no interior do resíduo, disseminado na matriz e exibindo associação com Cu. A Imagem de MEV VII.4.8 e a Figura VII.4.15 ilustram a ocorrência deste metal. A morfologia apresentada pelo composto indica processos de dissolução. Entretanto, não há

outros elementos que permitissem melhor diagnose da combinação existente para o Pb. Por haver similaridade com o pico de S, pressupõe-se que Pb esteja combinado com S na forma de sulfato.

Imagem de MEV VII.4.8 - Imagem contendo compostos de Pb (provavelmente sulfato), em associação com Cu.

Figura VII.4.15 - Espectro EDS da Imagem de MEV VII.4.8, com análise química qualitativa de metais pesados. A composição química destaca os picos dos metais Pb e Cu dominantemente.

CAPÍTULO VIII

DISCUSSÃO

1. Implicações do procedimento metodológico

A coleta de amostras totais deformadas e amostras indeformadas dos diferentes materiais (solos, resíduos, lodos), e a coleta por gradagem seletiva (de forma a não contaminar a amostra imediatamente subjacente) consistiram uma sistemática de amostragem que, conjugada com análises mineralógicas, granulométricas, químicas quantitativas totais e químicas qualitativas pontuais representam procedimento de investigação eficaz na classificação das unidades e na identificação e qualificação do solo contaminado por metais pesados assim como dos resíduos portadores de metais contaminantes investigados nos casos aqui apresentados.

Como o amostrador do trado permite a coleta a intervalos entre 0,20 a 0,25m, um número significativo de amostras foi obtido, possibilitando um rastreamento bastante razoável do perfil de solo. Essa forma de amostragem tornou possível identificar e estabelecer os limites dos intervalos mais contaminados.

Se, por um lado, a aplicação de técnicas de investigação como a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com *energy dispersive spectrum* (EDS) demonstraram resultados morfológicos, texturais e químicos interessantes dos compostos formados e da interação entre eles e o solo; a aplicação de técnicas bastante usuais e simples, como a classificação granulométrica dos resíduos e solos, apresentaram resultados relevantes para a compreensão dos mecanismos de evolução envolvendo resíduos e solos contaminados. O “Caso ETE-Barueri”, por exemplo, em que duas caracterizações granulométricas foram aplicadas, uma de determinação da composição dos constituintes não orgânicos do resíduo disposto, e a outra, do solo sotoposto ao resíduo (Capítulo VI) possibilitou concluir que parcela considerável dos metais remobilizados no interior dos resíduos migrou por lixiviação para a base do pacote sob formas pouco solúveis, adsorvidas, complexadas ou precipitadas junto a partículas sólidas de granulometria muito fina. Outro aspecto digno de nota é que a fração argilosa nem sempre detém a maior concentração de metais pesados, como se afirma, de um modo geral, na literatura concernente.

A análise granulométrica do solo sotoposto corrobora com essa observação ao revelar que o solo tem uma composição predominantemente arenosa, e que seus

níveis mais argilosos aparentemente retêm prata. Cobre, ao contrário, está associado às frações mais arenosas, muito embora associações desse gênero não se definam claramente.

No Caso SA-Suzano, a determinação das diferentes composições granulométricas dos materiais amostrados permitiram estabelecer correlações entre as granulometrias e o teor de metais. No Caso CS-Suzano, a granulometria concordou com a descrição macroscópica de campo. Por exemplo, colúvio, sedimento e isalterita apresentaram distribuição característica e individualizada nas tradagens de uma seção (TN), porém nas seções das áreas contaminadas (TC e TCC) as unidades não se distinguiram de forma tão evidente. Já os dados de granulometria do Caso CL-Suzano foram excluídos por se tratar predominantemente de resíduo em associação com diferentes horizontes de solo.

Os resultados das análises químicas revelaram, por outro lado, significativa diferença entre os valores obtidos com abertura total da amostra com ácidos fortes (AAF) e os com abertura por EDTA para os casos aqui apresentados, exceto o Caso CL-Suzano para o qual o procedimento de análise foi propositadamente diferente. À exceção do cádmio (Cd), chumbo (Pb), manganês (Mn), cobre (Cu), zinco (Zn) e cromo (Cr), apresentaram, na grande maioria das análises, teores maiores na abertura total por ácidos fortes.

A análise micromorfológica, classicamente utilizada na determinação mineralógica, na identificação de estruturas e texturas internas em solos e na definição dos processos de alteração atuantes nos materiais intemperizados, mostrou-se ferramenta poderosa na caracterização morfológica da ocorrência dos metais pesados. Identificaram-se, por exemplo, intervalos nos quais os metais pesados estudados constituem a maior parte da amostra, outros nos quais se encontram disseminados na matriz goethítica, e ainda compostos de metais pesados que ocorrem formando bandas plano-paralelas.

A utilização do microscópio eletrônico de varredura com EDS permitiu grande alcance na determinação morfológica das ocorrências dos metais pesados e na determinação da composição química qualitativa do solo natural e contaminado por metais pesados.

2. Correlações e Comportamento Geoquímico

Figura VIII.1- Diagrama de correlação linear entre as porcentagens de argila (eixo y) e teor de Pb (eixo x, em mg/kg) nas diferentes amostras da sondagem TL-03 (Caso SA-Suzano). Uma correlação de 100% corresponderia a um R^2 igual a 1.

Figura VIII.2 - Diagrama de correlação linear entre as porcentagens de argila(eixo y) e conteúdo de Zn (eixo x, em mg/kg) nas diferentes amostras da sondagem TL-03.

traz a associação entre o teor de Pb e a argila na sondagem TL-03 do Caso SA-Suzano.

Como pode-se observar, neste caso, a correlação de Pb com argila é baixa, da ordem de 46%. A única mais próxima foi com Zn, que atingiu 53% (Figura VIII.2). Outros diagramas produzidos mostraram, sem nenhuma exceção, correlação maior do que esta da sondagem TL-03; no entanto, nenhum metal exibiu correlação forte e boa com a fração argila.

A fração silte, por outro lado, apresenta em diagramas de correlação, uma associação mais clara com o teor de metais pesados, como por exemplo, Cu com

Dados de análises químicas e granulométricas de amostras das diferentes unidades presentes no perfil do Caso SA-Suzano, possibilitaram estabelecer correlações existentes entre o comportamento dos metais pesados, as características granulométricas e o conteúdo de matéria orgânica no perfil.

Os dados foram lançados dois a dois em gráficos do tipo XY, obtendo-se, assim a reta, a equação e o valor da correlação linear (R^2) entre eles.

Diferentes diagramas foram construídos para os casos aqui analisados. Como exemplo, exibem-se alguns correlacionando metais pesados com a fração granulométrica. A Figura VIII.1

Figura VIII.3 - Diagrama de correlação linear entre as porcentagens de silte (eixo y) e teor de Cu (eixo x, em mg/kg) nas diferentes amostras da sondagem TL-02.

equidistante possível dos pontos. A reta representa, portanto, a tendência ou afinidade do metal com a fração granulométrica (argila, silte ou areia). Variações nos pontos da base do diagrama acarretarão mudanças do ângulo de inclinação da reta, não invalidando, no entanto, a interpretação.

Zinco exibe também boa correlação com a fração silte, como pode ser observado na

Figura VIII.4 - Diagrama de correlação linear entre as porcentagens de silte (eixo y) e o teor de Zn (eixo x, em mg/kg) na sondagem TL-02.

Figura VIII.5 - Diagrama de correlação linear entre as porcentagens de silte (eixo y) e o teor de molibdênio (eixo x, em mg/kg) na sondagem TL-02.

porcentagem de correlação da ordem de 70% em diferentes sondagens (Figura VIII.3).

Há que se levar em consideração, no entanto, que a reta obtida nos diagramas é gerada pelo programa de computador de forma a se posicionar o mais

Figura VIII.4, com valores percentuais de correlação próximos a 64% para a sondagem TL-02. Molibdênio exibe valor máximo de 75% de correlação com a fração silte (Figura VIII.5). Cabe lembrar que apenas os diagramas de maior correlação estão sendo exibidos. Os valores de correlação percentual inferiores para os metais analisados (Cu, Zn, Pb e Mo) encontram-se, na maioria, próximos ou pouco acima de 50%. Pode-se admitir que a correlação entre os metais e a fração silte situa-se na faixa de 50% a 75%.

Os diagramas de correlação entre o teor de metais e a porcentagem

de areia nas amostras das tradagens não exibiram qualquer correlação digna de menção. A única exceção diz respeito a Cu, cuja correlação foi negativa nas amostras das sondagens TL-01 e TL-04 (Figura VIII.6).

Nos diagramas entre a matéria orgânica encontrada no litotipo argila cinza-escuro e

Figura VIII.6 - Diagrama de correlação entre a porcentagem de areia (eixo y) e o teor de Cu (eixo x, em mg/kg) para as amostras da sondagem TL-04.

que as sondagens TL-06 e TL-07 encontram-se sob influência do entulho, embora no caso do TL-06 essa influência tenha sido minimizada pela não inclusão das amostras do entulho na construção do diagrama.

Os diagramas de zinco *versus* a porcentagem de matéria orgânica mostrou valores de correlação em torno de 50% para as amostras das sondagens TL-02, TL-04 e TL-

Figura VIII.7 - Diagrama da correlação linear entre a porcentagem de matéria orgânica (eixo y) e o teor de Cu (eixo x, em mg/kg) nas amostras da sondagem TL-03.

pesados e o litotipo argila cinza-escuro, cujos perfis de solo (TL-01, TL-02 e TL-03) não sofreram intervenção antrópica intensa. Esta correlação também pode ser observada nas sondagens a montante, embora a construção da lagoa de infiltração, na parte mediana da seção, e colocação de entulho tenham modificado o topo do

os metais pesados, verifica-se uma forte e clara correlação linear em quase todas as sondagens e quase todos os metais, sobretudo para Cu, Zn e Mn.

A correlação do cobre nas amostras das sondagens TL-02, TL-03 e TL-06 foi de 87%, 85% (Figura VIII.7) e 63%, respectivamente. Há que lembrar

que as amostras da sondagem TL-06 excluídas aquelas do entulho encontrado no local. Os outros metais e as outras sondagens não exibiram qualquer correlação evidente.

Os dados apresentados permitem admitir a existência de uma correlação entre o teor de metais

perfil de solo. É no nível do entulho, no entanto, que os maiores teores de Cu, Pb, Zn e Mn foram detectados.

Ainda no que concerne a construção de diagramas lineares de correlação, vale mencionar que, de maneira geral, os teores dos metais pesados analisados exibem correlações boas; por exemplo, maiores do que 90% para Cu, Pb e Zn em toda a seção. A Figura VIII.8 ilustra de modo claro esta evidência. Inúmeros outros diagramas montados sugerem haver competição geoquímica entre metais no seio dos diferentes litotipos estudados.

Com respeito à importância que o litotipo argila cinza-escuro possui como horizonte concentrador de metais pesados, verifica-se nitidamente que a concentração dos metais pesados Cu, Zn e Pb aumenta assim que o litotipo é atingido (Figura VII.2 no Capítulo VII, item 2).

Figura VIII.8 - Diagrama de correlação linear entre os teores observados de Cu com os teores de Zn detectados nas amostras das sondagens TL-04 a TL-07.

do lençol freático (período de seca).

Essas evidências são notadas em todos os metais analisados com exceção de Cd, que exibe comportamento particular. MATHEWS & BUSTIN (1994), estudando o comportamento geoquímico de Cd em solos com alto conteúdo de matéria orgânica, posicionados abaixo de um aterro sanitário, também não observaram padrão sistemático de distribuição do metal. O cádmio não apenas não apresentou um padrão sistemático claro de comportamento em relação aos litotipos amostrados ao longo dos perfis, como também não foram identificadas correlações com as características granulométricas nem com o teor de matéria orgânica em nenhum dos pontos analisados.

Manganês e Mo apresentam comportamento semelhante, aumentando consideravelmente a concentração quando atingem a camada de argila cinza-escuro. Pode ser destacado ainda que, na maioria dos perfis, a diminuição da concentração dos metais pesados coincide não somente com a passagem para a unidade inferior mas também com o nível superior

Chumbo, por sua vez, apresenta comportamento similar nas determinações obtidas das amostras das sondagens TL-01 a TL-03. Nas demais, exibe concentrações elevadas na superfície, provavelmente em função da lagoa de infiltração (sondagens TL-04 e TL-05) ou do horizonte de entulho detectado nas sondagens TL-06 e TL-07. Com o aumento da profundidade, a concentração de Pb, de modo geral, diminuiu. Alguns autores sugerem haver correlação entre o comportamento geoquímico de Cd e Pb em ambientes sujeitos à contaminação antropogênica. Esse tipo de correlação não foi, no entanto, observado na seção de estudo.

THORTON (1996) sugere haver intrínsecas correlações entre o comportamento geoquímico de Cd e de Zn. Apenas no perfil TL-02 foram observadas correlações com os metais, com aumentos e decréscimos de concentrações semelhantes ocorrendo sempre à mesma profundidade. Os dados lançados em diagrama do tipo XY não identificaram, porém, valores significativos de correlação linear.

Nos resultados obtidos com as amostras das sondagens TL-06 e TL-07 foram detectadas correlações altas entre os comportamentos geoquímicos de Cu, Zn e Pb. Para o caso de Cu e Zn, esta correlação chega à ordem de 0,95, evidenciando comportamentos geoquímicos semelhantes, e não uma competição entre os dois metais, como sugerido por KUO & BAKER (1980).

Nessas sondagens, em especial, nota-se uma grande concentração de Pb, Zn e Cu que, logo no primeiro metro de perfuração, diminui drasticamente, sugerindo, como já mencionado por McBRIDE (1994), uma possível precipitação desses metais em associação com óxidos e hidróxidos de ferro. Tal comportamento impediria que os metais migrassem para a base do perfil. A comprovação de tal aspecto demanda maiores investigações.

Em análises de solos do Estado de São Paulo, VALADARES e CATANI (1975) notaram haver correlação entre o conteúdo de óxidos de ferro das amostras e o teor de Zn, obtendo valores de correlação ao redor de 75%. VALADARES (1975), aplicando o mesmo procedimento para os mesmos solos, também encontrou boa correlação entre o teor de óxido de ferro e o teor de Cu.

Análises tanto dos fragmentos quanto das lâminas ao MEV/EDS revelaram a presença freqüente de Fe geralmente disseminado na matriz, por vezes associado a metais pesados. Difrátogramas de raios X dos diferentes materiais não exibiram, no

entanto, picos bem definidos para hidróxidos ou óxidos de Fe, sugerindo que esses encontram-se sob formas amorfas, conforme menciona PARKMAN *et al.* (1996).

As determinações analíticas ao MEV/EDS identificaram a presença de metais pesados principalmente na argila cinza-escuro. Foram detectados apenas Pb, Cu, Zn e Mn nas análises químicas qualitativas por EDS. Cobre, Pb e Zn ocorrem associados a argilas, hidróxidos de Fe, sais e compostos neoformados, freqüentemente na forma de pequenos fragmentos dispersos na matriz, ou associados aos compostos precipitados em microfissuras. Manganês, por sua vez, ocorre quase sempre precipitado no próprio plasma que constitui a matriz.

Os dados apresentados no capítulo VII exibem claramente a tendência dos metais pesados, principalmente com Cu, Zn e Mo, associarem-se às partículas finas da seção de estudo, em especial à fração silte. As amostras obtidas nas sondagens localizadas a jusante da lagoa são as que apresentam melhor correlação entre o teor de metais pesados e as características intrínsecas dos diferentes litotipos, como granulometria e teor de matéria orgânica.

Cobre tendeu a diminuir a concentração com o aumento da porcentagem de areia no solo, exibindo correlação negativa principalmente nas amostras das sondagens TL-01 a TL-03. Este comportamento pode estar relacionado à maior porosidade do solo contendo areia, favorecendo a dinâmica da água nos interstícios e, assim, incrementando a lixiviação do cobre. Corrobora com esta assertiva a ocorrência de ânions, detectada pelo MEV/EDS, que sugere a possível existência de sais de cobre (Capítulo VII, item 2).

No que diz respeito a matéria orgânica, vários autores apontam-na como um dos principais agentes de retenção de metais pesados no solo. GROHMANN (1972) atribui o fato à superfície específica muito elevada ($700\text{m}^2/\text{g}$) da matéria orgânica, que faz com que sua presença no solo influencie significativamente suas propriedades físico-químicas. Com isso, sua superfície específica e a capacidade de retenção de metais aumentam. Nas amostras estudadas na seção do Caso SA-Suzano, observa-se que, com exceção dos níveis de entulho e da base da lagoa de infiltração, a camada de argila cinza-escuro apresenta os maiores teores de Cu, Mn, Mo e Pb e, simultaneamente, os maiores teores de matéria orgânica.

Investigações realizadas por VALADARES e CATANI (1975) e VALADARES (1975) não mostraram boa correlação entre o teor de matéria orgânica no solo e a

concentração natural de Zn e Cu em solos do Estado de São Paulo. KUO & BAKER (1980) e ELRASHIDI & O'CONNOR (1982) identificaram, porém, certa afinidade de Cu e CASTRO *et al.* (1992) encontraram boas correlações entre Mn e o teor de matéria orgânica em solos argilosos.

No Caso SA-Suzano, Cu é o metal cuja correlação com a matéria orgânica ficou mais evidente, principalmente nas amostras de sondagens obtidas a jusante da lagoa de infiltração. Manganês também mostrou boa correlação com a matéria orgânica.

Para o Caso CS-Suzano, os teores de metais obtidos na seção TN, escolhidos como *background*, são efetivamente compatíveis com valores médios obtidos na literatura (PINTA, 1977; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984; ADRIANO, 1986; ALLOWAY, 1995). Ao longo da seção, os metais pesados mostraram pouca ou nenhuma mobilidade, situação similar à encontrada em áreas urbanas por MOGOLLÓN e BIFANO (1993) a despeito dos processos pedogênicos inerentes ao clima tropical.

Apenas Cu e Zn tenderam a aumentar o teor nos intervalos de maior concentração de argila, enquanto Mn não apresentou qualquer correlação. No intervalo mais superficial (0,00 a 0,25m), no entanto, detectou-se um acréscimo nos teores. Esse incremento encontra explicação provável na existência de partículas em suspensão exaladas pelo processo industrial que se dispersaram na atmosfera local, servindo de mecanismo de transporte para os metais pesados, precipitando-os por uma área maior. Essa hipótese já havia sido levantada por SÍGOLO e MELLO Jr (1994) para o mesmo local, tendo também sido sugerida por SAMANTA *et al.* (1995) para explicar comportamento similar observado na área urbana de Calcutá.

Nos perfis TC e TCC realizados no aterro contaminado, detectaram-se intervalos com altíssimas concentrações de metais pesados.

O contato do aterro contaminado com o solo sotoposto, mapeado por análises químicas, assim como o contato entre as unidades que compõem o aterro contaminado são geralmente bruscos, o que sugere baixa mobilidade de metais pesados ao longo do perfil.

Os litotipos denominados colúvio, sedimento e isalterita, que representam o perfil natural, exibem composição homogênea dos elementos maiores Si, Al, Fe, Ti e K, elementos típicos de solo ferralítico (latossolo, no caso) submetido a ambiente

geoquímico de hidrólise total ferralítica, acompanhada de hidrólise parcial em que predomina a monossilitização. Esses elementos químicos encontram-se associados à seguinte mineralogia (observada ao microscópio ótico): esqueleto constituído por grãos de quartzo (Si), muscovitas, biotitas e caulinitas (Al, K e Ca) e opacos (óxidos de Fe e Ti), associados a matriz goethítica (Fe).

Os litotipos sotopostos ao aterro contaminado mantêm composição semelhante à observada no intervalo dos extratos considerados naturais, ou seja, os que não sofreram influência da atividade antrópica. A isalterita, no entanto, contém manganês como um dos elementos mais abundantes e principais de sua composição, o que pode indicar mobilidade vertical deste metal ao longo do perfil de solo.

Nas seções realizadas na área contaminada ocorre a presença de enxofre (S), cujas determinações por EDS (Capítulo VII) sugerem encontrar-se, na maioria das vezes, formando sulfatos com Ca, Cu e Zn. Cristais neoformados bem cristalizados de gipsita (sulfato de cálcio) ocorrem ao longo de todo o perfil, tanto na área contaminada como na natural.

A presença de sulfatos solúveis (gipsita e prováveis sulfatos de Cu e Zn) indica supersaturação desses compostos, uma vez que sua mobilidade em clima tropical é bastante grande, particularmente numa região como a de estudo, cujo índice pluviométrico encontra-se em torno de 1300 a 1400mm/ano (SÃO PAULO, 1990). Sua ocorrência neste meio pode, por outro lado, ser creditada à existência de condições naturais de confinamento que permitiram a permanência desses compostos solúveis em condições de alta capacidade de lixiviação e transporte pela dinâmica da água.

As sondagens realizadas nas seções TC e TCC no Caso CS-Suzano apresentaram significativa contaminação do solo por todos os metais pesados pesquisados. A contaminação não está uniformemente distribuída ao longo dos perfis, apresentando intervalos onde ocorre presença maciça de metais pesados, como nas amostras obtidas na tradagem TCC-03, entre 1,25 e 3,25m, onde foram detectados teores de 56% de Cu e 23% de Zn. De qualquer maneira, de todos os metais, cromo foi o que mostrou os menores valores, cerca de seis vezes menor do que o valor observado na seção natural de referência, enquanto Cu e Zn exibiram valores de até aproximadamente 1.000 vezes maior que o valor médio de referência. Teores de Mn, Pb e Cd tiveram valores intermediários.

As determinações químicas nas amostras de solo sotoposto ao aterro contaminado, contiveram concentrações anômalas de Cu, Zn e Mn, indicando mobilidade desses em direção a níveis mais profundos do perfil.

Há uma boa probabilidade de que Cu, Zn e Mn ocorram como sulfatos, muitas vezes associados a minerais neoformados, como gipsita (CaSO_4), em cujo processo de cristalização é comum ocorrer o aprisionamento de um ou mais desses metais, aparecendo eventualmente Pb e Sn. Em alguns espectros de EDS observou-se a presença de cloro, que caso se encontre na forma de halóide, representa composto de extrema solubilidade em clima tropical úmido.

Na porção basal do aterro contaminado, abaixo de 3,0m de profundidade, identificou-se ao MEV estruturas concrecionárias complexas (Capítulo VII.3), as quais foram inicialmente definidas como orgânicas, provavelmente remanescentes de pólen. Após contato com palinólogos, ficou comprovado que, por não exibirem homogeneidade de formação, não representam antigas estruturas de pólen, e dessa forma, supõe-se que sejam estruturas inorgânicas. A importância de tais estruturas reside no fato de suas inúmeras cavidades representarem verdadeiras armadilhas para alguns metais pesados, como Mn, Cr e Sn e minerais como ilmenita, magnetita, e prováveis sulfatos de Cu e Zn.

Manganês, depois de cobre e zinco, é o metal cujos teores são os maiores em todas as amostras contaminadas obtidas nas sondagens das seções TC e TCC. Ao contrário dessas seções detectou-se, no entanto, na seção TN (sondagem TN-03, entre 4,25 e 5,00m de profundidade) teores anômalos de Mn (1750ppm - AAF). Vale observar que nesse mesmo intervalo, com abertura por EDTA, que não ataca óxidos, não se constatou qualquer anomalia (Mn = 68ppm). Supondo-se que Mn esteja presente na forma de óxidos, apenas se detecta teores elevados quando aberto por AAF.

Chumbo foi detectado na forma de sulfato e na forma de cristais tabulares bem desenvolvidos, cuja provável composição é PbCO_3 (cerussita). Cromo e cádmio só apresentaram concentração expressiva na sondagem TCC-03, no intervalo do aterro entre 1,25 e 2,75m de profundidade. Apenas se detectou contaminação por Cr através das análises com abertura EDTA.

Para o Caso CL-Suzano, a difratometria de raios X não se revelou ferramenta segura na detecção e caracterização precisa dos minerais e compostos constituintes

do resíduo. O desconhecimento total da composição inicial do resíduo no momento de sua disposição sobre o solo foi outro problema com o qual se deparou neste caso. O resíduo só foi amostrado alguns meses após sua disposição, o que pode ter sido suficiente para que se operassem modificações internas, com alteração dos compostos, pH etc.

A existência de razoável quantidade de silício, ferro, titânio, zircônio (relativos a minerais como quartzo, muscovita, goethita, ilmenita e zircão, típicos dos solos locais), em associação com fragmentos de solo identificados no interior do resíduo, permitem aferir, no entanto, que o resíduo se compõe, em realidade, de uma mistura de solo com resíduos industriais.

O monitoramento das águas através dos lisímetros instalados na área, demonstrou que o teor de magnésio (Mg) era mais expressivo no topo da camada do resíduo do que nas porções mais baixas. Este monitoramento revelou também que Mg é presa fácil da lixiviação, sendo solubilizado e recristalizado seguidamente no interior do resíduo, migrando relativamente pouco para o solo subjacente.

Por um outro lado, as análises de águas obtidas nos lisímetros indicam que os metais presentes, apesar dos teores significativos, não estão sendo solubilizados pelas águas de percolação. Resultados de uma experiência em laboratório (DAUGA, 1998) com 40g de resíduo e emprego de soxhlet com fluxo de água deionizada de 3,5 litros por dia, a temperatura de 70°C, corroboraram com esta afirmação; análises das águas obtidas no balão de ensaio continham Mg em abundância e baixas concentrações de metais pesados.

As investigações mineralógicas e morfológicas aliadas às determinações químicas qualitativas e quantitativas das diferentes amostras do resíduo mostraram que os metais pesados encontram-se depositados, em geral, sob formas de precipitação variadas, e que apenas manganês ocorre sob a forma bem definida de nódulos concêntricos. De todo modo, há forte sugestão de que os metais pesados estão incluídos no resíduo na forma de compostos estáveis e de que não migram para o solo sotoposto.

Finalmente, os pequenos poços amostrados a jusante do resíduo exibem contaminação clara por metais pesados como cobre, zinco, chumbo, manganês, além de importantes concentrações de magnésio.

CAPÍTULO IX

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram estabelecer conclusões específicas, e algumas de caráter genérico sobre o comportamento de metais pesados para os locais pesquisados.

As conclusões e considerações têm embasamento, em parte, nos trabalhos desenvolvidos pelo autor, seus orientados e colaboradores, cujas principais referências são ASSUNÇÃO (1996), AMARANTE (1997), MELLO Jr. (1998), DAUGA (1998). O desenvolvimento dessas idéias e procedimentos remonta a 1994 com ALTAFINI *et al.* (1994), SÍGOLO e MELLO Jr. (1994), tendo prosseguido continuamente com SÍGOLO e MELLO Jr (1995), SÍGOLO e ASSUNÇÃO (1995), AMARANTE e SÍGOLO (1996), SÍGOLO e AMARANTE (1996), SÍGOLO e AMARANTE (1997), SÍGOLO (1997), DAUGA *et al.* (1997), GONZALEZ e SÍGOLO (1997), AMARANTE e SÍGOLO (1997), ASSUNÇÃO e SÍGOLO (1997).

Dois objetos de estudo foram investigados detalhadamente, um em que os metais pesados encontram-se associados a resíduos e lodos provenientes de estação de tratamento de esgotos denominado de Caso ETE-Barueri. O outro, reporta-se a três casos específicos em que os metais pesados encontram-se associados a diferentes tipos de resíduos provenientes de processamento industrial, denominados de Caso SA-Suzano, Caso CS-Suzano e Caso CL-Suzano. Os dados e informações dos capítulos precedentes permitem apresentar as seguintes conclusões específicas a cada caso :

Para o Caso ETE-Barueri, verifica-se que:

- Os teores de metais pesados aumentam visivelmente na base do pacote de resíduos, ficando entre 1,8 e 3,5 vezes maiores que no topo. Esse incremento absoluto foi causado por migração vertical dos metais no interior do pacote.
- A diminuição generalizada dos teores de todos os metais pesados, tanto no topo como no interior do resíduo, com migração para as camadas subjacentes, foi certamente facilitada pela diminuição de pH do resíduo fresco de 12 para 7, resultado das condições climáticas do local de disposição. Os fenômenos climático-ambientais exercem maior influência nas camadas superficiais do

resíduo, provocando lixiviação mais intensa nesse local, o que explica os teores mais baixos no topo do que na base do resíduo.

- Boa parte dos metais pesados remobilizados no interior dos pacotes de resíduos, migrou para a base por lixiviação. Essa migração ocorreu sob formas pouco solúveis, adsorvidas, complexadas ou precipitadas junto a partículas sólidas de granulometria fina.
- No condicionamento do lodo na ETE de Barueri adiciona-se 20% em peso de CaO. Essa adição provocou a precipitação de quantidades consideráveis de carbonatos, os quais, em boa parte, encontram-se mal cristalizados.
- Ainda no processo de condicionamento do lodo, cabe destacar que há adição de FeCl_3 , o que, segundo diferentes trabalhos (JORGENSEN & JOHNSEN, 1989; ECKENFELDER, 1991), conduz à precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. No entanto, não se detectaram formas cristalinas de hidróxidos de ferro, o que permite concluir que esses hidróxidos, precipitaram-se predominantemente sob formas amorfas.
- A existência de nódulos esféricos ferruginosos magnéticos (NEFM) e fragmentos poliminerálicos cimentados microcristalinos (FPCM) em zonas preferenciais do pacote de resíduos implica uma reorganização geoquímica interna dos resíduos. As análises químicas sugerem que essa reorganização ocorreu aparentemente com a neoformação de alguns compostos minerais e provavelmente com a dissolução de outros pré-existentes. Os NEFM constituem-se de carbonatos e fosfatos de cálcio e ferro, associados a hidróxidos de ferro, cuja morfologia indica terem-se formado como resultado do condicionamento do lodo ou da reorganização geoquímica interna do resíduo disposto. Os FPCM são cimentados por fosfato e carbonato de cálcio, e secundariamente de sulfato de cálcio. Apresentam as mesmas morfologias e devem possuir as mesmas origens da neoformação dos NEFM.
- Há que ser destacado que na literatura consultada não há menção sobre esse gênero de fragmento, fazendo-se, portanto, necessárias maiores investigações que permitam uma melhor caracterização destes fragmentos.
- Os elementos abundantes no resíduo são silício, alumínio, cálcio, ferro, fósforo, enxofre e cloro. Cálcio, ferro, fósforo, enxofre encontram-se mutuamente associados em compostos carbonáticos, sulfáticos, fosfáticos e na forma de

diferentes hidróxidos. Silício e alumínio fazem parte da composição de minerais silicáticos como micas e restos de feldspatos, e aluminossilicatos hidratados como argilas, com predominância de caulinitas. A composição química dos resíduos do Caso ETE-Barueri é coerente com aquelas obtidas por diferentes autores em resíduos similares. Deste modo, carbonatos, fosfatos e sulfatos de cálcio e ferro, além de hidróxido de ferro, citados na literatura como constituintes de resíduos de ETE, têm sua presença efetivamente comprovada nos resíduos de ETE-Barueri.

- Nos fragmentos analisados, ocorreram claramente neoformações associadas a cobre, cromo, chumbo e zinco. Alguns poucos continham neoformações associadas com bário, cério, lantânio, neodímio e estrôncio, as quais interpretam-se como possíveis reorganizações de minerais residuais portadores desses elementos, reprecipitados sob a ação e influência das condições geoquímicas reinantes no resíduo. Nenhum dos fragmentos analisados exibiu associação com prata, cádmio, manganês e níquel.
- Merecem destaque associações de metais pesados, por exemplo, cobre, cromo e zinco com picos intensos de ferro em análises químicas pontuais. Esta associação pode indicar a ocorrência desses metais na forma de carbonatos ou hidróxidos, nos quais ferro encontra-se envolvido. Por outro lado, picos intensos de enxofre, fósforo e cálcio associados a chumbo sugerem que este metal encontra-se na forma de sulfato, fosfato e/ou carbonatos com cálcio.

Em relação às camadas de solo e sedimentos analisadas imediatamente abaixo dos pacotes de resíduos, podem-se tecer as seguintes considerações:

- O fato do pH do solo ser inferior ao do resíduo disposto favorece a ocorrência de metais pesados em solução. Os valores determinados indicam condições físico-químicas favoráveis à mobilização da maioria dos metais no solo. Conclui-se, assim, que quantidades variáveis de metais como prata, cobre e chumbo estão sendo retidas, enquanto há clara mobilidade e liberação de metais como cádmio, cromo, ferro, níquel, manganês e zinco.
- A presença dos resíduos acima do solo provocou a retenção de metais pesados de forma mais acentuada numa faixa de 1,30m de espessura abaixo do contato entre o resíduo e o solo. Essa retenção superficial encontra-se caracterizada nas curvas de teores tanto para metais pesados com anomalias de concentração

(prata, cobre e chumbo), como para metais cujos limites são considerados normais pela literatura (cromo, níquel, zinco e ferro). Pode-se afirmar com certa segurança, que os teores desses metais no solo não contaminado original eram muito menores que os atuais, além de inferiores aos limites considerados naturais.

- As porções mais inferiores do solo sotoposto ao resíduo retiveram metais como prata e cobre em pontos localizados. A existência de níveis contaminados profundos evidencia o processo de percolação do solo. É provável que outros metais tenham também sido carregados; no entanto, dadas suas condições de mobilidade, não permaneceram retidos no solo.
- Prata e cobre encontram-se retidos no solo através de ligações químicas facilmente deslocáveis, similares às de adsorção de argilominerais. Formas solúveis contendo níquel e zinco foram detectadas somente na faixa superficial mais próxima do contato do resíduo com o solo, sugerindo que estejam dissolvidos na água de percolação ou intersticial, ou ainda ligados a compostos associados à granulometria mais fina do solo.
- O solo possui uma composição predominantemente arenosa, e apenas seus níveis mais argilosos retêm prata. Por outro lado, cobre exhibe comportamento contrário, ou seja, encontra-se associado às frações mais arenosas.

Para o Caso SA-Suzano, os dados e a discussão apresentados permitem chegar às conclusões a seguir:

- Mesmo sem registro do tipo de resíduo que foi lançado na lagoa de infiltração, trata-se, com certeza, de um resíduo com elevados teores de cobre, chumbo e zinco.
- Os resíduos com metais pesados lançados na lagoa de infiltração percolaram o substrato e a seqüência de sedimentos, alojando-se preferencialmente na camada da argila cinza-escuro, com alto conteúdo de matéria orgânica. As diferentes análises confirmaram a presença de cobre, zinco, molibdênio e manganês em associação direta com a fração silte na forma de compostos químicos cuja composição sugere fortemente tratarem-se de sais. A precipitação dos metais não está associada à organização textural do solo; encontram-se em

pequenos fragmentos disseminados na matriz, não tendo sido observados em microfissuras do solo.

- Cobre, chumbo e zinco possuem comportamento geoquímico semelhante nas áreas da lagoa de infiltração e nas sondagens de montante.
- Manganês e molibdênio exibem comportamento geoquímico semelhante nos diferentes litotipos ao longo de toda a seção. Embora haja tendência de suas concentrações diminuírem ao se aproximar do lençol freático, apresentam sempre concentrações altas no contato com a argila cinza-escuro.
- Fica claro que o lençol freático exerce influência importante na concentração dos metais pesados. Constata-se que os teores de quase todos os metais analisados decrescem sensivelmente quando a franja superior do lençol freático é atingida. Essa constatação sugere fortemente que esses metais encontram-se sob formas suscetíveis de solubilidade.
- A provável existência de compostos com metais pesados em associação com ânions que indicam solubilidade (carbonatos, halóides e sulfatos) sugere que, mesmo submetidos a um clima agressivo (precipitações anuais de 1300 a 1400mm/ano), esses compostos encontram condições de permanência no solo. São bastante comuns detecções de cloretos de potássio e de sódio; em alguns casos, associa-se também cobre.
- Há clara correlação entre o comportamento da maioria dos metais pesados com as frações granulométricas mais finas. No entanto, ao contrário das citações na literatura, é a fração silte e não a fração argila que exhibe as melhores correlações com o conteúdo de metais pesados.
- Tentativas de se encontrar alguma correlação entre o comportamento de cádmio com granulometria, teor de matéria orgânica, ou comportamento em relação aos diferentes litotipos ou a outros metais analisados resultaram infrutíferas. Esse metal exhibe, no local investigado, comportamento geoquímico próprio.
- Uma seção cortando toda a área contaminada e coletas seletivas de amostras ao longo de toda a seção mostraram claramente que os metais pesados diante das condições existentes no local ganharam mobilidade a partir da lagoa de infiltração e foram retidos pela camada de sedimentos denominada de argila cinza-escuro. Fica claro que, em condições naturais, de pouca ou nenhuma ação

antrópica sobre os sedimentos e solos, os metais pesados disponíveis em solução são submetidos a um comportamento geoquímico ordenado. Tal afirmação encontra sustentação quando se observa o comportamento geoquímico desses mesmos metais nas tradagens de montante, onde sabidamente há interferência antrópica no solo e nos sedimentos (deposição de entulho e construção da lagoa de infiltração).

Para o Caso CS-Suzano, os diferentes procedimentos de investigação e caracterização da seção não contaminada e das seções contaminadas do aterro permitem estabelecer as seguintes considerações:

- Seguramente há contaminação, ou seja, presença de metais pesados em teores superiores ao *background*, no solo sotoposto. Esse processo de contaminação já atingiu o lençol freático, assim como a drenagem superficial.
- Evidenciou-se a existência de transporte atmosférico de partículas contendo metais pesados provenientes do processo industrial. Esses metais disseminaram-se no solo de áreas não contaminadas ao redor da indústria, refletindo-se nos teores mais altos de metais como cobre, zinco e manganês nos primeiros 0,50m do perfil.
- Os metais pesados investigados exibem concentrações nas seções correspondentes à área do aterro, que são bastante superiores aos detectados na seção definida como natural, utilizada como *background* local. Alguns dos intervalos dos litotipos apresentaram altas concentrações de alguns metais pesados (valores de 56% para cobre e 23% para zinco).
- A utilização de dois tipos de aberturas nas amostras coletadas (EDTA e AAF) serviu de instrumento adequado para detectar os intervalos contaminados em teores mais baixos. Essas duas formas de abertura aplicadas em mesmas amostras serviram para distinguir a forma de contaminação existente no meio, e o grau de disponibilidade de alguns metais pesados para o meio físico.
- A existência de metais pesados como cádmio, chumbo e cromo na área estudada, é resultado do processo de extração de sucatas metálicas utilizadas como micronutrientes na agricultura (manganês, cobre e zinco). Cromo não apresenta teores que venham a torná-lo agente contaminante na área. Chumbo e

cádmio, no entanto, apresentam, em determinados locais, valores considerados anômalos para o meio, colocando-os como contaminantes.

- Com base na ocorrência de morfologias e mesmo de cristais de minerais sulfatados, como a gipsita, e na detecção de metais como cobre e zinco freqüentemente associados a enxofre, pressupõe-se que esses metais encontrem-se na forma de sulfatos.
- A investigação da morfologia dos diferentes materiais permitiu detectar a existência de formas concrecionárias, cujas cavidades servem de armadilha na retenção de metais pesados.

As investigações e caracterizações executadas sobre resíduo disposto sobre latossolo (cobertura laterítica) do Caso CL-Suzano permitem extrair as seguintes conclusões:

- Embora não tenha sido possível obter a composição inicial do resíduo disposto, pode-se confirmar que este resíduo é rico em magnésio, tendo como minerais mais significativos magnesita e brucita.
- O resíduo representa uma mistura de solo, com minerais residuais como quartzo, caulinitas, magnetitas, ilmenitas e zircões, associado com resíduos de tratamento industrial contendo magnésio e metais pesados como cobre, zinco, chumbo e manganês.
- Como primeira possibilidade, os metais pesados encontram-se incluídos no resíduo sob a forma de compostos estáveis. Uma segunda hipótese é que esses metais foram reprecipitados, formando então compostos estáveis. Quanto ao magnésio, a formação de numerosos cristais de diferentes gerações é um endosso à fácil dissolução e reprecipitação, mais intensamente no interior do resíduo do que no solo subjacente.
- Sem dúvida alguma, os metais pesados analisados nesse caso encontram-se presentes no resíduo sob a forma de fases sólidas estáveis e sua origem pode advir de três possibilidades. Uma, de que foram gerados no processo industrial em sua totalidade e posteriormente dispostos em mistura com solo. A segunda, de que tenham sido gerados por dissolução e reprecipitação no interior do próprio resíduo, após a disposição (o que confirma e favorece a explicação para diferentes gerações de compostos de magnésio). A terceira, de que parte dos

compostos tenha vindo do processamento industrial pré-deposição do resíduo sobre o solo, e que parte tenha se formado pós-deposição do resíduo. Esta última possibilidade é mais plausível, visto que não foi verificada tanta remobilização de materiais no interior do resíduo estudado.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise e compreensão do comportamento geoquímico de metais pesados nos solos representa uma tarefa na qual cada caso analisado exhibe um amplo número de variáveis e a complexidade é dada em função das particularidades de cada um. A apresentação dos quatro casos relatados nesta Tese é, em si, o exemplo claro da afirmação acima.

Como ficou demonstrado, a análise e compreensão da mobilidade e fixação de metais pesados em um perfil de solo representa temática complexa e exige a utilização de diversas técnicas de amostragem e análise para sua compreensão mínima. No presente estudo, testou-se a eficácia do uso de ferramentas de investigação científica comumente utilizadas em Geoquímica de Superfície, inseridas algumas modificações de procedimento visando caracterizar e compreender melhor o comportamento geoquímico de metais pesados no solo, envolvendo, dentro do possível, o perfil completo de alteração da rocha na qual os resíduos foram dispostos.

Ficou evidenciado, na maioria dos casos analisados, que formas de origem orgânica e formas de origem inorgânica, exibindo quase sempre morfologias concêntricas ou concrecionárias, ocorrem com certa assiduidade, tanto nos resíduos como nos solos, e representam armadilhas importantes de aprisionamento de metais pesados. Este autor e seus colaboradores não encontraram na literatura pertinente quaisquer menções ou descrições dessas formas.

Há inúmeras evidências de que os metais pesados provindos dos resíduos e mesmo no interior dos resíduos, encontrem-se, em boa parte, como compostos solúveis ou passíveis de solubilidade, precipitando-se, quando há pouca disponibilidade de água no meio, e solubilizando-se, quando há disponibilidade dela.

A aplicação da técnica de detecção mineral por difratometria de raios X mostrou-se eficaz apenas quando ocorrem minerais residuais e minerais secundários nos resíduos e nos solos. Quando a amostra representa uma mistura de resíduo e solo,

ou mesmo somente de resíduo, os picos obtidos são de difícil interpretação. Esse método é confiável quando os compostos encontram-se bem cristalizados; no entanto, verificou-se que em se tratando de resíduos, ou do impacto desses sobre solos, os produtos neoformados não exibem clara cristalinidade (os diagramas exibem sempre “ruídos” de fundo), o que acaba por diminuir a confiabilidade do método para esses tipos de casos.

A associação de análises químicas totais de amostras coletadas seletivamente com análises químicas qualitativas pontuais representa arma poderosa na identificação de diferentes características tanto dos resíduos como dos solos impactados por contaminação com metais pesados, principalmente se a essas técnicas associa-se a morfologia de fragmentos e de lâminas delgadas de materiais indeformados ao microscópio eletrônico de varredura. Tal associação deve ganhar maior importância se houver a possibilidade de obter-se cartas de repartição de elementos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRIANO, D.C., (1986). Trace elements in the terrestrial environment. New York, Springer Verlag, 532 p.
- ALLOWAY, B. J., (1990). Heavy metals in soils. London, Blackie and Son Ltd, 339p.
- ALLOWAY, B.J., (1995). Heavy metals in soils. London, Blackie Academic & Professional, 368p.
- ALMEIDA, F. F. M., (1964). Fundamentos geológicos do relevo paulista. Bol. Instituto Geológico, São Paulo, 41, p.169:263.
- ALMODOVAR, M. L. N.; PACHECO, A., (1997). Ocorrência de teores anômalos de cromo nas águas subterrâneas do município de Urânia, no noroeste paulista. I workshop sobre áreas contaminadas., Resumos expandidos pg.01, IGc/CETESB/ GTZ, São Paulo-SP.
- ALTAFINI. M.; MELLO Jr., R.F.; SÍGOLO, J. B., (1994). Caracterização do comportamento geoquímico de metais poluentes no manto de alteração na região de Suzano-SP. II Simp. Inic. Cient. PIBIC- USP, Bol. Res. OM3, pg 45, USP, São Paulo-SP.
- AMARANTE, A., (1997). Comportamento geoquímico de metais pesados em sedimentos argilosos da Bacia de São Paulo, Suzano-SP. Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências da USP, 98 pg. São Paulo-SP.
- AMARANTE, A.; SÍGOLO, J.B., (1996). Concentração de metais pesados (Cu, Zn, Mn e Mo) em horizontes argilo-orgânicos de rochas sedimentares da Bacia de São Paulo. Cong. Bras. de Geologia, 39, Salvador. Anais.Salvador, v.2, p.157-160.
- AMARANTE, A.; SÍGOLO, J.B., (1997). Utilização da geoquímica na contaminação industrial do solo por metais pesados: O estudo do comportamento do Zn,Cu, Pb, Mn, Mo e Cd em argila orgânica. Atas do V Simpósio de Geologia do Sudeste, pg 317-320. Penedo-RJ.
- ANDERSSON, A., (1977). Heavy metals in swedish soils: On their retention, distribution and amounts. Swedish J. Agric. Res., 7, pp 7 : 20.

- ANDREOLI, C. V.; BARRETTO, C.L.G.; BONNETI, B.R.P.; FERNANDES, F.; NERY, A. C., (1994). Tratamento e disposição final de lodo de esgoto no Paraná. SANARE - Revista Técnica da SANEPAR (Companhia de Saneamento do Paraná) – vol 1, N°1 julho, p.10-15, Paraná-PR.
- ANGLIN-BROWN, B.; ARMOUR-BROWN, A.; LALOR, G.C. (1995). Heavy metal pollution in Jamaica. 1. Survey of Cadmium, lead and zinc concentration in the Kintyre and Hope Flat districts. Environm. Geochem. Health. V.17, 51.
- AQUINO NETO, V., (1998). Avaliação do aproveitamento agrícola de lodos de cortume. Dissertação de mestrado, Esc. Sup. Agricultura Luiz de Queiroz, 168 p. Piracicaba –SP.
- ARAUJO, P. R. D. (Coordenador), (1994). Zoneamento Florestal: Proposta de gerenciamento da Região Metropolitana de São Paulo - DEPRN - Departamento Estadual de Proteção de Recursos Naturais, Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, 62p.
- ARGAMAN,Y.; WEDDLE, C.L. (1973)., Fate of heavy metals in physical-chemical treatment processes, in: Water 1973, AIChE Symposium Series, 70,136, pp 400 : 414.
- ASSUNÇÃO, J. C. B.; SÍGOLO, J. B., (1997). Influência do ambiente tropical em lodos gerados na estação de tratamento de esgotos de Barueri-SP: comortamento dos metais pesados. Rev. Bras. de Geociências, 27 (4): 355-364.
- ASSUNÇÃO, J.C.B. de, (1996). Análise Mineralógica, Geoquímica e Textural de lodos gerados e dispostos pela ETE de Barueri - SP: Associações com metais pesados e seus efeitos no solo. Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. São Paulo, IG/USP, 118 p.
- ASTDR (Agency for toxic substances and Disease registry), (1988). Toxicological profile for cadmium. US Public Health service and US Environmental Protection Agency, Atlanta, Georgia, USA.
- AUBERT, H.; PINTA, M. (1977). Trace Elements in Soils. Oxford, Elsevier Scientific Publ. Co, 395 p.

- AZIZ, M. A.; LAWRENCE, K. C. C., (1990). Potential utilization of sewage sludge. *Water Science Technology*, v.22, n.12: 277-285.
- BALMER, P.; FROST, R. C., (1990). Managing change in an environmentally conscious society: a case study, Gothemburg, *Water Science Tecnology*, v.22, n 12:45-56.
- BARRÈS, M., (1989). Rôle de la géologie dans l'elimination des déchets urbains et industriels, quelques exemples. *Mines & Carrières*, Paris, 71, p. 51-55.
- BASTIAN, K. R.; RYAN J. A., (1986). Design and management of successful land application systems. Em: *Utilization, Tratment, and Disposal of Waste on Land - Soil Science Society of America*, USA p.217-233.
- BATAGLIA, O.C.; FURLANI, P.R.; VALADARES, J.M.A.S., (1976). O molibdênio em solos do estado de São Paulo. In: *Congresso Brasileiro de Ciências do Solo*, 15, Campinas. *Anais.Campinas*, p.107-111.
- BEAR, F. E., (1964). *Chemistry of the soil*. 2th Editon. Reinhold Publishing Corporation, N.Y.
- BENNETT, G.F., (1989). Impact of toxic chemicals on local wastewater treatment plant and the environment. *Environmental Geology and Water Sciences*, 13 (3), p. 201-212.
- BERNARDES Jr., C.; HIRATA, R.; MENDES, J. M. B.; CLEARY, R. W. (1990). Remedial action for a industrial open dump-proposed activities and prospectives. *Intern. Seminar of pollution, proctection and control of ground water*, v. 1, p.138-149.
- BERROW, M. L.; REAVES, G.A., (1984). Background levels on trace elements in soils. In: *Proc. Of the Int. Conference Environm. Contamination*. CEP Consultants Ltd., Edinburgh, 333.
- BETTIOL, W., (1982). Utilização do lodo de esgoto como fertilizante. *Anais do Colóquio Regional sobre Matéria Orgânica do Solo*. CENA/USP, p 227:232., Piracicaba, São Paulo.
- BISDOM, E. B. A.; HENSTRA, S.; HORNESVELD, E. M.; JONGERIUS, A.; LETSCH, A. C., (1976). Wavelength and energy dispersive X-ray microanalysis with EMA

- and SEM-EDXRA on thin section of soils. Netherlands Journal of Agric. Science, 24 (4), p.209-222.
- BOARETTO, A. E., (1986). Estudo da Utilização do lodo de esgoto como fonte de nutrientes vegetais e seu efeitos sobre o solo e sobre as plantas - Relatório Técnico Final, convênio UNESP \ FINEP, Botucatu, 185p.
- BOLT, G. H.; BRUGGENWERT, M. G. (Eds), (1978). Soil chemistry- Developments in soil sciences, 5A. Elsevier Scientific Co. Amsterdam.
- BOULET, R., (1974). Topossequences de sols tropicaux en Haute-Volta. Equilibre et déséquilibre pédoclimatique. These Sci. Strasbourg et Mem. ORSTOM, n 85, 1978, 272 p.
- BRADY, N.C., (1989). Natureza e propriedade dos solos. Rio de Janeiro, Ed. Freitas Bastos, 598 p.
- BREWER, R., (1964). Fabric and mineral analyses of Soil. J. Wiley and Sons, N. York, 470p.
- BURKE, T. J., (1978). Alguns problemas e possíveis rumos para difusão de tecnologia gerencial entre produtores rurais - Seminário Nacional de Administração de Empresas Agropecuárias, Curitiba - PR, de 28 a 30/11/78 - FEALQ - Fundação de Estudos Agrários Luiz de Queiroz (24p. separata).
- CAMPANELLA, L.; CARDARELLI E.; FERRI, T.; PETRÔNIO, B. M.; PUPELLA, A. (1986). Evaluation of toxic metals leaching from urban sludge, Chemistry for protection of the environment, Proceedings of the Fifth International Conference, Leuven, Belgium, Pawlowski, L.; Alaerts G.; Lacy, W.J. Eds. Amsterda,-Oxford-New York- Toquio, p. 151-160.
- CASTELO BRANCO, M.A.; Balsa, M.E.; GUSMÃO, M.R.; VIEIRA e SILVA, J.M.; FERNANDES, M.L.; SEQUEIRA, E.M., (1996). Use of pyrite in the reclamation of degraded calcareous soils. Applied Geochemistry, vol. 11, p. 347-349.
- CASTRO, O.M.; CAMARGO, O.A.; CANTARELLA, H.; VIEIRA, S.R.; DECHEN, S.C.F. (1992). Teores de Zinco, Cobre, Manganês e Ferro em dois latossolos sob plantio direto e convencional. Campinas, Bragantia, 51 (1), p. 77-84.

- CATANI, R.A.; GALLO, J.R., (1951). A extração de manganês e suas formas de ocorrência em alguns solos do Estado de São Paulo. Campinas, *Bragantia*, 11 (7-9), p.255-266.
- CATANI, R.A.; KÜPPER, A., (1946). Algumas características químicas dos solos do Estado de São Paulo e sua interpretação analítica. Campinas, *Bragantia*, 6 (4), p. 147 - 163.
- CATI/SAA – Coordenadoria de assistência técnica integral, Secretaria de Agricultura e abastecimento do Estado de São Paulo, (1994). Manual técnico de manejo e conservação do solo e água. Campinas, CATI/SAA, Manual nº 39, v. 2.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, (1983). Resultados de análises sobre a caracterização microbiológica e química de fertilizante organo-mineral. IPT/CETESB, Proposta 202 256, 15 p. São Paulo-SP.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, (1989). Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo- 1989.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, (1982). Resultados de análises sobre a caracterização microbiológica e química de fertilizante organo-mineral - IPT/CETESB, proposta 202256, CETESB - São Paulo.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, (1988). Construção de poços de monitoramento de aquífero freático, São Paulo, 37p.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (1993). Relatório integrado de avaliação ambiental do subsolo e de medidas saneadoras. Relatório Interno 26/00001/91, 95 p. São Paulo-SP.
- CNPq/Organização Panamericana de saúde/Conselho Nacional de Pesquisa, (1985). Tecnologias apropriadas - saneamento básico.
- CONVENT, S., (1973). Notes techniques sur la preparation des lames minces de sol. Doc. Polycopié, E.N.S.A., Montpellier, 9 p.
- CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, (1990). Projeto Santa Isabel / Mogi das Cruzes / Mauá - Relatório Final. São Paulo, CPRM, V.1.

- COSTA, J.B. da, (1991). Caracterização e constituição do solo. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 527 p.
- COTRIM, A.R., (1991). Metais pesados na agricultura: consequências das elevadas concentrações de mercúrio, cádmio e chumbo nos solos. Relatório Interno, Produquímica Ind. e Com. Ltda.
- COTTER-HOWELLS, J.; CAPORN, S. (1996). Remediation of contaminated land by formation of heavy metals phosphates. *Applied Geochemistry*, vol.11, p. 335-342.
- CZUBA, M.; HUTCHINSON, T. C., (1980). Copper and lead levels in crops and soils of the Holland Marsh area- Ontario. *J. Environm. Qual.*, v. 9, 566.
- DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica da Secretaria de Serviços e Obras Públicas do Estado de São Paulo, (1975). Estudo de águas subterrâneas, Região administrativa 1, Grande São Paulo, v. 1. São Paulo-SP.
- DAGNINO, R. P., (1977). Tecnologia apropriada - uma alternativa? - Dissertação de Mestrado apresentada no Departamento de Economia da Universidade de Brasília, 257p.
- DAMASCENO, S., (1996). Remoção de metais pesados em sistemas de tratamento de esgotos sanitários por processo de lodos ativados e por um reator compartimentado anaeróbio. Dissertação de mestrado. Dpto. Hidráulica e saneam. da Esc. Eng. São Carlos, 141p. USP, São Carlos-SP
- DAUGA, C.; SÍGOLO, J. B.; MELFI, A. J., (1997). Geoquímica dos rejeitos industriais sólidos ricos em metais pesados (Zn, Cu, Pb e Mn) depositados sobre cobertura laterítica. VI Cong. Bras. Geoquímica, Anais, vol I, 225-227. Salvador-BA.
- DAUGA, C., (1998). Caracterização e comportamento de um resíduo industrial sólido, rico em metais pesados sobre cobertura laterítica. Exame de Qualificação. Instituto de Geociências da USP, 49 pg.
- DAVIES, B. E., (1983). Heavy metal contamination from base metal mining and smelting: implication for man and his environment. THORTON, I. (Ed.) *Applied Environmental Geochemistry*. London: Academic Press. Cap. 14, pg 425-462.

- DAVIES, B. E., (1987). An assessment of the exposure of young children to lead in the home environment. Science reviews Ltd. Northwood, London, 189.
- DAY, F. H., (1963). The chemical elements in nature. George G. Harrap and Co. Ltd. London.
- DEPRN - Departamento estadual de proteção de recursos naturais, (1990). Projeto Olho Verde. 118 p., São Paulo-SP.
- ECKENFELDER, Jr.W. W., (1991). Principles of water quality management. Malabar- Florida, Krieger Publishig Company, 717 pg.
- ELRASHIDI, M.A.; O'CONNOR, G.A., (1982). Influence of solution composition on sorption of zinc by soils. Soil Science Society of America Journal, 46 (6), p. 1152-1157.
- EMPLASA - Empresa Metropolitana de Planejamento da Grande São Paulo S.A, (1992). Sumário de dados da Grande São Paulo, São Paulo 1993, 240p.
- EYSING, G. G. J.; PADUA, H. B.; BERTOLETTI, S. A. E. P., (1987). Considerações preliminares sobre o nível de contaminação por metais pesados e pesticidas organoclorados no complexo estuarino lagunar Iguape-Cananéia e Vale do Ribeira. Simpósio sobre ecossistemas da costa sul e sudeste brasileira. Cananéia. Anais. São Paulo, ACIESP, v.3, pg. 258-266.
- FAO - Food Alimentation Organization, (1992). Wastewater treatment and use in agriculture, 125p.
- FARIA, A. da C. F., (1995). Resíduos e meio ambiente - Notas Ambientais - maio de 1996, nº5, São Paulo, 10 p.
- FORSTER, T. J., (1986). Institutional constraints on residuals use - Utilization, treatment, and disposal of waste on land - Soil Science of America, Inc. Madison Wisconsin Estados Unidos da América, p.235-243.
- FOTH, H. O., (1984). Fundamentals of soil science. Seventh edition. John Wiley and Sons, N.Y.
- FRIEBERG, L.; PISCATOR, M.; NORBERG, G., (1971). Cadmium in the environment. CRC Press, Ohio.

- FULLER, W. H.; WARRICK, A. W., (1985). Soils in waste treatment and utilization. Vols. 1 and 2, univ. Arizona, USA, CRC, Press, Florida.
- FULLER, W. H., (1978). Investigation of landfill leachate pollutant attenuations by soil. EPA 600, 21-78-158, U.S. Environmental Protection Agency. Merl, Cincinnati, Ohio.
- FULLER, W. H., (1982). Methods for conducting soil column tests to predict pollutant movement in land disposal: Hazardswaste. Proc. 8th Ann. Simp. Shults. D.EP. EPA. 60009 82-002. U.S. Environmental Protection Agency, Merl, Cincinnati, Ohio.
- GANZE, C. W.; WASHLSTROM, J. S.; TURNER, D. R., (1987). Fate of heavy metals in sludge disposal landspread operation- a case history. Water sciences technology.v.19. pg. 19.
- GOLDIN, I.; RESENDE, G. C., (1993). A Agricultura brasileira na década de 80 - crescimento numa economia em crise - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada Série IPEA - 138, Rio de Janeiro 119p.
- GOLDSCHMIDT, V. M. , (1954). Geochemistry. Oxford University Press. Oxford.
- GONZALEZ, C. C. C.; SÍGOLO, J. B., (1997). Caracterização micromorfológica, mineral e considerações geoquímicas na organização de lodo de ETE disposto sob condições tropicais. VI Cong. Bras. Geoquímica, Anais, Vol. I, pg 65-68. Salvador-BA.
- GÖSKET, J.; PRIETO, G.; PÖLMANN, H., (1996). Fixation of harmful substances in lamellan metal-metal-hydroxisalts. In: International Symposium on environmental Geochemistry in tropical Countries, 2, Cartagena-Colômbia.
- GRAY, F.; SANZOLONE, R. F., (1996). Environmental studies of mining of mineral deposits in Alaska. U.S. Geological Survey Bulletin 2156. Washington: US Gov. 41 pg.
- GRIFFIN R. A.; SHIMP, N. F., (1978). Attenuation of pollutants in Municipal landfill leachate by clay minerals. EPA 600 2-78-157. U.S. Environmental Protection Agency, Merl, Cincinnati, Ohio, 146 p.

- GROHMANN, F., (1972). Superfície específica do solo de unidades de mapeamento do Estado de São Paulo. II - Influência da matéria orgânica, dos óxidos de ferro livres e dos cátions trocáveis, na superfície específica total do solo. Campinas, Bragantia, 31 (14), p. 167-185.
- GUERTIN, R. K.; BORBEAU, G. A., (1971). Dry grinding of soil thin sections. Canadian Journal of soil Science, p. 243-248.
- GUILLORE, P., (1980). Methode de Fabrication mecanique et en Serie de Lames Minces. Inst. Nac. Agron., Depto. Sols. C. Geol. Ped. , 28 p.
- HAINES, R.C.; HARRIS, M.R., (1987). Main types of contaminants. Reclaming Contaminated Land, Blackie & Son Ltd., p. 39-60.
- HANNAH, S. A.; JELUS, M.; COHEN, J.M., (1977). Removel of uncommon trace metal by physical and chemical treatment processes, .Journ. Wast P. C. F., 49, p.2297-2309.
- HARRISON, R. M.; LAYEN, D. P. H., (1981). Lead pollution causes and control. Chapman and Hall Ltd. New York. 55.
- HERRERA, A. O., (1981). The generation of technologies in rural areas - Word Development v.9, p.21-35. Pergamon Press LTDA 1981, Grã-Bretanha.
- HIDROSERVICE, (1980). Planta geral do projeto da ETE de Barueri, São Paulo-SP, Escala 1: 5000.
- INÁCIO, M. M.; PEREIRA, V. G.; PINTO, M. S., (1993). Mercúrio em solos da área do Complexo Químico de Estarreja, Aveiro, Portugal. IV Congresso Brasileiro de Geoquímica, Brasília, Res. Exp. Vo.I, p. 331-333.
- INSTITUTE OF WATER POLLUTION CONTROL, (1978). I Sewage sludge III: Utilization an disposal - Manuals of Brithish Practice in Water Pollution Control, caps 1 e 2 p.13-90. United Kingdon, Londres.
- INSTITUTO AGRONÔMICO de CAMPINAS, (1990). Instruções agrícolas para o Estado de São Paulo, Boletim 200, Campinas, setembro de 1990.
- IPT/SA- Instituto de Pesquisa Tecnológicas do Estado de São Paulo, (1981). Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo. Secretaria de Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia – SICCT.,1981. São Paulo, IPT/SICCT, 2 V.

- INSTITUTO FLORESTAL, (1993). Inventário florestal do Estado de São Paulo, 199p. São Paulo, SP.
- INSTITUTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO – IGG, (1974). Folha Suzano (escala 1: 50.000).
- JORGENSEN, S. E.; JOHNSON, I., (1989). Principles of environmental science and technology. Elsevier, Amsterdam-Oxford- New York- Tokio.386 p.
- JORGENSEN, S.E., (1975). Do heavy metals prevent the agricultural use of municipal sludge?, in Water Research, Pergamon Press, Great Britain, vol 9, pp 163 : 170.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H., (1984). Trace Elements in Soils and Plants. Boca Raton, CRC Press Inc., 315 p.
- KARCZEWSKA, A., (1996). Metal species distribution in top and sub-soil in an area affected by copper smelter emissions. Applied Geochemistry, V.11, p. 35-42.
- KARCZEWSKA, A.; CHODAK, T.; KASZUBKIEWICZ, J., (1996). The suitability of brown coal as a sorbent for heavy metals in polluted soils. Applied Geochemistry, V.11, p. 343-346.
- KELLY, J.; THORNTON, I.; SIMPSON, P.R., (1996). Urban Geochemistry: a study of the influence of anthropogenic activity on the heavy metal content of soils in traditionally industrial and non-industrial areas of Britain. Applied Geochemistry, V.11, p. 363-370.
- KIEHL, E. J., (1985). Fertilizantes orgânicos. Ceres. 492 p. São Paulo-SP.
- KHAN, D. H., (1980). Lead in the soil environment. Technical report, Monitoring and Assessment Research Centre, Chelsea College, University of London.
- KOONER, Z. S., (1993). Comparative study of adsorption behaviour of copper, lead and zinc into goethite in aqueous systems. Environmental Geology, 21, p. 242-250.
- KUO, S.; BAKER, A.S., (1980). Sorption of copper, zinc and cadmium by acid soils. Soil Science Society of America Journal, 44 (5), p. 969-974.

- LAKE, D. L., (1987). Sludge disposal to land. Heavy metals in wastewater and sludge treatment process. Edited by John N. Lester - Londres - Inglaterra vol. II, Capítulo 5: 91-131.
- LAKE, D.L.; KIRK, P.W.W.; LESTER, J.N., (1989). Heavy metal solids association in sewage sludges. Water Research, Pergamon Press, Vol. 23, nº 3, pp 285 : 291
- LALOR, G.; JOHSON, A.; DAVIS, M.; VUTCHKOV, M., (1995). A geochemical atlas of Jamaica. Canoe Press University of West Indies, Kingston, Jamaica. 82 pg.
- LANDINGAN, P. J., (1989). Toxicity of lead at low dose. British Journal of Industrial Medicine. V.46, pg 493.
- LANDON, J.R. (Ed.), (1996). Booker tropical soil manual. Longman Scientific and technical, Booker Tate Ltd. United Kingdom.
- LECONTE, P., (1995). Les sites pollués, traitement des sols e des eaux souterraines. Technique & Documentation - Lavoiser. Paris. 198 pg.
- LEDIN, M.; PEDERSEN, K., (1996). The environmental impact of mine wastes-roles of microorganisms and their significance in treatment of mine wastes. Earth Sciences Reviews, v. 41, pg. 67-108.
- LEEPER, G.W., (1947). The forms and reactions of manganese in the soil. Soil Science, 63, pg 79.
- LINSTED, K. D.; BENNET, E. R., (1973). Evaluation of treatment for urban wastewater reuse. Environment Technic. Ser. EPA-R2- 73-122, Washington, D.C.
- LINSTED, K. D.; HOUCK, C. P.; O'CONNOR, J. T., (1971). Trace elements removal in advanced wastewater treatment processes. J.W. P.C.F., 43, p. 1507-1513.
- LOGSDON, G. S.; SIMONS, J. M., (1973). Removal of trace inorganics by drinking water treatment unit processes. Paper Press at 75Th Ann. Meet. Am. Inst. Chem. Eng.
- LORING, D.H.; ASMUND, G., (1989). Heavy metal contamination of a Greeland Fjord System by mine wastes. Environmental Geology and Water Sciences, 14 (1), p. 61-71.

- LUND, C. J.; BETTY, E. E.; PAGE, A.C.; ELLIOT, R. A., (1981). Occurrence of naturally high cadmium levels in soils and its accumulation by vegetation. J. Environmental Quanal. 10,551.
- MALAVOLTA, E., (1994). Fertilizantes e seu impacto ambiental: metais pesados, mitos, mistificação e fatos. São Paulo, Produquímica, 153 p.
- MALINI, S.; NAGAIA, N.; PARAMESH, L.; VENKATARAMAIAH, P., (1995). Study of the distribution of trace elements in soils in and around mysore City, Karnataka. Environmental Geology, 26, p. 107-110.
- MALM, O.; PFEIFFER, W. C.; FISZMAN, M.; AXCUE, J. M., (1980). Transport and availability of heavy metals in the Paraíba do sul-Guandu river system, Rio de Janeiro state. Brasil. The science of total environment, 75, p.201-209.
- MANSKAYA, S. M.; DROZDOVA, T. V., (1968). Geochemistry of organic substances. Pergamon Press, N.Y.
- MANSON, B.; MOORE, C. B., (1982). Principles of Geochemistry. Fourth Edition, John Wiley and Sons, N.Y.
- MANTEI, E.J.; COONROD, D.D., (1989). Heavy metal content in the stream sediments adjacent to a sanitary landfill. Environmental Geology and Water Sciences, 13 (1), p. 51-58.
- MARUYAMA, T.; HANNAH, S. A.; COHEN, J. M., (1975). Metal removal by physical and chemical treatment processes. J.W.P.C.F., 47, p.962-975.
- MATHEWS P. J., (1983). Sludge management and related aspects in the U. K. - Anglian Water Authority
- MATHEWS, W.H.; BUSTIN, R.M., (1994). Trace metal geochemistry of peat under a sanitary landfill - a reconnaissance. Environmental Geology, 23, p.14-22.
- MATTIAZZO, M. E.; GLÓRIA, N. A., (1995). Parâmetros para adição a solos de resíduos contendo metais. I: Estudos com soluções. XXV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 23 a 29 de julho de 1995, Viçosa MG.
- McBRIDE, M.B., (1994). Environmental geochemistry of soils. New York, Oxford University Press, 406 p.

- McGRATH, S. P.; LOVELAND, P. J., (1992). The soil geochemical atlas of England and Wales. London, Blackie Academic, 101p. London.
- MEDEIROS, J. A.; MEDEIROS, L. A., (1993). O que é tecnologia? coleção primeiros passos Editora Brasiliense - São Paulo, 90 p.
- MELLO Jr. R. F., (1998). Geoquímica da contaminação industrial do solo e do subsolo por metais pesados na região de Suzano-SP. Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências da USP 113 pg. São Paulo-SP.
- MELO, M.S.; CAETANO, S.L.V.; COIMBRA, A.M., (1986). Tectônica e sedimentação na área das bacias de São Paulo e Tremembé. Congresso Bras. de Geologia, 34, Goiânia. Anais. Goiânia, p. 321-336.
- MELO, M.S.; PONÇANO, V.L.; MOOK, W.G.; AZEVEDO, A.E.G.de., (1987). Datações C14 em sedimentos quaternários da Grande São Paulo. Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário - ABEQUA, 1, Porto Alegre. Anais.Porto Alegre, p.427 -437.
- MERTZ, W. (1979). Chromium occurrence and function in biological systems. *Physiol. Rev.* v. 49, pg 163.
- MIELKE, H. W.; ADANS, J. L.; CHANEY, R. L.; MIELKE Jr, P. W. ; RAVIKUMAR, V. C., (1991). The patterns of cadmium in the environment of five Minnesota cities. *Environm. Geoch. Health*, v.13, pg 29.
- MOGOLLÓN, J. L.; BIFANO, C., (1993) Mobil metallic elements in a urbanized tropical catchment, Lake Valencia, Venezuela. *Chemical Geology*, v. 107, p.431-434.
- MOIR, A. M.; THORTON, I., (1989). Lead and cadmium in urban allotment and garden soils and vegetables in the United kingdom. *Environm. Geochemical. Health* v. 11, pg. 113.
- MONTEIRO, M. A. A.; LANDIM, J. R. M.; MOLINA FILHO, J.; SOUZA, A. O. (1983). Fatores que orientam a ação de seleção de tecnologia na agricultura - XXI Congresso Brasileiro de Economia e Sociologia Rural, 21., Brasília, Sociedade Brasileira de Economia Rural, V.2, P. 73-74.

- NAS - National Academy of Sciences, (1977). Drinking water and health. NAS, Washington, D.C. pg 939.
- NATIONAL ENVIRONMENTAL PROTECTION BOARD, (1989). Agricultural use of sewage sludge - controlling metal contamination of soils. Prit. Norstedts Tryckri A B, Stockolm, 39p. Suécia.
- NAVARRA, C.T.; FURTADO, V.V.; EICHLER, B.B.; PRADO, O.R., (1980). Distribuição da matéria orgânica nos sedimentos costeiros e nos solos hidromórficos da orla litorânea do Estado de São Paulo. Boletim do Instituto Oceanográfico - *IO/USP*, v. 29, p.267-270.
- NILSSON, R., (1971). Removal of metals by chemical treatment of municipal waste water. Water Research, Pergamon Press, Great Britain, Vol. 5, pp 51 : 60
- NIMER, E., (1989). Clima. Geografia do Brasil - Região Sudeste. Rio de Janeiro, IBGE, V.3, p. 51-89.
- NRCC - National Research Council of Canada, (1973). Lead in the Canadian environment, Ottawa.
- OHLWEILER, O. A., (1957). Teoria e método de análise quantitativa. Ministério Ed. Cultura, 748 p., Rio de Janeiro-RJ.
- OLIVEIRA, J. B., (1995). Comportamento de metais pesados e formas nitrogenadas em solos tratados com lodo de esgoto - Dissertação de mestrado - projeto - março de 1995, ESALQ - USP.
- OLIVEIRA, J.B. de; JACOMINE, P.K.T.; CAMARGO, M.N., (1992). Classes gerais de solos do Brasil: guia auxiliar para seu reconhecimento. Jaboticabal, FUNEP, 201.
- ORGANIZACION PANAMERICANA DE LA SALUD, (1992). Reunion consultiva sobre disposicion de excretas y águas residuales em América Latina y el Caribe. Séri Ambiental n° 11 Washington D. C. Estados Unidos das Américas.
- ORSTOM - CAYENNE, (1984). Methode d' Induration des echantillons de sols a l'aide de verniz, technique employee a Cayenne. Inspereé de la technique de l' Inst. Geol. Starsbourg. Apostila e manuscrito, 6 p. Cayenne, Guiana Francesa.

- OSHIMA, Y., (1993). Treatment, disposal and utilization of sewage sludge in Japan. Em Sewage Works in Japan, 1986 - Japão p.48-60.
- PARISOT, J.C.; BOHNAL, L.; SÍGOLO, J.B., (1986). Um método de endurecimento de amostras friáveis com emprego de verniz. Comparação com outros métodos. Bol. Inst. Geoc., 15, pp 11 :14.
- PARKMAN, R.H.; CURTIS, C.D.; VAUGHAN, D.J., (1996). Metal fixation and mobilisation in the sediments of the Afon Goch estuary - Dulas Bay, Anglesey. Applied Geochemistry, V.11, p. 203-210.
- PELLOUX, P.; DABIN, B.; FILLMANN, G.; GOMEZ, P., (1971). Méthode de détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange dans les sols. Inst. Doc. Tech, 17, Orstom, Paris.
- PERRY, H.M.; ERLANGER, M.; PERRY, E. F., (1977). Elevated systolic pressure following chronic low-level cadmium feeling. Am. J. Physiol., 232, H114.
- PINTO M. A. J., (1993). Manejo e destinação de lodos produzidos em estações de tratamento de esgotos no Distrito Federal. Em: II Seminário sobre Tratamento e Disposição de lodos, Rio de Janeiro, 13 a 16 de dezembro de 1993.
- PMS - Prefeitura Municipal de Suzano, (1991). Plano Diretor do Município- item III. Município de Suzano- Dados Gerais. P. 33-38. Suzano - São Paulo.
- POSSA, M. V. ; LUZ, A. B., (1984). Amostragem para processamento mineral. Série Tecnologia Mineral, N° 30. São Paulo-SP.
- PRIMAVESI, A., (1984). Manejo ecológico do solo: a agricultura em regiões tropicais - Ed. Nobel - 6ª ed. 541p.
- PROHIC, E.; JURACIC, M., (1989). Heavy metals in sediments - problems concerning determination of the antropogenic influence. Study in the Krka River estuary, Eastern Adriatic Coast, Yugoslavia. Environmental Geology and Water Sciences, 13 (2), p. 145-151.
- RAIJ, B.V.; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S.; BATAGLIA, O.C., (1987). Análise química do solo para fins de fertilidade. Campinas, Fundação Cargill, 170 p.

- RATTNER, H., (1980). Tecnologia e Sociedade - Uma proposta para os países subdesenvolvidos - Ed. Brasilienses - 183p.
- RCEP - Royal Commission on Environmental Pollution, (1983). Lead in the environment. Ninth Report. HMSO. London.
- RDA - Recommended Dietary Allowances, (1989). Food and nutrition board. Tenth Edition. National Academy of Sciences, Washington, D.C.
- RIBEIRO FILHO, E., (1972). Geologia e petrologia dos maciços de Itatiaia e Passa Quatro. Bol. Fac. Fil. Ciênc. Letr. Universidade de São Paulo, N° 302, Geologia 22, 1-93.
- RICCOMINI, C., (1989). O Rift continental do sudeste do Brasil. Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. São Paulo, IG/USP, 256 p.
- RICCOMINI, C.; COUTINHO, J.M.V.; GUARANÁ, C.A.; COIMBRA, A.M.; HACHIRO, J., ATENCIO, D.; IOMASA, W.W., (1988). Evidências de hidrotermalismo em sedimentos da Bacia de São Paulo: Considerações Genéticas. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 60, p. 105-106 (Resumos).
- ROBINSON, W. O., (1929). Detection and significance of manganese dioxide in the soil. Soil Science, 27, 335.
- ROS, J. P. M.; SLOOFF, W. (Eds.), (1988). Integrated criteria document cadmium. Report n° 758476004. National Institute of Public Health and Environmental Protection. Bilthoven. The Netherlands.
- SABESP - Companhia de Saneamento Básico de São Paulo, (1989). Relatório de impacto ambiental da obras previstas na alternativas 3 e 5B do Plano Diretor de Esgotos da RMSP, 200p.
- SABESP - Companhia de Saneamento Básico de São Paulo, (1992a). Estudo de concepção de disposição final dos lodos de esgoto das ETE's Barueri e Suzano - ETATEC consultores s/c Ltda, 162 p. Estudos Ambientais para obtenção de licença de instalação (não publicado).
- SABESP - Companhia de Saneamento Básico de São Paulo, (1992b). Plano Diretor de Esgotos - RMSP - Escopo dos estudos ambientais - Programas e medidas

- adotadas - Estudos para obtenção de Licença de Instalação Dez/92 - Comissão especial para o Programa de despoluição do rio Tietê - Projeto Tietê 113 p. (não publicado).
- SABESP - Companhia de Saneamento Básico de São Paulo, (1993). Disposição final dos lodos das ETE's de Barueri e Suzano - Estudo de viabilidade técnica - Relatório final vol I e II Hidroservice - (não publicado)
- SABESP - Companhia de Saneamento Básico de São Paulo, (1996). EIA/RIMA - Estudo de impacto ambiental e relatório de impacto ambiental relativo aos plano de ação intermediário e de longo prazo para a disposição final e/ou aproveitamento dos lodos das estações de tratamento de esgotos de Barueri, Suzano, ABC, Parque Novo Mundo e São Miguel - Região Metropolitana de São Paulo - 5 volumes, Consórcio ETEP ESTATICA JNS.
- SALOMONS, W., (1995). Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 52, pg. 5-23.
- SAMANTA, G.; CHATTERJEE, A.; DAS, D.; CHOWDHURY, P. P.; CHANDA, C. R.; CHAKRABORTI, D., (1995). Calcuta Pollution: Part V. Lead and other heavy metal contamination in a residential area from factory producing lead-lingots and lead-alloys. *Environmental Technology*, v.16, nº 3, p.223-231.
- SANCHES, P. P., (1981). Suelos del Trópico: características y manejo - (E. HCA: série de libros y materiales educativos; 48. San José, Costa Rica.
- SANTOS, H. F., (1989). Unidade produtora de fertilizantes de Vila Leopoldina. DAE v.49, nº 157, out/dez/89 - São Paulo - SP.
- SANTOS, J. A. de O., (1990). Soluções de baixo custo para problemas de saneamento ambiental – Dissertação de mestrado. Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, 107p. São Paulo-SP.
- SÃO PAULO, (1972a). Estudo das águas subterrâneas, Avaliação preliminar, mapas. Departamento de águas e Energia Elétrica da Secretaria de Serviços e Obras e Obras Públicas do Estado de São Paulo.

- SÃO PAULO, (1972b). Estudo das águas subterrâneas, avaliação preliminar, textos. Departamento de águas e Energia Elétrica da Secretaria de Serviços e Obras Públicas do Estado de São Paulo
- SCHUMACHER, E. F., (1977). O negócio é ser pequeno: um estudo de economia que leva em conta as pessoas. Rio de Janeiro, Zahar.
- SCHWART, L.; SPALLHOLZ, J. E., (1978). Growth effects of small cadmium supplements in rats maintained under trace-element controlled conditions. Ed. Proc. Inst. Cadmium Conf. 1st Met. Bull. Ltd. Worcester park, England, 105.
- SEADE., (1994). Fundação Sistema de Análise de Dados - Anuário Estatístico do Estado de São Paulo., 1993, 833p.
- SHINZATO, M. C., (1997). Comportamento geoquímico de íons metálicos associados a solos/sedimentos e águas subterrâneas em indústria de reciclagem de alumínio. Exame de qualificação, Prog. Pós-graduação Mineralogia e Petrologia, Instituto Geociências USP, 58 pg, São Paulo-SP.
- SIEGEL, F.R. (Ed.). (1979). Review of research on modern problems in geochemistry. Earth Sciences, vol.16, United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. N.Y.
- SÍGOLO J. B.; MELLO Jr. R. F., (1995). Comportamento geoquímico de metais pesados no meio não saturado. V Cong. Bras. De Geoquímica e III Cong. Geoquímica PALOP. Anais, CD room. Niterói-RJ.
- SÍGOLO, J. B.; ASSUNÇÃO, J. C. B., (1995). Concentração e dispersão de metais pesados associados a rejeitos urbanos da ETE de Barueri-SP. V Cong. Bras. Geoquímica e II Cong. Geoquímica PALOP, Anais, CD room e poster. Niteroi-RJ.
- SÍGOLO, J. B., (1997). Resíduos de origem industrial. Os metais pesados e o solo. Estudo de Casos. I Workshop sobre áreas Contaminadas. IgC/ USP/ CETESB/GTZ. Bol. Res. Expandidos, p.25-28. São Paulo-SP.
- SÍGOLO, J. B., (1988). As formações bauxíticas lateríticas do maciço alcalino de Passa Quatro-MG. Sua Evolução micromorfológica, geoquímica e as implicações de relevo. 186 pg. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências da USP, São Paulo-SP.

- SÍGOLO, J.B.; AMARANTE, A., (1996). Heavy Metal retention in a organic argillaceous layer near a chemical industry in Suzano, State of Sao Paulo, Brazil. International Symposium of Environmental Geochemistry in Tropical Countries, 2, Cartagena. CD-ROM. Cartagena-Colômbia.
- SÍGOLO, J.B.; AMARANTE, A., (1997). Zn, Mo, Mn and Cu concentration in an argillaceous layer near a chemical industry in Suzano, State of Sao Paulo, Brazil. Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, 4, Braga. Actas da 10ª Semana. Braga, p. 511-514.
- SÍGOLO, J.B.; MELLO Jr., R. F., (1994). O uso da geoquímica na caracterização da contaminação industrial do solo por metais pesados: um caso prático. Congresso Brasileiro de Geologia, 38, Camboriú. Anais. Camboriú, V.1, p. 63-64.
- SILLANPÄÄ, M., (1972). Trace elements in soil and agriculture. FAO Soils Bulletin, 17.
- SILVA, R. H. P., 1997. Geoquímica e impacto ambiental do arsênio no vale do Ribeira. (SP-PR). Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas. 100 pg. Inédito.
- SMITH, S. R., (1994). Effect of soil pH on availability to crops of metals in sewage sludge-treated soils. I. Nickel, copper and zinc uptake and toxicity to ryegrass. Environmental Pollution, v. 85, nº 3, p. 321-327.
- SOMMERS, L. E.; BARBARICK, K. A., (1986). Constraints to land application of sewage sludge. Utilization, Treatment, and Disposal of Waste on Land p193-216, Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- STEPHENSON, T., (1987). Source of heavy metals in wastewater. Heavy metals in Wastewater and sludge treatment processes. Edited by John N. Lester - Londres Inglaterra, volume I capítulo 2:31-63.
- STONE, B., (1990). Evolution and diffusion of agricultural technology in China - International food Agriculture, and Rural Development, Edited by Kotler, Smith Institution Press.
- SURITA, C. A.; ELLERT, N.; SAITO, M. M.; SILVA, L.H., (1997). Contaminação de águas subterrâneas e solo devido a disposição de resíduos de curtume em

- superfície. I workshop sobre áreas contaminadas, Resumos expandidos pg.37, IG/CETESB/ GTZ, São Paulo-SP.
- SWAINE, D. J., (1978). Lead in the environment. J. Proc. Royal Soc. New South Wales, 111, 41.
- SWENNEN, R.; KEER, I. V.; VOS, W. de., (1994). Heavy metal contamination in overbank sediments of the Geuf River (East Belgium) : its relation to former Pb-Zn mining activities. Environmental Geology. Springer-Verlag, v.24, pg 12-21.
- TAKIYA, H., (1991). Aplicações de métodos quantitativos espaciais a dados geológicos da Bacia de São Paulo. Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. São Paulo, IG/USP, 109p.
- TAN, K.H., (1993). Principles of soil chemistry. New York, Marcel Dukker Inc, 2nd Edition, 362p
- THORTON, I. (Ed.), (1988). Geochemistry and health. Proceedings of the second International Symposium. Monograph Series. Environmental Geochemistry and health. Anthony Rowe Ltd. Chippenham, Wiltshire. UK.
- THORTON, I., (1996). Impacts of mining on the environment: some local, regional and global issues. Applied Geochemistry, v. 11, p. 355-361.
- UNDERWOOD, E. J., (1977). Trace elements in human and animal nutrition. Fourth Edition. Academic Press Inc. London.
- UNDERWOOD, E. J., (1981). The mineral nutrition of livestock. Commonwealth Agriculture Bureau, London.
- URE, A. M.; BERROW, M. L., (1982). The elemental constituents of soils. Bowen H. J. M. (Ed.), Environmental Chemistry, v.2, pg 94. London, Royal Society of Chemistry, Special Report Series.
- USEPA - U. S. Environment Protection Agency, (1979). Process design manual for sludge treatment and disposal. September, 1979 - EPA625/1-79-011, USA.
- USEPA - U. S. Environment Protection Agency, (1985). Summary of environmental profiles and hazard indices for constituents of municipal sludge: Methods and Results. U. S. Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards, Washington, D. C. USA.

- USGS - United States Geological Survey, (1976). Lead in the environment. Professional Paper, N° 957, Washington, D.C.
- VALADARES, J. M. A. S., (1975). Cobre em solos do Estado de São Paulo. I-Cobre total. Campinas, Bragantia, 34, p.125-132.
- VALADARES, J.M.A.S.; CATANI, R. A., (1975). Zinco em solos do Estado de São Paulo. I. Zinco total. Campinas. Bragantia, 34, (5), p.133-139.
- VANZO J. E., (1990). Aplicação de lodo na agricultura - Relatório de viagem técnica da SABESP 36p. (não Publicado).
- VERBEKE, M., (1969). Sur un procede de fabrication de lames minces dans roches peu cimentees et des sols. Bulletin de la Societe Geologique de France, serie 7, 11 (3) 426 - 433.
- VINAGADOV, A. P., (1959). The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils. Second edition. Consultants Bureau. Inc. N.Y.
- WALDRON, H. A. (Ed.), (1980). Metals in the environment. Acad. Press Inc. London.
- WEBER, J., (1981). Trace metals in agriculture. Effects of heavy metals pollution on plants - vol II, 159-184. Edited by N. W. Leep - Liverpool - Inglaterra.
- WEDEPOHL, K. H. (Ed.), (1978). Handbook of geochemistry. Vols. II-IV Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, N.Y.
- WILLIAMS, T. M.; OWEN, R. B., (1992). Geochemistry and origins of lacustrine ferromanganese nodules from the Malawi Rift, Central Africa. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 56, 2703.
- WILLIAMS, T. M., (1992). Diagenetic metal profiles in the recent sediments of Scottish freshwater loch. *Environmental Geology and Waters Sciences*, v.20, pg 117.
- WORD HEALTH ORGANIZATION, (1972). Sixteenth Report of the joint FAD/WHO Expert Committee on food additives. WHO Technical Report Series N° 505, Word Health Organization, Geneva.
- YOKODA, S., (1986). Sewage sludge for agriculture and green spaces in Toyohashi city. *Sewage Works in Japan*. Japão, p.54-66.

APÊNDICE I

APÊNDICE I. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA AMOSTRAS DO RESIDUO DISPOSTO NO CASO ETE-BARUERI

DRX - 1

DRX-2

DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA AMOSTRAS DO SOLO SOTOPOSTO NO CASO ETE-BARUERI

DRX - 3

DRX - 4

DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA AMOSTRAS DOS LITOTIPOS ESTUDADOS NO CASO SA-SUZANO

Difratograma de Raios X de amostra do perfil localizado a jusante da lagoa de infiltração (acima). Abaixo, DRX de amostra localizada no interior da lagoa.

Resultado de Difratoograma de Raios X em amostra localizada a montante da lagoa de infiltração.

APÊNDICE II

APÊNDICE II. TABELAS DE RESULTADOS ANALÍTICOS QUÍMICOS

A. I. Tabelas de Análises Químicas do caso ETE

TABELA VII.1.2 - Teores dos metais no resíduo disposto (T_d) Abertura: Ácidos Fortes a Quente

INTERVAL O (m)	PONT O MÉDIO	Amostra	TEOR T _d NO RESÍDUO DISPOSTO (mg/kg) ABERTURA : ÁCIDOS FORTES A QUENTE								
			Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
0,10 a 0,20	0,15	CNA-01	12,70	5,00	257,00	410,00	208,00	103,00	950,00	43900,00	490,00
0,20 a 0,40	0,30	CNA-02	21,20	9,00	470,00	610,00	274,00	143,00	1570,00	40900,00	510,00
0,40 a 0,60	0,50	CNA-03	21,00	8,20	730,00	520,00	320,00	163,00	1490,00	47000,00	620,00
0,80 a 1,00	0,90	CNA-04	21,40	7,70	640,00	510,00	280,00	147,00	1400,00	39500,00	550,00
1,80 a 2,00	1,90	CNA-05	36,20	14,40	870,00	820,00	400,00	224,00	1710,00	41900,00	350,00
2,70 a 2,80	2,75	CNA-06	35,00	9,80	910,00	770,00	395,00	220,00	2750,00	38700,00	380,00
Média			24,58	9,02	647,17	606,67	312,83	166,67	1645,00	41983,33	483,33
Desvio Padrão			9,16	3,10	248,70	159,83	74,80	47,21	599,66	3064,91	102,31
Erro da média			3,74	1,27	101,54	65,25	30,54	19,28	244,82	1251,29	41,77
Valor mais provável (limite de confiança. de 90 %) (Student)			24,58 ± 7,54	9,02 ± 2,56	647,17 ± 204,60	606,67 ± 131,48	312,83 ± 61,54	166,67 ± 38,85	1645,00 ± 493,31	41983,33 ± 2521,34	483,33 ± 84,17

TABELA VII.1.6 - Teor de metais no resíduo disposto - Abertura: Água Deionizada a Quente

INTERVALO (m)	PONTO MÉDIO (m)	Amostra	TEOR T _{dH2O} NO RESÍDUO DISPOSTO (mg/kg) - ABERTURA: ÁGUA DEIONIZADA A QUENTE								
			Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
0,10 a 0,20	0,15	CNA-01	Nd	Nd	nd	24,00	6,00	nd	4,00	26,00	nd
0,20 a 0,40	0,30	CNA-02	Nd	0,80	nd	18,00	15,00	nd	10,00	88,00	20,00
0,40 a 0,60	0,50	CNA-03	Nd	0,30	nd	11,00	14,00	nd	7,00	60,00	nd
0,80 a 1,00	0,90	CNA-04	0,20	Nd	nd	7,00	12,00	nd	8,00	80,00	20,00
1,80 a 2,00	1,90	CNA-05	0,40	Nd	6,00	140,00	127,00	nd	26,00	56,00	nd
2,70 a 2,80	2,75	CNA-06	0,20	0,30	7,00	80,00	162,00	4,00	38,00	160,00	20,00
Média			0,13	0,23	2,17	46,67	56,00	0,67	15,50	78,33	10,00
Desvio Padrão			0,16	0,31	3,37	52,92	69,51	1,63	13,47	45,47	10,95
Erro da média			0,07	0,13	1,38	21,60	28,38	0,67	5,50	18,56	4,47
Valor mais provável (Limite de confiança de 90%)			0,13 ± 3,14	0,23 ± 0,26	2,17 ± 2,79	46,67 ± 43,52	56,00 ± 57,19	0,67 ± 1,35	15,50 ± 11,08	78,33 ± 37,39	10,00 ± 9,01

A.II. Tabelas de Resultados Analíticos do caso PA

Tabela VII.2.1 - Teor de matéria orgânica, caracterização granulométrica e conteúdo de metais pesados no furo TL-01.

Profundidade (m) / Unidade	%mo	Caracterização Granulométrica (%)			Conteúdo em metais pesados(mg/kg)					
		argila	Silte	areia	Cu	Pb	Zn	Mn	Mo	Cd
0.75-1.00 ⁽¹⁾	5	43.0	10.4	46.6	128.6	3.0	297.4	618.0	59.8	2.0
1.75-2.00 ⁽¹⁾	3	33.5	4.7	61.8	135.0	16.0	219.9	601.0	60.8	2.0
2.50-2.75 ⁽¹⁾	2	23.5	14.0	62.5	262.2	17.0	291.3	602.0	55.6	0.6
3.00-3.25 ⁽¹⁾	1	28.2	23.1	48.7	417.8	29.0	205.6	794.0	77.6	3.3
3.25-3.50 ⁽¹⁾	1	42.2	16.4	41.4	517.1	12.0	233.3	827.0	429.5	2.8
3.50-3.75 ⁽²⁾	5	34.6	19.2	45.5	809.7	18.0	249.3	1249.0	423.1	0.0
3.75-4.00 ⁽²⁾	7	32.1	24.8	43.1	841.4	21.0	230.5	1340.0	409.2	2.2
4.00-4.25 ⁽²⁾	4	33.6	23.5	42.9	792.8	11.0	231.4	1276.0	372.9	1.4

(1) = colúvio; (2) = argila cinza-escuro, sedimento da Bacia de São Paulo; (3) = silte cinza-claro, sedimento da Bacia de São Paulo. Nd = não determinado.

Tabela VII.2.2. - Teor de matéria orgânica, granulometria e conteúdo de metais pesados no furo TL-02.

Profundidade (m) / Unidade	% mo	Caracterização Granulométrica (%)			Conteúdo em metais pesados(mg/kg)					
		argila	silte	areia	Cu	Pb	Zn	Mn	Mo	Cd
0.75-1.00 ⁽¹⁾	1	45.2	12.9	41.9	126.2	12.0	127.4	339.0	72.1	3.3
1.50-1.75 ⁽¹⁾	2	41.5	4.9	53.6	65.2	30	117.9	540.0	73.0	2.8
2.00-2.25 ⁽¹⁾	2	29.0	10.8	60.2	48.6	0.0	135.9	303.0	53.8	0.0
2.50-2.75 ⁽¹⁾	2	40.2	11.9	47.9	151.8	2.6	208.8	421.0	68.7	2.2
3.00-3.25 ⁽²⁾	5	n.d.	n.d.	n.d.	391.7	10.0	187.2	597.0	403.3	1.4
3.50-3.75 ⁽²⁾	6	28.3	16.3	55.4	704.8	26.0	206.6	950.0	404.6	1.6
3.75-4.00 ⁽²⁾	5	29.1	22.4	48.5	672.0	25.0	207.0	907.0	396.6	1.6
4.00-4.25 ⁽²⁾	5	31.5	22.5	46.0	567.9	47.0	234.0	700.0	483.9	4.2

(2) = colúvio; (2) = argila cinza-escuro, sedimento da Bacia de São Paulo; (3) = silte cinza-claro, sedimento da Bacia de São Paulo. Nd = não determinado.

Tabela VII.2.3 - Teor de matéria orgânica, granulometria e conteúdo de metais pesados no furo TL-03.

Profundidade (m)	% mo	Caracterização Granulométrica (%)			Conteúdo em metais pesados(mg/kg)					
		argila	silte	areia	Cu	Pb	Zn	Mn	Mo	Cd
0.75-1.00 ⁽¹⁾	n.d.	39.1	23.0	37.9	151.8	13.0	208.8	421.0	68.7	3.4
1.50-1.75 ⁽¹⁾	2	37.2	10.5	52.3	115.3	30	191.1	186.0	68.6	2.8
2.00-2.25 ⁽¹⁾	2	n.d.	n.d.	n.d.	129.3	25	287.9	168.0	72.1	2.6
2.25-2.50 ⁽¹⁾	3	40.8	13.0	46.2	136.2	11	261.5	191.0	350.8	0.4
2.75-3.00 ⁽²⁾	4	43.7	12.7	43.6	303.7	32	157.2	554.0	398.0	1.2
3.00-3.25 ⁽²⁾	5	36.2	18.7	45.1	615.4	24	169.3	825.0	397.0	1.0
3.50-3.75 ⁽²⁾	5	33.5	19.0	47.5	802.3	9	203.5	1039.0	52.3	0.0
3.75-4.00 ⁽²⁾	4	34.0	20.0	46.0	496.0	18	163.2	628.0	361.1	0.6
4.75-5.00 ⁽³⁾	2	18.3	23.5	58.2	134.7	0	81.1	148.0	318.6	0.0

(3) = colúvio; (2) = argila cinza-escuro, sedimento da Bacia de São Paulo; (3) = silte cinza-claro, sedimento da Bacia de São Paulo. Nd = não determinado.

Tabela VII.2.4 - Teor de matéria orgânica, caracterização granulométrica e conteúdo de metais pesados no furo TL-04.

Profundidade (m)	% mo	Caracterização Granulométrica (%)			Conteúdo em metais pesados (mg/kg)					
		argila	silte	areia	Cu	Pb	Zn	Mn	Mo	Cd
0,25-0,50	8	20,4	17,1	62,5	438	16	1075	27	512	0,0
0,50-0,60 ⁽¹⁾	4	n.d.	n.d.	n.d.	857	47	1136	333	544	2,0
0,75-1,00 ⁽¹⁾	n.d.	35,6	20,0	44,4	861	76	1120	347	496	0,2
1,00-1,25 ⁽¹⁾	4	31,8	22,0	46,2	945	129	721	423	369	0,6
1,25-1,50 ⁽¹⁾	4	28,4	20,2	51,4	501	75	247	488	315	0,0
1,50-1,75 ⁽²⁾	4	33,2	10,2	56,6	193	87	138	490	405	1,0
2,00-2,25 ⁽²⁾	n.d.	27,7	15,6	56,7	199	67	101	321	64	0,2

(4) = colúvio; (2) = argila cinza-escuro, sedimento da Bacia de São Paulo; (3) = silte cinza-claro, sedimento da Bacia de São Paulo. Nd = não determinado.

Tabela VII.2.5 - Teor de matéria orgânica, granulometria e conteúdo de metais pesados no furo TL-05.

Profundidade (m)	% mo	Caracterização Granulométrica (%)			Conteúdo em metais pesados (mg/kg)					
		argila	silte	areia	Cu	Pb	Zn	Mn	Mo	Cd
0,25-0,50	n.d.	19,9	17,7	62,4	934	27	1104	570	387	0,0
0,50-0,75	2	25,8	16,3	57,9	377	34	280	352	65	0,6
0,75-1,00	2	25,7	17,7	56,6	231	29	134	352	371	0,6
1,00-1,25 ⁽¹⁾	1	39,3	10,8	49,9	214	20	143	491	394	0,8
1,25-1,50 ⁽¹⁾	1	41,5	13,2	45,3	119	24	73	622	417	1,2
1,50-1,75 ⁽²⁾	1	31,6	14,0	54,4	91	35	96	494	421	2,2
1,75-2,00 ⁽²⁾	2	37,6	14,2	48,2	73	39	95	560	71	2,4
2,00-2,25 ⁽²⁾	1	44,1	17,0	38,9	144	48	95	106	71	4,2
2,50-2,75 ⁽³⁾	n.d.	31,6	9,2	59,2	73	38	125	72	72	2,6

(5) = colúvio; (2) = argila cinza-escuro, sedimento da Bacia de São Paulo; (3) = silte cinza-claro, sedimento da Bacia de São Paulo. Nd = não determinado.

Tabela VII.2.6 - Teor de matéria orgânica, granulometria e conteúdo de metais pesados no furo TL-06.

Profundidade (m)	% mo	Caracterização Granulométrica (%)			Conteúdo em metais pesados (mg/kg)					
		argila	Silte	areia	Cu	Pb	Zn	Mn	Mo	Cd
0,65-0,80	8	29,2	7,1	63,7	3375	521	8807	2891	280	1,0
0,75-1,00	10	7,7	34,8	57,5	1190	155	3260	6545	28	0,0
1,50-1,75 ⁽¹⁾	4	32,9	20,6	46,5	197	69	658	780	49	0,2
2,25-2,50 ⁽¹⁾	2	31,1	23,7	45,2	58	50	200	809	423	3,0
2,50-2,75 ⁽²⁾	2	18,6	24,6	56,8	48	33	70	1040	389	1,4
2,75-3,00 ⁽²⁾	3	18,0	34,0	48,0	88	21	54	1195	358	0,4
3,25-3,50 ⁽²⁾	4	34,3	22,2	43,5	74	28	76	1152	399	1,8
3,50-3,75 ⁽²⁾	5	32,2	17,2	50,6	75	24	107	1304	172	1,0
4,00-4,25 ⁽³⁾	2	36,7	13,2	50,1	62	46	121	956	77	3,8
4,50-4,75 ⁽³⁾	7	35,1	18,1	46,8	57	27	98	727	68	1,4

(6) = colúvio; (2) = argila cinza-escuro, sedimento da Bacia de São Paulo; (3) = silte cinza-claro, sedimento da Bacia de São Paulo.

Tabela VII.2.7 - Teor de matéria orgânica, granulometria e conteúdo de metais pesados no furo TL-07.

Profundidade (m)	% mo	Caracterização Granulométrica (%)			Conteúdo em metais pesados (mg/kg)					
		argila	silte	areia	Cu	Pb	Zn	Mn	Mo	Cd
0,25-0,50	4	22,0	17,7	60,3	3339	191	7174	6237	52	0,6
1,00-1,25 ⁽¹⁾	6	43,8	12,6	43,6	59	22	94	234	70	2,8
2,25-2,50 ⁽¹⁾	4	35,4	9,8	54,8	71	16	77	219	65	1,2
2,75-3,00 ⁽²⁾	5	40,3	12,4	47,3	58	29	78	348	61	1,8
3,00-3,25 ⁽²⁾	4	36,6	19,0	44,4	85	37	57	354	408	1,4
3,25-3,50 ⁽²⁾	2	24,9	29,8	45,3	69	30	64	412	187	2,2
3,50-3,75 ⁽³⁾	2	29,0	25,4	45,6	94	19	62	585	298	1,8

(1) = colúvio; (2) = argila cinza-escuro, sedimento da Bacia de São Paulo; (3) = silte cinza-claro, sedimento da Bacia de São Paulo.

Tabela VII. 3.1 - Análises químicas obtidas na seção não contaminada TN, com abertura por ácidos fortes e por EDTA.

		Teor dos elementos (mg/Kg)											
		Abertura por ácidos fortes						Abertura EDTA					
POÇO	PROF.(m)	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr
TN-1	0.00/0.25	1,00	22,0	240,0	71,0	371,0	26,0	1,2	12,2	170,0	48,7	290,0	1,9
	0.25/0.50#	0,50	26,0	60,0	33,0	107,0	33,0	0,2	16,4	16,3	33,0	72,6	0,8
	0.50/0.75	0,10	23,0	160,0	44,0	138,0	38,0	0,1	9,6	41,4	18,8	66,2	0,4
	0.75/1.00	0,50	27,0	90,0	40,0	182,0	43,0	0,1	8,4	30,5	14,7	82,8	0,4
	1.75/2.00	0,20	20,0	10,0	20,0	24,0	25,0	5,4	5,4	2,1	9,7	14,2	0,5
	3.25/3.50	0,10	30,0	10,0	48,0	19,0	77,0	0,1	5,6	2,9	10,8	4,5	0,4
	4.50/4.75	0,50	20,0	60,0	42,0	37,0	32,0	0,1	4,8	10,5	9,1	13,1	0,3
TN-2	0.25/0.50*	0,30	30,0	160,0	64,0	82,0	40,0	0,1	8,4	65,2	20,2	42,6	0,8
	0.75/1.00	0,10	30,0	110,0	41,0	78,0	44,0	0,1	6,8	11,8	14,1	35,0	0,5
	1.25/1.50	0,30	25,0	140,0	35,0	58,0	44,0	0,1	6,2	11,5	11,1		
	2.75/3.00#	0,20	17,0	70,0	36,0	31,0	45,0	0,1	5,8	3,9	7,8	9,0	0,5
	3.75/4.00	0,40	22,0	240,0	33,0	23,0	52,0	0,2	6,0	13,2	9,1	6,6	0,5
TN-3	0.00/0.25	0,50	30,0	200,0	84,0	201,0	34,0	0,5	14,0	126,0	46,0	140,0	0,9
	0.25/0.50	0,10	24,0	110,0	46,0	86,0	35,0	0,3	9,2	20,0	18,5	42,1	0,8
	0.50/0.75	0,10	23,0	150,0	47,0	124,0	38,0	0,1	6,2	3,9	19,1	57,2	0,8
	0.75/1.00	0,40	26,0	110,0	41,0	111,0	39,0	0,2	9,0	10,8	15,8	58,0	0,5
	1.00/1.25*	0,10	51,0	140,0	40,0	46,0	44,0	0,2	28,2	24,0	13,5	21,0	0,3
	1.25/1.50	0,10	33,0	190,0	48,0	39,0	43,0	0,1	7,0	31,2	15,4	19,5	0,6
	2.00/2.25	0,20	21,0	60,0	30,0	15,0	31,0	0,1	7,6	5,0	9,4	5,5	0,4
	3.00/3.25	0,20	30,0	160,0	33,0	27,0	32,0	0,1	7,6	38,3	9,4	12,7	3,0
	4.25/4.50	0,10	94,0	870,0	50,0	21,0	51,0	0,3	10,6	40,7	8,8	11,9	0,1
	4.75/5.00#	0,10	125,0	1750,0	71,0	25,0	50,0	0,1	10,6	68,0	9,3	10,8	0,2
TN-4	0.00/0.25*	0,30	28,0	230,0	67,0	127,0	33,0	0,7	10,2	98,6	32,8	70,9	1,5
	0.25/0.50	0,50	21,0	130,0	54,0	62,0	35,0	0,1	7,2	16,7	20,0	30,6	0,9
	0.50/0.75	0,10	36,0	180,0	50,0	77,0	40,0	0,1	14,0	45,2	19,7	37,9	0,7
	0.75/1.00	0,20	25,0	70,0	50,0	111,0	37,0	0,1	8,4	21,1	18,0	53,0	0,6
	1.75/2.00#	0,10	19,00	50,0	41,0	61,0	36,0	0,3	7,6	11,6	12,9	30,7	0,4
	2.75/3.00	0,10	24,00	250,0	34,0	19,0	30,0	0,1	5,2	15,2	11,9	9,2	0,4
	3.75/4.00	0,10	15,00	210,0	47,0	25,0	41,0	0,1	6,0	21,1	15,2	13,3	0,3
Média:		0,26	31,62	214,14	46,21	80,24	39,59	0,39	9,11	33,68	17,34	45,03	0,69
Desvio padp:		0,21	22,59	326,73	13,83	73,95	9,77	0,97	4,59	38,41	10,24	56,09	0,58
Valor máx:		1,00	125,00	1750,00	84,00	371,00	77,00	5,40	28,20	170,00	48,70	290,00	3,00
Valor mín:		0,10	15,00	10,00	20,00	15,00	25,00	0,10	4,80	2,10	7,80	4,50	0,10

Duplicata Lab. de preparação

*Duplicata Lab. análise química

Tabela VII.3.2 - Amostras em duplicata

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

Tabela VII. 3.3 - Análises químicas obtidas na seção contaminada TC, com abertura por ácidos fortes e por EDTA.

		Teor dos elementos (mg/Kg)											
		Abertura por ácidos fortes (AAF)						Abertura EDTA					
FURO	PROF.(m)	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr
TC-1	0.00/0.25	2.1	650.0	1170.0	3750.0	7830.0	55.0	3.4	500.0	840.0	2100.0	2140.0	7.0
	0.25/0.50	1.9	390.0	1720.0	1900.0	1790.0	50.0	2.3	280.0	1000.0	1250.0	1240.0	3.4
	0.50/0.75	1.6	440.0	1090.0	2090.0	1990.0	50.0	2.6	309.0	801.0	1770.0	2020.0	4.3
	0.75/1.00	1.6	150.0	1650.0	790.0	1190.0	44.0	2.1	117.0	1100.0	562.0	970.0	2.4
	1.00/1.25#	0.9	240.0	1900.0	1080.0	1310.0	58.0	1.9	183.0	717.0	900.0	1070.0	5.8
	1.25/1.50	0.7	93.0	550.0	388.0	540.0	50.0	0.9	53.2	332.0	246.0	390.0	2.7
	2.00/2.50	0.4	42.0	240.0	168.0	430.0	20.0	0.4	21.2	180.0	104.0	320.0	1.3
	2.50/2.80*	0.1	24.0	170.0	100.0	410.0	28.0	0.4	12.0	104.0	47.9	290.0	0.5
TC-2	0.00/0.25	5.2	550.0	9200.0	2840.0	4300.0	57.0	7.2	370.0	8200.0	2610.0	3440.0	8.6
	0.25/0.50	2.0	122.0	3750.0	700.0	1560.0	51.0	3.0	109.0	3300.0	583.0	1280.0	2.2
	0.50/0.75	1.2	27.0	1670.0	86.0	890.0	44.0	1.6	12.0	1600.0	79.0	700.0	0.9
	0.75/1.00	1.2	33.0	1740.0	60.0	930.0	45.0	1.9	10.4	1550.0	30.9	730.0	0.2
	1.25/1.50	1.1	30.0	2030.0	137.0	1070.0	37.0	1.6	11.6	1800.0	48.1	730.0	0.2
	1.75/2.00*	0.1	30.0	2080.0	55.0	273.0	46.0	0.3	10.0	1960.0	3.1	160.0	0.6
	2.25/2.50	0.1	30.0	440.0	62.0	178.0	44.0	0.2	8.8	306.0	20.3	68.4	0.6
	2.50/2.75	0.2	43.0	160.0	68.0	71.0	28.0	0.2	7.4	88.4	20.9	40.0	0.2
	3.00/3.25	0.2	17.0	60.0	35.0	23.0	8.0	0.1	5.8	24.6	15.9	11.5	0.4
	3.75/4.00	0.1	22.0	550.0	71.0	95.0	22.0	0.1	6.0	395.0	16.3	44.0	0.4
	4.50/4.75#	0.3	34.0	1420.0	70.0	115.0	11.0	0.2	10.8	546.0	2.2	57.8	0.3
	5.25/5.50	0.1	38.0	1000.0	88.0	79.0	30.0	0.1	11.0	376.0	25.0	27.8	0.4
TC-3	0.10/0.25*	8.4	250.0	71000.0	820.0	2670.0	40.0	14.6	207.0	83000.0	1012.0	3170.0	5.1
	0.50/0.60	0.6	47.0	2480.0	140.0	182.0	75.0	0.4	12.6	3430.0	82.4	150.0	0.3
	0.60/1.00#	0.7	52.0	2220.0	174.0	227.0	62.0	0.6	19.2	2390.0	126.8	190.0	0.7
	1.00/1.50	0.2	48.0	1380.0	46.0	97.0	91.0	0.2	8.8	1780.0	24.0	50.0	0.6
	2.00/2.50	0.1	29.0	1670.0	44.0	84.0	78.0	0.3	6.8	1260.0	17.9	43.3	0.2
	2.50/3.00	0.4	28.0	1400.0	40.0	94.0	64.0	0.5	6.4	1470.0	18.1	35.4	0.2
	3.00/3.50	0.3	21.0	1300.0	51.0	53.0	52.0	0.2	6.0	1200.0	20.1	22.4	0.1
TC-4	0.00/0.25	1.4	187.0	1170.0	340.0	1560.0	67.0	1.8	92.4	1900.0	282.0	1460.0	1.0
	0.25/0.50	0.8	60.0	1360.0	65.0	460.0	70.0	0.7	10.6	419.0	27.7	290.0	0.6
	0.50/0.75	1.2	90.0	1440.0	220.0	980.0	68.0	1.1	32.8	558.0	133.0	630.0	1.0
	1.00/1.50	0.4	57.0	810.0	80.0	329.0	76.0	0.4	10.2	179.0	31.1	229.0	0.2
	1.75/2.00	0.3	44.0	2240.0	66.0	264.0	65.0	0.2	9.2	112.0	42.2	170.0	0.4
	2.25/3.00	1.1	54.0	2260.0	98.0	1620.0	70.0	0.8	21.6	1570.0	54.6	1330.0	0.3
	2.50/2.75*	10.9	154.0	7200.0	660.0	1450.0	35.0	9.2	8.4	82000.0	436.0	1490.0	4.6
	3.00/3.25	1.0	50.0	9400.0	100.0	203.0	70.0	1.7	15.4	10600.0	59.3	180.0	0.8
	3.25/3.50#	0.9	36.0	5900.0	56.0	142.0	68.0	1.0	12.2	7300.0	44.0	68.0	0.3
	3.75/4.00	0.7	32.0	5000.0	45.0	121.0	66.0	0.3	12.4	5900.0	47.0	74.5	0.5
	4.75/5.00	0.2	21.0	2960.0	40.0	40.0	16.0	0.1	6.2	2540.0	14.8	17.0	0.1
	5.00/5.25	0.3	20.0	3100.0	40.0	56.0	15.0	0.3	6.4	2840.0	17.2	36.2	0.2
MEDIA		1,3	109,9	4022,6	452,9	787,3	49,4	1,7	65,5	6042,8	331,5	650,2	1,5
Desvio Padp		2,2	149,5	11085,4	816,6	940,2	20,4	2,8	114,5	17925,4	610,5	847,9	2,1
Valor Máx		10,9	650,0	71000,0	3750,0	4300,0	91,0	14,6	500,0	83000,0	2610,0	3440,0	8,6
Valor Min		0,1	17,0	60,0	35,0	23,0	8,0	0,1	5,8	24,6	2,2	11,5	0,1

Duplicata Lab. de preparação

* Duplicata Lab. análise química

Tabela VII. 3.4 - Análises químicas obtidas na seção contaminada TCC, com abertura por ácidos fortes e por EDTA.

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

Duplicata Lab. de preparação

*Duplicata Lab. análise química

Tabela VII.3.5 - Duplicatas de quarteamento (Lab. de Preparação).

		Teor dos elementos (mg/Kg)											
		abertura por ácidos fortes (AAF)						abertura EDTA					
Furo	Prof. (m)	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cr	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	Cd
TC-01	1,00/1,25	0,9	240,0	1900,0	1080,0	1310,0	58,0	1,9	183,0	717,0	900,0	1070,0	5,8
Duplicata		0,9	271,0	820,0	1240,0	1750,0	65,0	1,3	178,0	689,0	891,0	1160,0	2,8
TC-02	4,50/4,75	0,3	34,0	1420,0	70,0	115,0	11,0	0,2	10,8	546,0	2,2	57,8	0,3
Duplicata		0,1	41,0	1030,0	79,0	111,0	10,0	0,1	11,2	533,0	29,8	65,2	0,2
TC-03	0,60/1,00	0,7	52,0	2220,0	174,0	227,0	62,0	0,6	19,2	2390,0	128,8	190,0	0,7
Duplicata		0,1	61,0	2760,0	215,0	237,0	73,0	0,7	20,4	2300,0	135,0	190,0	0,4
TC-04	3,25/3,50	0,9	36,0	5900,0	56,0	142,0	68,0	1,0	12,2	7300,0	44,0	68,0	0,3
Duplicata		0,3	54,0	5400,0	77,0	147,0	70,0	1,1	12,0	7900,0	38,7	63,7	0,4
TCC-1	0,75/1,00	0,5	87,0	1930,0	300,0	440,0	64,0	0,2	15,6	220,0	107,7	280,0	0,2
Duplicata		0,1	67,0	940,0	249,0	400,0	64,0	0,6	15,0	155,0	125,0	240,0	0,2
TCC-2	3,00/3,25	1,3	33,0	160,0	210,0	2440,0	86,0	1,5	9,6	173,0	44,4	1430,0	0,2
Duplicata		0,9	32,0	120,0	209,0	1930,0	90,0	1,5	8,4	170,0	43,2	1350,0	0,1
TCC-3	1,25/1,50	33,1	17400,0	2500,0	136000,0	75000,0	86,0	31,0	6460	2680	115500	147000	26,8
Duplicata		31,7	14400,0	2100,0	162000,0	130000,0	88,0	32,3	6010	2900	98600	214000	25,4

A. IV. Tabelas de resultados analíticos do caso CL - Suzano

Tabela VII.4.2 - Análises químicas totais das amostras sólidas dos poços P01, P02 e P03.

Poço 01		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Cu	Pb	Zn	Ni	Th	Zr
Amos.	cm	%	%	%	%	%	%	%	%	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
1-1	3-13	60.5	16.3	7.	<0,01	0.14	0.1	1.06	0.95	32	23	90	20	15	341
1-2	30-40	63.8	11.7	6.9	0.01	0.13	<0,1	1.08	0.95	19	17	25	12	16	333
1-3	60-70	64.1	16.3	7.3	0.01	0.11	0	0.92	0.9	19	8	16	15	15	334
1-4	92-102	59.6	19.5	8.5	0.01	0.12	0.1	1.24	1.04	24	21	22	14	18	361
1-5	122-132	62.2	19.6	7.5	0.02	0.15	0	1.86	1.08	29	27	22	16	17	380
1-6	Alterita	67.5	16.5	5.9	0.12	0.01	0	0.1	0.6	34	64	32	42	10	576
Poço 02		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Cu	Pb	Zn	Ni	Th	Zr
Amos.	cm	%	%	%	%	%	%	%	%	Mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	Mg/Kg
2-1	0-12	16	4.3	6.1	4.4	35.7	1.2	0.53	0.21	20463	5192	24851	87	4,2	76
2-2	12-22	24.1	6.7	7.8	5.5	25.2	1.3	0.29	0.38	10097	2239	26322	103	7,4	144
2-3	20-30	38.5	11.5	7.4	3	15.7	1.7	0.49	0.68	1931	520.5	10291	43	13,3	273
2-4	33-43	60.2	20	7.8	0.02	0.32	0.1	0.78	1.08	25	15	34	16	18,6	437
2-5	50-60	60.4	20.1	8	0.01	0.3	0.1	1.18	1.2	23	18	30	14	20,5	452
2-6	70-80	58.6	20.1	7.6	0.02	0.29	0.1	1.44	1.28	30	18	43	17	21,4	452
2-7	85-95	50.9	25.0	9.7	0.04	0.4	0.1	2.21	1.61	37	32	53	15	21,1	525
2-8	130-140	54.5	23.6	10	0.02	0.34	0.1	1.38	1.44	39	25	36	15	22,3	448
2-9	160-170	59.3	21.5	8.5	0.03	0.26	0.1	0.76	0.91	33	15	30	15	16,4	385
Poço 03		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Cu	Pb	Zn	Ni	Th	Zr
Amos.	cm	%	%	%	%	%	%	%	%	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
3-1	6-16	62.8	14.7	7.2	<0,01	0.17	<0,01	0.55	0.97	27	17	68	16	15	381
3-2	30-39	62.8	16.2	6.9	<0,01	0.09	<0,01	0.55	1.03	15	16	37	12	18	411
3-3	73-83	62.6	16.8	8.6	0.01	0.1	0	0.52	1.07	25	21	19	15	18	426
3-4	93-103	59.2	19.7	8.1	0.01	0.1	0	0.67	1.12	20	16	18	18	18	448

Tabela VII.4.3 - Resultados das análises químicas das amostras sólidas da segunda coleta em P02.

Tabela VII.4.3 - Resultados das análises químicas das amostras sólidas da segunda coleta em P02.

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Cu	Pb	Zn	Ni	Th	Zr
Amos	cm	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	Ppm	ppm	ppm
2-A	20-23	59,6	20,4	8,2	0,06	0,61	0,02	0,75	1,03	48	39	147	19	19	360
2-B	23-26,5	59,7	20,1	8,6	0,01	0,36	0,02	0,84	1,12	30	15	30	20	19	375
2-C	26,5-29,5	60,3	19,8	8,5	0,02	0,32	0,01	0,95	1,13	28	8	23	20	19	366
2-D	29,5-32,5	58,5	20,0	9,7	0,01	0,32	0,01	0,95	1,11	26	10	22	31	16	360
2-E	32,5-35,5	59	20,3	9,0	0,01	0,3	0,01	0,98	1,17	30	11	23	20	18	376
2-F	35,5-39	57,5	21,0	9,0	0,01	0,3	0,01	0,95	1,18	31	14	22	19	18	376
2-G	39-42,5	59,8	20,2	8,5	0,01	0,28	0,03	0,96	1,14	27	11	21	21	18	366
2-H	42,5-46	60,8	19,6	8,1	0,01	0,27	0,01	0,92	1,13	27	8	22	17	17	364
2-I	46-49,5	61,3	19,7	7,8	0,01	0,27	0,02	0,9	1,11	27	12	22	16	19	367
2-J	49,5-52,5	61,3	19,2	7,4	0,01	0,25	0,02	0,96	1,08	28	12	20	19	17	353

APÊNDICE III

APÊNDICE III. TABELAS DE RESULTADOS GRANULOMÉTRICOS

A. I. Tabelas de Análises Granulométrica do caso ETE-Barueri.

Tabela VI.1 - Granulometria do resíduo disposto (sem matéria orgânica).

RESULTADOS DAS ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS - RESÍDUO DISPOSTO							
		DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA (% em peso)					
	PROFUNDIDADE (m)	0,15	0,30	0,50	0,90	1,90	2,75
F R A Ç Õ E S	ARGILA	11,54	12,47	15,03	14,64	21,25	18,99
	SILTE FINO	32,41	33,83	35,82	34,79	50,63	47,17
	SILTE GROSSO	19,77	9,59	8,53	9,39	7,04	11,34
	AREIA FINA	19,73	21,37	21,20	16,72	19,20	21,48
	AREIA GROSSA	16,52	22,83	19,41	24,46	1,88	1,01
	TOTAL	99,97	100,09	99,99	100,00	100,00	99,99
		RESUMO					
	ARGILA	11,54	12,47	15,03	14,64	21,25	18,99
	SILTE	52,18	43,42	44,35	44,18	57,67	58,51
	AREIA	36,25	44,20	40,61	41,18	21,08	22,49

Tabela VI.2 - Granulometria do Solo Sotoposto aos resíduos

RESULTADOS DAS ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS - SOLO SOTOPOSTO																
		DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA														
	PROFUNDIDADE (m)	2,90	3,15	3,45	3,70	3,95	4,05	4,45	4,60	4,80	5,00	5,20	5,40	5,60	5,80	6,00
F R A Ç Õ E S	ARGILA	24,92	19,54	20,70	26,40	24,31	28,46	17,77	25,50	26,82	16,32	28,15	28,76	19,78	8,14	2,64
	SILTE FINO	7,55	3,65	7,51	8,07	9,96	8,15	8,36	7,75	8,05	11,62	11,93	12,33	4,28	1,35	2,32
	SILTE GROSSO	14,46	15,94	15,85	15,05	13,74	10,50	13,30	11,91	8,87	8,27	12,77	16,13	8,44	4,65	3,25
	AREIA FINA	49,31	57,19	53,48	49,09	48,75	50,20	59,88	52,65	52,36	62,60	46,65	42,87	67,20	54,80	36,82
	AREIA GROSSA	3,75	3,69	2,45	1,37	3,24	2,70	0,68	1,87	3,22	1,52	0,79	0,43	1,98	31,05	54,95
	TOTAL	99,99	100,01	99,99	99,98	100,00	100,01	99,99	99,68	99,32	100,33	100,29	100,52	101,68	99,99	99,98
		RESUMO														
	ARGILA	24,92	19,54	20,70	26,40	24,31	28,46	17,77	25,50	26,82	16,32	28,15	28,76	19,78	8,14	2,64
	SILTE	22,01	19,59	23,36	23,12	23,70	18,65	21,66	19,66	16,92	19,89	24,70	28,46	12,72	6,00	5,57
	AREIA	53,06	60,88	55,93	50,46	51,99	52,90	60,56	54,52	55,58	64,12	47,44	43,30	69,18	85,85	91,77

B. Tabelas de Análises Granulométrica do caso SA-Suzano.

Análises Granulométricas correspondentes a Argila amarelo-alaranjado e Argila cinza-escuro (Figura VI.3 e VI.4).

Perfil/Prof. (m)	Análise Granulométrica Quantitativa (%)						
	Argila	Silte Fino	Silte Grosso	Areia Fina	Areia Grossa	Umidade	Total
TL01 (0,00 – 0,25)	41,00	8,56	3,52	25,30	19,79	2,62	100,79
TL01 (0,75 – 1,00)	41,82	6,01	4,16	24,74	20,53	1,15	98,41
TL01 (1,75 – 2,00)	30,60	-	4,29	35,41	21,00	1,75	93,05
TL01 (2,50 – 2,75)	24,07	10,93	3,34	23,26	40,58	1,52	98,70
TL01 (3,00 – 3,25)	28,05	18,25	4,64	25,65	22,83	2,11	101,53
TL01 (3,25 – 3,50)	40,90	11,42	4,47	21,45	18,57	2,76	99,50
TL01 (3,50 – 3,75)	31,31	11,52	6,50	26,76	14,44	3,50	94,03
TL01 (3,75 – 4,00)	30,60	16,52	7,06	25,26	15,76	3,25	98,45
TL01 (4,00 – 4,25)	32,53	17,64	5,61	22,93	18,20	2,83	99,44
TL02 (0,75 – 1,00)	44,47	8,46	3,82	21,83	20,61	2,19	101,3
TL02 (1,50 – 1,75)	37,89	-	4,50	25,08	23,80	2,78	94,05
TL02 (2,00 – 2,25)	28,56	6,83	4,14	36,72	22,31	1,90	100,46
TL02 (2,50 – 2,75)	30,19	8,67	4,23	31,29	24,92	2,03	101,38
TL02 (3,00 – 3,25)	40,29	17,44	4,82	22,94	19,91	3,37	107,77*
TL02 (3,25 – 3,50)	29,17	12,54	5,76	27,73	19,83	3,11	98,14
TL02 (3,50 – 3,75)	24,07	13,77	7,29	32,40	18,23	3,93	99,69
TL02 (3,75 – 4,00)	41,31	18,36	5,56	19,74	8,99	3,94	97,90
TL02 (4,00 – 4,25)	38,55	25,29	4,65	16,94	8,00	4,21	97,64

Perfil/Prof. (m)	Análise Granulométrica Quantitativa (%)						
	Argila	Silte Fino	Silte Grosso	Areia Fina	Areia Grossa	Umidade	Total
TL03 (0,75 – 1,00)	42,73	31,00	3,98	21,22	20,10	6,67	125,70*
TL03 (1,50 – 1,75)	36,72	5,61	4,79	26,86	24,71	1,58	100,27
TL03 (2,00 – 2,25)	36,72	6,32	4,94	26,52	22,95	3,65	101,10
TL03 (2,25 – 2,50)	40,80	7,44	5,38	22,92	22,46	5,58	104,58
TL03 (2,75 – 3,00)	42,84	7,85	4,56	22,40	20,54	2,05	100,24
TL03 (3,00 – 3,25)	34,98	12,34	5,77	24,83	19,00	2,63	99,55
TL03 (3,50 – 3,75)	32,13	11,93	6,23	26,91	18,61	3,48	99,29
TL03 (3,75 – 4,00)	32,64	12,44	6,82	26,99	17,35	3,23	99,47
TL03 (4,00 – 4,25)	31,00	10,60	5,69	24,92	27,24	1,79	101,24
TL03 (4,75 – 5,00)	17,95	15,40	8,14	27,40	30,80	0,85	100,84
TL03 (5,00 – 5,25)	8,77	24,37	9,48	28,65	32,58	0,33	104,18
TL03 (2,50 – 2,60)	7,34	20,91	8,74	28,09	37,24	0,95	103,27

Perfil/Prof. (m)	Análise Granulométrica Quantitativa (%)						
	Argila	Silte Fino	Silte Grosso	Areia Fina	Areia Grossa	Umidade	Total
TL04 (0,25 – 0,50)	19,68	9,48	6,79	29,81	29,53	3,61	98,90
TL04 (0,75 – 1,00)	34,47	13,66	5,61	22,68	20,23	3,12	99,77
TL04 (1,00 – 1,25)	30,49	15,60	5,65	24,93	19,52	1,96	98,15
TL04 (1,25 – 1,50)	27,23	12,03	7,43	27,99	21,33	2,44	98,45
TL04 (1,50 – 1,75)	36,00	6,93	4,16	28,66	32,66	1,32	109,73
TL04 (1,75 – 2,00)	33,66	9,38	4,29	28,34	25,23	1,07	101,97
TL04 (2,00 – 2,25)	27,13	9,18	6,05	32,22	23,23	3,04	100,85
TL05 (0,25 – 0,50)	19,17	10,40	6,61	31,49	28,58	2,84	99,09
TL05 (0,50 – 0,75)	23,33	7,34	7,44	31,96	20,34	6,52	96,93
TL05 (0,75 – 1,00)	24,68	11,11	5,88	27,42	27,00	4,31	100,40
TL05 (1,00 – 1,25)	38,14	5,71	4,76	24,78	23,64	1,58	98,61
TL05 (1,25 – 1,50)	41,10	7,85	5,27	26,78	18,13	2,33	101,46
TL05 (1,50 – 1,75)	32,53	9,89	4,60	27,66	28,32	1,20	104,20
TL05 (1,75 – 2,00)	37,43	8,87	5,24	28,61	19,27	1,56	100,98
TL05 (2,00 – 2,25)	45,59	12,44	5,02	26,60	13,62	2,15	105,42

Perfil/Prof. (m)	Análise Granulométrica Quantitativa (%)						
	Argila	Silte Fino	Silte Grosso	Areia Fina	Areia Grossa	Umidade	Total
TL06 (0,80 – 1,00)	6,93	25,90	5,21	24,84	26,50	6,57	95,95
TL06 (1,60 – 1,80)	31,31	15,09	4,50	23,12	21,11	3,70	98,23
TL06 (2,20 – 2,40)	30,80	18,36	5,09	21,02	23,70	1,02	100,00
TL06 (2,40 – 2,60)	22,23	21,72	6,14	25,80	23,55	2,42	101,86
TL06 (2,60 – 2,80)	18,05	14,64	9,46	35,19	20,01	3,45	100,84
TL06 (2,80 – 3,00)	17,64	19,27	13,96	31,69	14,95	3,00	100,51
TL06 (3,00 – 3,20)	30,49	15,50	8,46	25,54	17,68	3,88	101,55
TL06 (3,20 – 3,40)	33,04	14,68	6,67	23,27	18,50	3,59	99,75
TL06 (3,40 – 3,60)	33,92	7,85	5,62	23,67	20,82	2,73	97,61
TL06 (3,60 – 3,80)	30,19	10,71	5,37	26,32	21,16	2,56	96,31
TL06 (4,00 – 4,20)	36,00	8,36	4,56	26,45	22,61	0,93	98,91
TL06 (4,40 – 4,60)	34,68	12,03	5,88	30,34	15,88	2,20	101,10

Perfil/Prof. (m)	Análise Granulométrica Quantitativa (%)						
	Argila	Silte Fino	Silte Grosso	Areia Fina	Areia Grossa	Umidade	Total
TL07 (0,20 – 0,40)	21.11	11.42	5.44	29.10	28.61	3.70	99.38
TL07 (1,00 – 1,20)	42.33	8.05	4.13	23.87	18.32	2.86	99.56
TL07 (2,20 – 2,40)	34.37	5.61	3.92	26.36	26.88	3.21	100.35
TL07 (2,80 – 3,00)	39.06	7.24	4.84	24.95	20.83	3.40	100.32
TL07 (3,00 – 3,20)	33.04	12.34	4.87	23.95	16.07	4.16	94.43
TL07 (3,20 – 3,40)	23.25	22.44	5.46	24.39	17.90	3.61	97.05
TL07 (3,40 – 3,60)	27.94	17.44	7.08	26.69	17.21	2.76	99.12
TL07 (3,60 – 3,80)	28.05	15.09	6.72	28.98	13.81	2.13	94.78
TL07 (3,80 – 4,00)	31.51	10.81	6.59	29.25	20.32	1.60	100.08