



José Ângelo Sebastião Araujo dos Anjos
Luis Enrique Sánchez

Geologia Ambiental e Médica do Estado da Bahia

Avaliação de Impactos Ambientais (AIA)

Volume II

Diagnóstico Ambiental do Meio Físico da
Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda

Salvador

2021

José Ângelo Sebastião Araujo dos Anjos

Luis Enrique Sánchez

Geologia Ambiental e Médica do Estado da Bahia

Avaliação de Impactos Ambientais (AIA)

Volume II

Diagnóstico Ambiental do Meio Físico
da Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda

Salvador

2021

Copyright © 2021 by José Ângelo Sebastião Araújo dos Anjos

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta publicação pode ser utilizada ou reproduzida — em qualquer meio ou forma, seja mecânico ou eletrônico, fotocópia, gravação etc. — nem apropriada ou estocada em sistema de banco de dados sem a expressa autorização do autor, seja no todo ou parte do material, incluindo os direitos de tradução, reprodução, reutilização das ilustrações, recitação, transmissão, reprodução em microfilme ou por qualquer outro meio, e transmissão ou armazenamento, adaptação eletrônica, software ou qualquer outro método ainda desconhecido ou em desenvolvimento.

Texto fixado conforme as regras do Acordo Ortográfico da Língua Portuguesa)

(Decreto Legislativo nº 54, de 1995

Design e Diagramação: ProdutoraJr

1ª edição: 2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)**

Anjos, José Ângelo Sebastião Araujo dos
Diagnóstico ambiental do meio físico da Plumbum
Mineração e Metalurgia [livro eletrônico] / José
Ângelo Sebastião Araujo dos Anjos, Luis Enrique
Sánchez. -- Salvador: 2021. --(Geologia ambiental e
médica do Estado da Bahia ;
v. 2)
PDF

Bibliografia
ISBN 978-65-00-34613-8

1. Ciências (Engenharia ambiental) 2. Contaminação
ambiental 3. Geociências 4. Geologia ambiental
5. Impacto ambiental - Avaliação - Santo Amaro da
Purificação (BA) 6. Metais pesados - Aspectos
ambientais 7. Monitoramento ambiental I. Sánchez,
Luis Enrique. II. Título III. Série.

21-90104

CDD-553.7

Acerca dos autores

José Ângelo Sebastião Araujo dos Anjos

Geólogo, Especialista em Avaliação de Impactos Ambientais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), mestre e doutor em Engenharia Mineral pela Universidade de São Paulo (USP). Professor Associado da Universidade Federal da Bahia (UFBA), lecionando na graduação em geologia as disciplinas Geologia Ambiental e Geologia de Campo II, no Programa de Pós-graduação em Geologia, as disciplinas Geologia Ambiental; Grandes Minas do Semiárido Baiano, e Avaliação de Impactos Ambientais/Recuperação de Áreas Degradadas. Coordenou o Programa de Pós-graduação em Geologia durante o período de 2018 a 2019. Lecionou na Faculdade de Tecnologia e Ciências (FTC), nos cursos de Ciências Biológicas, Engenharia Ambiental, Especialização em Recuperação de Áreas Degradadas, e no Programa de Pós-graduação em Energia, as disciplinas: Avaliação de Impactos Ambientais (AIA); Plano de Recuperação de áreas Degradadas (PRAD) e Gestão Ambiental, durante o período de 2005 a 2009. Na Universidade Salvador (UNIFACS) implementou o curso de Engenharia Ambiental, lecionando as disciplinas Geologia Ambiental e Avaliação de Impactos Ambientais (AIA) (2008 a 2013), coordenou o Programa de Pós-graduação em Energia (2009 a 2011), além de lecionar e orientar monografias na especialização em AIA/RAD e Segurança do Trabalho da UNIFACS. Líder do Grupo de Pesquisa Geoquímica das Interfaces do Instituto de Geociências da UFBA, e do Grupo de Pesquisa Geologia Ambiental e Médica do Estado da Bahia. Associado da Sociedade dos Protetores dos Desvalidos (SPD), fundada em 1827.

Departamento de Geologia
Instituto de Geociências
Universidade Federal da Bahia
R. Barão de Jeremoabo, s/n – Ondina
Salvador - BA, 40170-290
Tel.: +55 (71) 99988-8027
E-mail: jose.anjos@ufba.br
<https://orcid.org/0000-0002-9343-1605>
<http://lattes.cnpq.br/8936674581256938>

Luis Enrique Sánchez

Professor Titular da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, é graduado em Engenharia de Minas e em Geografia, ambos pela USP, e Doutor em Economia dos Recursos Naturais pela Escola de Minas de Paris, França. Foi professor convidado da Universidade de Montreal, Canadá, e pesquisador visitante das universidades Murdoch e de Queensland, Austrália. Atua no ensino, pesquisa e extensão nas áreas de planejamento e gestão ambiental, particularmente em avaliação de impactos ambientais e sociais. É membro ativo e foi diretor e presidente da Associação Internacional de Avaliação de Impactos. É autor de diversos artigos acadêmicos, guias de boas práticas e do livro 'Avaliação de Impacto Ambiental. Conceitos e Métodos', publicado pela editora Oficina de Textos, atualmente em sua terceira edição.

Universidade de São Paulo, Escola Politécnica.

Av. Prof. Mello Moraes, 2373 – Butantã

CEP 05508-900 - São Paulo, SP

Tel.: (11) 3091-5186

E-mail: lsanchez@usp.br

<http://lattes.cnpq.br/5042733389228383>

<http://orcid.org/0000-0001-6779-8481>

Homepage: <http://www.poli.usp.br>

Dedicamos esta obra à Professora Maria da Gloria da Silva (In memoriam)

Existem pessoas que passam por nossas vidas, entretanto, poucas ficam para a nossa eternidade. A professora Maria da Gloria, Gloria ou Glorinha foi singular e hoje, heroína de uma nova geração de mulheres negras. Gratidão, Respeito e Competência nortearam a sua vida.

José Ângelo Sebastião Araujo dos Anjos



Escola de Aplicação da Universidade Federal da Bahia (1969)



O Coletivo Maria da Glória surgiu através do encontro de quatro mulheres pretas, estudantes do curso de Geologia da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Essas mulheres, mesmo com trajetórias diferentes, se encontraram diante de um desejo comum: criar uma rede de apoio entre estudantes pretos do curso. A rede foi criada a partir da preservação da imagem da Professora

Maria da Glória da Silva, uma das primeiras mulheres negras a fazer parte do quadro de Docentes do Instituto de Geociências da UFBA.

Diante destes fatos buscamos informações sobre a vida acadêmica da professora Maria da Glória, tendo em vista que nenhuma das alunas idealizadoras do Coletivo teve a honra de conviver com ela. A partir das descobertas, coleta de informações, depoimentos e acesso a importantes trabalhos, o vínculo com o legado de Maria da Glória da Silva tornou-se mais intenso, assim como o orgulho de levar o nome de uma mulher que com muita inteligência, amor, respeito, alegria, dedicação e competência pelo que fazia, alçou grandes voos.

Conhecendo grande parte do seu legado entende-se que o setor acadêmico das instituições de ensino e pesquisa, também é o lugar dessas novas mulheres pretas e que uma rede de apoio, conhecimento, respeito, e alegria faz toda a diferença, assim como os conhecimentos da Professora Maria da Glória da Silva fizeram diferença na vida de muitos que tiveram a honra de compartilhar e conhecer a sua capacidade técnica.



Cada um que passa em nossa vida, passa sozinho, pois cada pessoa é única e nenhuma substitui outra. Cada um que passa em nossa vida, passa sozinho, mas não vai só, nem nos deixa sós. Leva um pouco de nós mesmos, deixa um pouco de si mesmo. Há os que levam muito, mas há os que não levam nada. Essa é a maior responsabilidade de nossa vida, e a prova de que duas almas não se encontram ao acaso.

Saint Exupéry, O Pequeno Príncipe.

Prefácio

À época em que o Prof. Dr. José Ângelo Sebastião Araújo dos Anjos era estudante de pós-graduação, a escolha do tema de pesquisa foi guiada pelo seu profundo interesse na aplicação do conhecimento para a melhoria do meio ambiente. Ângelo vislumbrava não apenas “Purificar o Subaé”, mas toda a Santo Amaro da Purificação e, por que não? todo o Recôncavo Baiano.

Claro que não era, e nem é, tarefa para uma só pessoa, mas toda longa caminhada tem seu primeiro passo. Se o caminho for assentado em conhecimento sólido, tanto melhor.

A poluição das águas e do solo, por chumbo e outros metais, oriunda da metalurgia que funcionou entre 1960 e 1993, por sua própria natureza um assunto complexo e multidisciplinar, tornou-se ainda mais difícil com o fechamento da fábrica. A área da indústria foi abandonada, a escória e o solo contaminado permaneceram.

Na segunda metade dos anos de 1990, as áreas contaminadas estavam sendo reconhecidas com um grave problema ambiental no Brasil e os primeiros estudos haviam começado pouco antes. A contaminação do solo por chumbo era sabidamente um problema grave, mas muito pouco estudado.

Com o apoio decisivo da Fapesp – Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo, Ângelo planejou e executou seu mestrado e em seguida seu doutorado na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Fez parcerias com outras instituições, em particular a Universidade Federal da Bahia, e atraiu outros pesquisadores. Seu interesse e sua dedicação perduram até hoje. Sua carreira docente o levou naturalmente a aprofundar as pesquisas, orientando seus próprios alunos não apenas em Santo Amaro da Purificação, mas também na área da antiga mina de chumbo de Boquira.

A publicação digital das pesquisas realizadas naquela época representa um registro importante que não apenas documenta uma pesquisa pioneira, mas também facilita o acesso à informação e ao conhecimento gerados.

Luis Enrique Sánchez

PARTE I

ESTRATÉGIAS PARA REMEDIAÇÃO
DE UM SÍTIO CONTAMINADO POR
METAIS PESADOS - ESTUDO DE CASO

| | |
|--|-----------|
| INTRODUÇÃO | 5 |
| 1.1 - Escolha do tema | 5 |
| 1.2 - O caso da Plumbum | 8 |
| 1.3 - Estudos desenvolvidos na área | 10 |
| 1.4 - A escolha da área | 11 |
| OBJETIVOS | 13 |
| 2.1 - Escopo do trabalho | 13 |
| 3 - CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA | 15 |
| 3.1 - Caracterização física | 15 |
| 3.1.1 – Localização | 15 |
| 3.1.2 - Bacia hidrográfica | 17 |
| 3.1.3 - Clima | 18 |
| 3.1.4 - Geologia e geomorfologia | 18 |
| 3.1.5 – Solos | 18 |
| 3.2 - Ação antrópica | 20 |
| 4 - HISTÓRICO DO EMPREENDIMENTO | 25 |
| 4.1 – Licenciamento | 26 |
| 4.2 – Desativação | 29 |
| 4.3 - Reuso da área | 32 |
| 5 - POLUENTES ESTUDADOS | 35 |
| 5.1 - Propriedades físicas, químicas, principais usos e métodos analíticos | 35 |
| 5.1.1 - Chumbo (Pb) | 35 |
| 5.1.2 - Cádmio (Cd) | 37 |
| 5.2 - Fontes de exposição humana e transporte | 39 |
| 5.2.1 - Chumbo (Pb) | 39 |
| 5.2.2 - Cádmio (Cd) | 40 |
| 5.3 - Efeitos no homem | 41 |
| 5.3.1 - Chumbo (Pb) | 41 |
| 5.3.2 - Cádmio (Cd) | 42 |

| | |
|--|------------|
| 6 - CARACTERIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA ÁREA PILOTO | 43 |
| 6.1 - Investigação da área | 45 |
| 6.2 - Caracterização da fonte de poluição | 48 |
| 6.2.1 - Amostragem da escória, parâmetros medidos e resultados obtidos | 50 |
| 6.2.2 - Discussão dos resultados | 53 |
| 6.3 - Caracterização das águas superficiais | 56 |
| 6.3.1 - Amostragem das águas superficiais | 58 |
| 6.3.2 - Parâmetros medidos e resultados obtido | 61 |
| 6.4 - Caracterização das águas subterrâneas | 65 |
| 6.4.1 - Amostragem das águas subterrâneas | 68 |
| 6.4.2 - Parâmetros medidos e resultados obtidos | 70 |
| 6.5 - Caracterização do solo | 72 |
| 6.5.1 - Amostragem do solo | 73 |
| 6.5.2 - Parâmetros medidos e resultados obtidos | 77 |
| 6.6 - Processos geoquímicos atuantes na mobilidade dos contaminantes | 90 |
| 6.6.1 - Processo de adsorção | 91 |
| 6.6.2 - Processo de precipitação e solubilização | 95 |
| 6.6.3 - Processos de complexação | 96 |
| 6.7 - Processos físicos atuantes na mobilidade dos contaminantes | 98 |
| 6.8 - Discussões dos resultados e conclusões | 101 |
| 7 – PLANO DE REMEDIAÇÃO | 108 |
| 7.1 - Principais técnicas de remediação | 110 |
| 7.2 - Técnica de remediação proposta para a área piloto | 113 |
| 8 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES | 116 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 121 |

| | | |
|--------------------|---|-----|
| Quadro 4-1 | Produção de Pb refinado e da escória durante o período de 1960 a 1976 | 27 |
| Quadro 6-1 | Resultados preliminares das análises das escórias | 50 |
| Quadro 6-2 | Procedimentos para amostragem da escória | 52 |
| Quadro 6-3 | Resultado da análise das escórias | 53 |
| Quadro 6-4 | Análise preliminar das águas superficiais | 57 |
| Quadro 6-5 | Procedimentos para amostragem das águas superficiais | 60 |
| Quadro 6-6 | Valores de pH nas águas superficiais da área piloto | 62 |
| Quadro 6-7 | Concentrações de Pb e Cd, e do pH nas amostras de águas superficiais da área piloto | 63 |
| Quadro 6-8 | Concentrações de Pb E Cd (mg/1) nas águas subterrâneas | 67 |
| Quadro 6-9 | Procedimentos para amostragem de águas subterrâneas | 70 |
| Quadro 6-10 | Concentrações de Pb, Cd E pH nas águas subterrâneas | 71 |
| Quadro 6-11 | Procedimentos para amostragem do solo | 77 |
| Quadro 6-12 | Concentrações de Pb e Cd (pg/g) no solo da área piloto | 78 |
| Quadro 6-13 | Concentração de Pb e Cd (ppm) na superfície de solos de indústria de processamentos de metais | 79 |
| Quadro 6-14 | Compilação das concentrações dos parâmetros Pb, Cd E pH | 81 |
| Quadro 6-15 | Compilação das concentrações de Pb, Cd, CTC e MO | 83 |
| Quadro 6-16 | Adsorção seletiva de metais pesados em diferentes tipos de solo | 93 |
| Quadro 6-17 | Precipitação e solubilização decorrente do pH | 95 |
| Quadro 6-18 | Compilação dos parâmetros do perfil do SOLO PPS-02 | 101 |

| | | |
|-------------------|---|----|
| Tabela 6-1 | Classes hidrogeológicas das rochas | 66 |
| Tabela 6-2 | Ordem de seletividade de adsorção de metais pesados por argilominerais e oxidróxidos de ferro | 90 |

| | | |
|--------------------|---|-----|
| Figura 3-1 | Mapa da América do Sul com o Brasil e o Estado da Bahia | 16 |
| Figura 3-2 | Mapa da Bacia Hidrográfica do rio Subaé com seus principais afluentes | 17 |
| Figura 3-3 | Mapa geológico da região de Santo Amaro | 19 |
| Figura 3-4 | Concentrações de chumbo nos sedimentos da Baía de Todos os Santos | 21 |
| Figura 5-1 | Região de estabilidade de espécie de chumbo | 36 |
| Figura 5-2 | Análise dos usos do chumbo no ano de 1995 | 37 |
| Figura 5-3 | Região de estabilidade de espécies de cádmio | 38 |
| Figura 6-1 | Etapas sequenciais para base de gerenciamento de áreas contaminadas | 44 |
| Figura 6-2 | Modelo conceitual de contaminação | 46 |
| Figura 6-3 | Mapa topográfico com as instalações da Plumbum e área piloto .. | 47 |
| Figura 6-4 | Concentrações de Pb e Cd em teste de lixiviação | 54 |
| Figura 6-5 | Concentrações de Pb e Cd em teste de solubilização | 55 |
| Figura 6-6 | Localização dos pontos amostrados para as águas superficiais | 58 |
| Figura 6-7 | Concentrações de chumbo e cádmio em águas superficiais | 64 |
| Figura 6-8 | Pontos de amostragem das águas subterrâneas | 68 |
| Figura 6-9 | Concentrações de Pb e Cd nas águas subterrâneas | 72 |
| Figura 6-11 | Apresenta os pontos de localização dos dois perfis levantados (PPS-02 e 03) | 76 |
| Figura 6-12 | Variação das concentrações de Pb e Cd e valores de pH | 82 |
| Figura 6-13 | Classificação da textura do solo na área piloto | 85 |
| Figura 6-14 | Associação entre a matéria orgânica, organismos e particulados minerais | 87 |
| Figura 6-15 | Retenção de Pb e Cd por argilo-minerais | 94 |
| Figura 6-16 | Efeitos do pH na adsorção de metais pesados por ácido húmico .. | 97 |
| Figura 6-17 | Processos físicos que regulam a concentração de contaminantes .. | 99 |
| Figura 6-18 | Mecanismos de filtração que limitam a migração de partículas | 100 |
| Figura 6-19 | Mecanismos de interação dos poluentes na área piloto | 102 |
| Figura 7-1 | Técnica de encapsulamento utilizando barreiras | 111 |
| Figura 8-1 | Crianças expostas ao aterro de escória em áreas urbanas do município | 120 |

Lista de Fotos

| | | |
|--------------------------|--|-----|
| Foto 3-1 a 3-6 | O processo extrativo de areia no rio Subaé | 23 |
| Fotos 3-7 a 3-10 | As fotos superiores mostram a área de depósito de escória . | 24 |
| Fotos 4-1 a 4-4 | Deposição da escória nas ruas do município de Santo Amaro | 31 |
| Fotos 4-5 a 4-8 | As barragens de rejeito construídas pela Indústria de Guardanapos | 34 |
| Foto 6-1 | Aspecto da escória depositada nas dependências externas da metalurgia | 48 |
| Foto 6-2 e 6-3 | A foto superior apresenta os pontos de amostragem superficial da escória | 51 |
| Foto 6-4 | Erosão desenvolvida pelas águas superficiais no centro | 57 |
| Fotos 6-5 a 6-10 | As fotos apresentam a sequência da amostragem das águas superficiais | 59 |
| Foto 6-11 | Potenciômetro de eletrodo utilizado para a medir o pH | 61 |
| Fotos 6-12 a 6-15 | A sequência das fotos apresenta a construção dos poços | 69 |
| Fotos 6-16 a 6-19 | As fotos superiores mostram um talude | 74 |
| Foto 6-20 | A amostragem do perfil do solo exibe a variação | 75 |
| Fotos 7-1 e 7-2 | A foto superior apresenta a zona alagadiça com a deposição | 114 |

INTRODUÇÃO

A dissertação de mestrado intitulada “Estratégias para remediação de um sítio contaminado por metais pesados: estudo de caso” (1998), e a tese de doutorado “Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (*wetland*) no controle da poluição por metais pesados: o caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA” (2003), desenvolvidas na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP) e orientadas pelo Prof. Dr. Luiz Enrique Sánchez representam um marco na pesquisa sobre remediação de áreas contaminadas no Brasil.

Tendo em vista que, somente em 1999, de forma pioneira, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) em parceria com a *Deutsche Gesellschaft Fur Tehnische Zusammenarbeit* (GTZ) lançam o “Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas” como produto do Projeto Recuperação do solo e das águas subterrâneas em áreas de disposição de resíduos industriais do estado de São Paulo. No mesmo ano, Bojan Schianetz em parceria com Federação das Indústrias do estado do Paraná (FIEP), e entidades associadas CIEP/SESI/SENAI/EIL de Curitiba, publicam o livro “Passivos ambientais: Levantamento histórico; Avaliação da periculosidade; e ações de recuperação” (1999), contribuindo efetivamente com estudos para impedir o surgimento de novos passivos ambientais no Brasil.

Todavia, no estado da Bahia, pesquisas sobre a contaminação ambiental produzida pela metalurgia de chumbo no município de Santo Amaro, no Recôncavo Baiano, remontam da década de 80. Talvez, a maior pesquisa desenvolvida na época no Brasil, tendo em vista o monitoramento realizado durante os períodos de 1980; 1985 e 1992 pela Universidade Federal da Bahia, por meio do Grupo de Pesquisa do Recôncavo, liderados pelos pesquisadores Drs. Fernando Carvalho e Tania Tavares. Esta pesquisa teve como objetivo identificar os níveis de contaminação por chumbo e cádmio em centenas de amostras de solo peridomicilar, além do sangue e cabelo de centenas de crianças no entorno de um km da metalurgia, produzindo o primeiro e única pesquisa sobre a contaminação e a saúde das crianças com menos de 10 (dez) anos nesta área de pesquisa.

Dando continuidade a esta linha de pesquisa, a EPUSP, em parceria com o Centro de Recursos Ambientais do Estado da Bahia (CRA) e o Centro de Pesquisa e Desenvolvimento do Estado da Bahia (CEPED) contribuíram para o desenvolvimento da dissertação do mestrado, realizada pelo geólogo José Ângelo Sebastião Araujo dos Anjos. Este estudo sistematizado com as premissas da “Geologia Ambiental e Médica” desenvolveu a primeira pesquisa sobre o meio físico dentro da área industrial da Metalurgia de chumbo da Plumbum, em Santo Amaro/BA. No qual foram realizados estudos sobre as fontes primárias e secundárias de contaminação, além das vias de contaminação existentes, a seguir: a fonte de contaminação primária (escória); as fontes de contaminação secundárias (solo e sedimentos); e as vias de contaminação (águas

superficiais; e águas subterrâneas); além de proposições de medidas de controle e tecnologias de remediação para a área.

A partir deste conjunto de informações, e com a participação de novo parceiro, a Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia (EPUFB), e aporte de verbas do Governo Federal, por meio do “Projeto Purifica”, foi dada continuidade à pesquisa ambiental dentro da metalurgia, com os estudos sobre tecnologias de remediação, dentre elas a pesquisa sobre a eficiência de zonas alagadiças no controle da poluição por metais pesados. Esta pesquisa teve a peculiaridade de avaliar o processo de contaminação ambiental dentro da área da metalurgia, tendo como fonte primária a bacia de escória da metalurgia da Plumbum, em três momentos distintos:

- a) antes das ações de remediação produzidos pela empresa;
- b) durante a etapa de remediação; e
- c) após a remediação.

Assim, para melhor adequação do conteúdo, o compendio foi subdividido em dois (02) capítulos: o primeiro norteado para caracterização das fontes e vias de contaminação, e avaliação do comportamento dos principais processos físico-químico na retenção e disponibilização dos metais. O segundo diagnóstico enfatizando o controle à contaminação ambiental em uma zona alagadiça, por meio do monitoramento das águas superficiais e avaliação do potencial de disponibilidade dos metais para o ambiente. É importante frisar o ineditismo do trabalho ao avaliar de forma pioneira o potencial de disponibilidade dos metais pesados para ambiente físico da Plumbum, e assim indicar os reais valores disponíveis ao ambiente, por meio das análises químicas por extração sequencial, preponderante para proposições de recuperação ambiental da área.

José Ângelo Sebastião Araújo dos Anjos

Resumo

Este trabalho pesquisou a contaminação por metais pesados - chumbo (Pb) e cádmio (Cd) - em uma área piloto, localizada no sítio de deposição da escória produzida pela fundição de minério de chumbo, realizado pela Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda., em Santo Amaro da Purificação, Estado da Bahia, durante o período de 1960 a 1993. A investigação do sítio envolveu estratégias para aplicação de procedimentos normalizados (NBRs. 7181/84; 6.010/87; 10.004/97; 10.005/87; 10.006/87; 10.007/87), e foi seguida por análises químicas quantitativas para solo, águas superficiais e subterrâneas. O estudo concluiu que: a escória é um resíduo perigoso e de fato representa a única fonte de poluição no sítio da Plumbum; as águas superficiais estão contaminadas por Pb e Cd na área denominada “zona alagadiça”; os solos apresentam elevadas concentrações de Pb e Cd nos locais onde ocorre a deposição da escória e as águas subterrâneas apresentam concentrações de Pb e Cd acima dos limites vigentes, na área à jusante nas proximidades do barramento da escória. O potencial hidrogeniônico alto, a alta presença da matéria orgânica, a capacidade de troca catiônica no solo, o tipo de argilo minerais (majoritariamente montmorilonítico) e a textura do solo argilosa a muito argilosa, favoreceram os processos de retenção dos metais no solo, em razão dos processos químicos atuantes: a precipitação, a adsorção e a complexação. As altas concentrações dos metais encontradas na zona alagadiça (associada aos outros indicadores utilizados na pesquisa) sugerem que esta zona atua no controle e retenção dos metais, sendo eficiente na redução da poluição das águas.

Palavras-chave: contaminação, escória, chumbo cádmio

Abstract

This work researched the soil contamination by heavy metals like lead (Pb) and cadmium (Cd), in a pilot area, influenced by past disposal of slag produced by lead ore smelting carried out by Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda., in the town of Santo Amaro da Purificação, Bahia State, from 1960 until 1993. Site investigation, carried out through strategies that involved the application of standardized procedures (Brazilian technical standards NBR No. 7181/84; 6.010/87, 10.004/87, 10.005/87, 10.006/87 e 10.007/87), was followed by chemical quantitative analyses for soil, superficial and underground waters. The study concluded that: the slag is a hazardous residue which actually represents the only pollution source remaining in the area of influence of the smelter; the superficial waters are polluted by Pb and Cd in an wetland located downstream from the stock; the soils present high concentrations of Pb and Cd and the underground waters present concentrations of Pb and Cd above the legal limits, immediately downstream of the waste stock. High pH, high organic matter contents, and the cation exchange capacity of the soil, the type of the clay minerals (mostly montmorillonite) and the clayish or very clayish texture of the soil, favoured metal retention in the soil due to chemical processes, including precipitation, adsorption and complexation. The high concentrations of the metals found in the wetland (associated to other indicators used during the research) suggests that this wetland acts as a control zone and metal retention device, being effective in water pollution reduction.

Keywords: Lead and Cadmium Contamination, slag

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 Escolha do tema

Os sítios contaminados por resíduos tóxicos indústrias, minas, depósitos de resíduos, infraestrutura de transporte, usinas termoeletricas e instalações nucleares caracterizam-se como um dos mais graves problemas socioambientais e econômicos deste final de milênio e têm requerido dos organismos governamentais e setores privados a aplicação de milhões de dólares, quase sempre a fundo perdido, como medidas de remediação.

O processo de industrialização instaurado desde o século passado tem aumentado notadamente a contaminação dessas áreas. Entretanto, contaminações em menor escala são provenientes de civilizações da era antes de Cristo (a.C.), como as das minas de chumbo e prata do sul da Espanha', exploradas pelos Romanos¹ durante o apogeu do seu império.

No Brasil, e em particular no Estado da Bahia, esse processo tem seu marco na década de 30 com a descoberta de petróleo no Recôncavo Baiano. Este acontecimento estabelece o limite de ocupação das áreas de vocação agropastoril e agroindustrial do Recôncavo, pela implantação de um conjunto de técnicas de prospecção e extração do petróleo, além da sua industrialização, com a instalação da primeira refinaria do Brasil. Em seguida, na década de 60, foi implantado o Centro Industrial de Aratu (CIA) e posteriormente, na década de 70, o Complexo Petroquímico de Camaçari (COPEC).

É possível que muitas dessas indústrias apresentem-se com seus sítios contaminados por resíduos tóxicos e, em razão de ações antrópicas, modificando o equilíbrio dos processos atuantes, os metais contidos nos resíduos estejam sendo colocados em disponibilidade, provocando a sua bioacumulação na cadeia alimentar e causando danos ao homem (deformações físicas e até morte). Esses sítios contaminados são consequências da deposição

¹ Pesquisadores encontraram chumbo preso entre camadas de gelo da Groenlândia, proveniente de poluição atmosférica, a mais de 300m de profundidade. Estudos sobre a composição isotópica do chumbo encontrada no gelo determinaram ser este encontrado na região espanhola do rio Tinto, região que foi explorada pelos fenícios de Cartago antes da chegada dos romanos. Segundo os estudos, a produção anual chegou a 100.000 toneladas de Pb e a técnica usada para purificação do minério fazia com que 10 a 15% do Pb presente na rocha fosse parar na atmosfera (MARTINHO, 1997).

ou despejo de resíduos industriais contaminados em áreas inadequadas ou da emissão de material particulado.

Essas contaminações ocorrem principalmente pela falta de políticas públicas específicas, tais como leis, normas, incentivos ao desenvolvimento de técnicas de controle ou tecnologias de remediação e determinação de "background" para áreas desativadas ou em funcionamento, além disto, falta estrutura e capacitação técnica à maioria dos órgãos fomentadores de políticas de gestão ambiental, bem como capacidade aos empresários de se anteciparem ao governo, executando procedimentos corretivos já adotados nos países desenvolvidos.

Neste sentido, o Congresso Americano foi pioneiro ao regulamentar, em 1980, após o episódio do *Love Canal*², o *Comprehensive Environmental Response and Liability Act* (CERCLA), popularmente denominado "*Superfund*"³, que estabelece normas padronizadas de investigação e a responsabilidade dos agentes que contribuíram para a contaminação do sítio.

Praticamente duas décadas se passaram depois da primeira lei ser sancionada, porém muitas áreas continuam sendo contaminadas. Todavia, só a partir de 1993, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), representando o Governo do Estado de São Paulo em convênio com a *Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit GmbH* (GTZ)⁴, iniciou o projeto de Cooperação Técnica denominado "Áreas contaminadas". Este projeto, na sua fase preliminar, já caracterizou a existência de 2.300 áreas potenciais na região metropolitana de São Paulo.

O Estado da Bahia não desenvolve nenhum programa específico para remediação de sítios contaminados. Entretanto, alguns estudos, tais como o Cadastro das Atividades Industriais Potencialmente Poluidoras (CRA, 1984), o Diagnóstico da qualidade ambiental:

² Na década de 40, foram depositadas cerca de 19.000t de resíduos químicos, embalados em barris de aço, num canal abandonado denominado "Love Canal". Em 1953, o aterro foi coberto e construída uma escola e posteriormente residências. A ocorrência anômala de chuvas elevou o nível do lençol freático e transformou a área numa zona alagadiça, contaminada com os resíduos químicos vazados dos barris de aço. Investigações realizadas no sítio revelaram a presença de 248 diferentes substâncias químicas, sendo 11 comprovadamente cancerígenas. Os resíduos contaminaram crianças e moradores da vizinhança, resultando em disputa judicial que inicialmente já indenizou o Estado de Nova York em US\$ 98 milhões, em 1994; outros processos judiciais continuam em trâmite e até o momento a área não está completamente recuperada (SÁNCHEZ, 1998).

³ Primeira lei que trata sobre áreas contaminadas, especialmente os solos, e cria um fundo para financiar a limpeza de sítios contaminados. A literatura utiliza a "CERCLA" como sinônimo de *Superfund*.

⁴ Empresa que contratou a Dr. Kratzig Engenharia Ltda. (Ingenieurgesellschaft gbh) para execução do projeto de Cooperação Técnica conjuntamente com a CETESB. Este projeto tem como objetivo minimizar o risco de contaminação à população e ao ambiente por meio de um "conjunto de medidas corretivas que possibilite a intervenção mais adequada" (GLOEDEN et al., 1977).

Recôncavo e regiões limítrofes (CEI, 1984) e a proposição de padrões de qualidade da água da Bacia do rio Subaé (BAHIA, 1995b) apresentaram levantamentos e proposições para minimizar os efeitos da contaminação industrial.

Esses estudos indicavam que a Baía de Todos os Santos (BTS) e seus arredores encontravam-se contaminados por metais pesados, em virtude da disposição inadequada de efluentes e resíduos urbanos e industriais (AZCONA et al., 1996).

Entre os sítios com alto grau de comprometimento ambiental, acha-se o estuário do rio Subaé, tendo como principal fonte de poluição a Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda., localizada no município de Santo Amaro da Purificação, no Recôncavo Baiano, às margens do rio Subaé.

Essa empresa, desativada em 1993, produziu e depositou aleatoriamente 490.000t de escória contaminada com metais pesados - sobretudo chumbo (Pb) e cádmio (Cd) - utilizada pela população de Santo Amaro para pavimentar jardins, pátios de casas, praças e áreas escolares, e ainda hoje é usada pela Prefeitura para pavimentação de ruas e aterros. Através de emissões para a atmosfera, a empresa supõe ter emitido, em forma de particulado, durante o período de 1960 a 1977, 400t de Cd, além de, durante os 33 anos de produção, lançar mensalmente, em média, na atmosfera, 1.152t de SO₂ (CRA, 1992). Entretanto, segundo o mesmo autor, a quantidade de material particulado de chumbo e cádmio lançados na atmosfera é difícil de ser mensurada, em razão de a Plumbum não ter realizado medição da taxa de emissão para a atmosfera.

Diante da constatação do elevado nível de degradação ambiental da Bacia do rio Subaé, uma das principais fonte de poluição da BTS, o Governo do Estado da Bahia vem desenvolvendo um plano de recuperação, denominado Pró-Subaé, dentro do Projeto de despoluição da BTS, e em parceria com o Banco Mundial (BAHIA, 1995a). Este plano destina-se a solucionar os lançamentos indevidos de esgotos sanitário e industrial na área, com a construção de sistema de esgotamento sanitário e aterros para resíduos sólidos domésticos.

Todavia, diante do grande potencial de contaminação existente nesta bacia, não foi abordada a proposição de instrumentos específicos de gestão ambiental, de caráter corretivo e/ou preventivo, que possam investigar, avaliar e recuperar os sítios desativados ou em funcionamento, contaminados com resíduos tóxicos.

1.2 O caso da Plumbum

A Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC), empresa de capital francês e nacional, originalmente pertencente ao grupo multinacional Penarroya, começou a operar em Santo Amaro da Purificação, BA, no ano de 1960, como usina para produzir lingotes de chumbo. Em 1989, a Cobrac foi incorporada à empresa Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda., pertencente ao Grupo Trevo.

A metalurgia, desde o início do seu funcionamento, motivou uma série de reclamações por parte da população rural do município⁵. A insatisfação decorria dos primeiros sinais de contaminação, evidenciada pela morte de gado bovino e equinos nas áreas adjacentes ao empreendimento.

A continuidade desse processo de degradação ambiental contribuiu para a contaminação por metais pesados (Pb e Cd), das águas, solo, flora e fauna (OLIVEIRA, 1977; CRA, 1992; PAREDES et al., 1995; SANTOS, 1995 e TAVARES, 1990 e 1997), assim como das populações, principalmente crianças (TAVARES, 1990 e SILVANY-NETO et al., 1996).

As principais fontes de contaminação identificadas na COBRAC, quando da perícia do Centro de Recursos Ambientais (CRA) em 1992 a pedido do Ministério Público, foram:

- a) material particulado expelido através da chaminé;
- b) efluentes líquidos despejados diretamente no rio Subaé ou por transbordamento da bacia de rejeito;
- c) águas de drenagem da área de estocagem de escória e, especialmente;
- d) a escória, considerada inócua pelo empreendedor e utilizada pela população e Prefeitura de Santo Amaro para os mais diversos fins.

Reconhecida a contaminação, a Secretaria Especial do Meio Ambiente (SEMA), em convênio com o Centro de Pesquisa e Desenvolvimento do Estado da Bahia (CEPED) - nessa época responsável pela política ambiental - e a Universidade Federal da Bahia (UFBA) desenvolveram pesquisas sobre a contaminação da BTS, que serviram como base para, em

⁵ O primeiro estudo realizado sobre contaminação da área foi contratado por pecuaristas, e desenvolvido pelo Dr. Hans F. K. Dittimar. Esse estudo responsabilizou a COBRAC pela contaminação do solo, ar e água e pela morte do gado, sendo então solicitada a desativação da indústria, com base na infração do Decreto nº 50.877 de 29 de junho de 1961, referente à poluição dos cursos d'água. O problema foi solucionado com a aquisição pela COBRAC de todos as terras e indenização dos animais mortos {OLIVEIRA,1977}.

primeira instância, parecer desfavorável à ampliação da COBRAC e exigência de medidas preventivas.

As pesquisas desenvolvidas pela UFBA, realizadas antes (1980) e depois das medidas corretivas (1985 e 1992) e da licença de ampliação⁶ emitida pelo órgão ambiental, demonstraram que os níveis de Cd em solo e na água foram reduzidos em proporção muito maior que os de Pb, assim como os níveis de Cd e Pb no sangue infantil. Porém novos casos de riscos de intoxicação continuaram a surgir, indicando que tais medidas foram insuficientes.

É possível que esses novos casos estejam relacionados à distribuição da escória por todo o município, agindo como uma fonte dispersa de poluição e proporcionando, inicialmente, o desenvolvimento de mecanismos de retenção dos metais nos solos e, posteriormente, colocando-os em disponibilidade no sistema.

Durante o período de 1994/95, logo após a desativação do empreendimento, o CRA, por iniciativa própria ou em conjunto com a Plumbum, realizou testes de lixiviação e solubilização da escória para confirmar o seu grau de toxicidade. A maior parte dos resultados obtidos pelo CEPED e CETESB revelou níveis de Pb e Cd que enquadravam a escória como resíduo classe 1 - Perigoso, segundo a norma NBR 10.004- Resíduo Sólido: Classificação (ABNT) (SANTOS, 1995).

A caracterização da contaminação levou o CRA, em 1994, a exigir da Plumbum a implementação de um plano de disposição adequada para escória e monitoramento das águas. Entretanto, o não-cumprimento dessas exigências, justificado pela empresa por falta de recursos⁷ levou as áreas onde está depositada a escória ao abandono e ao contínuo processo de contaminação do meio físico, da biota, do bem público e dos habitantes da região.

⁶ A licença de ampliação foi concebida pelo Conselho Estadual de Proteção Ambiental do Estado da Bahia (CEPRAM), por intermédio dos estudos sobre a contaminação na usina metalúrgica da Plumbum desenvolvidos pela UFBA. Esses estudos autorizando a Licença de Ampliação substituíram e descartaram o parecer inicial produzido pelo órgão ambiental (CEPED), ao emitir a Resolução nº 54 de 08.10.80.

⁷ Segundo o Sumário Mineral de 1996, "Está previsto pela Empresa Plumbum Mineração e Metalurgia do Grupo Trevo a implantação de um projeto metalúrgico da ordem de US\$ 60 milhões, envolvendo o sistema mais moderno de produção. Além de estar em fase de conclusão das pesquisas para a exploração de minérios de chumbo, zinco e prata, em Torocapa, na Bolívia, para onde transferirá todos os equipamentos instalados da mina de Boqueira-BA".

1.3 Estudos desenvolvidos na área

A contaminação da área foi inicialmente estudada por um grupo multidisciplinar de professores da UFBA. Essas pesquisas revelaram que manguezais e pescadores do estuário do rio Subaé, animais que pastam nas áreas de deposição da escória, vegetais produzidos nos arredores da cidade, solo no entorno do empreendimento e amostras de sangue de crianças com idade até 10 anos residentes em um raio de 900m da chaminé da metalurgia apresentavam valores de Pb e Cd, muito acima dos limites estabelecidos pela regulamentação vigente (TAVARES, 1990).

Estudos desenvolvidos na Bacia do rio Subaé identificaram que as contaminações acima relacionadas são decorrentes:

- da instalação da metalurgia na área onde predominam ventos de baixa velocidade e constantes inversões térmicas, dificultando a dispersão e favorecendo a precipitação dos particulados na área urbana;
- da proximidade da metalurgia ao leito e áreas de inundação do rio Subaé;
- do transbordamento da bacia de rejeito em períodos de altos índices pluviométricos;
- da baixa vazão do rio Subaé, dificultando a diluição e dispersão dos efluentes líquidos lançados sem tratamento;
- da deposição inadequada da escória em aterros, e seu reuso para construção de estradas e áreas residenciais, aumentando significativamente a contaminação do solo, águas superficiais, subterrâneas e das populações residentes nas cercanias;
- da alta concentração dos metais nos manguezais do estuário do rio Subaé, contaminando moluscos que servem como base alimentar da região;
- dos particulados expelidos pela chaminé da metalurgia, contaminando vegetais comestíveis, águas superficiais, solo e as populações do entorno da metalurgia;
- da indústria considerar a escória inócua, depositá-la sem critérios técnicos e disponibilizá-la para diversos usos.

Em 1996, a equipe da UFBA apresentou resultado de pesquisa na BTS confirmando a contaminação do estuário do rio Subaé por chumbo⁸ (TAVARES, 1996). Essa pesquisa também revela a existência de um enriquecimento de cádmio no sedimento ao norte da BTS, porém não caracterizando como contaminação.

A constatação da contaminação por Pb proveniente da Plumbum é inequívoca. Estudos sequenciado têm ratificado essa degradação, porém sem especificar as fontes de contaminação, nem mesmo os mecanismos que têm provocado a poluição e sua disponibilidade no sistema.

1.4 A escolha da área

A escolha da área deveu-se a um número significativo de fatores, destacando-se os seguintes:

- a) a escória representa a única fonte de poluição não pesquisada, do ponto de vista de seu comportamento na contaminação do solo e águas;
- b) a escória é a principal fonte de poluição remanescente após a desativação do complexo metalúrgico;
- c) o contingente de bens a proteger é bastante significativo (solos, rio Subaé e seu estuário);
- d) o empreendimento encontra-se desativado e não foram adotadas medidas de controle;
- e) encontra-se em processo de instalação, nas dependências do empreendimento, uma fábrica de guardanapos sem a avaliação da contaminação existente;
- f) a Resolução do Conselho Estadual de Proteção Ambiental (CEPRAM) nº 812/93, que emitiu a Licença de Operação da Plumbum, "recomenda ao Poder Público Estadual aos órgãos de pesquisa, a busca de alternativas tecnológicas economicamente viáveis à recuperação da escória, visando à mitigação dos problemas identificados";
- g) não foi apresentado projeto de remediação para as áreas contaminadas por metais

⁸ Esta pesquisa revelou que apenas 12% dos sedimentos e moluscos estão abaixo dos níveis de Pb estabelecidos pelo programa de monitoramento costeiro dos Estados Unidos da América (EUA). Os pescados encontram-se impróprios para o consumo, todavia, continuam sendo a base alimentar de pequenas comunidades de pescadores, vendidos nas feiras livres e supermercados das cidades do Recôncavo Baiano. Segundo o estudo, essa contaminação se confirmará caso um adulto coma diariamente 200g de moluscos das estações amostradas na BTS, estando em situação muito delicada as crianças, uma vez que os estudos estabeleceram metade do valor para ingestão. Revelou que ao norte da baía, na área de influência da refinaria Landulfo Alves, encontra-se outra anomalia de contaminação de chumbo, decorrente da adição de chumbo tetraetila à gasolina pela Petrobrás no passado. Para o cádmio, somente em 21% dos pontos amostrados foram detectados valores mais elevados que o padrão de referência utilizado pelo monitoramento costeiro do EUA.

- pesados, no âmbito do Programa de Saneamento Ambiental de Salvador e cidades dos arredores da Baía de Todos os Santos (Pró-Subaé);
- h) a Plumbum é classificada pelo órgão não governamental - Grupo de Recomposição Ambiental (GERMEN) - que avalia o desempenho ambiental dos empreendimentos baianos, como o segundo empreendimento mais degradador do estado da Bahia;
 - i) os estudos desenvolvidos podem ser utilizados pelo CRA nas ações que objetivem à recuperação da área e pelo Ministério Público, no prosseguimento do processo de responsabilidade civil instaurado contra a Plumbum; e
 - j) existem possibilidades concretas de propor medidas para remediação da área;

O caso da Plumbum representa um exemplo clássico de um sítio negligenciado pelo empreendedor, apresentando um grande passivo ambiental ainda não quantificado e com ações desenvolvidas pelos órgãos públicos de forma paliativa e desarticulada, em razão, principalmente da falta de políticas públicas específicas⁹.

⁹ SÁNCHEZ (1997,-1998) apresenta uma extensa abordagem sobre tipologias de políticas de gestão de sítios contaminados, desenvolvidos na América do Norte e Europa. Foram levantadas as seguintes políticas: a negligência, abordagem para política que não desenvolve nenhum mecanismo de controle ou espera que o problema se manifeste; a abordagem reativa, caracterizada quando se manifestam suspeitas de riscos à saúde ou aplicação do quadro jurídico existente; a corretiva, quando existem estudos para aplicar a multifuncionalidade do solo, inventários de sítios potencialmente contaminados e previsão de órgãos públicos para remediação dos sítios; a preventiva, quando existe planejamento para desativar áreas contaminadas por meio de instrumentos viáveis e a proativa, quanto existe uma gestão eficaz para todas as etapas de vida de um empreendimento.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é pesquisar a contaminação por metais pesados provenientes da escória e propor medidas de controle em uma área piloto, localizada no sítio de deposição de escória produzido pela Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda., em Santo Amaro da Purificação-BA, com os seguintes objetivos específicos: caracterização da escória como fonte de poluição segundo amostragens normalizadas e análises químicas (lixiviação e solubilização) para Pb e Cd;

- a) caracterização da poluição das águas superficiais e subterrâneas por meio de amostragens normalizadas e análises quantitativas para metal total para Pb e Cd;
- b) caracterização da contaminação do solo mediante amostragens normalizadas e análises quantitativas para metal total para Pb e Cd;
- c) avaliação preliminar dos principais processos geoquímicos - precipitação e solubilização, adsorção e complexação - responsáveis pela retenção ou mobilidade dos metais pesados, por intermédio dos seguintes parâmetros físico-químicos: potencial hidrogeniônico (pH); capacidade de troca catiônica (CTC); percentagem de matéria orgânica; textura do solo e o tipo de argila; e
- d) proposição de técnica de remediação e monitoramento, com o intuito de viabilizar ações que controlem a poluição.

2.1 Escopo do trabalho

Para descrever o trabalho realizado e discutir os resultados, esta dissertação compõe-se dos seguintes capítulos, além do capítulo introdutório e deste.

No capítulo 3 trata-se resumidamente, das características do meio físico, localização, bacia hidrográfica, clima, geologia, geomorfologia e solos, além de ações antrópicas que ocorrem na região estudada.

No capítulo 4 apresenta-se breve relato sobre o histórico do empreendimento, levantando os principais procedimentos quando da ocorrência do licenciamento ambiental efetuado pelo empreendimento, as medidas adotadas quando da fase de desativação e as novas atividades de reuso desenvolvidas nas dependências da Plumbum.

No capítulo 5 apresenta-se resumidamente as principais propriedades físicas e químicas do Pb e Cd, os métodos analíticos utilizados para análise química, as fontes de exposição humana e os efeitos destes contaminantes no homem.

No capítulo 6 aborda-se o método para recuperação de áreas degradadas pela disposição de resíduos industriais, mediante a aplicação de procedimentos normalizados, que envolveu inicialmente a caracterização da fonte de poluição e o registro de sua contaminação por Pb e Cd, seguido da caracterização da contaminação do solo, águas subterrâneas e superficiais da área piloto, além da avaliação preliminar dos principais processos químicos e físicos responsáveis pela retenção, atenuação ou mobilidade dos metais pesados.

No capítulo 7 apresenta-se proposição básica para implementação do plano de remediação, mediante a indicação de medidas e técnica de controle que melhor se enquadre a técnica eficaz, de fácil acesso, economicamente viável e adequada ao ambiente tropical.

O capítulo 8 fica reservado às considerações finais da pesquisa e à proposição de estudos e medidas que melhor expliquem aspectos não tratados nesta dissertação ou que necessitem de abordagem mais específica.

CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

“tão grande que por antonomásia e excelência se levanta com o nome comum e apropriando-se a si se chama a Bahia, e com razão, porque tem maior recôncavo, mais ilhas e rios dentro de si que quantas são descobertas em o mundo”.

SALVADOR (1627) apud OLIVEIRA (1997)

“em todos os seus recôncavos...muito marisco de toda a sorte...especialmente ostras muito grandes”

NOTÍCIAS DO BRASIL (1587) apud OLIVEIRA (1997)

“ou o Recôncavo, como é chamado, são altamente cultivadas e produzem muito açúcar, tabaco, fibra de piaçava, etc.”

HARTT (1870) apud OLIVEIRA (1997)

O homem, por instinto, procura para sua moradia terras férteis que lhe produzam o sustento e abrigo. Assim foi com o Recôncavo Baiano, terras baixas em torno da Baía de Todos os Santos, onde se encontra inserida a Bacia Hidrográfica do rio Subaé, de temperatura amena, solos produtivos e pouco acidentados e ambiente estuarino-lagunar bastante úmido e piscoso.

Este cenário vem se transformando desde a ocupação inicial pela tribo indígena Tupinambá, depois pelos portugueses, e posteriormente pelos negros trazidos da África para trabalho forçado, no mais longo e importante ciclo socioeconômico-cultural desenvolvido na área, a cultura da cana-de-açúcar (FONSECA, 1997).

3.1 Caracterização física

3.1.1 Localização

A Usina da Plumbum se localiza a noroeste da zona urbana do município de Santo Amaro da Purificação (Figura 3-1), a 300m da margem direita do rio Subaé, principal rio da bacia Hidrográfica do rio Subaé, no Recôncavo do Estado da Bahia. Dista 75km de Salvador por meio das rodovias BA-096 e BR-324, tendo como coordenadas geográficas as latitudes 12° 33' sul e longitude 38° 42' oeste.

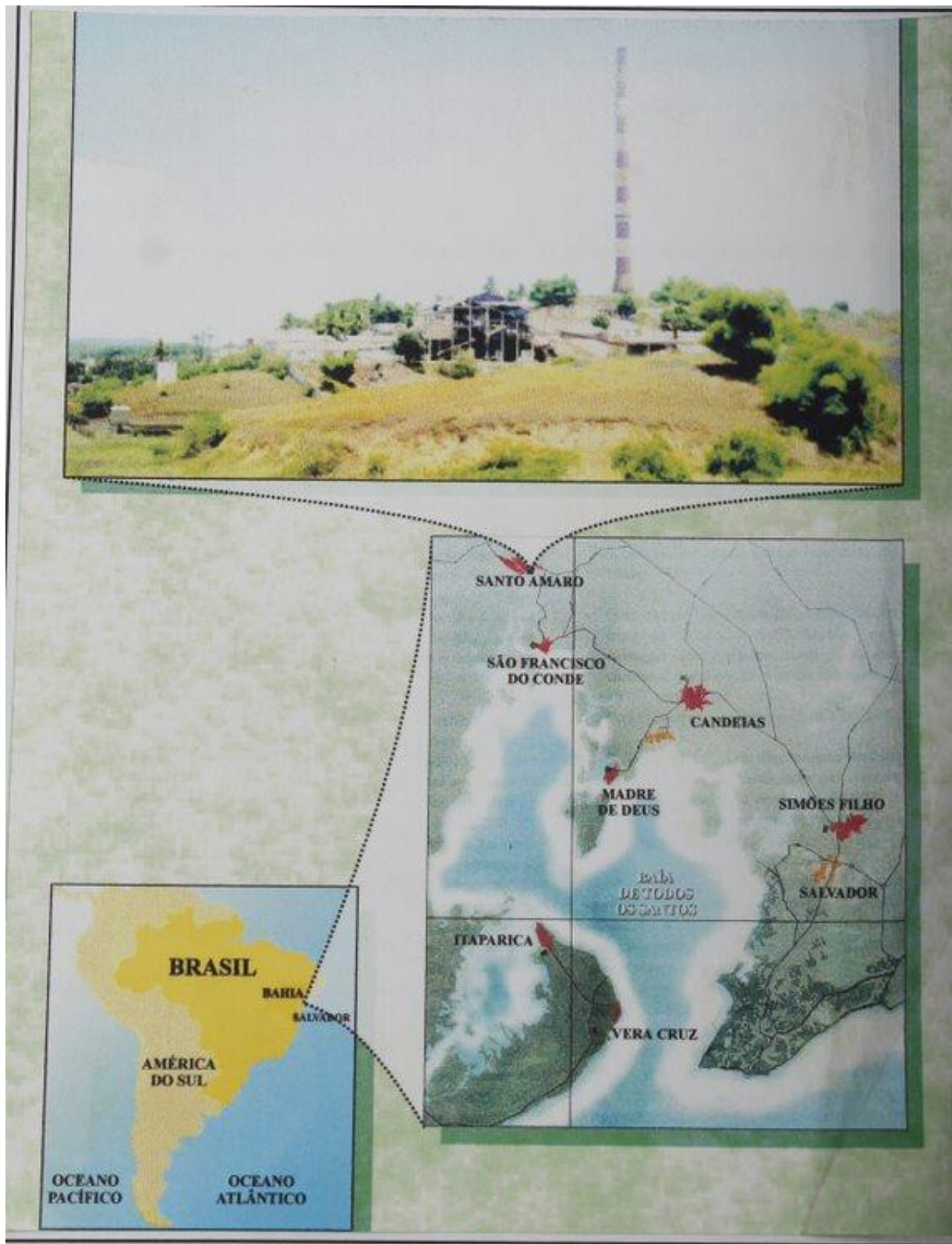


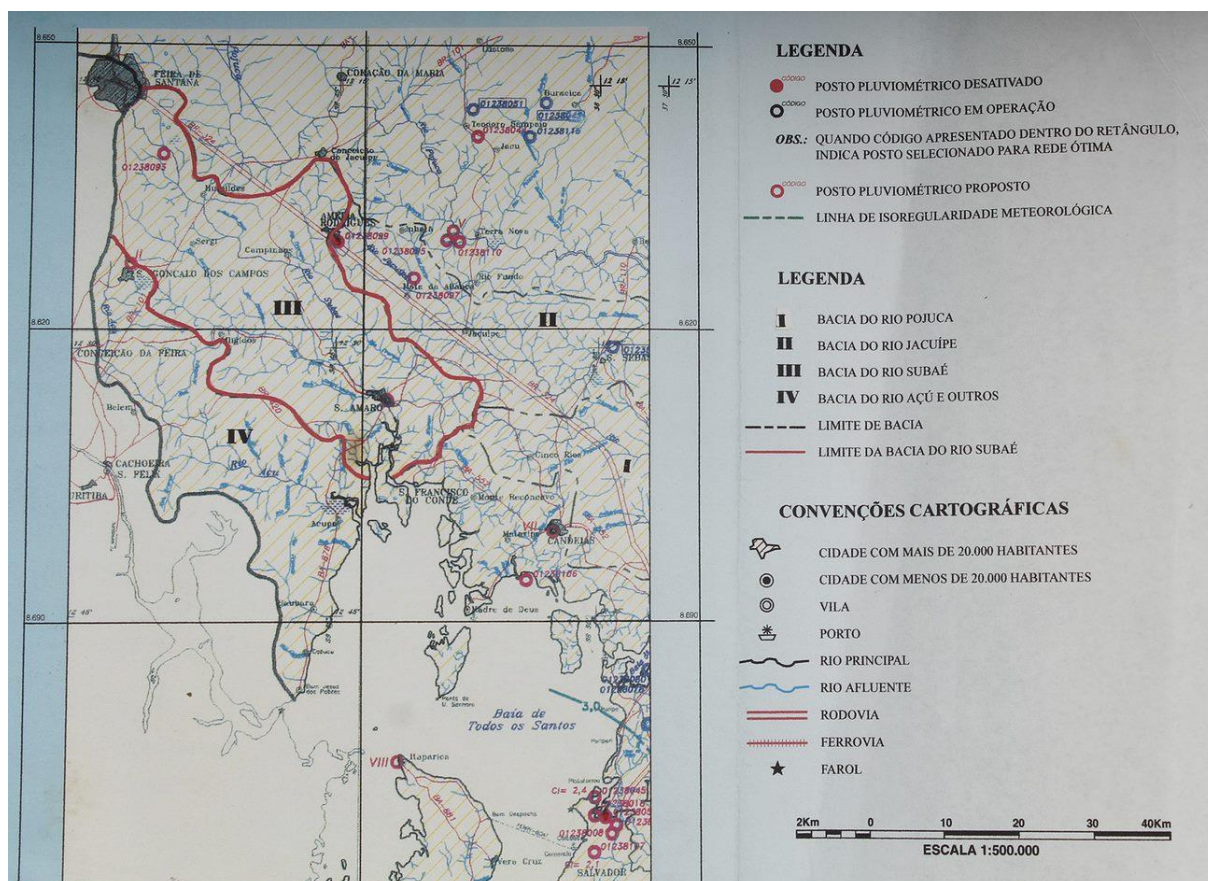
Figura 3-1. Mapa da América do Sul com o Brasil e o Estado da Bahia apresentando na sequência o Município de Santo Amaro da Purificação a norte da Baía de Todos os Santos, inserido no Recôncavo Baiano, e, no detalhe as instalações da usina metalúrgica da Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda.

3.1.2 Bacia hidrográfica

A bacia Hidrográfica do rio Subaé (Figura 3-2) apresenta área de drenagem de 580 km² e 46 km de extensão. Seu afluente principal é o rio Sergi e sua foz ocorre ao norte da BTS, formando em seu estuário a ilha de Caraíba.

O rio Subaé apresenta vazão em torno de 1,273 m³/s, em ponto de coleta logo após a contribuição do seu efluente, o rio Sergi, a norte de Santo Amaro (BAHIA, 1996).

O enquadramento para as águas do rio Subaé e seus afluentes foi estabelecido em 1995, sendo o trecho compreendido entre sua nascente, no município de Feira de Santana, e a zona estuarina (sul da cidade de Santo Amaro) classificado como classe 2 e da zona estuarina até a sua foz na BTS na classe 7¹⁰ (BAHIA, 1995b).



Fonte: Adaptado de BAHIA (1996)

Figura 3-2. Mapa da Bacia Hidrográfica do rio Subaé com seus principais afluentes.

¹⁰ As águas classe 2 e 7 são, respectivamente, classificadas como águas doce e águas salobras, a primeira destina-se ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; e à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho), a segunda, destina-se à recreação de contato primário; à proteção das comunidades aquáticas; e à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana (CONAMA, 1986).

A qualidade da água do rio Subaé está comprometida principalmente a jusante de Santo Amaro, onde recebe grande contribuição de cargas orgânicas das indústrias de papel e todos os resíduos domésticos e esgotamento sanitário da cidade de Santo Amaro, tornando seu estado crítico até a sua foz.

3.1.3 Clima

Na área predominam clima úmido a sub-úmido e seco a sub-úmido, apresentando, nos meses secos, precipitação inferior a 100mm, mas superior a 60mm, temperatura média anual de 25,4° C, com média das máximas de 31°C e média das mínimas de 21,9°C, tendo como período chuvoso os meses de abril a junho. A pluviosidade anual varia de 1.000 a 1.700mm e os rios são perenes.

Estudos sobre precipitação média durante os meses do ano, realizados com base em dados coletados no período de 1961 a 1963, apresentam os meses de maio e dezembro como responsáveis pela mais alta e mais baixa precipitação média, respectivamente (BAHIA, 1996).

3.1.4 Geologia e geomorfologia

“Há uns 180 milhões de anos, a América do Sul e a África constituíam uma só massa continental, pois o Oceano Atlântico ainda não existia. Numa área, entre as atuais costas dos continentes, formou-se uma depressão estreita alongada, entre Pernambuco e o Rio de Janeiro: a Depressão Afro-Brasileira. Dentro desta depressão desenvolveu-se em seguida um rift, que mais tarde originou o Oceano Atlântico. Na região de Salvador, teríamos uma ramificação deste rift, formando a depressão Recôncavo-Tucano-Jotabá”

LEITE (1997)

Geologicamente, a área encontra-se inserida na feição NE do cráton do São Francisco, na Bacia sedimentar do Recôncavo, de idade Mesocenozóica, delimitada por um sistema subparalelo de falhas normais (*rift*) e apresentando predominantemente folhelhos sílticos, cinza escuro, esverdeados, arenitos finos e argilosos do Grupo Santo Amaro.

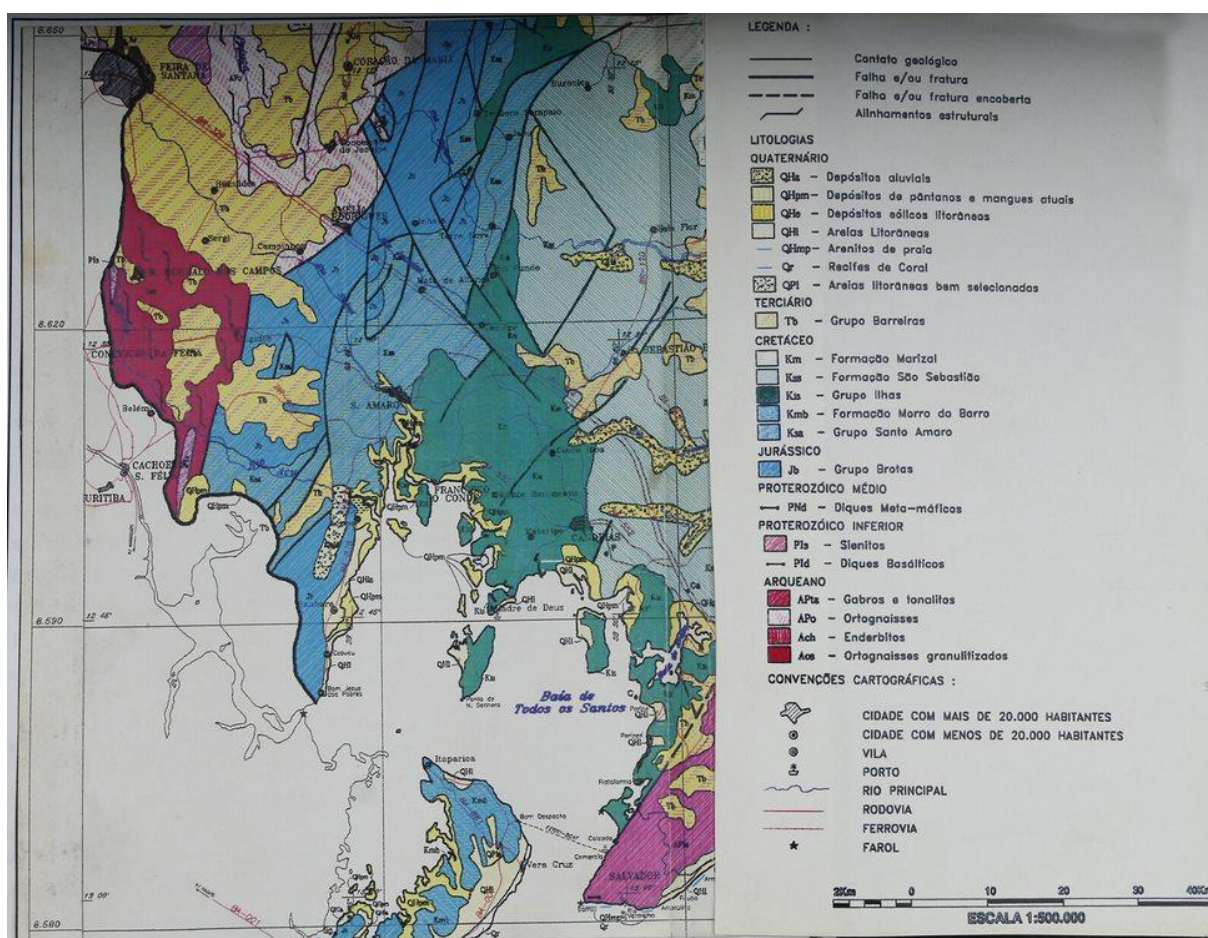
A geomorfologia da área é caracterizada pela Baixada Litorânea, e representada por colinas rebaixadas e tabuleiros com altitudes inferiores a 100m e interflúvios apresentando vertentes com aspectos côncavos, esculpidos em folhelhos do Grupo Santo Amaro (BAHIA, 1996).

3.1.5 Solos

“para uns, o Recôncavo é, no sentido estrito da palavra, a zona dos solos de massapê do norte da baía de Todos os Santos”

DOMINGUES et al., (1956) apud OLIVEIRA (1997)

Esta região é representada majoritariamente por vertissolos, originários de folhelhos esverdeados intercalados com calcário do Grupo Santo Amaro (Figura 3-3). Esses vertissolos caracterizam-se como solos argilosos a muito argilosos, com conteúdo de argila do grupo da montmorilonita, que apresenta características de contração e expansão em função do seu conteúdo de umidade, moderadamente drenados a mal drenados e com baixa permeabilidade (BAHIA, 1996).



Fonte: Adaptado de BAHIA (1996)

Figura 3-3. Mapa geológico da região de Santo Amaro mostrando as principais variações da litologia. A Plumbum encontra-se instalada sobre o folhelho do Grupo Santo Amaro, que ocorre de forma alongada predominantemente na direção norte/sul, com aproximadamente 70 km de extensão e em torno de 10 km de largura.

3.2 Ação antrópica

“E se o dano que assim fizer nas árvores for valia de quatro mil reis, será açoutado e degradado 4 anos para África. E se for valia de 30 cruzados, e dali pra cima, será degradado pra sempre para o Brasil!”.

Hombeeck Jr., (1977) apud TAVARES et al., (1997)

Segundo PINTO (1958) apud OLIVEIRA (1997), o Recôncavo caracteriza-se como a região do Brasil onde há mais de quatrocentos anos *“vem se desenrolando um dos mais antigos capítulos da colonização do Brasil”*. Isto se deve às principais vertentes de ocupação territorial (militar, religiosa e civil) e seus respectivos ciclos econômicos: pau-brasil, cana-de-açúcar; pesca de baleia; fumo; farinha-de-mandioca; industrial têxtil; petrolífero; industrial extrativo; indústria de transformação; petroquímica e turismo (SENNA, 1997).

Esta evolução socioeconômico-cultural transformou a paisagem física, comprometendo a qualidade do ambiente, e deixando para a geração atual e as futuras, um legado desolador e pessimista de uma sociedade extrativista descompromissada com o meio ambiente.

O primeiro e grande dano ambiental veio com o ciclo da cana-de-açúcar, que, iniciada em 1655, perdurou como principal agente fomentador da economia da região do Recôncavo até século XIX, com a construção de 80 engenhos de açúcar no século XVI, 300 no século XVII e 1500 no século XVIII (SENNA, 1997).

Segundo TAVARES et al., (1997), a intensidade da devastação das matas era tão grande, a ponto de ser criada uma legislação portuguesa para contenção da queimada no Brasil¹¹.

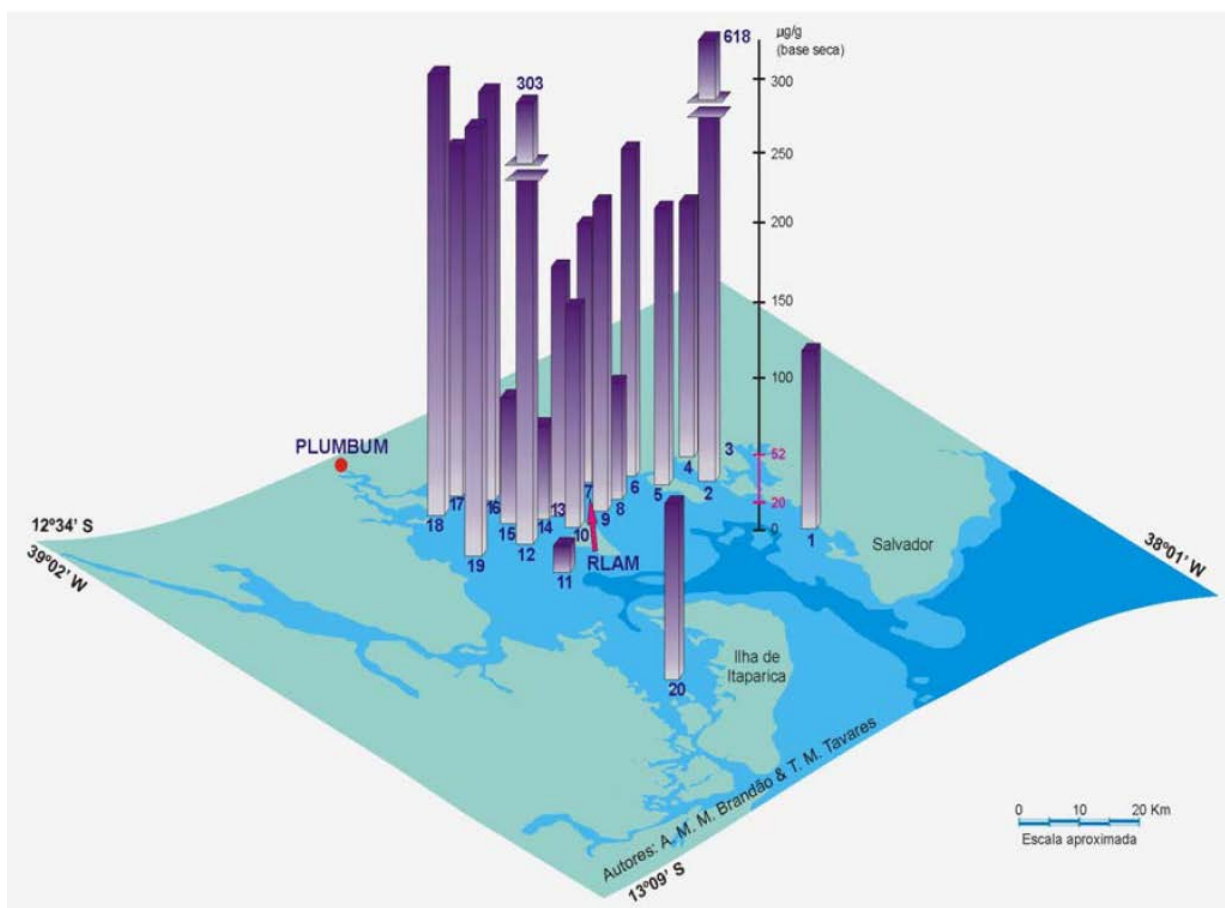
Após o ciclo da cana-de-açúcar veio o ciclo do petróleo, grande responsável pela contaminação da BTS com petróleo cru, óleo e chumbo, principalmente nas proximidades da refinaria Landulfo Alves (TAVARES et al., 1997), além de perfurar poços em plataformas terrestre e marítima sem nenhum zelo pelo meio ambiente, provocando a poluição de inúmeras

¹¹ “E se achar culpado no pôr do fogo, de que se seguir danos, algum escravo, seja açoutado publicamente, e ficará na vontade do seu senhor, pagar o dano, que o fogo fez, ou dar o escravo para se vender, e do preço se pagar o dito dano. E se o culpado for homem livre, sendo peão, seja preso, e de cadeia pague o dano, e mais seja açoutado com barão (corda trançada) e pregão pela Villa e degradado por dois anos para África” (HOMBEECK Jr., 1977 apud TAVARES et al., 1997)

praias, manguezais e induzindo a expansão de favelas em seus arredores (SENNA, 1997), sem contar com a redução da pesca e diminuição do número de pescadores e mariscadores da região.

O terceiro ciclo impactante veio com a implantação de indústrias de alto potencial poluidor (Figura 3-4), com a instalação do CIA - mesma época da instalação da COBRAC - e do maior parque petroquímico do hemisfério sul, o COPEC.

Esses complexos industriais são responsáveis pela emissão de SO₂, NO_x, elementos básicos na formação da chuva ácida e de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, já detectados em níveis elevados ao norte da BTS (TAVARES et al., 1997).



Fonte: TAVARES (1996)

Figura 3-4. Concentrações de chumbo nos sedimentos da Baía de Todos os Santos, onde pode-se observar as elevadas concentrações na foz do rio Subaé, causada pela contaminação da Plumbum.

Atualmente, as principais ações antrópicas que ocorrem na bacia hidrográfica do rio Subaé são:

- o desmatamento das áreas próximas às nascentes e cursos de rio, favorecendo o processo de assoreamento e afetando seu regime hídrico;
- a má utilização do solo em atividades agropecuárias, removendo a cobertura vegetal, favorecendo a erosão das margens e provocando o assoreamento do leito dos rios;
- a utilização do vinhoto para a fertirrigação da cana-de-açúcar;
- a lavra de areia nas margens e leito do rio Subaé, nas proximidades da Plumbum, facilitando o processo erosivo e, conseqüentemente, o assoreamento na área urbana de Santo Amaro da Purificação (Foto 3-1 e 3-2);
- a deposição inadequada da escória em áreas urbanas e margens do rio Subaé, comprometendo a qualidade do solo e possivelmente poluindo as águas superficiais e subterrâneas (Foto 3-3, 3-4, 3-5 e 3-6);
- a ocupação desordenada no estuário do rio por famílias de baixa renda e empreendimento impactantes, provocando a destruição dos manguezais nas periferias de Santo Amaro e São Francisco do Conde; e
- a deposição do lixo próximo à rede de drenagem, ocorrendo de forma inadequada, provocando o seu carreamento e a percolação do chorume para as drenagens em época de chuva.

Todavia, algumas ações antrópicas ocorrem notadamente na área piloto da pesquisa. Entre elas, destacam-se:

- a invasão de populações de baixa renda em terrenos pertencentes ao empreendimento contaminados pela escória;
- a utilização da área onde se encontra depositada a escória, como zona de pastagem para o gado e cavalos (Foto 3-7 e 3-8);
- a utilização da escória como base para construção de uma bacia de rejeito pela Indústria de Guardanapo Boca Loka; e
- o aterro da escória pela Indústria de Guardanapo Boca Loka, não precedido de estudos que comprovem ser esta técnica de remediação eficaz para a área (Foto 3-9 e 10).

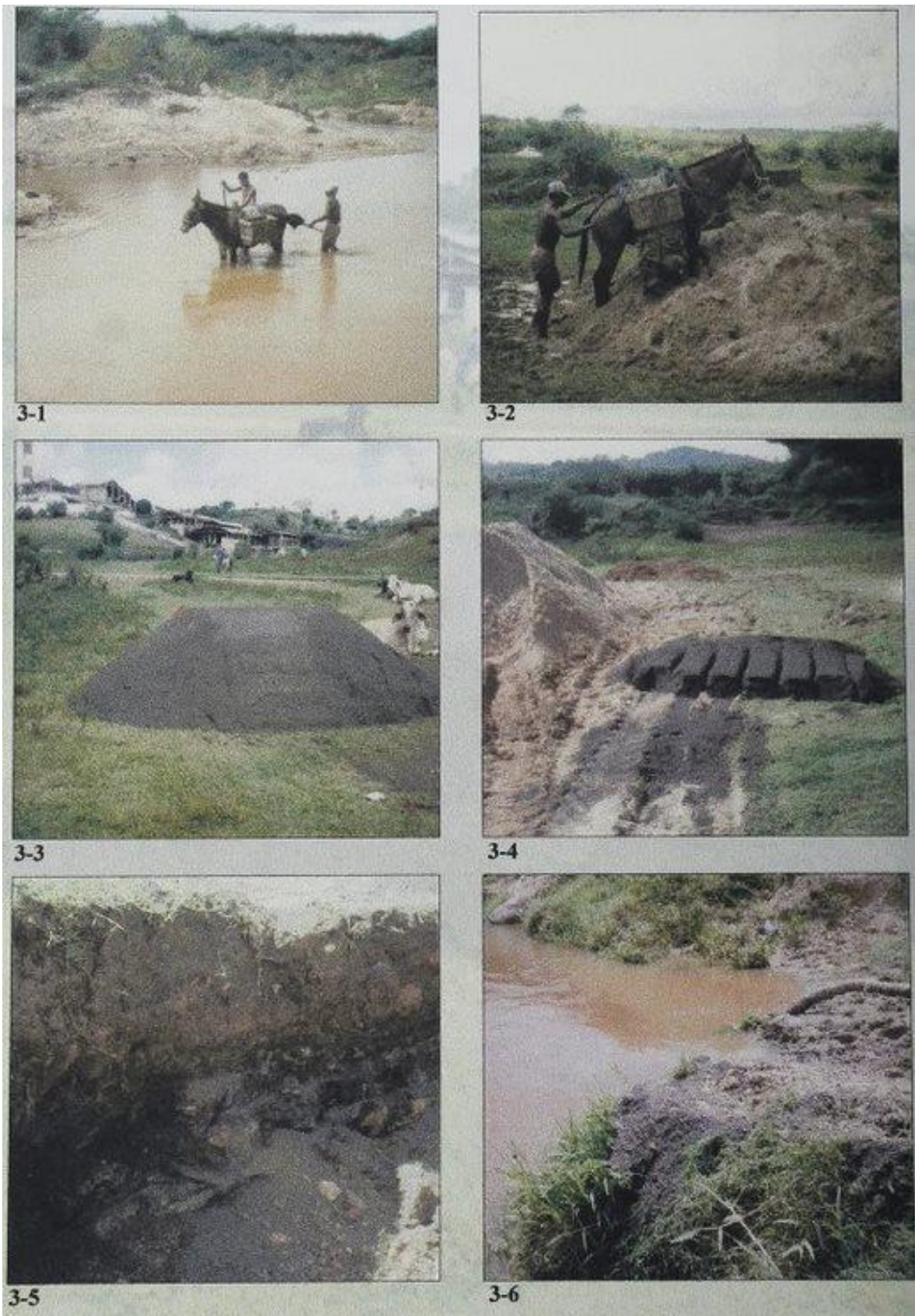


Foto 3-1 a 3-6. O processo extrativo de areia no rio Subaé tem provocado a contaminação do solo aluvionar. Isso ocorre, em razão da utilização da escória contaminada como aterro, nas áreas de lavra no leito do rio, provocando posteriormente sua incorporação ao solo e a contaminação das águas subterrâneas, que migram com facilidade para o rio Subaé, em razão da alta porosidade e permeabilidade deste solo.



3-7



3-8



3-9



3-10

Fotos 3-7 a 3-10- As fotos superiores mostram a área de depósito de escória utilizada como pastagem. Nesta área ocorre grande mortandade de animais, que podem estar pondo em risco a saúde da população que consome seu leite e a carne. As fotos inferiores apresentam a área de deposição da escória sendo aterrada por resíduos inertes.

CAPÍTULO 4 - HISTÓRICO DO EMPREENDIMENTO

“Diversas perguntas se colocam: o que fazer? Como proceder? Quem dever fazer o quê? Quando? Esta repartição pública tem atribuição legal para tomar providência? É sua competência? Quais as consequências se alguma medida for tomada?”

SÁNCHEZ, (1998)

A legislação que exige o licenciamento ambiental para implantação de atividades potencialmente danosas ao meio ambiente certamente tem reduzido o passivo ambiental dos novos empreendimentos licenciados. Todavia, isso não ocorre com os empreendimentos antigos, os maiores responsáveis pelos sítios contaminados, na sua grande maioria hoje abandonados, com usos indevidos, ocasionando impactos ambientais e constituindo perigo para a saúde e segurança pública.

Um número significativo de abordagens à questão dos sítios contaminados é ilustrado por SÁNCHEZ (1997) e (1998). Esses procedimentos vão desde a “negligência”, instrumento da omissão, altamente difundido nos países em desenvolvimento, a “corretiva”, executada predominantemente no Brasil, e a “proativa”, a mais difundida nos países industrializados.

Diversos países já aderiram a instrumentos de gestão voltados a políticas corretivas para sítios contaminados. SÁNCHEZ (1998) discute sinteticamente a eficácia desses instrumentos, ressaltando que, isoladamente, nenhum deles possibilitou uma política corretiva desejada. Os principais instrumentos conhecidos são:

- inventário de locais possivelmente contaminados;
- cadastro de imóveis contaminados;
- responsabilização jurídica dos agentes causadores da contaminação;
- auditoria e avaliação de sítios;
- padrões de qualidade do solo;
- regulação e controle do uso do solo;
- cobrança de taxas especiais para financiar o inventário e a limpeza de locais contaminados;
- incentivos e subsídios para trabalho de remediação e reutilização de terrenos;

- apoio ao desenvolvimento de tecnologias de limpeza;
- auxílio à participação pública;
- avaliação de impacto ambiental; e
- avaliação de risco.

A gestão ambiental praticada pela Plumbum apresenta procedimentos em desacordo com o estipulado quando do seu licenciamento e inadequados quando da desativação e reuso do sítio contaminado. Nesta pesquisa, não se pretende analisar esses instrumentos, em particular por não ser o objetivo deste estudo, mas, apenas apresentar uma abordagem concisa para melhor entendimento do processo de contaminação e da importância da aplicação de instrumentos de gestão específicas.

4.1 Licenciamento

“Nada impede que a Indústria de Guardanapos Boca Loka possa utilizar as instalações industriais da Plumbum, desde que sejam observados os trâmites legais existentes na Legislação Ambiental do Estado da Bahia”.

SANTOS (1995)

A Plumbum iniciou suas atividades industriais em 1960, com a produção anual de 5.870 t de Pb refinado e 8.450 t de escória (Quadro 4-1) (OLIVEIRA, 1977). Os procedimentos legais para localização, implantação e operação inicial do empreendimento não se encontram relatados nos arquivos do órgão ambiental. Quando da desativação do empreendimento, muito do seu histórico foi perdido, com o extravio de seu arquivo técnico e dispersão de técnicos e funcionários para outras regiões.

O primeiro registro de licenciamento encontrado nos arquivos do CRA foi o solicitado em 1976 ao Conselho Estadual de Proteção Ambiental do Estado da Bahia, naquela época vinculado ao CEPED, e teve como objetivo o aumento de sua capacidade de produção de 30.000 t/ano em 1974 para 45.000 t/ano de chumbo metálico e a modernização das instalações do complexo metalúrgico existente.

QUADRO 4-1: PRODUÇÃO DE Pb REFINADO E DA ESCÓRIA DURANTE O PERÍODO DE 1960 A 1976.

| ANO | Pb REFINADO (kg) | ESCÓRIA (kg) |
|---------------|-------------------------|---------------------|
| 1960 | 5.870.728 | 8.450.000 |
| 1961 | 7.642.249 | 10.340.000 |
| 1962 | 8.668.979 | 11.010.000 |
| 1963 | 11.688.352 | 12.350.000 |
| 1964 | 9.061.718 | 13.130.000 |
| 1965 | 3.627.179 | 4.600.000 |
| 1966 | 9.203.628 | 11.680.000 |
| 1967 | 12.185.880 | 14.010.000 |
| 1968 | 10.794.270 | 12.700.000 |
| 1969 | 11.435.523 | 12.810.000 |
| 1970 | 14.513.445 | 13.550.000 |
| 1971 | 19.710.742 | 20.522.000 |
| 1972 | 20.823.210 | 26.172.700 |
| 1973 | 26.636.648 | 21.092.000 |
| 1974 | 30.501.778 | 20.680.000 |
| 1975 | 26.575.395 | 25.234.000 |
| 1976 (1º sem) | 12.857.928 | 10.330.000 |
| TOTAL | 251.979.652 | 241.979.652 |

Fonte: OLIVEIRA (1977)

O pedido de licenciamento baseou-se nos artigos 31, 32, 33, e 35 da regulamentação da Lei Estadual nº 3.163 de 04.10.73, que se refere ao controle preventivo da poluição (OLIVEIRA, 1977).

O parecer técnico sobre a licença de ampliação (embora a empresa não tivesse licença de operação por inexistência de regulamentação específica) teve como base os estudos sobre a contaminação do rio Subaé, e sua implicação na implantação de importante projeto de piscicultura na BTS, que a tornaria autossuficiente em pesca. A equipe responsável pela análise apresentou parecer desfavorável ao projeto apresentado pela COBRAC¹².

Esse parecer sugeriu ao empreendedor a realocização do empreendimento, levando em consideração os aspectos ambientais e o completo estado de deterioração que o complexo metalúrgico se encontrava.

É importante salientar o aspecto preventivo adotado, talvez de forma pioneira, pela equipe que analisou o licenciamento, embasando-o em estudos técnicos¹³ desenvolvidos na época (OLIVEIRA, 1977).

Neste ínterim, a UFBA desenvolveu pesquisa correspondente à primeira avaliação da contaminação da população infantil residente num raio de 900m da Plumbum, além de estudos abordando o problema de anemia, intoxicação por chumbo e os fatores sociais determinantes dessa intoxicação.

Essas pesquisas foram apresentadas às autoridades estaduais e serviram como base para aprovação da resolução CEPRAM n° 54 de 08.10.80, tornada Decreto n° 27.605 pelo Governo do Estado, que descartou o parecer anterior do órgão ambiental, manteve a metalurgia na área condenada e estabeleceu diversas medidas de controle¹⁴. Entre elas:

- a remoção da população residente num raio de 500 m, para outras localidades;
- o tratamento das crianças afetadas;
- a construção de chaminé de 90 m de altura;

¹² Segundo a equipe responsável pela análise do pedido de licença, mesmo a COBRAC apresentando a melhor tecnologia viável, não obteria teor “zero” de cádmio e outros metais em seus efluentes e, caso a ampliação ou manutenção da atual situação fosse autorizada haveria o risco de um agravamento incontrolável e irreversível (OLIVEIRA, 1977)

¹³ Estudo denominado “Determinação Polar gráfica de Pb⁺² e Cd⁺² em águas do rio Subaé - Santo Amaro-BA”, realizado pelo Prof. José Oscar N. Reis, constatou a contaminação do rio Subaé pelos efluentes da usina metalúrgica, nessa época jogado diretamente no rio, apresentando valores para os metais estudados que superaram os limites máximos permitidos para as águas e estabelecido pela Organização Mundial de Saúde (OMS) (OLIVEIRA, 1977)

¹⁴ Segundo TAVARES (1990), as medidas foram cumpridas pela Plumbum, exceto a primeira, em razão da inviabilidade econômica alegada pela empresa, sendo a área evacuada de 300m de raio, dos quais, 80% pertencentes à Plumbum ou área de domínio público. O custo total do tratamento em crianças até 1981 e realocização foi de respectivamente US\$ 9.305 e US\$ 154.060.

- a instalação de sistema eficiente de filtração em todas as fontes de material particulado;
- a suspensão da doação de escória e de filtros de chaminé usados; e
- o fornecimento de roupa para os empregados da fábrica, de uso exclusivo no trabalho.

O último licenciamento obtido pelo empreendimento foi a licença de operação¹⁵, concedida pelo CEPRAM em 1993.

A resolução que estabeleceu a licença de operação da Plumbum incluía extensa lista de medidas de controle¹⁶ e, possivelmente, foi um dos fatores que induziu à desativação do empreendimento, já que seria menos oneroso implantar outro empreendimento do que executar o estabelecido na resolução.

A desqualificação do órgão ambiental do parecer técnico que propunha a desativação do empreendimento e sua realocação para área ambientalmente viável e a proposição de medidas de controle que se mostraram posteriormente ineficazes mostram a ineficiência do processo de licenciamento para indústrias antigas, o que favorece a ocorrência de novas áreas contaminadas por metais pesados.

4.2 Desativação

“Alertado pelas matérias em jornais a respeito do encerramento das atividades operacionais da Plumbum, foi realizada inspeção na indústria na qual pôde-se constatar que todas as atividades estavam paralisadas, todos os funcionários da área operacional demitidos, só restando o pessoal de escritório”

(Santos, 1995)

¹⁵ Esse processo de licenciamento apresentou um número significativo de problemas, em razão do curto prazo para entrega do roteiro preenchido (constituía-se em um EIA-RIMA simplificado), o grande número de empreendimentos existentes e que apresentaram o pedido de licenciamento ao mesmo tempo, uma quantidade restrita de funcionários do órgão ambiental para análise dos estudos, o número significativo de estudos sem embasamento técnico e a burocracia exigida para o licenciamento.

¹⁶ A resolução nº 812 de 20 de julho de 1993, que estabeleceu a licença de operação, exigiu uma quantidade significativa de medidas entre elas: realizar novos testes de caracterização da escória, contemplando os parâmetros Pb, Cd, Zn, As, S, e Cu, apresentar plano de monitoramento ambiental do lençol freático na área de influência de disposição da escória, com base na utilização de poços piezométricos, realizar o automonitoramento do rio Subaé, a montante e a jusante do ponto de extravasamento do sistema de contenção de efluentes, para os parâmetros Pb e Cd, e realizar estudos epidemiológicos para avaliar o impacto industrial na saúde dos trabalhadores e da população.

O processo de desativar empreendimentos industriais não é um problema recente, ele acompanha o processo de industrialização e tem suas causas no rápido e contínuo desenvolvimento tecnológico, que requer sucessivos investimentos em pesquisa, processos de produção e atualmente acompanha o processo de globalização da economia, que estimula a migração de empresas ou setores industriais inteiros (SÁNCHEZ, 1998).

A grande maioria dos projetos de engenharia tem duração limitada, portanto, o fechamento, desmontagem, demolição e desativação são etapas que devem ser planejadas ou no desenvolvimento do projeto ou durante a vida útil do empreendimento. Estes procedimentos já são executados nos países industrializados da América do Norte e Europa, ao passo que no Brasil prevalece o “abandono” dos empreendimentos e a exposição do homem aos solos contaminados, aquíferos poluídos e resíduos tóxicos.

O caso da Plumbum enquadra-se perfeitamente nestas características. A metalurgia instalada na zona urbana da cidade tem contribuído para a contaminação generalizada, provocando a desvalorização do entorno com invasão de populações de baixo poder aquisitivo, a deposição clandestina de resíduos domésticos, além das denúncias sobre a continuidade da utilização da escória para aterro (Foto 4-1 e 4-4).

Entretanto, o abandono do empreendimento tem proporcionado a investigação do seu passivo ambiental, e levantado um número significativo de danos causados em princípio pela:

- falta de assistência médica a dezenas de crianças e funcionários contaminados por Pb e Cd e que faziam tratamento para descontaminação;
- 490.000t de escória depositadas por toda a cidade e fonte de contaminação para o solo e águas, além da saúde pública;
- contaminação do solo, do rio Subaé e seu estuário, dos pescadores e certamente de uma parcela significativa da população de Santo Amaro; e
- 6.000.000t de rejeito contaminado (NASCIMENTO, 1989) com Pb, Cd, Hg e Zn, provenientes do beneficiamento do minério de chumbo e depositados sem impermeabilização a 500m da zona urbana da cidade Boquira/BA.



4-1



4-2



4-3



4-4

Fotos 4-1 a 4-4. Deposição da escória nas ruas do município de Santo Amaro (junho 97), notadamente durante o período chuvoso. Este procedimento tornou-se comum na cidade, em razão do vertissolo nesta época de o ano apresentar-se expandido, e o solo ficar sem aderência, provocando quedas e dificuldades à locomoção de pessoas, animais e veículos. A foto 4-3 mostra a utilização da escória como base da pavimentação antiga de rua de Santo Amaro.

O abandono da usina de Santo Amaro ocorreu em janeiro de 1994, tendo o CRA conhecimento do encerramento das atividades operacionais da Plumbum por meio de reportagens em jornais. Com o empreendimento fechado, buscou-se a caracterização da escória¹⁷, produzida por mais de 30 anos, para aplicação de plano de disposição e monitoramento das águas subterrânea.

Em junho de 1994, a Indústria e Comércio de Guardanapos Boca Loka Ltda solicita visita técnica do órgão ambiental, com o objetivo de analisar e liberar as instalações (prédios e bacias de tratamento de efluentes) da Plumbum, a ser alugada para implantação de uma fábrica de guardanapos.

4.3 Reuso da área

“Com relação à solicitação feita pela Indústria e Comércio de Guardanapos Boca Loka Ltda, para utilizar as instalações da Plumbum, ... entende-se ser um ponto positivo, por eliminar de uma vez a possibilidade da Plumbum retornar com suas atividades”.

SANTOS (1995)

O reuso de áreas contaminadas no Brasil não apresenta regulamentação, nem preocupação por partes dos setores fomentadores de políticas públicas. A ocupação destes sítios de grande potencial poluidor ocorre sem maiores restrições.

A ocupação destas áreas industriais depende fundamentalmente da qualidade de seus solos e dos critérios adotados para reuso (SÁNCHEZ, 1998). Essas áreas, quando confirmada a contaminação, proporcionam significativa perda de valor do terreno, com a instalação de entidades de cunho social (creches, escolas e parques), conjuntos residenciais para populações de baixa renda, ou ocupação por “sem teto”.

O reuso de solos contaminados em alguns países, tais como Holanda, Alemanha e Canadá, e no Estado de São Paulo (em implantação pela CETESB) é baseado em padrões de

¹⁷ Uma quantidade significativa de análises para determinar a toxicidade da escória foi realizada pelo CEPED, a pedido do CRA, e pela SGS a pedido da Plumbum. Os resultados do CEPED, na grande maioria das amostras, caracterizavam a escória como resíduo sólido perigoso, enquanto os da SGS, como resíduo não inerte. Este impasse levou o CRA e a Plumbum a requererem a realização de análises por laboratório independente, sendo contratada a CETESB. Todas as amostras analisadas confirmaram a toxicidade, ou seja, resíduo perigoso.

referência para solos e águas subterrâneas. Esse instrumento de política pública tem como objetivo a multifuncionalidade do solo¹⁸.

Já as instalações da usina metalúrgica da Plumbum foram ocupadas pela fábrica de guardanapos sem nenhum comunicado ao órgão ambiental¹⁹, em 1995.

O procedimento legal adotado pelo CRA para o reuso da Plumbum foi o disposto na legislação ambiental do Estado da Bahia²⁰, referente ao sistema de licenciamento das atividades com potencial de impacto ao ambiente.

O reuso desta área vem sendo questionado por diversos segmentos da sociedade, entre eles a Câmara de Vereadores de Santo Amaro e a UFBA, em razão do grande potencial de contaminação existente na área e das contradições observadas no processo de licenciamento, tais como:

- a) o parecer técnico n° 055/95 do CRA, requer da Industria de Guardanapos Boca Loka, entre outras providências, o início das operações após a Plumbum implantar o Plano de monitoramento para o vale da escória. Este procedimento não foi executado pela Plumbum, que alegou falta de recursos;
- b) a área tem sido usada para pastagem de animais que se alimentam de gramíneas e utilizam as águas contaminadas para dessedentação, causando risco à saúde pública, sem qualquer ação da empresa em licenciamento, da Plumbum ou do CRA;
- c) a escória e os solos próximos à metalurgia continuam sendo utilizados como aterro pela prefeitura e pelo Departamento de Estradas Rodagem do Estado da Bahia na pavimentação de estradas;
- d) o empreendimento construiu duas bacias de rejeito, sem apresentar ao CRA os projetos técnicos, e utilizou a escória comprovadamente contaminada por metais pesados como material para construção das barragens (Foto 4-5- a 4-8); e

¹⁸ Em São Paulo, a definição de procedimentos e critérios para estabelecimento da multifuncionalidade do solo, esta sendo determinada por meio de Padrões de Referência (nível natural) para diferentes tipos de solo do estado. Para determinar o valor de Intervenção da área (indica o nível de qualidade ambiental, acima do qual existe risco à saúde pública e ao meio ambiente e são determinados por estudos toxicológicos e ecotoxicológicos) será utilizado o modelo computacional C-Soil. Serão adotados quatro cenários de exposição para derivação de valores de intervenção: Áreas de proteção máxima, Agrícola, Residencial e Industrial/Comercial (CETESB, 1996).

¹⁹ Acompanhando pesquisadores da Alemanha e da UFBA à Plumbum em setembro de 1995, técnicos do CRA constataram a presença de funcionários da empresa de guardanapo que declararam haver um contrato de aluguel do imóvel. Em face do ocorrido, o CRA notificou a referida empresa para requerer o licenciamento do empreendimento (SANTOS, 1995). Em 1996, a empresa entrou com o pedido de licenciamento já com as instalações para produção de guardanapo bastante avançados.

²⁰ O CEPRAM obedece à Legislação Ambiental do Estado da Bahia, baseando-se na Lei n° 3.838 de 03 de novembro de 1980 e regulamentada pelo Decreto n° 28.687 de 11 de fevereiro de 1982 e modificada pelas leis n°s 6.074 de 22 de maio de 1991, 6.424 de 26 de outubro de 1992 e 6.529 de 29 de dezembro de 1993. Esta legislação determina no Capítulo II, artigo 100, do sistema de licenciamento ambiental, os procedimentos para à concessão das licenças de Localização, Implantação, Ampliação e Operação (BAHIA, 1985).

- e) a Plumbum está sob ação civil na Promotoria Pública de Santo Amaro da Purificação, que a responsabiliza pela contaminação da área, funcionários e pessoas residentes nos arredores da metalurgia.

Em setembro de 1998, a Industria de Guardanapos Boca Loka, por não ter apresentado ao CRA os documentos exigidos para o processo de licenciamento ambiental, foi multada pela construção das bacias de rejeitos utilizando escória contaminada e o imediato encerramento de suas atividades nas dependências da Plumbum foi solicitado.



Fotos 4-5 a 4-8. As barragens de rejeito construídas pela Industria de Guardanapos Boca Loka apresentam diversas irregularidades (Fotos 4-5 e 4-7), entre elas a utilização da escória como material de base (Fotos 4-6 e 4-8).

CAPÍTULO 5 - POLUENTES ESTUDADOS

O termo “metal pesado” tem sido usualmente referido a metais com densidade de 5 ou 6g/cm^3 ou que possuem número atômico maior que vinte (WILD, 1993; MALAVOLTA, 1994; AMARANTE, 1997 e ELEUTÉRIO, 1997). Geralmente engloba metais, semi-metais e mesmo metaloides como o selênio (MALAVOLTA, 1994), e são frequentemente aplicados para os elementos Pb, Cd, Mo, Co, V, Al, Cr, Cu Hg, As, Ni, Zn e As.

Segundo HILLERT (1997), a denominação “metal pesado” tem sido utilizada entre os formadores de políticas para se referir a alguns metais com alto potencial toxicológico e, por causa de atividades antrópicas terem aumentado significativamente suas concentrações nos solos das zonas urbanas e agrícolas.

O chumbo e o cádmio estão entre os metais pesados mais estudados no mundo. Isto se deve à grande dispersão desses elementos como metais antropogênicos, sua alta toxicidade e por ocorrerem geralmente associados em minérios.

Um levantamento sobre suas principais propriedades, usos, fonte de exposição e efeitos no homem são abordados sinteticamente a seguir:

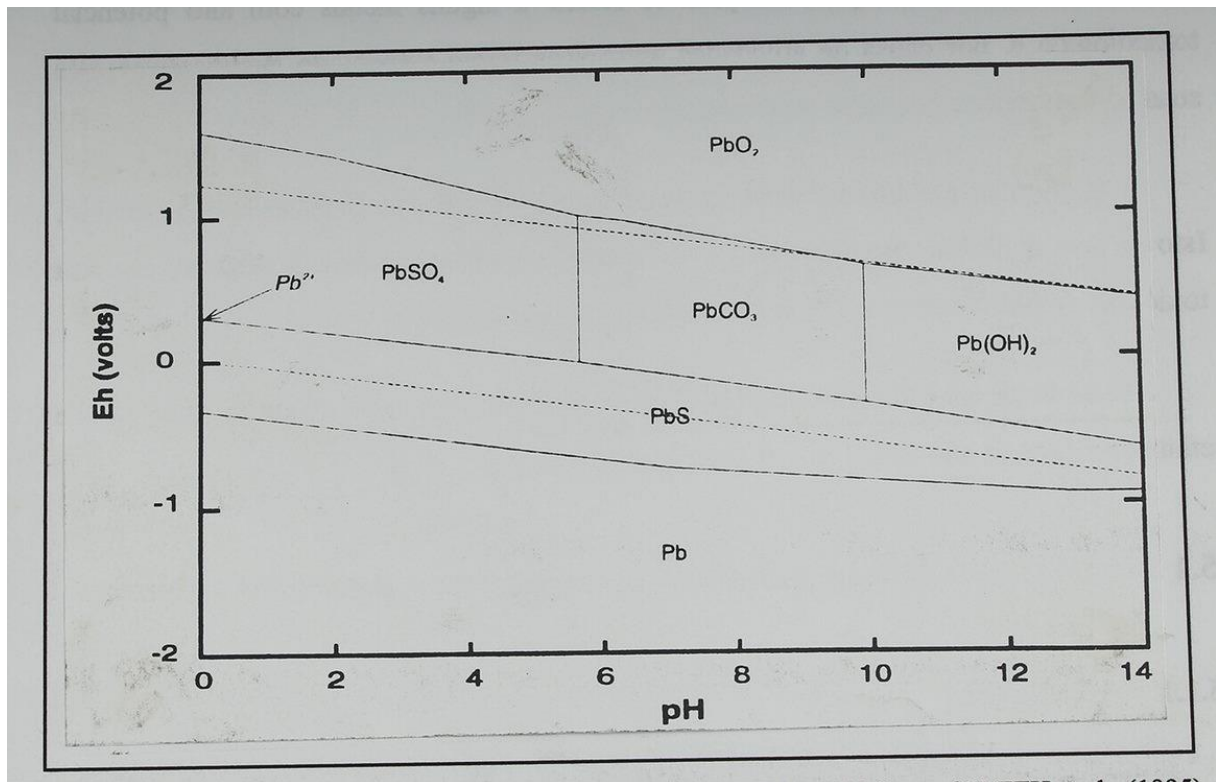
5.1 Propriedades físicas, químicas, principais usos e métodos analíticos

5.1.1 Chumbo (Pb)

O chumbo é um metal macio, cinza prateado, funde-se a $327,5\text{ }^\circ\text{C}$, tem número atômico 82, peso atômico 207,19 e densidade de $11,35\text{ g/cm}^3$ (MALAVOLTA, 1994). É um metal lustroso quando exposto ao ar, flexível, e pode ser moldado, enrolado e prensado. Apresenta mobilidade baixa e persistência em sedimentos marinhos.

Forma sais com ácidos orgânicos, como os ácidos láctico e acético, além de formar compostos orgânicos estáveis, como o chumbo tetraetilico e o chumbo tetrametilico.

O diagrama pH/Eh de estabilidade da (Environmental Protection Agency the United State) U.S.EPA (1984) *apud* SMITH *et al.*, (1995) apresenta as seguintes formas para o chumbo (Figura 5-1): PbO_2 para Eh alto; Pb^{+2} , PbSO_4 , PbCO_3 e Pb(OH)_2 para Eh intermediário; PbS para Eh baixo e Pb para Eh muito baixo.



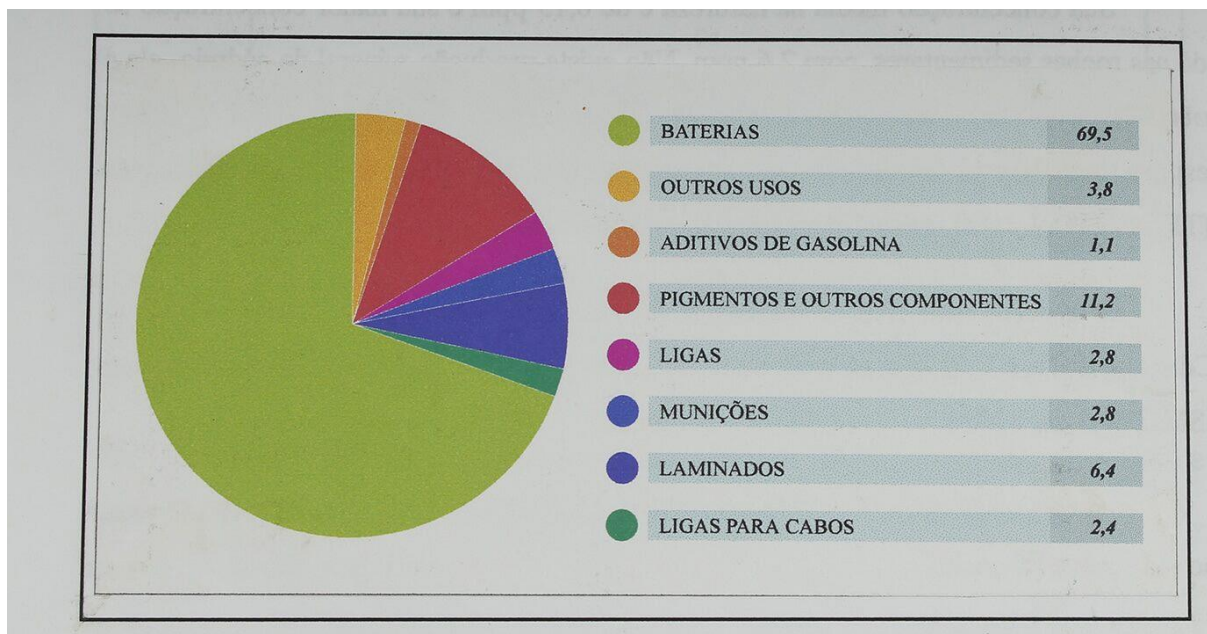
Fonte: USEPA (1984) apud SMITH et al., (1995)

Figura 5-1. Região de estabilidade de espécie de chumbo.

O chumbo tetraetilico tem sido considerado como a maior fonte antropogênica de chumbo no ambiente, em função de ter sido adicionado à gasolina desde a década de 20 (TAVARES, 1990). No Brasil, ocorreu a substituição pelo álcool na década de 80.

A *Resource Conservation and Recovery Act (RCRA)* dos Estados Unidos caracterizou o chumbo tetraetilico como um dos compostos com maiores restrições para uso, estabelecendo padrões para o solo de 0,008 ppm peso seco e para as águas subterrâneas 0,000004 mg/l (CETESB, 1997).

Atualmente, 69,5% da produção mundial de chumbo é utilizada para fabricação de baterias (WILSON, 1997), além pigmentos, aditivos na gasolina, (Figura 5-2).



FONTE: WILSON (1997)

Figura 5-2. Análise dos usos do chumbo no ano de 1995

Os métodos utilizados para análises de baixas concentrações de chumbo, em materiais biológicos no ambiente, são a Espectroscopia de Absorção atômica em Chama e Voltimetria de Separação Anódica (WHO, 1995) e Fluorescência de Raios - X para solos (RAMSAY, 1995).

5.1.2 Cádmio (Cd)

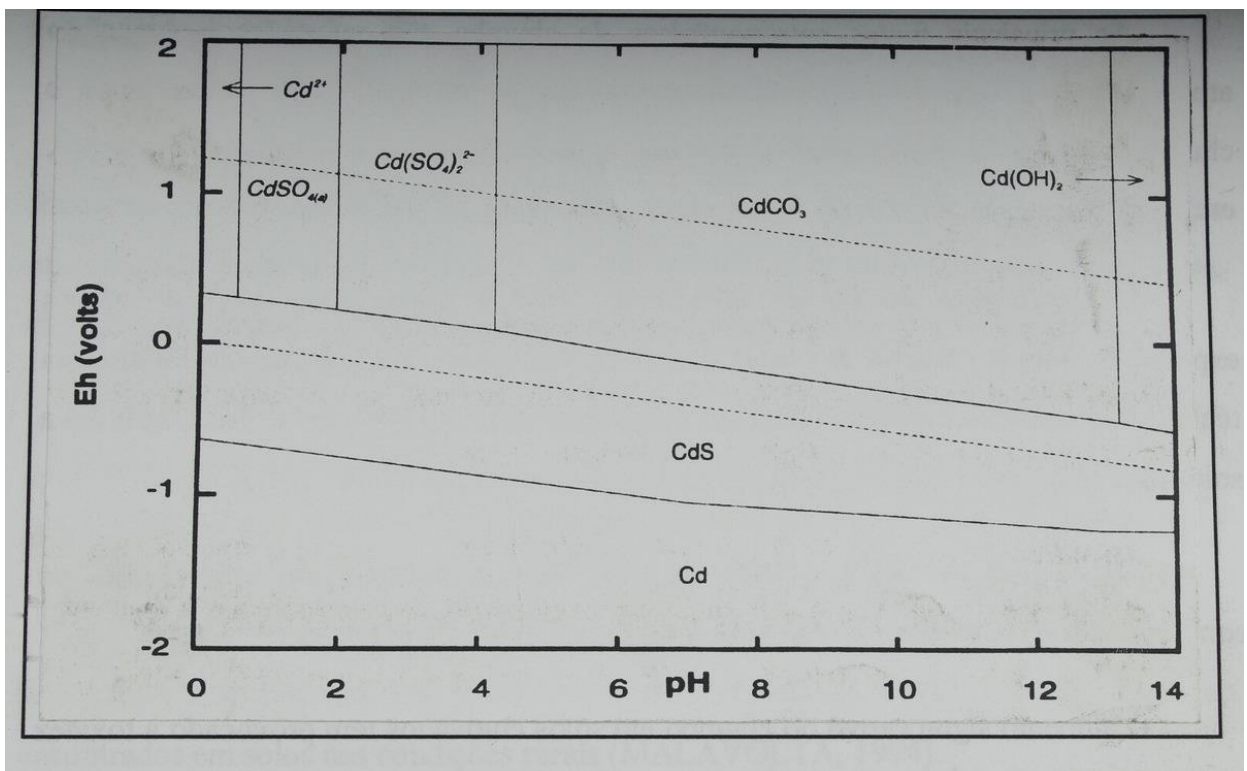
O cádmio é um elemento não essencial e relativamente raro na natureza, é somente encontrado em ocorrências de Greenockitas (CdS) e Otavita (CdCO₃) (SMITH *et al.*, 1995). Metal de transição com o Zn e o Hg, apresenta número atômico 48, peso atômico 112,4, densidade de 8,642 g/cm³ (MALAVOLTA, 1994) e classifica-se como o 67° elemento em ordem de abundância. Apresenta mobilidade relativamente alta no meio marinho, longo prazo de persistência e rápida absorção pelo solo.

Sua concentração média na natureza é de 0,15 ppm e sua maior concentração se dá nas rochas sedimentares, com 2,6 ppm. Não existe produção mineral de cádmio, ele é obtido como subproduto em minérios de Zn, Pb-Zn e Pb-Cu-Zn (MALAVOLTA, 1994), está sempre associado e apresenta comportamento geoquímico semelhante ao Zn (THORNTON, 1996 apud AMARANTE, 1997).

O cádmio apresenta as seguintes formas de estabilidade (Figura 5-3): Cd^{2+} , CdSO_4 , CdSO_3 e $\text{Cd}(\text{OH})_2$ para Eh alto; CdS para Eh intermediário; e Cd para Eh baixo (SMITH *et al.*, 1995).

Segundo ADRIANO (1986) *apud* MALAVOLTA (1994), o cádmio pode estar no solo sob as formas:

- **trocável**, quando absorvido por alteração eletrostática, em sítios com carga negativa das argilas, matéria orgânica e óxidos hidratados;
- **redutível**, quando absorvido ou coprecipitado com óxidos, hidróxidos de Fe, Mn e Al, como revestimento de argila ou partículas isoladas;
- **carbonato**, quando precipitado como carbonato, em solos com muito carbonato de cálcio livre e bicarbonato;
- **orgânico**, quando complexados ou quelatizados;
- **rede cristalina**, quando fixado na rede cristalina das argilas; e
- **solução**, quando iônico ou complexado.



Fonte: USEPA (1984) *apud* SMITH *et al.*, (1995)

Figura 5-3 Região de estabilidade de espécies de cádmio

Os métodos mais utilizados para determinação do Cd são Espectrometria de Absorção Atômica em materiais biológicos (WHO, 1992) e Fluorescência de Raios - X, para solos (RAMSAY, 1995).

5.2 Fontes de exposição humana e transporte

5.2.1 Chumbo (Pb)

Todas as rochas da crosta terrestre contêm Pb. A concentração em rochas magmáticas ácidas e em sedimentos argilosos varia de 10 a 40 ppm, ao passo que nas rochas ultramáficas e sedimentos calcários varia de 0,1 a 10 ppm. As fontes naturais de chumbo (erosão geológica e emissão vulcânica) produzem em torno de 19.000 t/ano e as antropogênicas (mineração e fundição) são estimadas em 400.000 t/ano (MALAVOLTA, 1994). As principais fontes antropogênicas de chumbo são referentes a deposição atmosférica referente a queima de carvão, produção de ferro, aço, cobre, zinco e chumbo, mineração e transporte de minério e indústria química (tanques, tubulações, etc), lodo de esgoto, fabricação de baterias e tintas (TAVARES, 1996).

Concentrações de Pb na atmosfera, solos e águas têm atingido valores expressivos com o decorrer dos anos concentrações medias de 138 ppm de Pb no solo têm sido encontradas em áreas próximas a rodovias (WHO, 1995), entre 2 a 200 ppm em solos agrícolas e de 3.000 a 5.000 ppm onde ocorrem jazidas de Pb. Segundo TAVARES (1990), a via mais importante de assimilação de contaminação do solo por crianças é mediante o hábito de comer terra (geofagia). O aumento significativo do chumbo em solos cultivados tem provocado a toxidez para plantas, animais²¹ e o homem²². Algumas áreas têm atingido valores de até 20.000 ppm (CETESB, 1997). Estas concentrações são controladas por processos de adsorção, troca de íons, precipitação e complexação pela matéria orgânica.

²¹ Estudos sobre avaliação dos níveis de Pb e Cd em leite no município de Caçapava, no Vale do Paraíba, do Estado de São Paulo, com o objetivo de “averiguar o grau de contaminação de leite produzido na região, em virtude da ingestão, pelo gado, da gramíneas e águas contaminadas pela indústria de lingote de chumbo”, comprovou que em 218 amostras de leite in natura e pasteurizado, 43 apresentaram teores de Pb acima do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira de 0,05 mg/kg, enquanto para Cd ocorreram abaixo do limite (OKADA, et.al., 1997).

²² Estudos desenvolvidos pela equipe da UFBA, nos anos de 1980, 1985 e 1992, em, respectivamente, 592, 250 e 101 crianças de 1 a 9 anos, residentes num raio de 900m da chaminé da usina da Plumbum, tendo como bioindicadores o chumbo no sangue (PbB) e cádmio no sangue (CdB), constatou a contaminação por Pb e Cd em mais de 90% das crianças pesquisadas (SILVANY-NETO et al.,1996).

Os principais parâmetros que influenciam a disponibilidade (transporte) do chumbo no ambiente são (MALAVOLTA, 1994):

- textura do solo, quando aumenta o teor de argila e a capacidade de troca catiônica, cresce a fixação do Pb;
- pH, o fator mais importante como mecanismo que influencia a solubilidade, mobilidade e disponibilidade; e
- matéria orgânica, é considerada o mecanismo mais eficaz de fixação do Pb.

5.2.2 Cádmio (Cd)

O cádmio é liberado no ar, solo e na água por atividade antrópica, e as principais fontes de contaminação são a produção e o consumo de metais não ferrosos pela indústria automobilística, em pigmentos, em estabilizantes para plásticos, em baterias, além de uso em foto e litografia, cura de borracha e fungicidas.

No ambiente aquático, o Cd é mais móvel que o Pb (CALLAHAN et al., 1979 apud SMITH et al., 1995), podendo ser removido da água por precipitação ou por absorção.

É relativamente imóvel no perfil do solo. Em estudos em áreas contaminadas por fundição, observa-se que, em profundidades de 30-40 cm, os valores são iguais ao encontrados em solos nas condições rurais (MALAVOLTA, 1994).

Todavia, em solos desenvolvidos em climas úmidos, a migração de cádmio no perfil do solo é favorecida em função dos elevados índices pluviométricos, conseqüentemente, o enriquecimento do Cd em superfície pode ser indicador de contaminação em profundidade (CETESB, 1997).

Áreas próximas a minas de metais não ferrosos e a fundições, frequentemente apresentam contaminação acentuada de Cd no solo, resultando na absorção do metal pelas plantas, geralmente em pH baixo.

A aplicação de fertilizantes fosfatados e a deposição de Cd precipitado da atmosfera, são importantes fontes de Cd em solos cultivados, além de material semi-sólidos de esgotos, que pode ser importante fonte de contaminação local (WHO, 1992).

Nos centros urbanos, os incineradores de lixo doméstico se constituem em fontes de emissão de Cd, provocado pela queima dos plásticos (TAVARES, 1990).

Organismos como mariscos, crustáceos e cogumelos são acumuladores naturais de Cd. Em cavalos e alguns animais domésticos, há um aumento dos níveis de Cd no fígado e rins, quando expostos em áreas contaminadas (TAVARES, 1990).

O tabaco é uma fonte importante de ingestão de cádmio para os fumantes, ao passo que para os não fumantes, tal ingestão ocorre por meio dos alimentos consumidos em maior quantidade (WHO, 1992).

5.3 Efeitos no homem

5.3.1 Chumbo (Pb)

Os efeitos do chumbo no homem dependem da intensidade e da duração da exposição. Por razões de ordem neurológica, metabólica e comportamental, as crianças são mais vulneráveis aos efeitos do chumbo que os adultos.

O chumbo afeta diversos órgãos e sistemas. Dentre seus efeitos, destacam-se (WHO, 1995):

- decréscimo do Quociente de Inteligência (QI);
- efeitos sobre o sistema nervoso, com déficit nas funções cognitivas;
- diminuição das funções sensoriais motoras, nervosas involuntárias e renais; e
- alguns estudos epidemiológicos demonstraram a ocorrência de partos prematuros.

Segundo TAVARES (1990), o chumbo inibe a formação de hemoglobina, provocando um bloqueio metabólico e aumentando as concentrações de PbS no sangue. Os sintomas do sistema nervoso afetado são: ataxia; coma e convulsões; ao passo que a exposição a longo prazo pode causar danos renais; efeitos no coração e pressão arterial.

5.3.2 Cádmio (Cd)

A prolongada exposição ocupacional ao Cd tem causado efeitos crônicos severos, predominantemente nos pulmões e rins. Efeitos renais crônicos têm sido observados entre a população geral, e exposição por inalação, a longo prazo, causa enfisema e outros efeitos pulmonares crônicos (TAVARES, 1990).

O cádmio é absorvido pelos pulmões ou pelo trato gastrointestinal e armazenado principalmente no fígado e nos rins, onde mais da metade da carga de Cd irá se acumular (WHO, 1992).

Em pessoas expostas ao Cd e que apresentam lesão renal, a eliminação do Cd aumenta, diminuindo sua concentração com o tempo, ao passo que nas pessoas sem lesão renal a concentração de Cd aumenta (WHO, 1992).

A metalotelineína é uma importante proteína para o transporte do Cd e de outros metais. Existem evidências que prolongada exposição ao cádmio pode contribuir para o desenvolvimento do câncer de pulmão. Ao passo que, a absorção de cádmio do ar depende do tamanho da partícula, a sua introdução, retenção no trato respiratório e solubilidade, é que determina a sua disponibilidade química (TAVARES, 1990).

Um dos aspectos mais importantes do metabolismo do Cd é sua meia-vida biológica longa, sendo sua bioacumulação no sangue e nos rins da ordem de décadas

CAPÍTULO 6 - CARACTERIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA ÁREA PILOTO

A investigação e caracterização dos sítios contaminados por resíduos tóxicos têm sido alvo de intensa pesquisa. Isto se deve especialmente aos elevados custos na prospecção, amostragem e métodos analíticos para detecção dos contaminantes.

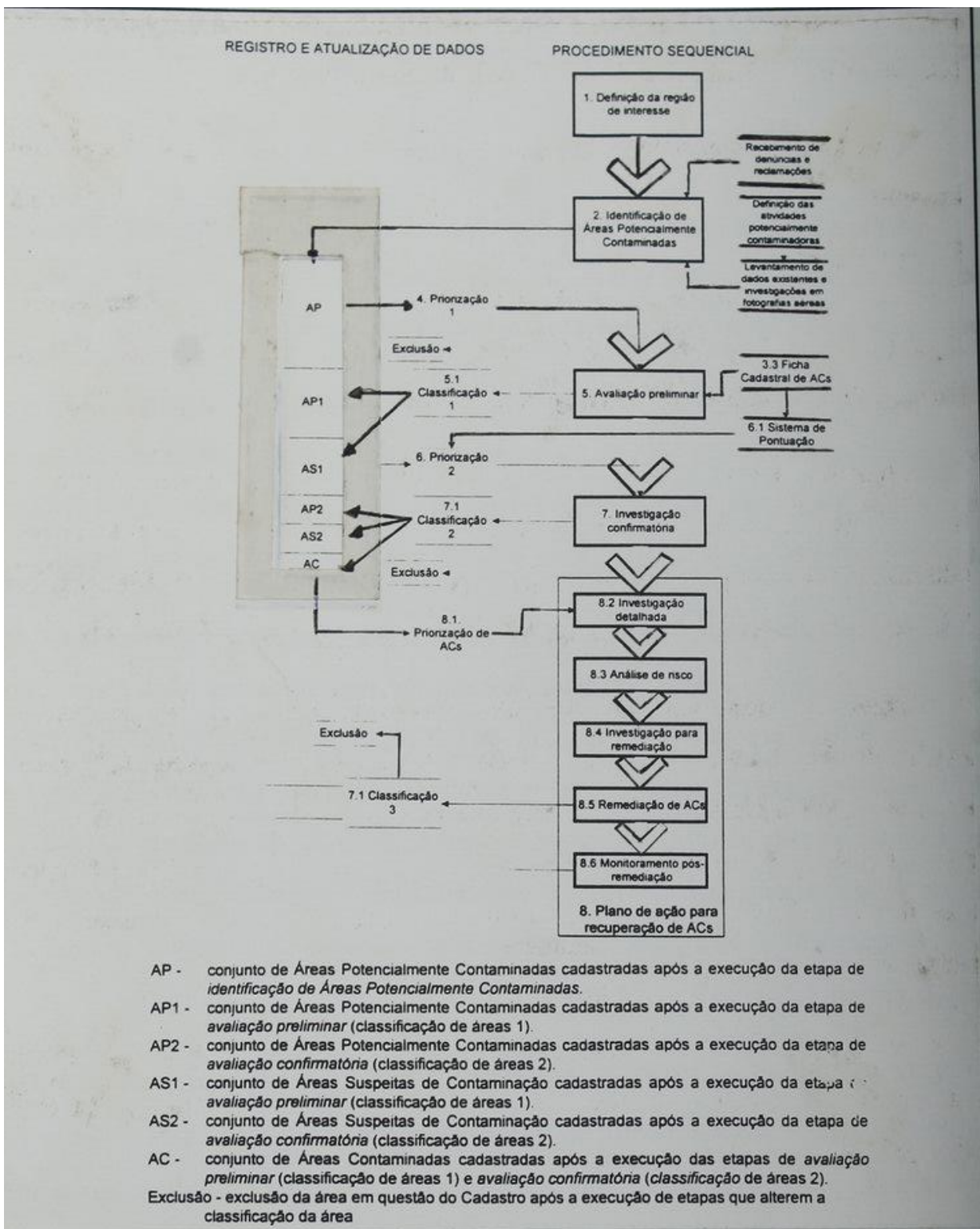
A qualidade dos dados coletados e o nível de análise a ser focado dependem dos procedimentos estabelecidos nas fases de investigação e caracterização. No Brasil, estes estudos geralmente são determinados por normas técnicas (NBRs 10.004, 10.005, 10.006 e 10.007/78) e padrões de qualidade (CONAMA 20/86 e Portaria nº 36/90).

O planejamento da pesquisa envolvendo a identificação e caracterização dos sítios contaminados requer o desenvolvimento de procedimentos específicos. Este método é abordado por MARKER et ai. (1994), POMPEIA (1994), SÁNCHEZ (1995), CETESB (1996), LEITE et ai. (1997) e SÍGOLO (1997) e, em razão das inúmeras variáveis que podem ocorrer no processo (multiplicidade de produtos químicos e matérias-primas depositadas no sítio e especialmente do conhecimento de aspectos físicos, geoquímicos e biológicos do ambiente pesquisado) são definidas apenas suas principais etapas.

GLOEDEN et ai., (1997) e HASSUDA (1997), apresentam etapas com maior detalhamento para o gerenciamento de sítios contaminados por resíduos tóxicos. Este método aborda procedimentos sequenciados como base de gerenciamento, tendo como estratégia o encadeamento das informações obtidas em cada etapa (Figura 6-1).

Segundo estes autores, a investigação faz parte de procedimento sequencial do plano de ação para recuperação de áreas contaminadas, composto de investigação confirmatória na fase de classificação das Áreas Potencialmente Contaminadas (APC), Áreas Suspeitas de Contaminação (ASC), Áreas Contaminadas (AC), investigação detalhada na fase de priorização de AC e à investigação para remediação da AC.

A caracterização da contaminação na área piloto da Plumbum permitiu o conhecimento, de forma preliminar, dos processos de transferência e transformação dos poluentes no ambiente, por meio de avaliações predominantemente geoquímicas, com objetivo de prever as concentrações e o destino dos contaminantes. Para caracterização dos processos de transferência e transformação dos poluentes utilizaram-se parâmetros consagrados (pH, CTC, MO, textura do solo e tipo de argila), que forneceram grandezas em termos quantitativos da alteração ambiental.



Fonte: GLOEDEN et al., (1997)

Figura 6-1. Etapas sequenciais para base de gerenciamento de áreas contaminadas.

Os indicadores ambientais²³ representados nessa pesquisa pelas concentrações de Pb e Cd nas amostras de águas e solo, foram inicialmente pesquisados pelo CRA, quando da avaliação preliminar da contaminação das águas superficiais e subterrâneas (SANTOS, 1995).

No desenvolvimento da pesquisa no sítio da Plumbum, a primeira etapa a ser identificada no processo de transferência e transformação dos poluentes foi a caracterização da fonte de poluição, mediante a avaliação do grau de contaminação da escória, por meio de análises químicas para lixiviação e solubilização deste resíduo.

Definida a existência da poluição provocada pela escória, buscou-se a caracterização das concentrações dos contaminantes no entorno da fonte (solo e águas superficiais e subterrâneas), realizada em uma área piloto nas dependências do empreendimento, por meio de técnica (instalação de poços para coleta de água) e procedimentos normalizados (amostragem de solo, de águas e análises química, e física de parâmetros preestabelecidos).

Com base nesses dados, foram definidos de forma preliminar os principais processos físicos e químicos responsáveis pela retenção ou disponibilidade dos metais na área pesquisada.

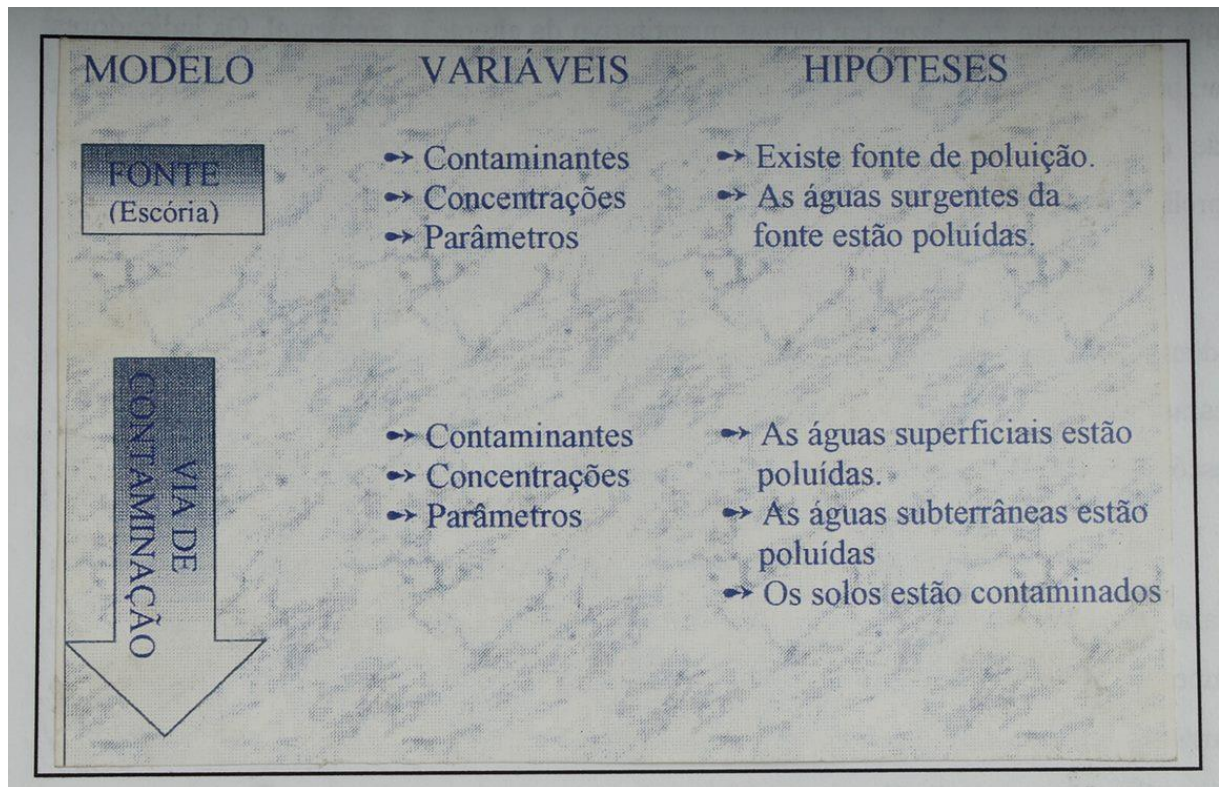
Fundamentado nesse levantamento, formulou-se um modelo conceitual sintetizado para a área piloto, tendo como premissas básicas a entrada, saída, transferência e transformação dos metais Pb e Cd no sistema (Figura 6-2).

6.1 Investigação da área

A investigação de uma área contaminada representa o ponto de partida para conhecimento da fonte de poluição, dos meios possíveis de contaminação e dos processos físico e químicos atuantes.

Nesta etapa é imprescindível o conhecimento dos seguintes fatores: o tempo em que vem ocorrendo a liberação dos poluentes; a quantidade efetiva liberada para o ambiente; e a toxicidade do contaminante envolvido. Segundo POMPEIA (1994), o conhecimento desses parâmetros definirá a urgência para a intervenção na área. A investigação inicial na área piloto da Plumbum (Figura 6-3) teve como base o levantamento sobre o histórico da contaminação, que contou com as seguintes fontes de informações: mapas, fotografias e artigos de jornais; pareceres técnicos do licenciamento ambiental; relatórios de inspeção e visitas técnicas; depoimentos, dissertações e teses desenvolvidas na área.

²³ Segundo MUNN (1975) apud BITAR (1997), os indicadores ambientais devem traduzir quantitativa e qualitativamente o grau de degradação existente na avaliação de áreas degradadas. Enquanto para SÁNCHEZ (1995), são parâmetros que fornecem uma medida da magnitude da alteração ambiental.



Modificado de USEPA (1989)

Figura 6-2 Modelo conceitual de contaminação.

Esta pesquisa identificou que a contaminação decorrente da Plumbum foi proveniente de diversas fontes, a saber:

- a) Dos particulados expelidos pela chaminé, caracterizados como fonte dispersa de poluição e responsáveis pela contaminação no entorno da usina metalúrgica;
- b) Dos efluentes líquidos da bacia de rejeito, caracterizados como fonte pontual de contaminação e responsável pelos despejos dos efluentes no rio Subaé; e
- c) Da escória, considerada inócua pelo empreendedor até 1994, e utilizada como revestimento e pisos para residências, aterros e pavimentação de ruas e estradas e, portanto, caracterizada como fonte dispersa de poluição, além de representar segundo TAVARES (1990) e SANTOS (1995), a principal fonte de poluição dos arredores do empreendimento.

Todavia, depois do "abandono" das instalações da Plumbum em 1993, as 490.000 t de escória produzidas pela usina metalúrgica constituíram-se na única fonte dispersa de poluição remanescente. A partir dessa constatação, foram estabelecidas estratégias para a classificação como resíduo sólido, por meio de procedimentos estabelecidos nas NBRs 10.004, 10.005, 10.006 e 10.007/87.

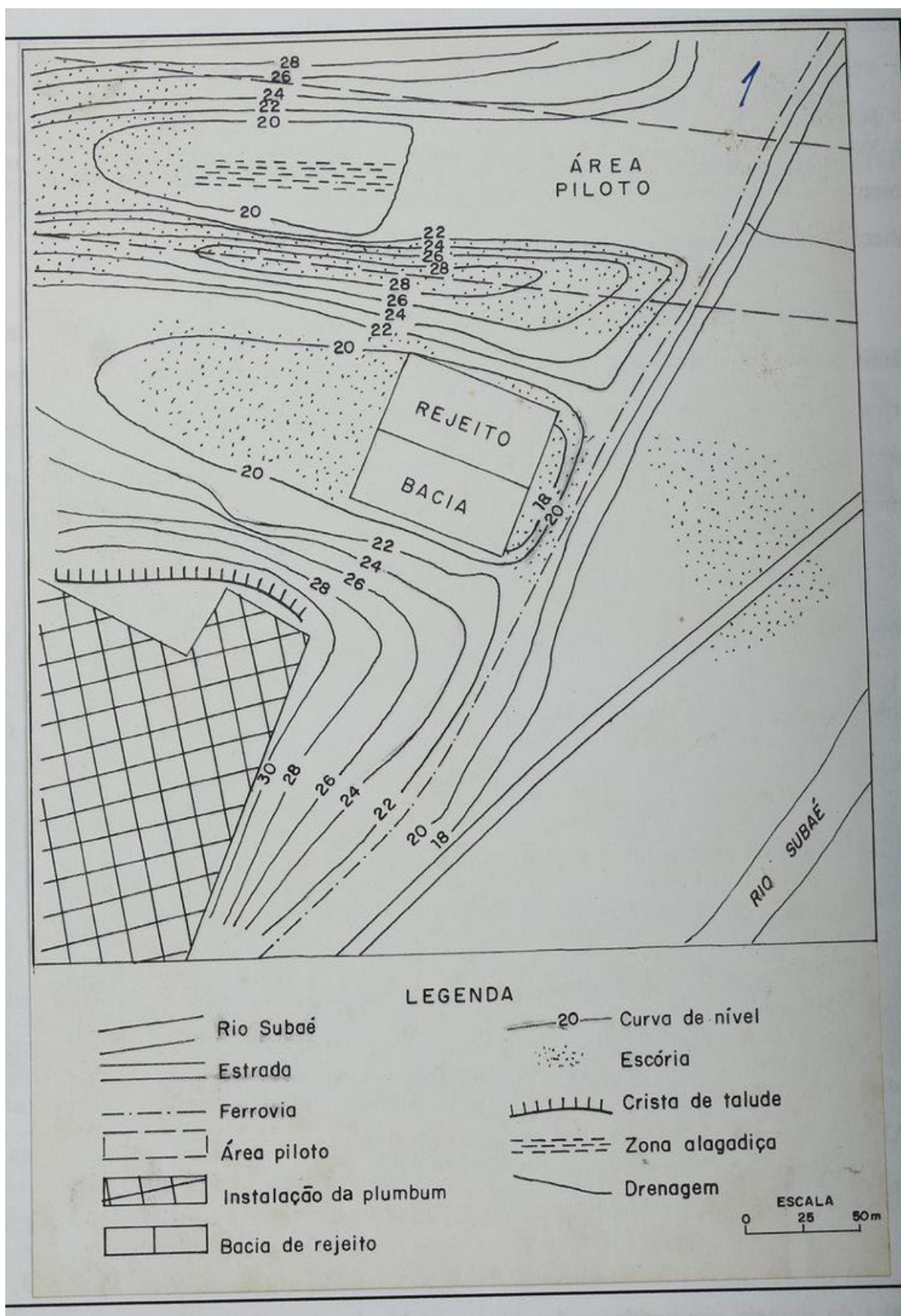


Figura 6-3. Mapa topográfico com as instalações da Plumbum e área piloto

6.2 Caracterização da fonte de poluição.

Durante toda a sua fase de produção, a escória contaminada por metais pesados foi depositada a céu aberto e em locais sem impermeabilização no terreno da indústria (Foto 6-1). Posteriormente, a pedido do CRA, a escória que se encontrava espalhada nas dependências do empreendimento foi reunida e depositada em um vale, entre as edificações da usina metalúrgica e o rio Subaé, novamente sem qualquer medida de prevenção à contaminação do solo e das águas subterrâneas e superficiais (SANTOS, 1995).

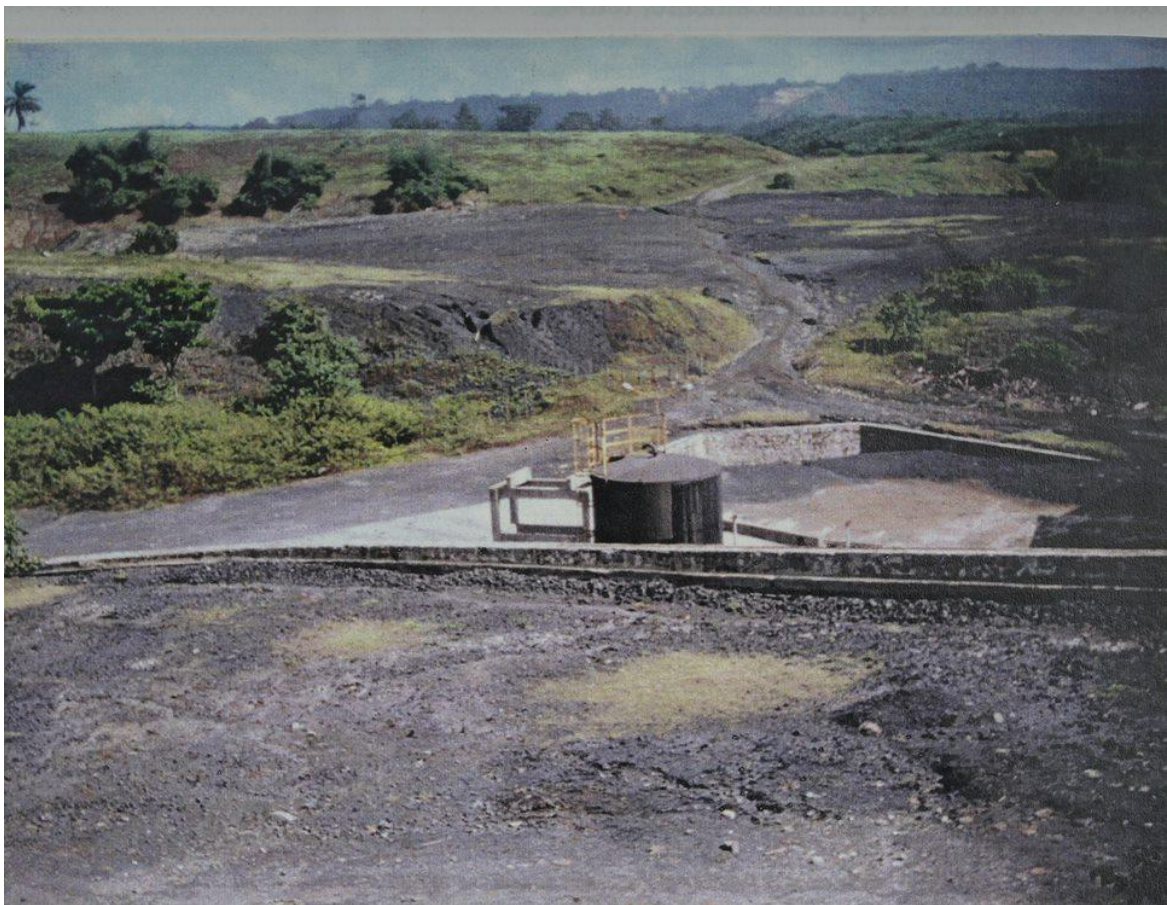
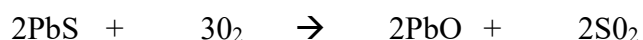


Foto 6-1. Aspecto da escória depositada nas dependências externas da metalurgia, onde se observa sua distribuição nos pátios e pistas do empreendimento. Ao fundo, tem-se a superfície da barragem da escória depositada no vale da área piloto de estudo.

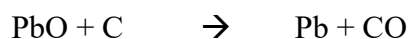
A Plumbum, durante os seus trinta e três anos de funcionamento, produziu a escória a partir do minério concentrado de Pb, beneficiado das Minas de Boquira, BA. Os processos metalúrgicos básicos foram a sinterização e a redução do sinter.

Segundo SANTOS (1993), a sinterização consiste, basicamente, na ustulação da galena, transformando-a em óxido:



Os objetivos deste processo são: remover o enxofre na forma de SO_2 e SO_3 e eliminar, por volatilização, as impurezas indesejáveis.

A redução do sínter consiste basicamente na redução de óxido de chumbo pelo monóxido de carbono. Esquemáticamente, tem-se:



A escória produzida no processo de sinterização e redução do sínter apresenta a seguinte composição química: SiO_2 (20 a 25%); FeO (28 a 35%); CaO (15 a 20%); Pb (1 a 3%); Zn (8 a 12%); S (1 a 3%) e Cd (25 g/t) (CRA, 1992).

Esse resíduo encontra-se sob a forma de fragmentos semi-arredondados, com diâmetros em torno de 0,5 a 1,0 cm, cor cinza escuro e alta densidade em razão dos teores de ferro, chumbo e zinco contidos na sua composição.

Os estudos preliminares realizados pelo CRA e a Plumbum indicavam a caracterização da escória como resíduo tóxico perigoso. Essas análises foram realizadas por meio de testes de lixiviação e solubilização e tiveram inicialmente, como indicadores ambientais as concentrações de Arsênio (As), Bário (Ba), Cianetos (CN), Cromo (Cr), Mercúrio (Hg), Prata (Ag), Alumínio (Al), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Ferro (Fe), Manganês (Mn) e Sódio (Na), que apresentaram resultados abaixo dos limites máximos estabelecidos pela NBR 10;004. Por outro lado, essas análises revelaram que as concentrações para Cd e Pb , continham valores acima dos limites máximos.

Para certificar-se das concentrações oriundas dos indicadores Pb e Cd , foram realizadas dezenas de análises químicas, encomendadas pelo CRA e pela Plumbum. Estes resultados

revelaram, em sua maioria, valores que estabelecem de forma preliminar a toxicidade da escória (Quadro 6-1).

QUADRO 6-1: RESULTADOS PRELIMINARES DAS ANÁLISES DA ESCÓRIA

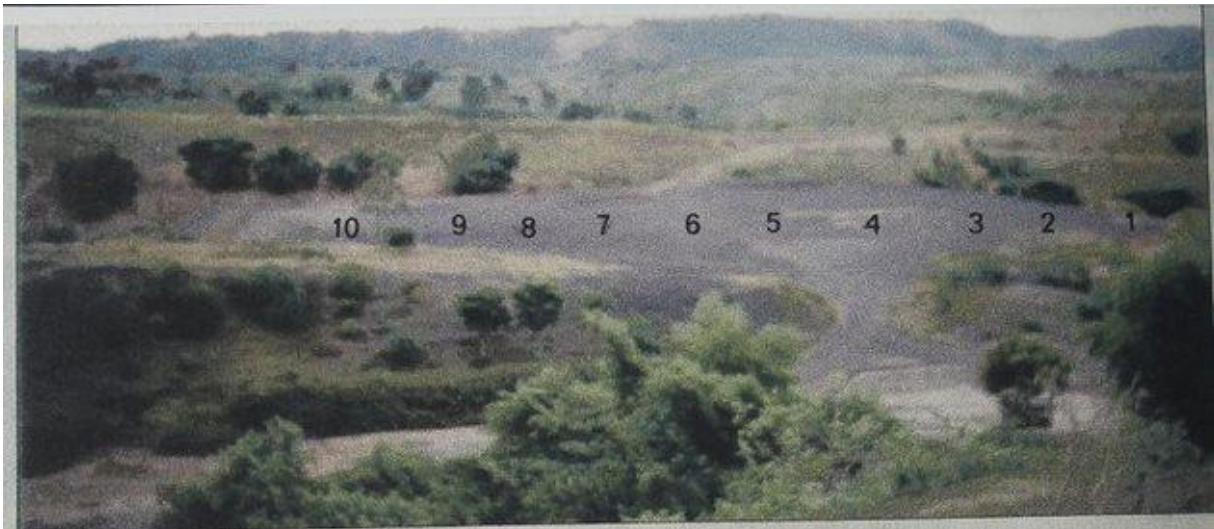
| IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA | LIXMÂÇÃO (1) | | SOLUBILIZAÇÃO (2) | |
|-----------------------------|--------------|-----------------|-------------------|-------------|
| | Cd (mg/l) | Pb (mg/l) | Cd (mg/l) | Pb (mg/l) |
| Ceped 7802/93 | 0,10 | 72,0 (3) | | |
| Ceped 0071-3/94 | 0,02 | 0,11 | 0,21 | 0,7 |
| Ceped 1701-2/94 | 0,5 | 68,0 | 0,65 | 0,7 |
| Ceped 1701-1/94 | 0,58 | 76,0 | 0,09 | 0,24 |
| Cetesb 134/94 | 0,005 | 0,10 | 0,28 | 1,15 |
| Cetesb 135/94 | 0,005 | 0,10 | 0,16 | 0,70 |
| Cetesb-1/TAVL/95 | | 10,6 | | |
| Cetesb-2/TAVL/95 | | 14,1 | | |
| Cetesb-3/TAVL/95 | | 13,1 | | |
| Cetesb-4/TAVL/95 | | 10,9 | | |
| Cetesb-5/TAVL/95 | | 15,8 | | |
| Cetesb-6/TAVL/95 | | 11,4 | | |
| Cetesb-7/TAVL/95 | | 13,8 | | |

Fonte: SANTOS (1995)

- (1) limite para lixiviação: Cd = 0,5 mg/l, Pb = 5,0 mg/l. Fonte: NBR 10.005
- (2) limite para solubilização: Cd = 0,005 mg/l, Pb = 0,05 mg/l. Fonte: NBR 10.006.
- (3) valores de Pb e Cd em negrito representam teores acima dos limites da ABNT.

6.2.1 Amostragem da escória, parâmetros medidos e resultados obtidos

Amostragem da escória foi realizada na área superficial do barramento de escória localizada no vale ao lado das instalações da Plumbum (Foto 6-2 e 6-3). O objetivo deste procedimento foi coletar amostras para análise da sua toxicidade por meio dos testes de lixiviação e solubilização (Quadro 6-2).



6-2



6-3

Foto 6-2 e 6-3. A foto superior apresenta os pontos de amostragem superficial da escória. A inferior o detalhamento da amostragem, realizada por pá de jardineiro galvanizada e armazenada em saco plástico.

QUADRO 6-2: PROCEDIMENTOS PARA AMOSTRAGEM DA ESCÓRIA

| ATIVIDADES | PROCEDIMENTOS |
|----------------------------|---|
| Pontos amostrados | 10 (dez) pontos; |
| Distribuição das amostras | 1 ponto a cada 10 m; |
| Tipo de amostrador | pá de jardineiro galvanizada; |
| Profundidade | 20 (vinte) cm; |
| Volume | 2 (dois) litros; |
| Tipo de amostrador | saco plástico; |
| Tempo de estocagem | 360 dias; |
| Envio ao laboratório | 10 (dez) dias após a coleta; |
| Etiqueta e ficha de coleta | Nome, data e local da coleta; número de amostras; identificação da origem e determinações a ser efetuadas no laboratório. |

Foram coletadas dez amostras (ESC/01 a 10) na porção superficial do barramento (ABNT, 1987d), distribuídas de forma equidistante na feição longitudinal do corpo do barramento. As amostras foram preparadas e analisadas de acordo com os procedimentos preconizados nas NBRs 10.005 (ABNT, 1987b) e 10.006 (ABNT, 1987c).

Os parâmetros estabelecidos para análises foram Pb, Cd e pH (Quadro 6-3). As análises foram realizadas no CEPED, utilizando-se o método analítico de Espectrometria de Emissão Atômica com Chama, Geração de Hidretos e Vapor Frio, e os parâmetros analisados atenderam os procedimentos do *Guidelines for Drinking Water Quality - Vol. I - Recommendations*. WHO (1994)

Os valores para Pb e Cd do Quadro que se encontram em negrito representam valores acima dos limites estabelecidos pelas normas técnicas para testes de lixiviação e solubilização de resíduos sólidos.

QUADRO 6-3: RESULTADO DAS ANÁLISES DA ESCÓRIA

| IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA | LIXIVIAÇÃO (1) | | SOLUBILIZAÇÃO (2) | | pH | |
|--------------------------|------------------|-----------|-------------------|-------------|---------|-------|
| | Pb (mg/l) | Cd (mg/l) | Pb (mg/l) | Cd (mg/l) | Inicial | Final |
| ESC/01 | 115,8 | 0,22 | 2,98 | 0,16 | 6.3 | 5.1 |
| ESC/02 | 159,0 (3) | 0,30 | 0,96 | 0,26 | 6.3 | 5.1 |
| ESC/03 | 73,2 | 0,13 | 0,38 | 0,07 | 6.5 | 5.1 |
| ESC/04 | 72,5 | 0,12 | 4,95 | 0,10 | 6.3 | 5.1 |
| ESC/05 | 14,6 | 0,05 | 0,52 | 0,28 | 6.3 | 5.0 |
| ESC/06 | 119,1 | 0,04 | 0,50 | 0,28 | 6.3 | 5.2 |
| ESC/07 | 138,2 | 0,19 | 0,12 | 0,01 | 7.0 | 5.2 |
| ESC/08 | 30,6 | 0,12 | 0,29 | 0,03 | 6.4 | 5.2 |
| ESC/09 | 1,8 | 0,05 | 0,09 | 0,005 | 6.4 | 5.2 |
| ESC/10 | 47,2 | 0,05 | 0,73 | 0,03 | 6.0 | 5.1 |

1) limite para lixiviação: Cd = 0,5 mg/l, Pb = 5,0 mg/l. Fonte: NBR 10.005

2) limite para solubilização: Cd = 0,005 mg/l, Pb = 0,05 mg/l. Fonte: NBR 10.006.

3) valores de Pb e Cd em negrito representam teores acima dos limites da ABNT

6.2.2 Discussão dos resultados

Os resultados das análises químicas apresentados no Quadro 6-3 demonstram inequivocamente que a escória é um resíduo perigoso (ABNT, 1997a). Esta conclusão é decorrente das concentrações de Pb, nos extratos de lixiviação e solubilização realizados na feição superficial do barramento da escória.

A classificação como resíduo perigoso é constatada no teste para lixiviação do Pb, que apresenta em 90% das amostras valores superiores ao limite máximo de 5,0 mg/l (Figura 6-4), estabelecido pela norma técnica NBR 10.005. Neste teste, a amostra ESC/02 indica o maior valor para Pb (159 mg/l), representando 31,8 vezes o seu limite recomendado. Além de um valor médio de 77,2 mg/l, correspondente a 15,5 vezes o limite máximo.

A caracterização da escória como resíduo perigoso é confirmada por intermédio do teste de solubilização (Figura 6-5), quando o Pb apresenta na sua totalidade valores superiores ao limite máximo de 0,05 mg/l, estabelecido pela norma técnica NBR 10.006. Nele, a amostra ESC/04 indicando o maior valor para Pb, representando 99 vezes o seu limite máximo.

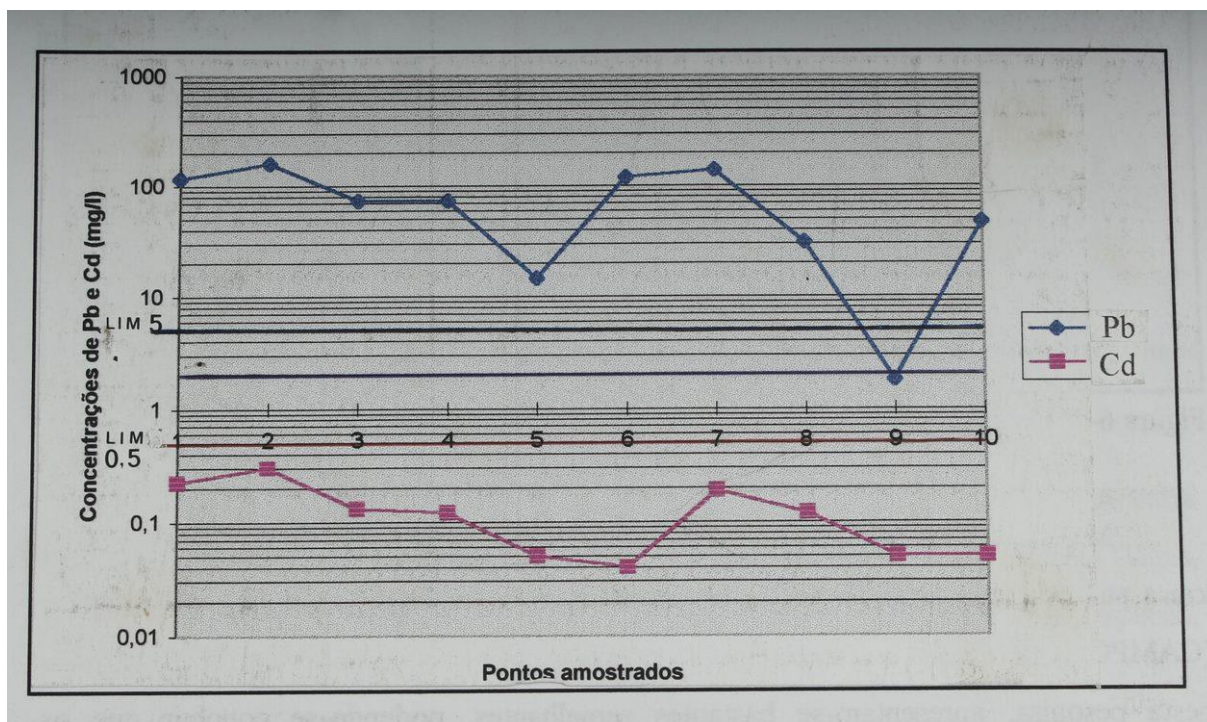


Figura 6-4. Concentrações de Pb e Cd em teste de lixiviação

As análises para Cd mostraram que para os testes de lixiviação e solubilização ocorreram, respectivamente, resultados inferior e superior em 90% aos limites estabelecidos pelas normas técnicas. Os baixos valores apresentados no teste de lixiviação podem ser provenientes da facilidade com que o Cd é lixiviado pela água da chuva e da sua alta mobilidade (TAVARES, 1990 e 1997).

Quanto ao pH, os valores referentes ao pH inicial dos referidos testes apresentam valores com tendência a pH básico, entre 6,0 e 7,0. O pH final dos mesmos testes é padronizado em $(5,0 \pm 0,2)$, devendo ser ajustado sempre que ultrapasse este limite e corrigido até o final da medição, mediante adição de ácido acético 0,5N.

Em razão da presença de sulfetos de Pb e Zn na composição química da escória, esperava-se um pH ácido, todavia, a presença de CaO (15 a 20%) deve estar neutralizando o sistema, e elevando o pH para os níveis encontrados.

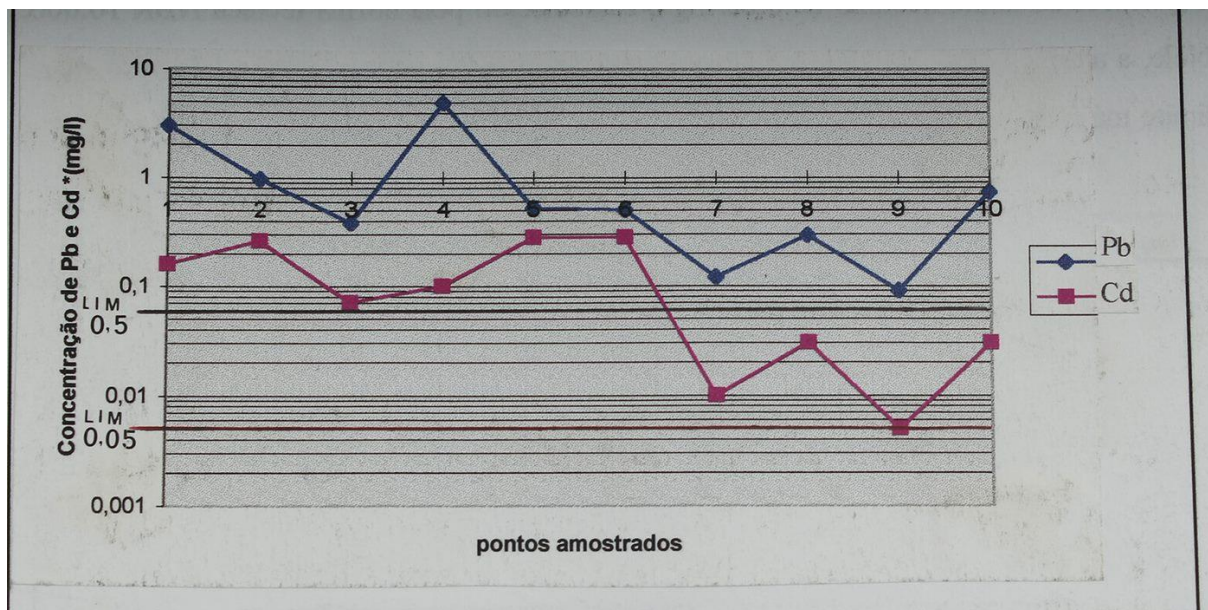


Figura 6-5. Concentrações de Pb e Cd em teste de solubilização

Medidas efetuadas na água da chuva na região (posto de coleta localizada a 10 km a sul da área piloto estudada) revelaram valores médios de pH em torno de 4,9 (CAMPOS, 1995). Estes resultados, comparados com testes padronizados realizados nesta pesquisa, apresentam-se bastantes semelhantes, podendo-se concluir que os resultados para Pb e Cd obtidos em laboratório estão próximos dos mecanismos naturais de lixiviação e solubilização induzidos pela água de chuva.

Tal afirmativa pressupõe que a grande variação nos teores de Pb e Cd das amostras analisadas evidenciam que um valor significativo dos metais já se encontra retido no solo e nas águas subterrâneas, ou biodisponíveis nas plantas, animais e no homem. Esses processos podem estar sendo provocados pelo tempo de lixiviação e/ou solubilização a que as amostras foram submetidas, ou por outros fatores, tal como picos de chuvas mais ácidas que possibilitem a disponibilidade dos metais (CAMPOS, 1995).

A partir deste levantamento buscaram-se estratégias para caracterização da contaminação nos arredores da área piloto, em especial as águas superficiais, subterrâneas e o solo.

6.3 Caracterização das águas superficiais

As águas superficiais, o solo e as águas subterrâneas fazem parte de um mesmo contexto. Esta afirmação decorre da coexistência de mecanismos que se sucedem desde a infiltração das águas superficiais, preenchendo os poros dos solos e rochas, até o acúmulo na zona saturada.

Todavia, por questões metodológicas, delimitou-se para este trabalho uma caracterização compartimentada de cada elemento, objetivando melhor compreensão de cada contexto pesquisado. Por outro lado, as análises conclusivas dessas caracterizações foram desenvolvidas de forma integrada, em razão da interação entre os componentes água superficial, solo e água subterrânea.

Inicialmente, a qualidade das águas superficiais depende de vários fatores, entre eles o clima, a composição química do solo e rochas, os seres vivos presentes (algas, microorganismos e plantas aquáticas), a sua movimentação e distribuição e, em especial, as ações antropogênicas.

Nesta pesquisa, a contaminação²⁴ proveniente do sítio da Plumbum se caracteriza como o principal impacto gerado pela ação do homem. Essa interferência na qualidade das águas superficiais é decorrente da deposição inadequada da escória, que sofre os processos de lixiviação e solubilização causados pelas precipitações pluviométricas - cerca de 1600 a 1700 mm anuais - e do sistema de drenagem das instalações do empreendimento, provocando a migração dos metais para os drenos.

A drenagem superficial da área da Plumbum está condicionada pelo relevo local e a forma de deposição da escória no terreno da usina. A deposição em forma de barragem ou sobre os altos topográficos, tem facilitado o transporte dos poluentes lixiviados e solubilizados pela água da chuva (Foto 6-4).

²⁴ Poluição e contaminação das águas são conceitos que normalmente se confundem. Isto em razão da sua origem "a introdução de substâncias estranhas à natureza do ambiente aquático" (MESTRINHO 1997). A distinção entre os dois conceitos é abordada por REBOUÇAS (1994), que estabelece como água poluída, aquela que apresenta uma alteração qualquer na sua qualidade decorrente de influências antrópicas diretas ou indiretas, mas que não atingem os valores máximos definidos pelos padrões adotados. Já as águas contaminadas são aquelas que apresentam substâncias naturais ou introduzidas, direta ou indiretamente pelas atividades antrópicas, cujos teores ficam acima dos valores máximos permitidos pelos padrões de qualidade para consumo humano, industrial ou agrícola.



Foto 6-4. Erosão desenvolvida pelas águas superficiais no centro do barramento da escória carreando material particulado em direção ao rio Subaé.

Estudos preliminares realizados pelo CRA (SANTOS, 1995) em águas surgentes imediatamente a jusante da barragem de escória, tendo como indicadores ambientais as concentrações dos metais Pb e Cd, apresentaram os seguintes resultados (Quadro 6-4).

QUADRO 6-4: ANÁLISE PRELIMINAR DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS

| LAUDOS | DATAS | (Pb) mg/l | (Cd) mg/l |
|------------|----------|-----------|-----------|
| 1270-04/94 | 22/07/94 | 0,1 | 0,005 |
| 0323/95 | 14/02/95 | 2,6 | 0,03 |
| 0709/95 | 18/04/95 | 3,3 | 0,090 |
| 3855/95 | 27/09/95 | 0,15 | 0,005 |
| 4253/95 | 17/10/95 | 0,06 | 0,005 |

Fonte: SANTOS (1995)

Este levantamento revelou que todos os valores encontrados para Pb e Cd estavam acima dos padrões de qualidade, respectivamente, 0,03 mg/l para Pb e 0,001 mg/l para Cd, estabelecidos para as águas da classe II (Resolução CONAMA N° 20/86) em que se enquadra a Bacia Hidrográfica do rio Subaé.

6.3.1 Amostragem das águas superficiais

A amostragem das águas superficiais no vale onde se encontra a barragem de escória foi concebida com a coleta manual de dez amostras, especificadas como Ponto de Água Superficial (PASP) 01 a 10, distribuídas em pontos selecionados por toda a drenagem do vale até o rio Subaé (Figura 6-6). O objetivo deste procedimento foi conhecer tendências da contaminação por metais pesados na área.

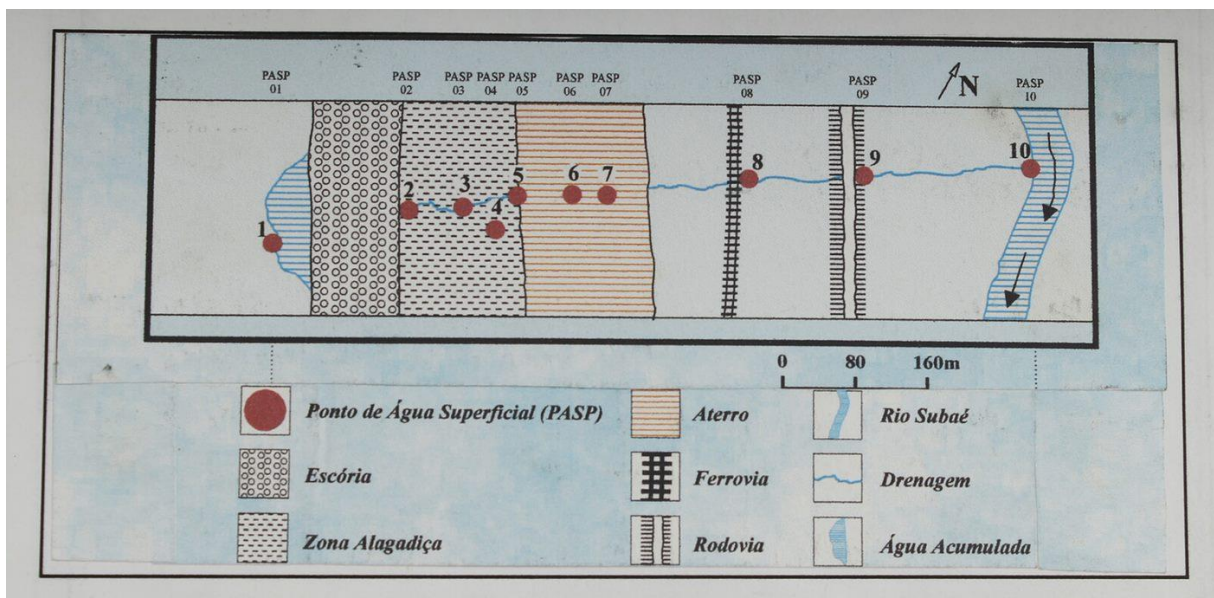
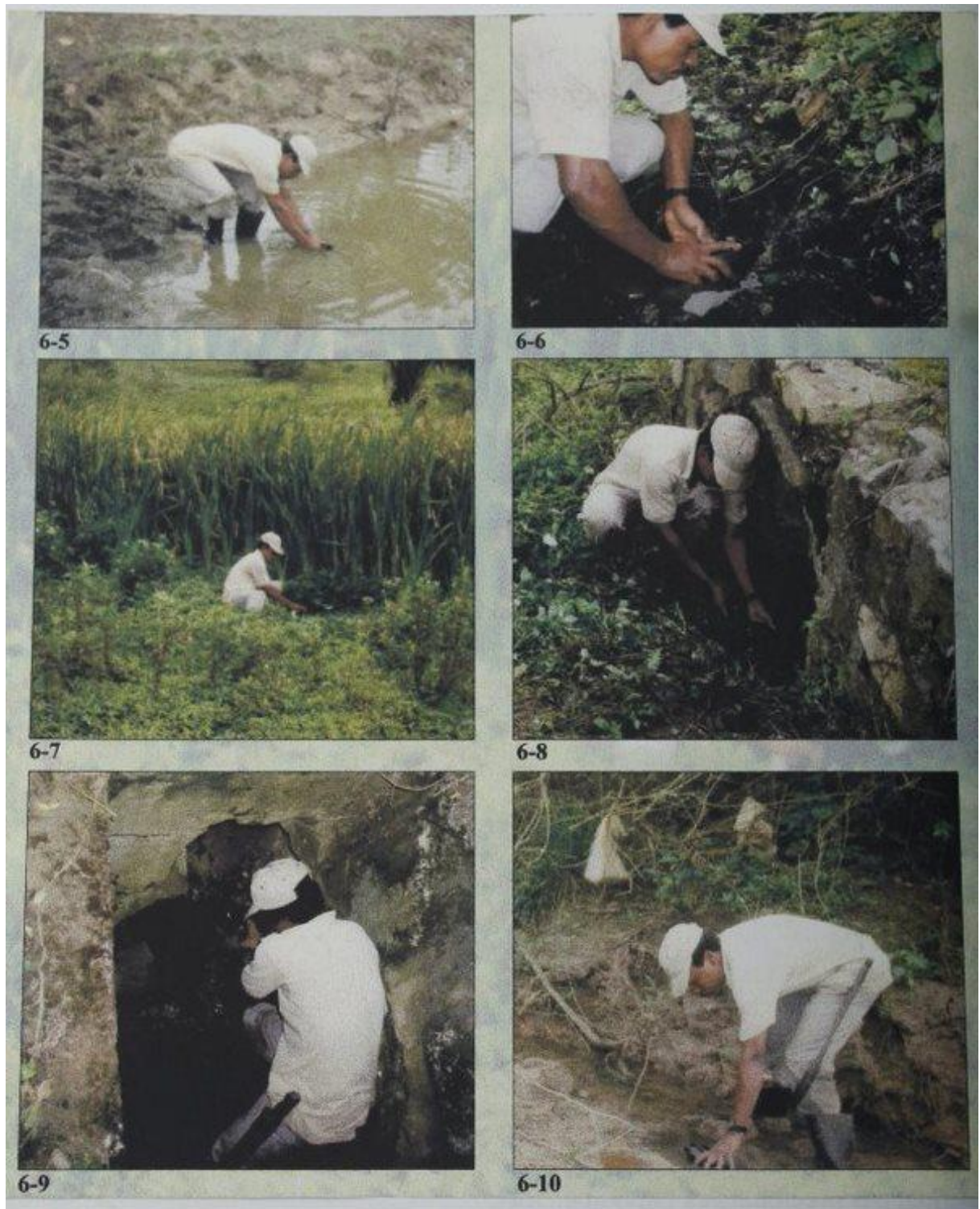


Figura 6-6. Localização dos pontos amostrados para as águas superficiais.

Essa drenagem é de caráter intermitente e seu fluxo de água ocorre frequentemente durante os meses de março a dezembro, deve-se, sobretudo, às águas provenientes das precipitações pluviométricas. Durante esses meses, as águas precipitadas são acumuladas a montante da barragem da escoria (Foto 6-5), migram através da escória para formar a zona alagadiça (Fotos 6-6 a 6-8), percolam pela tubulação da zona de aterro (Foto 6-9), onde recebem as águas servidas provenientes da usina, atingindo a porção de montante da estrada de ferro e prosseguindo até desembocar no rio Subaé (Foto 6-10). Todavia, durante os meses de janeiro e fevereiro, geralmente a drenagem encontra-se seca.



Fotos 6-5 a 6-10. As fotos apresentam a sequência da amostragem das águas superficiais, iniciando pela água acumulada a montante do barramento da escória (Foto 6-5), surgência da escória a jusante (Foto 6-6), zona alagadiça (Fotos 6-7 e 6-8), tubulação da zona de aterro (Foto 6-9) e rio Subaé (Foto 6-10).

A coleta das águas superficiais destinou-se à determinação dos teores de Pb e Cd por análise química quantitativa e análise do pH. A amostragem foi realizada de acordo com os procedimentos (Quadro 6-5) do Guia de Coleta e Preservação de Amostras de água (CETESB, 1988).

QUADRO 6-5: PROCEDIMENTOS PARA AMOSTRAGEM DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS

| ATIVIDADES | PROCEDIMENTOS |
|---------------------------|--|
| Parâmetros | Análise química para Pb e Cd; e pH; |
| Volume da amostra | 01 litro; |
| Tipo de amostrador | frasco de vidro; |
| Pontos amostrados | dez pontos; |
| Locais de amostragem | PASP-01 montante do barramento PASP-02,03,04 e 05 zonas alagadiça PASP-06 e 07 sistemas de tubulação PASP-08 jusante de ferrovia PASP-09 jusante de rodovia, e PASP-10 rio Subaé; |
| Coleta de amostra | amostragem superficial; |
| Preservação | cinco ml de HNO ₃ concentrado por litro; |
| Tempo de estocagem | 180 dias; |
| Envio ao laboratório | 5 cinco dias após a coleta; |
| Etiqueta de identificação | identificação do ponto; localização; parâmetros a serem medidos; responsável pela coleta; nome do projeto; contato telefônico e equipamento usado na coleta. |

6.3.2- Parâmetros medidos e resultados obtido

Os indicadores de qualidade para as águas superficiais utilizados nesta pesquisa foram os seguintes parâmetros: pH e os metais Pb e Cd.

O pH é considerado um dos principais parâmetros no controle da retenção ou disponibilidade dos metais. Dependendo de seu estado ácido ou básico, ele é um dos responsáveis pelo desencadeamento dos processos químicos (adsorção e desorção, precipitação e solubilização, e complexação) (LINHARES, 1997), além de interferir indiretamente em outros fatores ambientais (salinidade, temperatura e oxigênio dissolvido) (BOULDING, 1995).

O pH para águas superficiais foi determinado mediante análises "in situ", e sua mensuração efetuada com o emprego de um potenciômetro de eletrodos manual, marca SCHOTT GERATE (Foto 6-11).



Foto 6-11. Potenciômetro de eletrodo utilizado para a medir o pH das águas superficiais.

Na Quadro 6-6 são apresentados os valores de pH para as amostras das águas superficiais. Nesta amostragem, observa-se a tendência do pH de levemente ácido a básico.

QUADRO 6-6: VALORES DE pH NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA ÁREA PILOTO

| IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA | pH |
|-------------------------------------|-----------|
| PASP-01 | 9,6 |
| PASP-02 | 8,3 |
| PASP-03 | 8,0 |
| PASP-04 | 6,8 |
| PASP-05 | 6,8 |
| PASP-06 | 6,7 |
| PASP-07 | 6,5 |
| PASP-08 | 6,5 |
| PASP-09 | 7,5 |
| PASP-10 | 7,6 |

Quanto aos metais, o levantamento realizado nesta pesquisa buscou avaliar suas concentrações em pontos previamente selecionados, desde a montante do barramento até a desembocadura da drenagem com o rio Subaé.

Os metais Pb e Cd foram determinados por meio de análises químicas para metal total e objetivaram a caracterização da poluição das águas superficiais. As análises foram realizadas pelo CEPED, utilizando o método analítico de Espectrofotometria de Absorção Atômica e Emissão Atômica, atendendo os procedimentos do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th Edition, 1989.

Os resultados das análises químicas para Pb e Cd apresentados na Quadro 6-7 foram comparados com os limites estabelecidos para as águas de classe II e aplicados pelo enquadramento do rio Subaé. Os valores em negrito estão acima dos limites definidos no referido enquadramento, e são os seguintes:

QUADRO 6-7: CONCENTRAÇÕES DE Pb E Cd, E DO pH NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS DA ÁREA PILOTO

| IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA | Pb (mg/l)⁽¹⁾ | Cd (mg/l)⁽²⁾ | pH |
|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------|
| PASP-01 | <0,05 | <0,005 | 9.6 |
| PASP-02 | 3,13 (104.3) | 0,013 (13) | 8.3 |
| PASP-03 | 4,67 (155,6) | 0,069 (69) | 8.0 |
| PASP-04 | 7,81 (260.3) | 0,084 (84) | 6.8 |
| PASP-05 | 0,13 (4,3)⁽³⁾ | 0,070 (70) | 6.8 |
| PASP-06 | <0,05 | <0,005 | 6.7 |
| PASP-07 | <0,05 | <0,005 | 6,5 |
| PASP-08 | <0,05 | <0,005 | 6.5 |
| PASP-09 | <0,05 | <0,005 | 7.5 |
| PASP-10 | <0,05 | <0,005 | 7.5 |

(1 e 2) teores máximos para substâncias potencialmente prejudiciais: Pb = 0,03 mg/lPb e Cd = 0,001 mg/lCd, segundo Resolução CONAMA 20/86 para corpos d'água de classe 2.

(3) número de vezes que a concentração obtida é superior as concentrações máximas permitidas.

As concentrações para Pb e Cd detectadas nos pontos amostrados (Figura 6-7), demonstraram que: a montante do barramento, os níveis dos metais estão próximos dos limites máximos estabelecidos; imediatamente a jusante do barramento, em zona denominada "alagadiça", foram encontrados em todos os 4 pontos selecionados valores para Pb e Cd de até, respectivamente, 260 e 84 vezes os valores máximos; ao passo que todos os outros 5 (cinco) pontos a jusante revelaram concentrações próximas dos valores máximos.

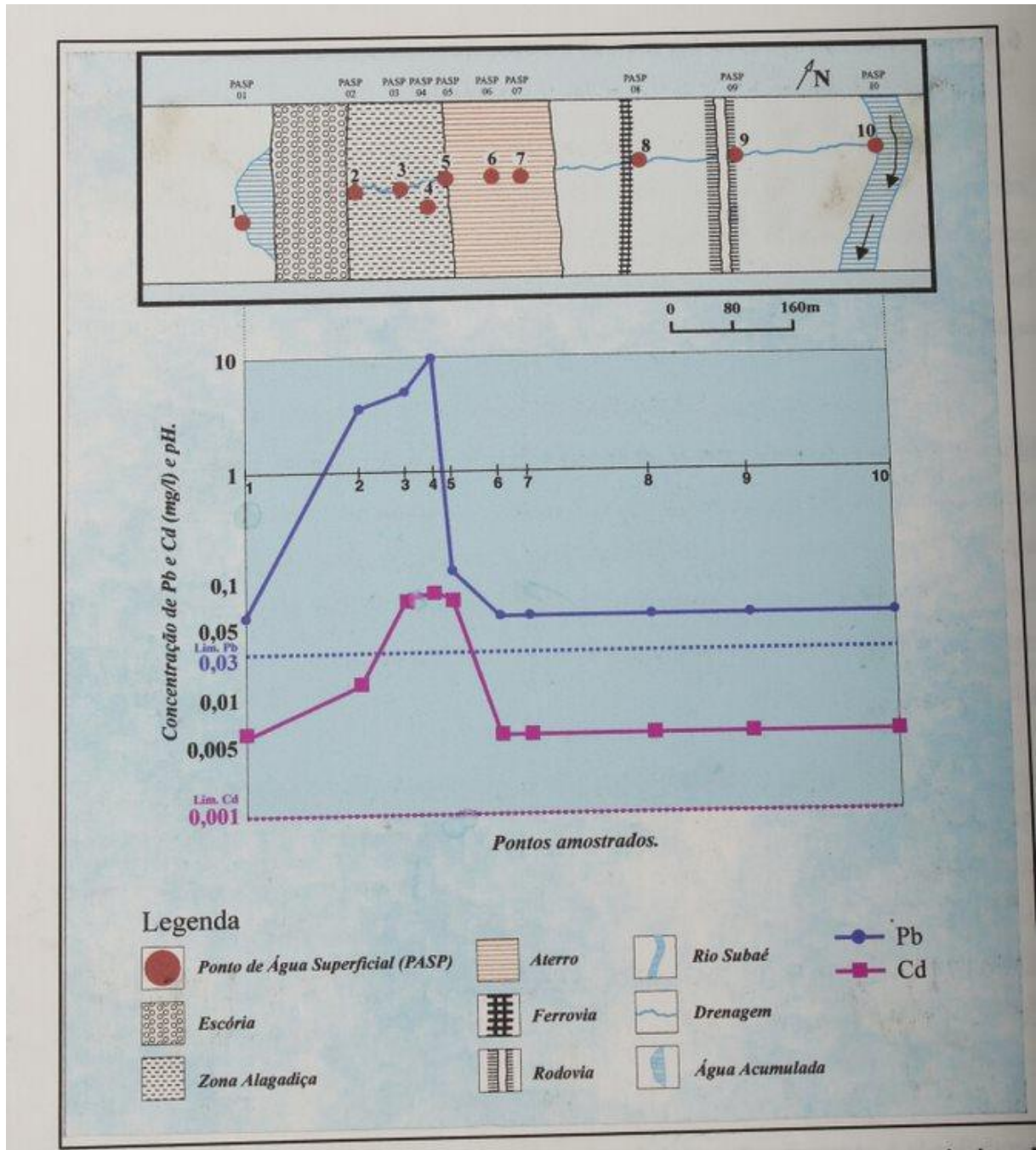


Figura 6-7 - Concentrações de chumbo e cádmio em águas superficiais, correlacionadas com seus pontos de amostragem.

As concentrações para Pb e Cd dos pontos PASP- 01, 06 a 10 apresentarem limite de detecção superior aos teores máximos para as substâncias potencialmente prejudiciais. Diante destes fatos, estes resultados sugerem que a grande maioria do Pb e Cd lixiviados e/ou solubilizados da escória cam retidos na zona alagadiça, em razão do pH básico encontrado na

drenagem e dos processos químicos atuantes neste sistema. A análise desses processos serão discutidos nos Capítulos 6-6, 6-7 e 6-8 deste

6.4 Caracterização das águas subterrâneas.

Atualmente, a importância econômica das águas subterrâneas tem sido intensamente abordada, como fator de desenvolvimento sustentado no moderno gerenciamento integrado dos recursos hídricos. Isto se deve ao fato de se considerar a bacia hidrográfica como unidade de planejamento e a função a ser desempenhada por seu aquífero²⁵.

A ocorrência de águas subterrâneas depende da movimentação e distribuição das águas superficiais. Esse sistema se desenvolve em três zonas distintas: feição superficial, denominada zona das raízes ou da água do solo e caracterizada como zona úmida onde as plantas se desenvolvem; feição intermediária, chamada zona vadosa ou não saturada e composta pelas águas gravitacional, pelicular e capilar; e feição inferior, denominada zona saturada, onde todos os interstícios das formações geológicas são preenchidos por água (REBOUÇAS, 1994).

Quando a água subterrânea é considerada contaminada seus possíveis usos são restringidos (REBOUCAS, 1994). Todavia, a existência de uma fonte potencialmente poluidora não implica necessariamente o risco de contaminação de um aquífero. Isto depende fundamentalmente de fatores hidrogeológicos locais, dos reguladores de infiltrabilidade, do transporte dos contaminantes e dos processos de atenuação no solo (Tabela 6-1).

Um número significativo de estudos já foi desenvolvido para caracterização da vulnerabilidade à contaminação antrópica de um aquífero. Entre eles, o mais aplicado no Brasil tem como parâmetros determinantes a inacessibilidade hidráulica da penetração de contaminantes e a capacidade de atenuação dos estratos que ocorrem acima da zona saturada, aliados a processos de retenção física e reações químicas com o contaminante (FOSTER, et al., 19 1).

²⁵ Neste trabalho, o conceito de aquífero será estabelecido para toda formação geológica capaz de armazenar e transmitir água em quantidades apreciáveis (ABGE, 1981). Ao passo que, para aquíferos, será toda "formação geológica impermeável e não-fraturada, que pode conter água, mas sem condições de movimentá-la de um lugar para outro, em condições naturais e em quantidade significativa" (MESTRINHO, 1997)

Tabela 6-1 Classes hidrogeológicas das rochas.

| MATERIAL | CLASSE HIDROGEOLÓGICA | CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA (cm/s) | POROSIDADE TOTAL (%) | POROSIDADE ESPECÍFICA (%) |
|--|--------------------------|------------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| Cascalho | Aquífero | $1 - 10^{-2}$ | 25 - 50 | 12 - 35 |
| Areia | Aquífero | $10^{-1} - 10^{-3}$ | 20 - 35 | 15 - 35 |
| ilte arenoso, areia fina | Aquitardes | $10^{-3} - 10^{-5}$ | 10 - 20 | 10 - 28 |
| Silte, areia siltica e argila arenosa | Aquicludes | $10^{-4} - 10^{-6}$ | 35 - 50 | 3 - 19 |
| Argila | Aquieludes | $10^{-6} - 10^{-9}$ | 33 - 60 | 0-5 |

Fonte: MESTRINHO (1997)

A avaliação das funções caracterizadoras da vulnerabilidade do aquífero, aliada à mobilidade e persistência dos contaminantes, possibilita a avaliação do risco de contaminação das águas subterrâneas (POSTER et al, 1993).

Este risco é decorrente de dois fatores fundamentais: a caracterização das cargas de contaminante, representada pela forma de aplicação, volume, extensão, intensidade, duração e composição; e a vulnerabilidade do aquífero, respaldada nas suas características naturais, tais como porosidade e permeabilidade, tempo de trânsito e capacidade de atenuação físico-bio-geoquímica (REBOUCAS, 1996).

Uma caracterização preliminar da contaminação das águas subterrâneas do sítio da Plumbum foi realizada pelo CRA, por meio da coleta de águas em piezômetros instalados na área. As análises efetuadas tomando-se por base amostras colhidas nestes poços não apresentam referências sobre o método de instalação e sua localização. As análises foram efetuadas pelo CEPED e têm como indicadores ambientais as concentrações de Pb e Cd (Quadro 6-8).

QUADRO 6-8: CONCENTRAÇÕES DE Pb E Cd (mg/l) NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.

| LAUDO | DATA | POÇO | Pb(mg/L) | Cd (mg/L) |
|----------------|----------|------|----------------------|-----------|
| 1270-02/94 | 22/07/94 | PS-2 | 0,1 | <0,005 |
| 4253 a 4255/95 | 17/10/95 | PS-1 | <0,05 ⁽¹⁾ | <0,005 |
| 4133 a 4135/95 | 10/10/95 | PS-1 | <0,05 | <0,005 |
| 2439/95 | 20/07/95 | PS-3 | <0,05 | <0,005 |
| 2438/95 | 20/07/95 | PS-2 | <0,05 | <0,005 |

Fonte: SANTOS (1995)

(1) limite de detecção do método analítico é para Pb = 0,05 e Cd = 0,005

O CRA comparou esses resultados com as águas da Classe 2, que estabelece para Pb = 0,03 mg/l e Cd = 0,001 mg/l (CONAMA nº 20).

A avaliação dos resultados deste levantamento mostrou que, com exceção da análise para Pb, referente ao laudo 1270-02/94, realizada no poço PS-2, todos os resultados tiveram-se próximo ou abaixo dos limites máximos estabelecidos na legislação acima referida.

Baseado nos padrões acima referido, esse levantamento permite afirmar preliminarmente a inexistência de contaminação nas águas subterrâneas no sítio da Plumbum.

Isto em função da inexistência de informações sobre a locação dos pontos de coleta das amostras, se a montante ou jusante da escória contaminada e pelo método analítico empregado quantificar seus resultados acima dos padrões servidos como referência.

Diante deste fato, tomou-se imperiosa uma nova avaliação em área representativa que determinasse uma relação explícita entre a fonte de poluição e a existência de uma possível pluma de contaminação.

Tomando-se por base a área piloto, definiu-se uma distribuição de poços em locais representativos e capazes de mensurar dados significativos sobre a contaminação das águas subterrâneas.

6.4.1 Amostragem das águas subterrâneas

A Amostragem da água subterrânea na área piloto da pesquisa foi realizada por meio das águas da zona saturada e teve como objetivo reconhecer tendências de contaminação dos metais Pb e Cd. Este procedimento foi desenvolvido no vale onde se encontra a barragem de escória, com a instalação de três poços de monitoramento distribuídos da seguinte forma: um poço a montante da barragem de escória (PASB 01); e dois poços a jusante, sendo o PASB 02 na zona alagadiça, o PASB 03 na zona de aterro. Um quarto ponto já existente, é o PASB 04, representado por uma cisterna a jusante do aterro (Figura 6-8).

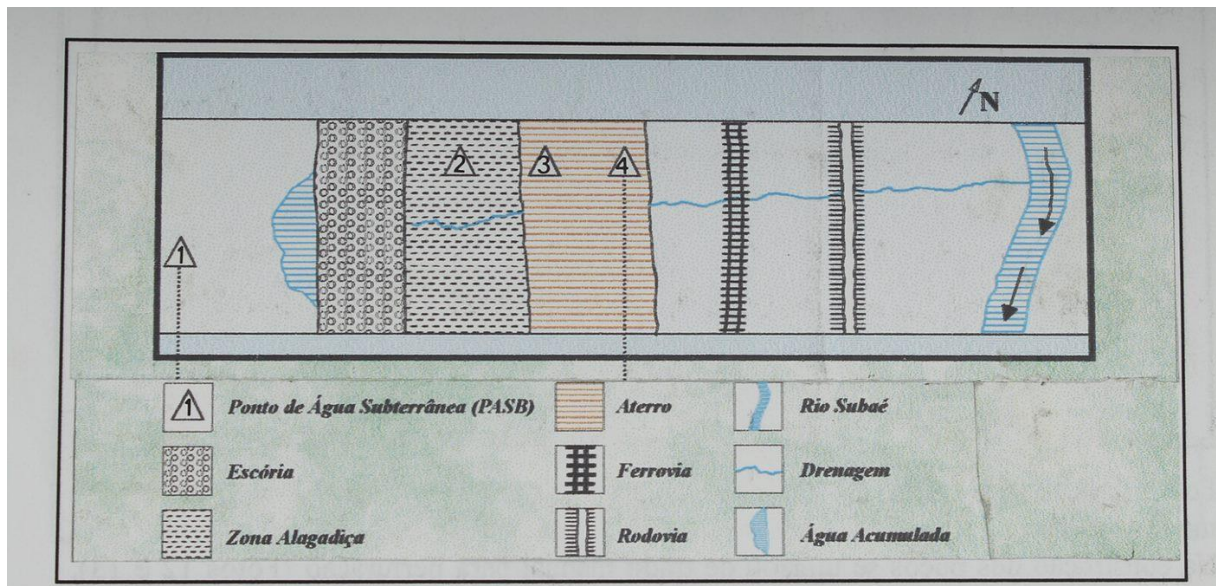
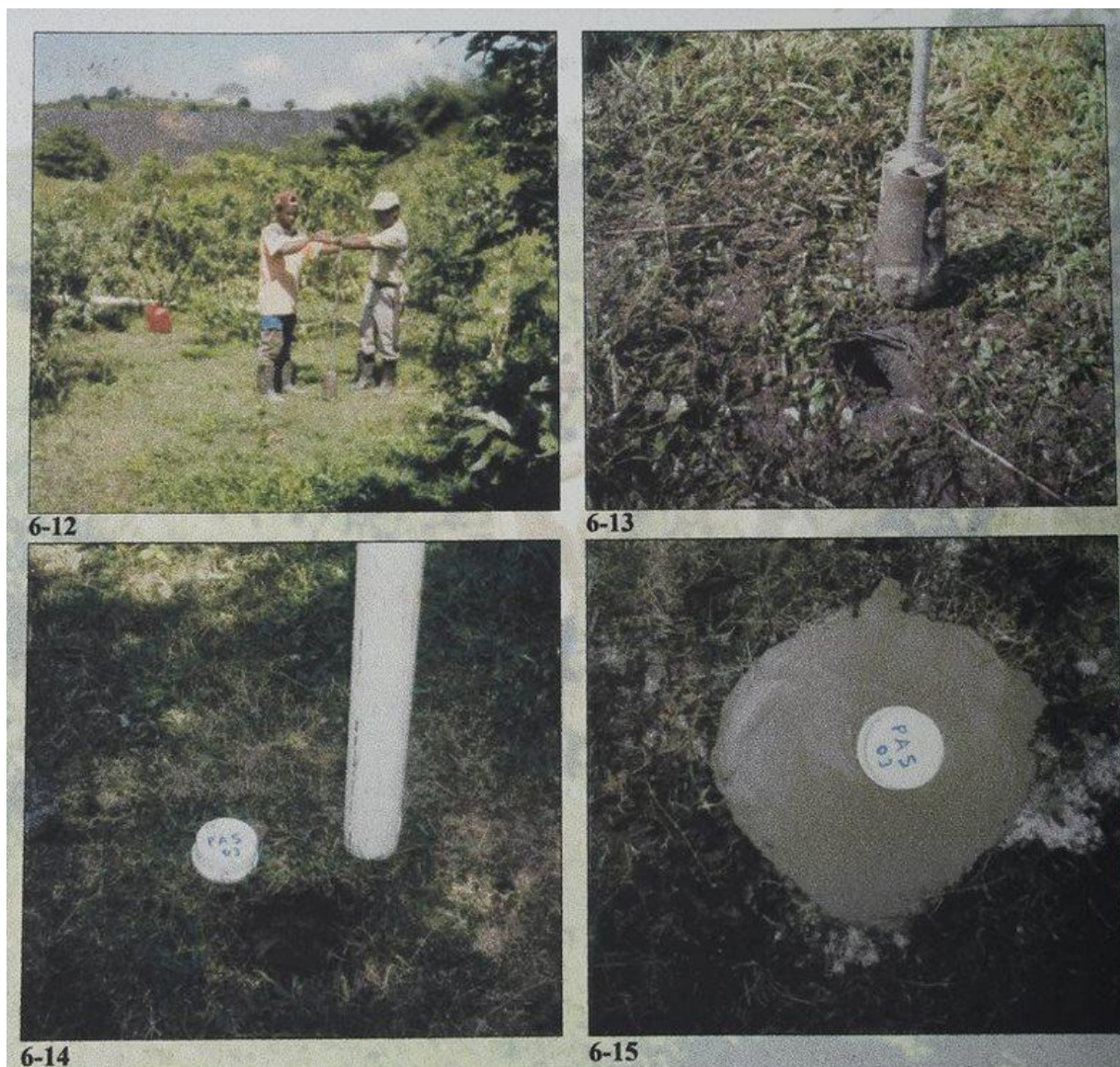


Figura 6-8. Pontos de amostragem das águas subterrâneas

A construção dos poços (Fotos 6-12 a 15) destinou-se à coleta de água do meio saturado para análise química quantitativa de metais (Pb e Cd) e pH. As instruções para a instalação dos poços foram obtidas da norma CETESB 06.010 - Construção de poços de monitoramento de aquífero freático - Procedimentos²⁶ (CETESB, 1987).

²⁶ Essa instrução tem o objetivo de estabelecer as condições exigíveis para construção de poços de (monitoramento de aquífero freático, além de desenvolver um número de dados considerados mínimos para a apresentação de projeto de redes de monitoramento (CETESB, 1987).



Fotos 6-12 a 15. A sequência das fotos apresenta a construção dos poços de monitoramento localizado na zona alagadiça (Foto 13) e de aterro (Fotos 12, 14 e 15). Na construção dos poços se utilizou de trado manual para perfuração (Fotos 12 e 13), tubo de PVC para revestimento interno apresentando filtro tipo ranhuras e tampão para extremidade superior do tubo (Fotos 14).

Os poços da área piloto (PASB 01, 02 e 03) foram construídos com os seguintes parâmetros: profundidade 1,90 cm; revestimento interno de tubo de PVC (diâmetro 10cm); filtro do tipo ranhura, com espaçamento de 1cm; pré-filtro de areia lavada de quartzo; selo de preenchimento utilizado cimento; proteção sanitária composto por selo de cimento no entorno do poço; e tampão superior de PVC.

A amostragem para as águas subterrâneas teve suas instruções estabelecidas na "Orientação para coleta de amostras", constante como anexo da norma CETESB (1987) e apresentou os seguintes procedimentos (Quadro 6-9).

QUADRO 6-9: PROCEDIMENTOS PARA AMOSTRAGEM DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.

| ATIVIDADES | PROCEDIMENTOS |
|---------------------------|--|
| Parâmetros | análise química para Pb e Cd; e pH; |
| Volume da amostra | um litro; |
| Tipo de amostrador | frasco de vidro; |
| Pontos amostrados | três pontos; |
| Locais de amostragem | a montante (PASB-01), a jusante, zona alagadiça (PASB-02), zona de aterro (PASB 03) e cisterna (PASB-04) |
| Coleta de amostra | garrafa amostradora pesada; |
| Preservação | cinco ml de HNO ₃ concentrados por litro; |
| Tempo de estocagem | 180 dias; |
| Envio ao laboratório | cinco dias após a coleta; |
| Etiqueta de identificação | nome do projeto; identificação e localização; parâmetros medidos e responsável pela coleta |

6.4.2 Parâmetros medidos e resultados obtidos

Os indicadores de qualidade para as águas subterrâneas utilizados neste trabalho, foram os seguintes parâmetros: as concentrações dos metais Pb e Cd e o pH.

Para a caracterização dos metais foram realizadas análises químicas para metal total de Pb e Cd (Quadro 6-10). Essas análises foram executadas pelo CEPED e o método analítico empregado foi Espectrofotometria de Absorção Atômica e Emissão Atômica, atendendo aos

procedimentos do *Standad Methods for the Examination of Water and Wastewater*, J7Th Edition, (SWEWN, 1989).

QUADRO 6-10: CONCENTRAÇÕES DE Pb, Cd E pH NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.

| Nº DE AMOSTRA | Pb (mg/L) | Cd(mg/L) | pH |
|----------------|-------------|----------|------------|
| PASB-01 | <0,05 | <0,005 | 8,1 |
| PASB-02 | 0,18 | 0,007 | 7,9 |
| PASB-03 | 0,72 | 0,008 | 8,0 |
| PASB-04 | <0,05 | <0,005 | 8,0 |

As concentrações dos metais nas águas dos poços descritos acima foram comparadas com os valores para Pb = 0,05 mg/l e Cd = 0,005 mg/l, estabelecido pela Portaria nº 36, de 10.01.90, do Ministério da Saúde (CETESB, 1997).

Quanto ao pH, caracteriza-se como um dos principais parâmetros responsáveis pelos processos químicos atuantes nas águas subterrâneas (BOULDING 1994), atuando nos processos de precipitação, com a diminuição da mobilidade dos metais ou dissolução, aumentando a mobilidade dos contaminantes, além de combinados com o Eh, influenciar fortemente os tipos de bactérias que irão estar presente no processo de biotransformação.

O pH das águas subterrâneas foi determinado pelo potenciômetro de eletrodos manual, marca SCHOTT GERATE, e a avaliação dos quatro pontos de água subterrânea amostrados na área piloto e observada na Figura 6-9, evidenciou que a montante do barramento, ponto PASB-01, os limites para Pb e Cd mostraram-se abaixo dos limites já mencionados. Já os pontos PASB-02 e 03, a jusante do barramento, e inseridos respectivamente na zona alagadiça e de ateno, encontram-se com os limites acima dos padrões, ao passo que o ponto PASB-04, a jusante, apresenta valores abaixo dos limites estabelecidos para Pb e Cd.

A análise desses dados torna evidente que existe contaminação' por Pb e Cd nas águas subterrâneas na área alagadiça e no início da zona de aterro.

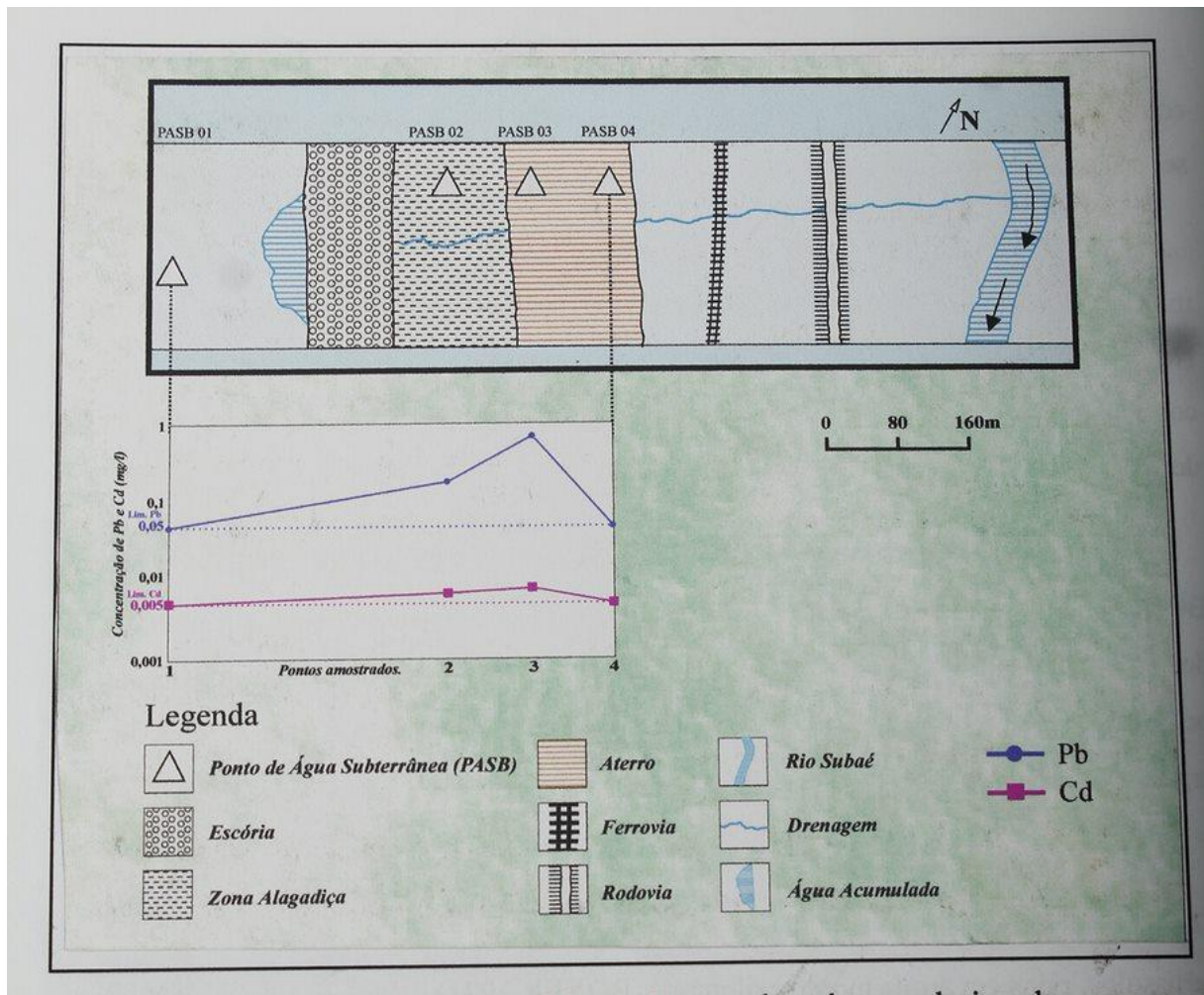


Figura 6-9. Concentrações de Pb e Cd nas águas subterrâneas relacionados com seus pontos de amostragem.

6.5 Caracterização do solo

O solo caracteriza-se naturalmente como um obstáculo para contaminantes persistentes ou móveis, retardando a chegada dos compostos ao aquífero. Isto se deve, em particular, aos processos de atenuação física e retenção por reações químicas e biológicas que ocorrem com os contaminantes.

Segundo BATAS (1980) apud HIRATA (1992), a textura do solo é um dos componentes importantes na atenuação ou transporte de metais, apresentando nos sedimentos finos melhor capacidade de imobilização do que em sedimentos grossos.

Essa constatação pode ser comprovada por meio das pesquisas sobre a mobilidade de metais pesados em solos argilosos realizadas por BORMA et al., (1996). Nesse estudo, o autor

demonstra que os mecanismos de interação entre o solo e o contaminante são alterados pela variação de pH e Eh, pelas reações de sorção e dessorção, solubilização e precipitação, além da formação de complexos.

Alguns pesquisadores (SOLOMONS, 1995; KABAT-PENDIAS, 1995; BOULDING, 1995 e MESTRINHO, 1997) afirmam ser a concentração e a mobilidade dos metais pesados nos solos das zonas vadosa e satura controlados majoritariamente pelos seguintes parâmetros: pH; Eh; textura do solo; percentagem e tipo de minerais de argila; percentagem de MO; CTC; oxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn; e CaCO_3 livre.

Os solos encontrados em grande extensão no Recôncavo Baiano (Fotos 6-16 e 6- 17) e, em particular no sítio onde se localiza a Plumbum são classificados como vertissolos, ricos em argila montmorilonita²⁷ (BOYER 1971).

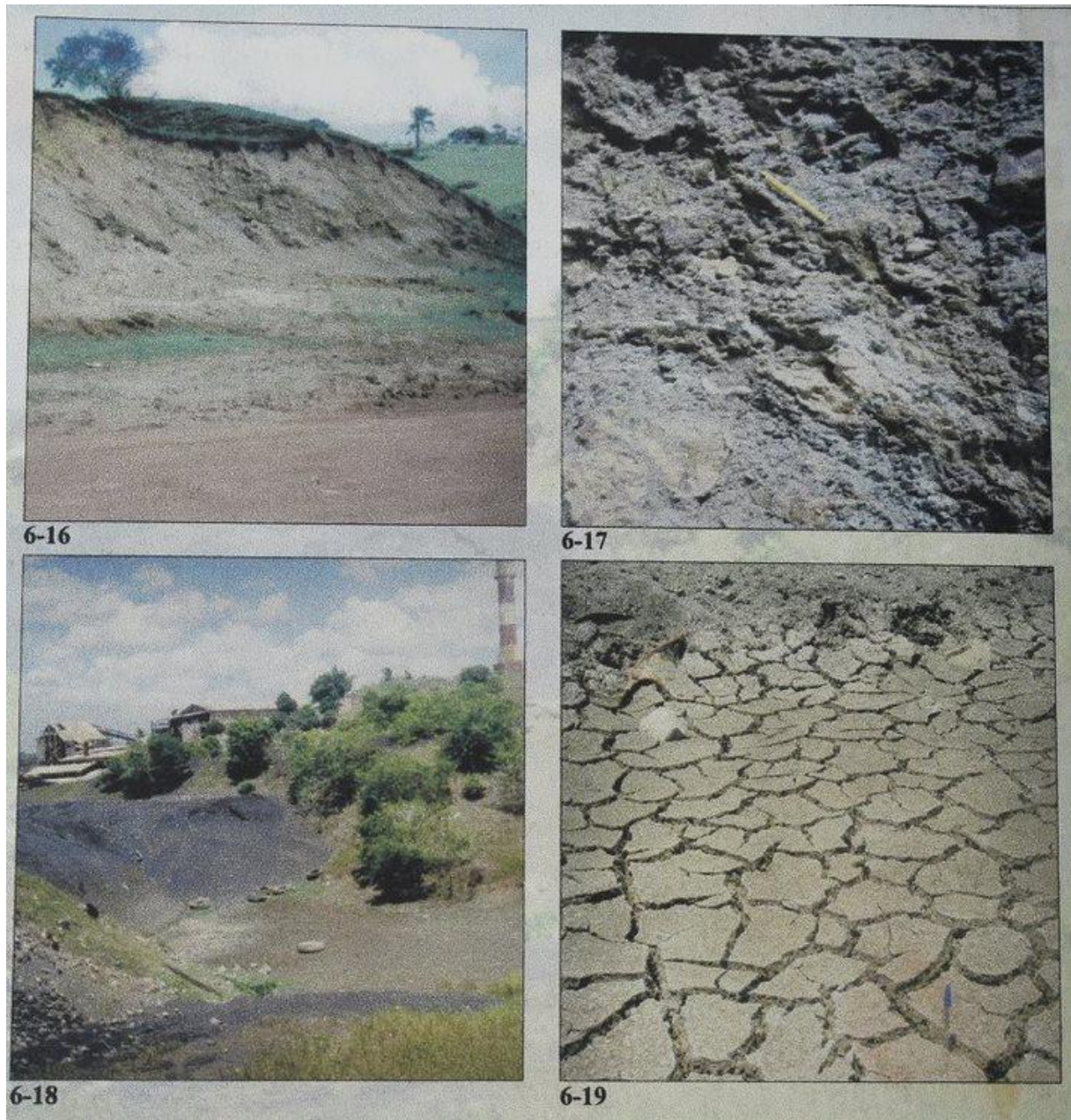
Na área piloto da pesquisa, os vertissolos são originários de folhelhos esverdeados, dispostos em relevo suavemente ondulado, apresentando composição argilosa a muito argilosa, e com conteúdo de argila do grupo da montmorilonita. Esse tipo de solo distingue-se por provocar movimento de massa, por contração e fendilhamento (Foto 6-18 e 6-19) quando seco e por expansão quando úmido (BAHIA, 1996).

6.5.1 Amostragem do solo.

A amostragem do solo na área piloto baseou-se na coleta de pontos superficiais e em perfis de solo. Os pontos do perfil do solo localizados nas zonas de aterro e alagadiça, objetivaram uma avaliação da distribuição espacial e do comportamento dos parâmetros - metais pesados, pH, CTC, MO e textura -, complementados pelos pontos superficiais.

A coleta de amostras foi realizada com o material retirado das perfurações para construção dos poços de amostragem de água subterrânea (PASB-01, 02 e 03) e de um ponto na zona alagadiça. Nesta pesquisa, estabeleceu-se como perfil do solo todo o solo superficial acrescido da rocha subjacente composto pelo folhelho alterado.

²⁷ A montmorilonita possui composição química $(\text{OH})_4\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, e consiste de unidade estrutural formada por uma camada de gibbsita entre dois grupos de sílica. Entre essas unidades existem x moléculas de água agregada ao cristal. Porém, é a água intersticial do solo que é responsável pela expansão da estrutura (VARGAS, 1977).



Fotos 6-16 a 6-19. As fotos superiores mostram um talude próximo à área piloto e em detalhe um afloramento do vertissolo de cor cinza escura com nódulos de sílica de coloração amarelada (Fotos 6-16 e 6-17). As inferiores (Fotos 6-18 e 6-19) apresentam, respectivamente, a zona de acúmulo de águas a montante da barragem da escória seca e em detalhe o solo com estrutura de fendilhamento.

A coleta realizada para os solos compreendeu as seguintes amostras:

- a) a montante do barramento da escória, foi coletada a porção superficial do solo (PPS-01.01) e uma amostra seguinte (PPS-01.02). Essas amostras são provenientes da perfuração do poço PASB-01;

- b) na zona alagadiça foram realizadas duas amostragens, a primeira com o material coletado do perfil do solo para instalação do poço PASB-02, com a coleta de dez amostras (PPS-02.01 a 10), e a segunda, dentro da área encharcada, com a amostragem dos pontos superficiais PPS-04.01 e 02;
- c) 'na zona de aterro foram coletadas sete amostras no perfil do solo PPS-03 (01 a 07), proveniente da perfuração do poço PASB-03 (Foto 6-20) (Figura 6-11); e.
- d) o ponto de referência foi coletado em solo da mesma litologia ao encontrado na área piloto (PPS-05.01), localizada a 7 km à sudoeste da área piloto.



Foto 6-20. A amostragem do perfil do solo exibe a variação de coloração do vertissolo, apresentado na sua feição superior (topo) a cor amarela alaranjada (material proveniente do aterro), para cinza escuro da base (folhelho).

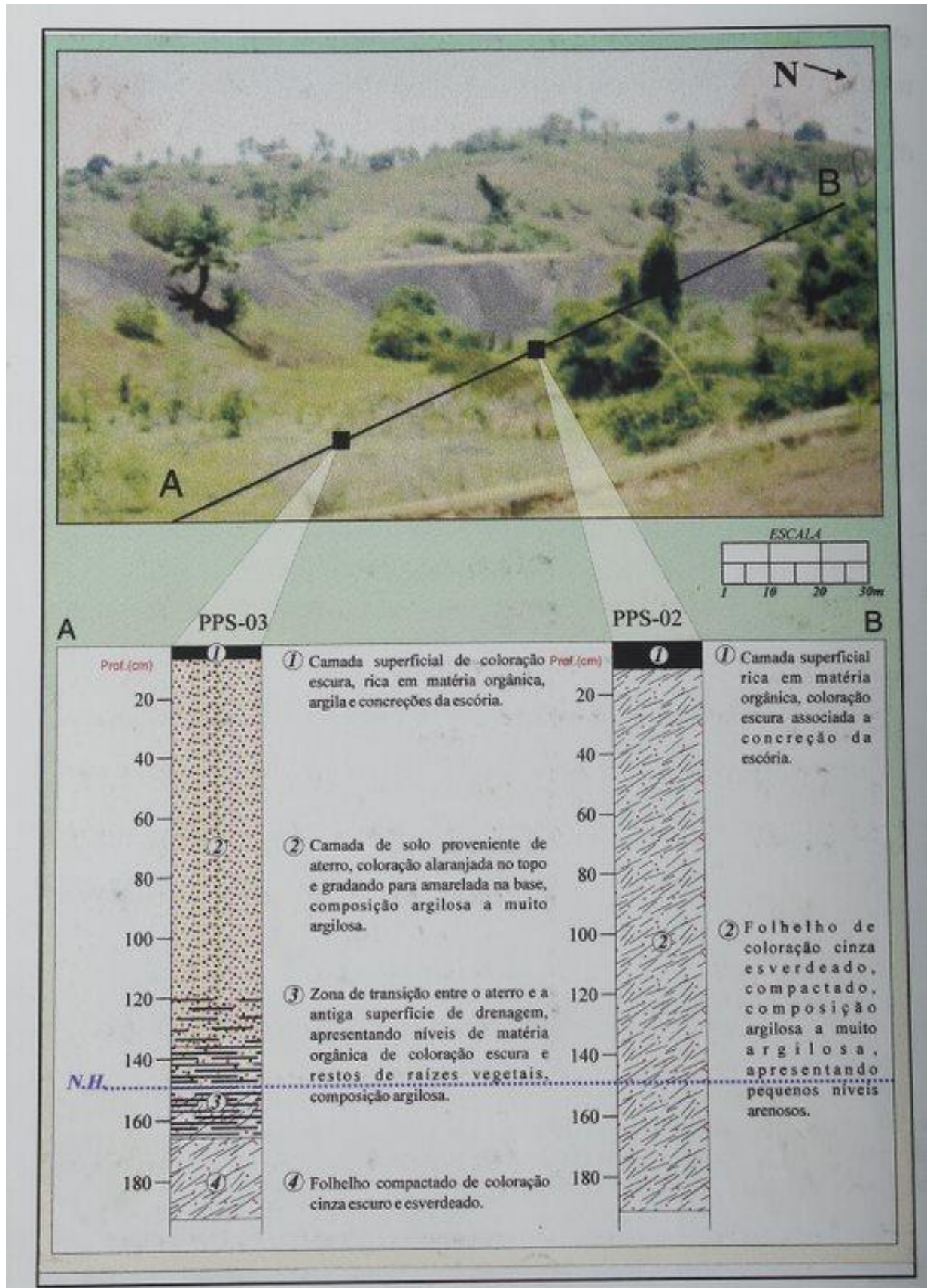


Figura 6-11. Apresenta os pontos de localização dos dois perfis levantados (PPS-02 e 03); além do desenho esquemático com a textura do solo.

As instruções para amostragem do solo foram obtidas por meio da NBR 10.007 - Amostragem de resíduos: procedimentos, ABNT (1987d). Esta norma foi considerada mais adequada, em razão deste estudo reconhecer os solos contaminados de forma similar aos resíduos. Os procedimentos de amostragem encontram-se resumidos na Quadro 6-11.

QUADRO 6-11 PROCEDIMENTOS PARA AMOSTRAGEM DO SOLO

| Nº DE AMOSTRA | Pb (mg/L) | Cd(mg/L) | pH |
|---------------|-----------|----------|-----|
| PASB-01 | <0,05 | <0,005 | 8,1 |
| PASB-02 | 0,18 | 0,007 | 7,9 |
| PASB-03 | 0,72 | 0,008 | 8,0 |
| PASB-04 | <0,05 | <0,005 | 8,0 |

6.5.2 Parâmetros medidos e resultados obtidos

Os parâmetros analisados para os solos pesquisados foram os seguintes: os metais Pb e Cd, o pH, a CTC, a MO, a textura do solo e o tipo de argila.

Metais Pb e Cd

As análises químicas para Pb e Cd realizadas em amostras dos perfis e amostragem superficial do solo, apresentaram as seguintes concentrações (Quadro 6-12).

Os solos contaminados²³ no Brasil não apresentam padrões ou normas que possam classificá-los para usos múltiplos ou qualquer procedimento que viabilize sua remediação. Todavia, diversos países já possuem cadastrada a média das concentrações de metais pesados nos seus solos (Quadro 6-13), que serve como referência para tomada de decisão quando da remediação destes sítios.

²³ Nesta pesquisa, os solos contaminados serão entendidos como "aquele que contém substâncias químicas em concentrações tais que podem ser consideradas danosas direta ou indiretamente, ao homem ou aos demais seres vivos"(SÁNCHEZ, 1998).

QUADRO 6-12: CONCENTRAÇÕES DE Pb E Cd (pg/g) NO SOLO DA ÁREA PILOTO

| <i>AMOSTRAGEM SUP. (PPS-01, 04 e 05) E PERFIL DO SOLO (PPS-02 e 03)</i> | <i>Profundidade (cm)</i> | <i>Pb (pg/g)</i> | <i>Cd(µg/g)</i> |
|---|------------------------------|------------------|-----------------|
| <i>PPS-01.01</i> | 10cm | 50 | 1,0 |
| <i>PPS-01.02</i> | 10-30cm | <5,0 | <0,5 |
| <i>PPS-02.01</i> | 10cm | 1.800 | 38,0 |
| <i>PPS-02.02</i> | 10-30 cm | 1.300 | 18,1 |
| <i>PPS-02.03</i> | 30-50 cm | 821 | 12,4 |
| <i>PPS-02.04</i> | 50-70 cm | 307 | 3,7 |
| <i>PPS-02.05</i> | 70-90 cm | 175 | 1,7 |
| <i>PPS-02.06</i> | 90-110cm | <5,0 | <0,5 |
| <i>PPS-02.07</i> | 110-130 cm | <5,0 | <0,5 |
| <i>PPS-02.08</i> | 130-150 cm | <5,0 | <0,5 |
| <i>PPS-02.09</i> | 150-170cm | 182 | 2,2 |
| <i>PPS-02.10</i> | 170-190 cm | 157 | 2,1 |
| <i>PPS-03.01</i> | 10cm | 2.000 | 27,9 |
| <i>PPS-03.02</i> | 10-40 cm | 390 | 5,0 |
| <i>PPS-03.03</i> | 40-70 cm | 89 | 1,3 |
| <i>PPS-03.04</i> | 70-100 cm | 256 | 2,5 |
| <i>PPS-03.05</i> | 100-130 cm | 3.000 | 39,9 |
| <i>PPS-03.06</i> | 130-160 cm | 1.400 | 20,4 |
| <i>PPS-03.07</i> | 160-190 cm | 78 | 1,1 |
| <i>-PPS-05.01</i> | 10cm | <5,0 | <0,5 |
| <i>PPS-01.01</i> | 10cm | 50 | 1,0 |
| <i>PPS-01.02</i> | 10-30cm | <5,0 | <0,5 |
| <i>PPS-02.01</i> | 10cm | 1.800 | 38,0 |
| <i>PPS-02.02</i> | 10-30 cm | 1.300 | 18,1 |

QUADRO 6-13: CONCENTRAÇÃO DE Pb E Cd (ppm) NA SUPERFÍCIE DE SOLOS DE INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DE METAIS

| Fonte | País | Variação de Pb(ppm) | Variação de Cd(ppm) |
|---|----------------|---------------------|---------------------|
| Indústria de processamento de metais | Canadá | 291 - 12.123 | 2 - 36 |
| | Grécia | 1.250 - 18.500 | - |
| | Holanda | 628 - 1.334 | 9 - 33 |
| | Noruega | 104 | - |
| | Japão | 310 - 2.100 | 2,2 - 88 |
| | Polónia | 72 - 1.350 | 6 - 40 |
| | Estados Unidos | 500 - 6.500 | 26 - 160 |
| | Zâmbia | 92 - 2.580 | 0,6 - 16 |
| | Bulgária | - | 2 - 5 |
| | Rússia | 3.000 | - |

Fonte: KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1984) apud CETESB (1997)

Observando-se as concentrações²⁹ mencionadas no Quadro 6-13, nota-se que os resultados encontrados nos solos das indústrias de processamento de metais, comparados com os teores encontrados nas amostras superficiais de solo da área piloto da Plumbum, revelam que somente países como Grécia (18.500 ppm) e Canadá (12.123 ppm) apresentaram valores superiores aos encontrados até o momento no sítio da Plumbum (8.200 ppm).

Quanto ao Cd, somente os Estados Unidos (160 ppm) apresentam valor superior ao encontrado no sítio da Plumbum (117 ppm). Esses resultados pressupõe ser o sítio da Plumbum uma das áreas de indústria de processamento de metais que apresenta uma das maiores concentrações de Pb e Cd retidos no solo segundo os padrões do quadro 6.13.

²⁹ As unidades usuais que medem as concentrações de metais no solo são ppm (parte por milhão) e pg/g (micrograma/grama), sendo que 1ppm=1pg/g.

Potencial hidrogeniônico (pH).

O pH constituiu-se no principal parâmetro de controle à precipitação dos metais através da sua capacidade (concentração de H^+ na água) para atacar os minerais das rochas, induzindo à lixiviação e ou solubilizando seus constituintes.

Pesquisa desenvolvida por BORMA et al. (1996) sugerem que a mobilidade dos metais pesados em solos argilosos depende fundamentalmente do comportamento do pH. Nesse estudo, o autor quantifica as principais interferências provocadas pelo pH em solos argilosos contaminados, destacando-se, entre elas:

- a) as reações de sorção e dessorção, solubilização e precipitação e formação de complexos são dependentes do pH da solução do solo;
- b) para elevados valores de pH, os mecanismos de precipitação prevalecem, ao passo que à medida que o pH diminui, os precipitados se redissolvem liberando íons metálicos, passando a prevalece a troca catiônica;
- c) para valores de pH nos quais prevalece a troca catiônica, a capacidade de retenção de íons metálicos sofre influência direta dos argilominerais presentes.

Para a pesquisa na área piloto da Plumbum, o pH do solo foi classificado, de acordo com o Soil Survey Staff (1993) apud BOULDING (1994). Essa classificação é utilizada pela EPA, e apresenta as seguintes especificações: ultra ácido (UA): $pH < 3,5$; extremamente ácido (EA): $3,5 \leq pH \leq 4,4$; muito fortemente ácida (VS): $4,5 \leq pH \leq 5,0$; fortemente ácida (SA): $5,1 \leq pH \leq 5,5$; moderadamente ácida (MA): $5,6 \leq pH \leq 6,0$; levemente ácida (SA): $6,1 \leq pH \leq 6,5$; neutra (NA): $6,6 \leq pH \leq 7,3$; levemente alcalina (MA): $7,4 \leq pH \leq 7,8$; moderadamente alcalina (MO): $7,9 \leq pH \leq 8,4$; fortemente alcalina (SA): $8,5 \leq pH \leq 9,0$; e muito fortemente alcalina $pH > 9,0$.

Para avaliação do pH, foram realizadas 22 análises pelo CEPED, atendendo a procedimentos do Manual de Métodos de Análises do Solo da EMBRAPA. Os valores encontrados variaram de 7,9 a 8,7 ou moderadamente alcalino a fortemente alcalino. Estes valores ficam dentro da faixa de pesquisa

confirmam a influência do pH na retenção dos metais pesados em solos argilosos e sugerem que para solos ricos em argilas, a partir do pH em torno de 6,0, o Pb pode ser retido em 100%. Ao passo que para o Cd, a partir do pH 7,0 a retenção ocorre em praticamente 100%. A avaliação das concentrações dos metais nos pontos superficiais da área piloto (PPS-01, 02, 03 e 04) e o pH, nota-se uma estreita relação das altas concentrações do Pb e do Cd com valores alcalinos do pH (Quadro 6-14).

Diante desses dados, verifica-se que o pH básico é um dos parâmetros eficazes na retenção dos metais (SOLOMONS, 1995; KABAT-PENDIAS, 1995 e BORMA et al., 1996) nas amostras superfície da área piloto. Todavia, os perfis de solo PPS-02 (Figura 6-12) e PPS- 03 demonstram que, para solos argilosos, os valores alcalinos do pH não influenciam a retenção dos metais com o aumento da profundidade.

QUADRO 6-14: COMPILAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS PARÂMETROS Pb, Cd E pH

| Amostra | Pb (µg/g) | Cd (µg/g) | pH |
|-----------|-----------|-----------|-----|
| PPS-01.01 | 50 | 1,0 | 8,0 |
| PPS-02.01 | 1.800 | 38,0 | 8,1 |
| PPS-03.01 | 2.000 | 27,9 | 8,0 |
| PPS-04.01 | 8.200 | 117,0 | 8,0 |

Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A troca catiônica ou adsorção física (BORMA, 1996) caracteriza-se como um processo reversível em que os cátions (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} e K^{+}) e ânions são trocados entre as fases líquida e sólida, ou entre duas fases sólidas em contato. A CTC é mensurada em miliequivalentes por 100 gramas de solos (meq/100g).

A matéria orgânica e o tipo de argila são os parâmetros que predominantemente influenciam diretamente a CTC na retenção de metais pesados (SOLOMONS, 1995). Segundo o mesmo autor, em alguns solos orgânicos seus valores podem chegar a 200 meq/100, isto em função da troca de cátions entre o grupo de carboxila, presente nas moléculas da matéria orgânica, com os íons metálicos (ALEXANDRE, 1995).

Segundo HIRATA (1992), a troca catiônica representa um mecanismo temporário de retenção dos metais pesados e está limitada pela competição com os íons metálicos comuns (Ca^{+2} , Na^{+} , Ir e K^{+}). Isto se deve ao fato de a maior parte dos metais pesados existirem sob a forma de cátions em solução (BORMA et al., 1996).

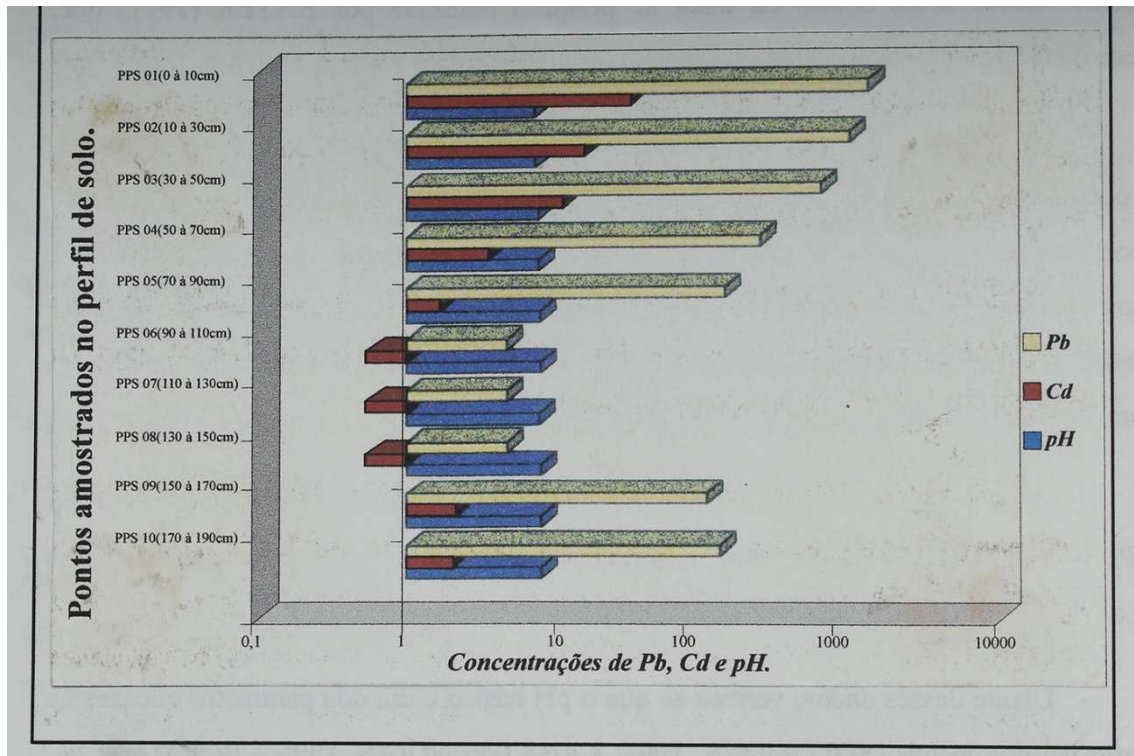


Figura 6-12. Variação das concentrações de Pb e Cd e valores de pH com a profundidade do perfil do solo PPS- 02.

As análises para CTC na área piloto foram realizadas pelo CEPED e os procedimentos efetuados por meio do Manual de Métodos de Análises do Solo da EMBRAPA. Os resultados estão sintetizados na Quadro 6-15.

A classificação para a capacidade de troca catiônica será a mesma seguida pela EPA, e estabelece o seguinte: alta > 20 meq/100g; neutra de 12 - 20 meq/100g; e baixa < 12 meq/100 g (BOULDING, 1994). Tendo por base esta classificação e comparando-se com os dados obtidos na área piloto, constata-se que todas as amostras apresentaram valores muito superiores aos estabelecidos na classificação proposta pela EPA. Ou seja, os solos estudados apresentam CTC bastante elevadas.

Verifica-se que os pontos em superfície (PPS 01-02, 01-03 e 01-04) apresentam, respectivamente, altas concentrações dos metais (1.800; 2.000 e 8.200 $\mu\text{g/g}$ para Pb e 38; 27,9 e 117 $\mu\text{g/g}$ para Cd). Estas concentrações estão, respectivamente, relacionadas com altas CTC (44,3; 32,2 e 47,1 meq/100 g) e altas percentagens de MO (2,9; 4,5 e 10,9%).

QUADRO 6-15: COMPILAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE Pb, Cd, CTC E MO.

| Amostra/Perfil | Pb ($\mu\text{g/g}$) | Cd ($\mu\text{g/g}$) | CTC (meq/100g) | MO% |
|----------------|------------------------|------------------------|----------------|------|
| 01/02 | 1.800 | 38,0 | 44,3 | 2,9 |
| 02/02 | 1.300 | 18,1 | 41,0 | 0,7 |
| 03/02 | 821 | 12,4 | 35,6 | 0,9 |
| 04/02 | 307 | 3,7 | 38,6 | 1,1 |
| 05/02 | 175 | 1,7 | 39,0 | 0,9 |
| 06/02 | <5,0 | <0,5 | 23,7 | 0,4 |
| 07/02 | <5,0 | <0,5 | 53,0 | 0,9 |
| 08/02 | <5,0 | <0,5 | 20,0 | 0,3 |
| 09/02 | 182 | 2,2 | 41,7 | 0,9 |
| 10/02 | 157 | 2,1 | 40,4 | 0,6 |
| 01/03 | 2.000 | 27,9 | 32,2 | 4,5 |
| 02/03 | 390 | 5 | 37,4 | 1,3 |
| 03/03 | 89 | 1,3 | 35,6 | 0,8 |
| 04/03 | 256 | 2,5 | 39,0 | 0,7 |
| 05/03 | 3.300 | 39,9 | 45,4 | 3,6 |
| 06/03 | 1.400 | 20,4 | 45,1 | 4,9 |
| 07/03 | 78 | 1,1 | 46,4 | 4,3 |
| 01/04 | 8.200 | 117 | 47,1 | 10,9 |
| 02/04 | 1.800 | 38,9 | 42,5 | 4,5 |

A influência da matéria orgânica pode ser observada mesmo em subsuperfície, notadamente no perfil 03, onde os pontos 05/03 e 06/03 apresentam, respectivamente, valores para Pb iguais a 3.300 e 1.400 $\mu\text{g/g}$ e para Cd iguais a 39,9 e 20,4 $\mu\text{g/g}$; enquanto, para a capacidade de troca catiônica e matéria orgânica apresenta, respectivamente, 45,4 e 45,1 meq/100 g e 3,6 e 4,9%.

Estes resultados confirmam as observações de SOLOMONS (1995), que estabelece uma intrínseca relação entre a retenção de metais, com altos valores para a capacidade de troca catiônica e a matéria orgânica.

Textura do solo

A textura do solo tem sido defendida por muitos autores como o mais importante parâmetro físico na atenuação dos metais pesados para a zona não-saturada, isto em razão das condições específicas da porosidade e permeabilidade dos solos.

Pesquisas em laboratório realizadas por SCOKART et ai., (1985) apud TAVARES (1990) e SOARES et ai., (1994), utilizando estratos com granulometrias diferentes, confirmaram a imobilização dos metais pesados em textura fina (argilas), porém associada com valores básicos de pH.

O solo na área piloto da Plumbum é de espessura bastante reduzida, variando de 5 a 10 cm na área alagadiça e entre 40 a 100 cm na zona de aterro. A camada superficial da zona alagadiça mostra predomínio da matéria orgânica, de coloração cinza escuro a preto, ao passo que a zona de aterro apresenta fina camada de matéria orgânica superficial e no seu restante, prevalece solo argiloso de coloração predominantemente amarelo alaranjado. Em contato com o solo ocorre o folhelho esverdeado do grupo Santo Amaro.

Os estudos realizados sobre a textura do solo tiveram como objetivo quantificar e classificar a textura do solo, permitindo prever os possíveis processos físicos e químicos que a ela estejam associados.

A sua realização foi determinada segundo a Norma da ABNT - 7181- Solo - Análise Granulométrica (ABNT, 1984), tendo as análises físicas sido realizadas pelo CEPED. A caracterização granulométrica dos solos foi dada pelas percentagens de argila, silte, areia e pedregulho, seguindo o Diagrama de Classificação Textural do Solo, utilizado pelo Serviço de Conservação de Solos do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos e adaptado na ABNT 7181.

No diagrama de classificação da textura do solo (Figura 6-13) é apresentada a distribuição das percentagens de areia, argila e silte, dos 19 pontos amostrados nos perfis de solo e da amostragem superficial.

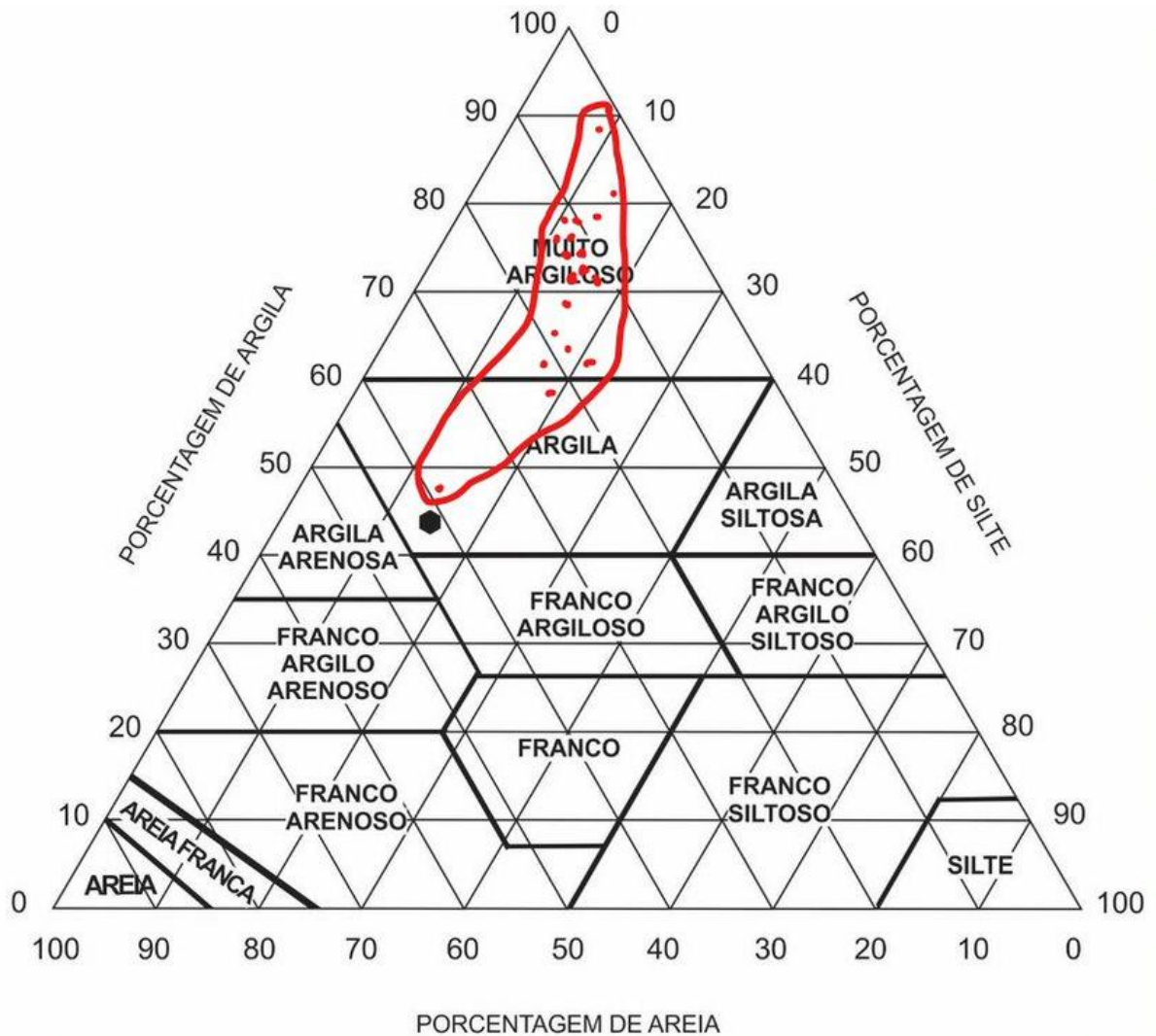


Figura 6-13. Classificação da textura do solo na área piloto

O diagrama de classificação textural de solos considera quatro classes texturais:

- a) **Grupo das areias:** representado por solos cujas frações granulométricas de areia totalizem 70% e as frações granulométricas de argila menor que 15%;
- b) **Grupo das argilas:** representado por solos cujas frações granulométricas contenham pelo menos 35% da fração argila;
- c) **Grupo dos francos:** representado por solos misturados de partículas de areia, silte e argila; e
- d) **Grupo dos siltes:** representados por solos cujas frações granulométricas de silte esteja acima de 80% com menos de 25% de argila.

Os solos na área piloto estudada apresentam textura predominantemente argilosa a muito argilosa. Este fato é decorrente de a rocha subjacente (folhelho) ter composição mineralógica predominante em argila.

A condutividade hidráulica é um parâmetro da textura do solo que comporta-se como regulador dos processos de atenuação física. Este fato é decorrente da distribuição dos tamanhos dos poros nos solos não-saturados (HIRATA, 1992).

Esta afirmação é ratificada quando pesquisada em folhelhos, que apresentam, segundo MESTRINHO (1997), alta porosidade total (33 - 60%), porém condutividade hidráulica pequena (10^{-6} - 10^{-9} cm/s), decorrente de os seus poros serem muito reduzidos e, conseqüentemente, permitir em uma circulação muito lenta de água.

Já os coeficientes de dispersão apresentam nos solos argilosos seus valores mais baixos, tendo em vista que a dispersão longitudinal e lateral nestes solos são, respectivamente, $< 1 \times 10^4$ e $< 1 \times 10^{-6}$ m/dia (BEST et. al., 1993). Aplicando estes valores para a área piloto, e considerando a migração dos metais a partir da deposição da escória no seu primeiro ano de produção, ter-se-á em trinta anos dispersão lateral e longitudinal de, respectivamente, 0,11 e 1,10 cm. Esses valores são obtidos por intermédio de regra de três simples entre os valores de dispersão lateral e longitudinal em m/dia, vezes a quantidade total de dias analisados.

Os valores de referência utilizados na pesquisa foram os obtidos em uma análise química para metal total, em uma amostra coletada em solo correlato ao estudado, amostrado em uma área com pouca ação antrópica. Os valores encontrados foram Pb menor que 5 pg/g e Cd menor que 0,5 pg/g.

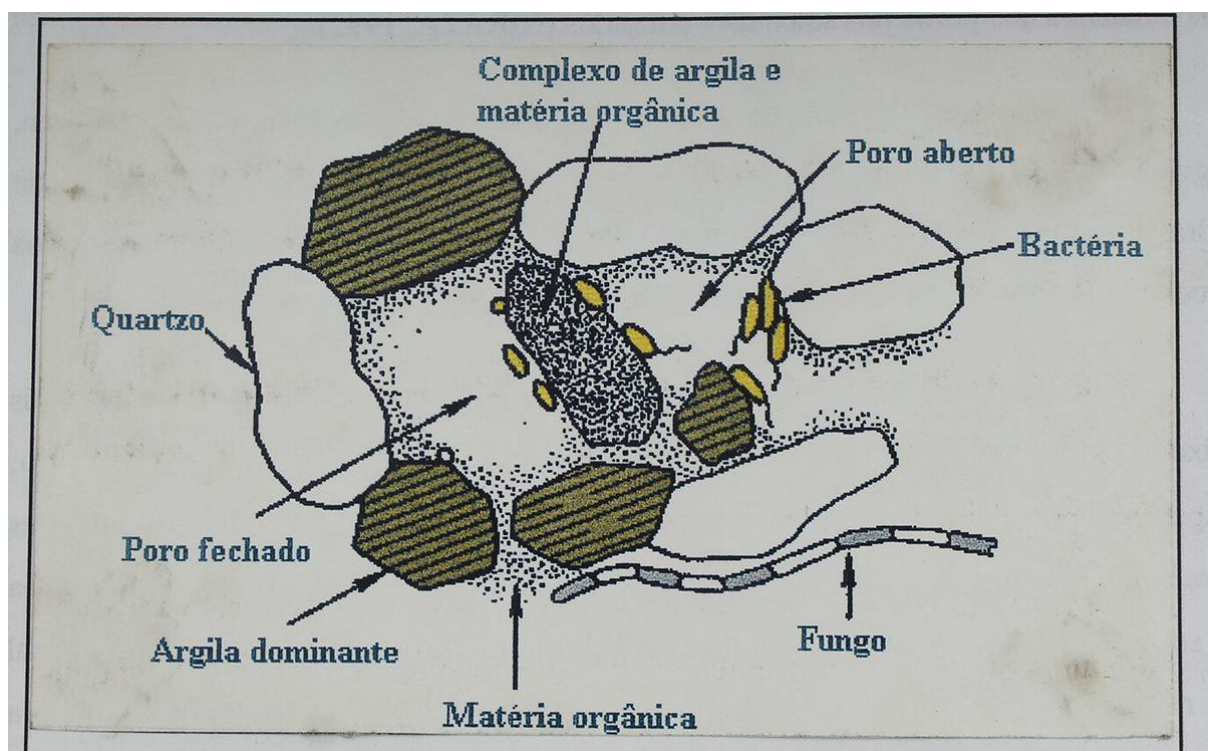
Matéria Orgânica (MO)

A literatura tem indicado a MO como parâmetro que apresenta maior influência sobre a mobilidade de contaminantes³⁰ pela sua alta capacidade de troca catiônica. Ela é geralmente

³⁰ Estudos desenvolvidos por ROBERTS et al., apud TAVAVES (1990) mostram as taxas de acúmulo de Pb em húmus anteriormente não contaminados. O húmus não contaminado foi disposto próximo à fundição, onde se depositavam particulados provenientes do empreendimento. No período de trinta dias, o húmus acumulou cerca de 900 a 1200 µg/g de Pb, ao passo que a superfície do solo aumentou gradativamente de 70 µg/g para 300 µg/g no período.

encontrada, em proporções maiores, nas camadas superficiais dos solos e é decorrente dos processos de origem natural ou de atividades antrópicas que ocorrem em superfície.

Quando de origem natural, é composta por substâncias húmicas, que são macro células orgânicas existentes no meio ambiente (águas, solos e sedimentos) (Figura 6-14) e caracterizam-se como produto de reações químicas e bioquímicas sobre 1 1 substâncias de origem biológica, principalmente vegetais (PORTO ALEGRE et. al., 1994).



Fonte: PAUL & CLARK (1989) apud SCHULIN et al. (1995)

Figura 6-14. Associação entre a matéria orgânica, organismos e particulados minerais.

Segundo MESTRINHO (1997), as altas concentrações de matéria orgânica e de minerais argilosos em solos de subsuperfície promovem reações conjugadas de complexação e sorção de complexos organometálicos, contribuindo para a menor quantidade de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) na recarga das águas subterrâneas.

A matéria orgânica no solo tem a capacidade de imobilizar metais por reações de complexação ou troca catiônica comportando-se de forma mais eficaz que as argilas. Todavia, segundo IDRATA (1992), também se constitui em um mecanismo de imobilização

momentânea, a exemplo de alguns complexos orgânicos biodegradáveis, que liberam o metal e permitem sua movimentação em subsuperfície.

A imobilização dos metais pela matéria orgânica deve-se ao fato de a mesma possuir superfície específica muito elevada (700 m²/ g). Esta superfície específica influencia as propriedades físico-químicas do solo, aumentando a área de contato e, conseqüentemente, a capacidade de retenção dos metais (GROHMANN, 1972 apud AMARANTE, 1997).

O método analítico para sua determinação é o Carbono Orgânico Total (COT), que é um teste instrumental para medir todo o carbono liberado na forma de CO₂ (MESTRINHO, 1997).

A dosagem do conteúdo de matéria orgânica nos solos da área piloto foi realizada pelo CEPED em 19 amostras colhidas do perfil do solo e de amostragem superficial, de acordo com o Quadro 6-15 da pg. 96.

Estas amostras foram classificadas segundo o *Soil Classification System* (SCS), que define as seguintes classes para a matéria orgânica: muito baixa (VL) < 0,5%; baixa (LL) 0,5 - 1,0%; moderadamente baixa (ML) 1,0 - 2,0%; média (MM) 2,0 - 4,0%; e alta (HH) > 4,0% (BOULDING, 1994). Estes valores são os mesmos utilizados para classificação da EPA.

As percentagens de argila e MO no solo representam os principais parâmetros para a determinação dos Valores de Referência³¹ (CETESB, 1997).

Na Holanda, esses valores são definidos para cálculo dos teores naturais de metais pesados, por meio de equações específicas para cada metal, tendo como valores padrão para o solo 10% de matéria orgânica e 25% de argila. Essa metodologia foi desenvolvida pelo Ministério do Planejamento Territorial e Meio Ambiente da Holanda (VROM) e baseia-se em relações empíricas.

Analisando os resultados para a matéria orgânica, como foi discutido no item sobre capacidade de troca catiônica, págs. 96 e 97, pode-se observar que todas as amostras para solos superficiais apresentam valores médios a altos, respectivamente 2,9 no ponto 01/02, 10,9 no ponto 01/03 e 4,5 para o ponto 01/04, assim como as percentagens encontradas na zona

³¹ Valores de referência são utilizados para controle da qualidade de solo e águas subterrâneas. Inicialmente foram usados no sistema ABC, desenvolvido na Holanda com o objetivo de estabelecer a multifuncionalidade do solo. Novos valores de orientação para remediação de sítios contaminados foram estabelecidos em 1994 pela lei de Proteção do Solo, que reafirmava o conceito de multifuncionalidade, e estabeleceu três níveis de qualidade para solo e água subterrânea: valor de referência (S) indica o nível de qualidade para solos limpos; valor de alerta (T), alteração das propriedades funcionais do solo; e valor de intervenção (I) indica o nível acima do qual existe risco à saúde pública e ao ambiente (CETESB, 1997).

intermediária do perfil do aterro, pontos (05, 06 e 07/04). Estes valores devem estar relacionados à antiga superfície de drenagem, rica em matéria orgânica, e preservada pelo aterro realizado pela Plumbum para canalizar e drenar as águas superficiais.

Avaliando as análises das amostras superficiais e do perfil, pode-se afirmar que: os valores médios a altos de MO estão relacionados preponderantemente às altas concentrações de Pb e Cd e da CTC, confirmando maior retenção desses metais, mesmo em subsuperfície, quando relacionados a maiores concentrações de MO e CTC.

Minerais de argila

A composição do solo é um parâmetro importante no mecanismo de adsorção dos metais, pois favorece a retenção dos metais, sobretudo quando da presença de certas espécies de argilas, que, interagindo com a matéria orgânica, proporcionam alta capacidade de troca catiônica.

A palavra argila é geralmente utilizada em pedologia para designar tudo o que no solo tenha um tamanho incluído entre 0 e 2 micra, enquanto na geologia de engenharia é definida como um aglomerado de argilo-mineral e de outros elementos, tais como quartzo, feldspatos e mica.

Os vertissolos encontrados na área piloto são solos argilosos a muito argilosos e, segundo BAHIA (1996), representam argilas do tipo 2:1 do grupo da montmorilonita, que apresentam superfícies planares com espessuras de 10 Å até 16 Å.

A montmorilonita possui a propriedade de inchar quando em estado úmido, atingindo 16 Å, e volta à espessura de 10 Å no estado seco. Essas variações lhe conferem propriedades de engenharia indesejáveis. Contudo, para retenção de metais essas variações provocam fendas de retração, favorecendo a entrada de íons minerais, assim como finas partículas de matéria orgânica (BOYER, 1971).

A alta capacidade de troca catiônica da montmorilonita é a principal responsável pela capacidade de retenção dos metais pesados no solo, especialmente para baixos valores de pH (YONG et al., 1993).

A montmorilonita apresenta a maior superfície específica entre todos os minerais de solos (BOURG, 1995), em tomo de 700 a 800 (m²/g), ao passo que a vermiculita apresenta de 600 a 800 (m²/g) e a illita de 65 a 100 (m²/g).

Estudos sobre a mobilidade de metais pesados em solos argilosos (YONG et al., 1993) e (BORMA et al., 1996) demonstraram que, para qualquer valor de pH, a montmorilonita apresenta a maior ordem de seletividade dos metais pesados em relação aos argilominerais puros: montmorilonita>illita>caulinita (Tabela 6-2).

Tabela 6.2 - Ordem de seletividade de adsorção de metais pesados por argilominerais e oxidrilos de ferro.

| ADSORVENTE | ORDEM DE SELETIVIDADE |
|--|-------------------------|
| Montmorilonita | Pb>Cu>Mg>Cd>Zn>Ni |
| Illita | Pb>Cu>Zn>Cd>Mg Zn>Mn>Hg |
| Esmectita, vermiculita e caulinita | Zn>Cd>Mn>Hg |
| Albита e labradorita Oxihidróxidos de Fe: | Pb>Cu>Zn>Ni>Cd>Co>Sr>Mg |
| Ferrihidrita | Pb>Cu>Zn |
| Hematita | |
| Goethita | Cu>Pb>Zn |

Fonte: ALEXANDRE (1995) apud YONG et al. (1993)

6.6 Processos geoquímicos atuantes na mobilidade dos contaminantes.

Uma quantidade significativa de processos químicos e biogeoquímicos ocorre naturalmente nas zonas vadosa e saturada dos solos de um sistema. Isto decorre dos mecanismos de interação que envolvem a água, as fases minerais e gasosas, além de organismos e plantas. Contudo, a introdução de uma fonte antropogênica de poluição acarreta transformações e transferências de alguns compostos, provocando mudanças no seu estado físico ou forma química e, conseqüentemente, atenuando, retardando ou disponibilizando esses compostos.

A movimentação dos metais no solo depende de diversos fatores, entre eles, da existência de um prolongado tempo de contaminação, da mudança do pH, e da saturação da capacidade de retenção dos metais no sistema (CETESB, 1997), além de alguns mecanismos

de interação solo/contaminante que são fortemente evidenciados por reações reversíveis, que resultam na retenção e acúmulo dos contaminantes no solo (BORMA et al., 1996).

Esses mecanismos de interação têm sido exaustivamente pesquisados, e a depender dos parâmetros e ambiente estudados, prevalecem os mecanismos adequados para a retenção ou disponibilidade dos metais pesados.

Todavia, é consensual que, dependendo das variações provocadas pelo pH e Eh, os mecanismos são especialmente adsorção e dessorção, precipitação e solubilização, complexação e óxido-redução (YONG et al., 1993; FARIAS et al., 1994; BOULDING, 1995; BORMA et al., 1996, YARON et al., 1996; e MATTIGOD, 1981 apud CETESB, 1997).

Inicialmente, os estudos realizados na área piloto da pesquisa não se propunham a avaliar esses processos químicos. No entanto, tomou-se imperiosa uma abordagem preliminar, tendo em vista que a compreensão dos mecanismos de transferências dos poluentes na área estudada é um fator preponderante para o entendimento e a proposição de medidas e técnicas de remediação exequíveis.

De acordo com os parâmetros pesquisados na área piloto, os processos químicos mais evidentes e atuantes no sítio contaminado pela Plumbum são: Adsorção; Solubilização/Precipitação; e Complexação.

6.6.1. Processo de adsorção

A adsorção é o mecanismo de atração de sólidos, líquidos ou moléculas gasosas, íons ou átomos de partículas superficiais por forças físico-químicas, que atua principalmente associado a parâmetros tais como: pH básico ou neutro; alta capacidade de troca catiônica e alta percentagem de matéria orgânica.

BORMA et al., (1996), denominaram a adsorção física ou troca catiônica, como mecanismo de proceder à troca de íons (cátions e ânions) por meio de processos reversíveis entre as fases líquida e sólida ou entre duas fases sólidas.

Os minerais de argila e a matéria orgânica, ambos caracterizados na área piloto de pesquisa, são materiais que se comportam como adsorventes, por terem carga superficial negativa e elevadas superfície específica capazes de fixar e realizar troca de cátions (MESTRINHO, 1997).

Como a maior parte dos metais pesados existem sob a forma de cátions em solução (BORMA et al., 1996), eles são adsorvidos pela argila e matéria orgânica.

Isto porque as argilas apresentam maior capacidade de troca iônica, principalmente de cátions, já que os ânions atravessam as camadas de argila com relativa facilidade. Portanto, quanto maior o teor de argila no solo, maior a capacidade de adsorção dos metais pesados (MESTRINHO, 1997).

Todos estes mecanismos desenvolvem-se especialmente em razão da variação do pH. O pH alcalino encontrado no solo, águas superficiais e subterrânea do sítio pesquisado induz a maior CTC, e conseqüente retenção dos metais pesados.

A adsorção seletiva de metais pesados em solos diferentes foi compilada por YONG et al., (1993), e registrada na literatura por diversos autores (Quadro 6-16), demonstrando que a ordem de seletividade depende do tipo de solo e de condições de interação e estabilidade entre solo e contaminante.

Nesta compilação pode-se observar a prevalência do Pb e do Cu, como metais que são preferencialmente adsorvidos, em condições de diferentes tipos de solos, soluções e pH. Enquanto o Cd comporta-se de forma contrária, sendo o metal mais difícil de ser adsorvido.

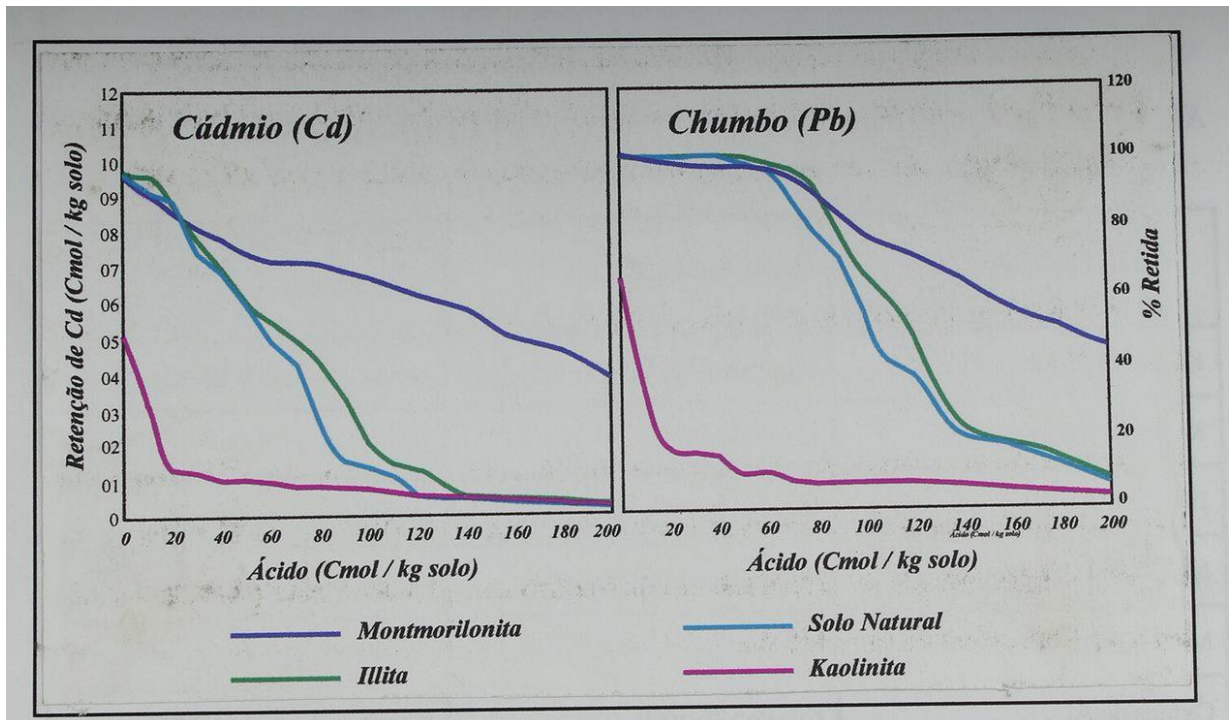
Experimento feito em laboratório por YONG (1993), aplicando solução de nitratos de Pb e Cd separadamente em solos argilosos contendo caulinita, ilita, montmorilonita e solo natural (Figura 6-15), demonstra que a montmorilonita tem maior campo de retenção tanto para o Pb quanto para o Cd.

O mesmo experimento foi realizado com o parâmetro pH, mantendo-se a solução de nitratos de Pb e Cd em solos argilosos e os resultados demonstraram que também a montmorilonita apresenta maior campo de retenção dos metais.

QUADRO 6-16: ADSORÇÃO SELETIVA DE METAIS PESADOS EM DIFERENTES TIPOS DE SOLOS

| MATERIAL | ORDEM SELETIVA | REFERÊNCIAS (<i>apud</i> YONG <i>et al.</i> , (1993)) |
|-------------------------------|-------------------|--|
| Kaolinita (pH 3.5 - 6) | Pb>Ca>Cu>Mg>Zn>Cd | Farrah <i>et al.</i> , (1977a, b) |
| Kaolinita (pH 5.5 - 7.5) | Cd>Zn>Ni | Puls <i>et al.</i> , (1988) |
| Illita (Ph 3.5 - 6) | Pb>Cu>Zn>Ca>Mg | Farrah <i>et al.</i> , (1977a, b) |
| Montmorilonita (pH 3.5 - 6) | Ca>Pb>Cu>Mg>Cd>Zn | Farrah <i>et al.</i> , (1977a, b) |
| Montmorilonita (pH 5.5 - 7.5) | Cd=Zn>Ni | Puls <i>et al.</i> , (1988) |
| Óxidos de Al | Cu>Pb>Zn>Cd | Kinniburgh <i>et al.</i> , (1976) |
| ÓxidosdeMg | Cu>Zn | Murray (1975) |
| Óxidos de Fe | Pb>Cu>Zn>Cd | Benjamin <i>et al.</i> , (1981) |
| Ácido flúvico (pH 5.0) | Cu>Pb>Zn | Schnitzer <i>ela!</i> , (1967) |
| Ácido húmico | Cu>Pb>Cd>Zn | Steverson (1977) |
| Solos não-orgânicos (pH 5.0) | Pb>Cu>Zn>Cd | Elliot <i>et al.</i> , (1986) |
| Solos (20 - 40 g/kg orgânico) | Pb>Cu>Cd>Zn | Elliot <i>et al.</i> , (1986) |

Fonte: YONG *et al.*, (1993)



Fonte: YONG et al. 1993

Figura 6-15. Retenção de Pb e Cd por argilo-minerais.

A análise das amostras superficiais e dos perfis de solo na área piloto da Plumbum apresentam as seguintes especificações:

- 1) a argila encontrada na área piloto é montmorilonita (BAHIA, 1996);
- 2) a existência de elevados teores de argila (46 a 87%), classificando os solos em argilosos a muito argilosos (a EPA considera abundante mais de 27% (BOULDING, 1994);
- 3) a alta capacidade de troca catiônica, de 23,7 a 53 meq/100g, expressivamente acima dos 20 meq/100g considerados como altos pelo EPA;
- 4) as elevadas percentagens de matéria orgânica (2,9 a 10,9) nas amostras em que ocorrem as maiores concentrações de Pb e Cd o (EPA considera valores maiores que 4,0 como alto); e
- 5) o pH do solo moderado a fortemente alcalino na área (7,9 a 8,7).

Todas essas especificações mencionadas apresentam condições indubitavelmente favoráveis ao processo de adsorção dos metais Pb e Cd na área piloto. Especialmente na zona alagadiça, onde ocorrem as maiores concentrações de metais e matéria orgânica.

6.6.2 Processo de precipitação e solubilização

A solubilização ou dissolução de uma substância no meio aquoso é "a capacidade que ela tem de se dissolver até atingir certo valor limite" (BIRATA, 1992). Atingindo esse valor limite, ocorre o fenômeno de precipitação, quando sólidos insolúveis são formados e separados de uma solução.

Em subsuperfície, a oxigenação da água promove a solubilização de metais. Nos solos encharcados ou compactados, a degradação de substâncias orgânicas é comprometida pela ausência de oxigênio e os processos anaeróbicos em geral aumentam o pH, provocando a precipitação de diversos metais (POMPÉIA, 1994).

A solubilização e precipitação são processos controlados pela mudança de pH e Eh do meio. Segundo MESTRINHO (1997), com o aumento do pH, muitos metais podem ser precipitados.

Estudo desenvolvido por YONG et al (1993), utilizando o método de extração sequencial seletiva, quantificou as percentagens de Pb e Cd em alguns solos argilosos por meio dos processos de precipitação e dissolução, tendo como parâmetro interveniente o pH.

Essas pesquisas mostraram que (Quadro 6-17): o Pb precipita exclusivamente entre pH 6 a 8, variando respectivamente de 70,4 a 100%; ao passo que a solubilização ocorre em 100%, entre o pH 1 a 5. Já para o Cd, não ocorre precipitação com a variação do pH; porém, a solubilização se deu 100% em toda a variação do pH.

QUADRO 6-17: PRECIPITAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO DECORRENTE DO pH.

| PROCESSOS | pH | | | | | | | |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Precipitação Pb % | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 70.4 | 99.7 | 100 |
| Solubilização Pb % | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 29.6 | 0.3 | 0 |
| Precipitação Cd % | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Solubilização Cd % | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Fonte: YONG (1993)

Conforme os dados levantados na área piloto da Plumbum, pode-se sugerir que a zona alagadiça representa a melhor área para avaliação dos processos de solubilização e precipitação, pois nela encontram-se:

- a) a surgência das águas lixiviadas e/ou solubilizadas da escória contaminada com teores de 3,13 mg/L de Pb e 0,013 mg/L de Cd;
- b) concentrações expressivas, de 8.200 µg/g de Pb 117 µg/g de Cd nos solos superficiais; e
- c) pH das águas superficiais apresentando valores básicos que variam de 6,8 a 8,3.

Estes resultados sugerem que se trata de uma zona propícia à precipitação de Pb e Cd. Porém, comparados com os estudos de YONG et al., (1993), pode-se deduzir que na área piloto o Pb encontra-se precipitado e o Cd solubilizado. Todavia, esta hipótese se contradiz com as elevadas concentrações de Cd retidas nas camadas superficiais da área alagadiça, o que sugere que outros processos, principalmente de cunho biológico, possam estar ocorrendo e favorecendo a precipitação do Cd

6.6.3 Processos de complexação

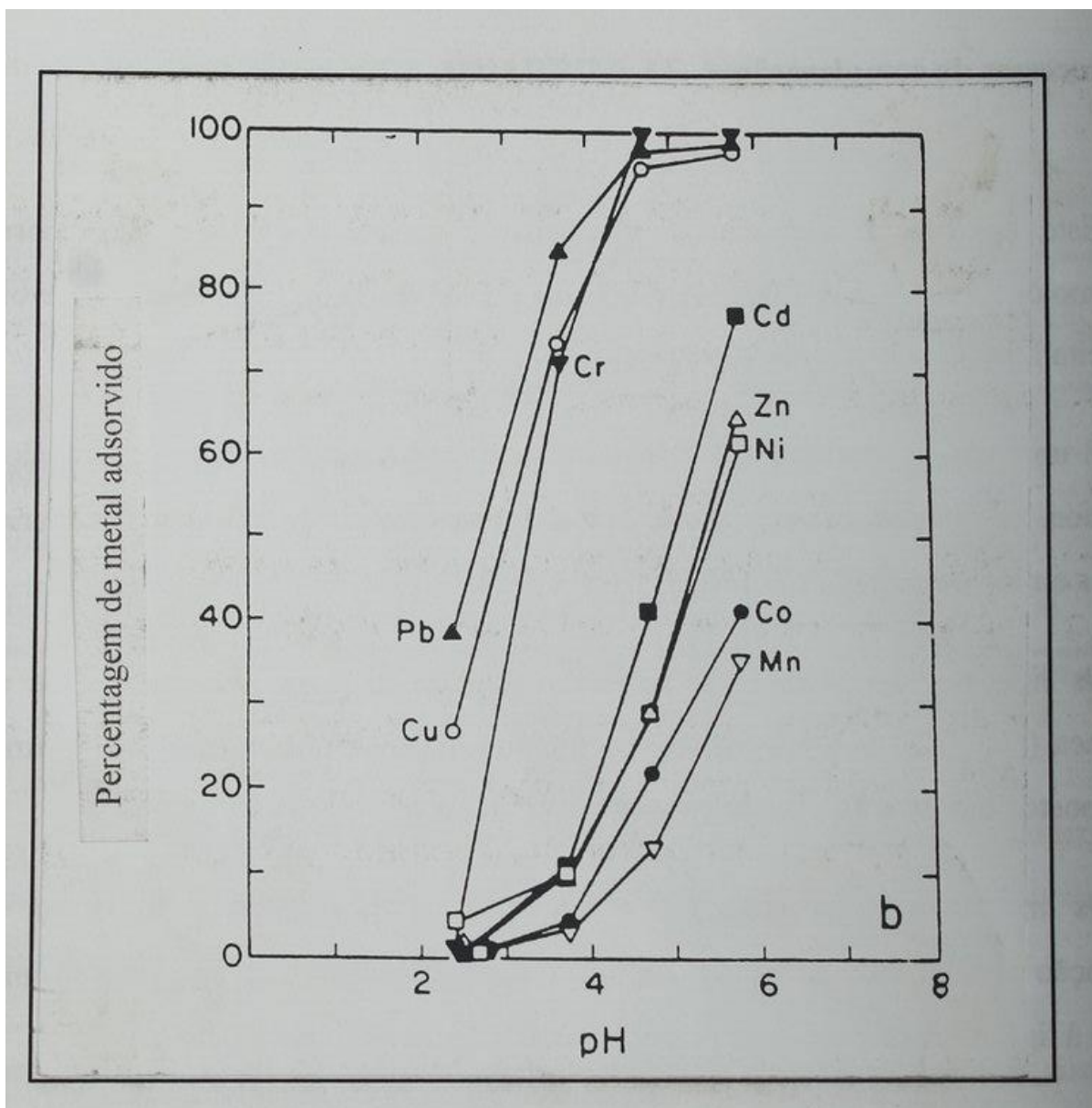
Este processo é considerado por muitos autores como o mais importante mecanismo de retenção dos metais pesados, em virtude da complexidade que o envolve e sua estreita ligação com o meio biológicos.

É uma reação química que "ocorre entre os metais e os ligantes orgânicos e inorgânicos, que facilita o transporte de metais e a mobilidade de diversos contaminantes orgânicos em subsuperfície" (MESTRINHO, 1997).

Os ligantes inorgânicos são espécies comuns de íons encontrados na água subterrânea (Oli, cr, SO/), enquanto os ligantes orgânicos são geralmente formados por compostos húmicos de origem natural (BORMA et al., 1996).

Os metais pesados (Pb, Cd e Hg) são particularmente propensos para complexação (BOULDING, 1995), em vista de sua estrutura atômica ter formação favorável à ligação com moléculas polares, como a água ou amônia (NH₃).

Estudos desenvolvidos por SCHNITZER & KHAN (1972); STEVENSON (1982) apud SCHULIN et al. (1995), demonstram que a estabilidade dos metais pesados Pb e Cd depende das características químicas da matéria orgânica (ácidos húmicos), aliadas à variação do pH (Figura 6-16).



Fonte: SCHULIN et. al., (1995)

Figura 6-16. Efeitos do pH na adsorção de metais pesados por ácido húmico.

A retenção do Pb no complexo orgânico ocorre a partir do pH 2 e acontece totalmente a partir do pH 4,7, ao passo que a retenção do Cd se dá em menores proporções empH em torno de 6,0 (SCHULIN et al., 1995).

Comparando os estudos de SCHULIN et al., (1995), com os valores obtidos na pesquisa da área piloto, pode-se avaliar que, diante as altas percentagens de matéria orgânica presente na zona alagadiça da área piloto e os valores de pH alcalinos encontrados, supõe-se que esteja ocorrendo maior processo de complexação do Pb.

6.7 Processos físicos atuantes na mobilidade dos contaminantes

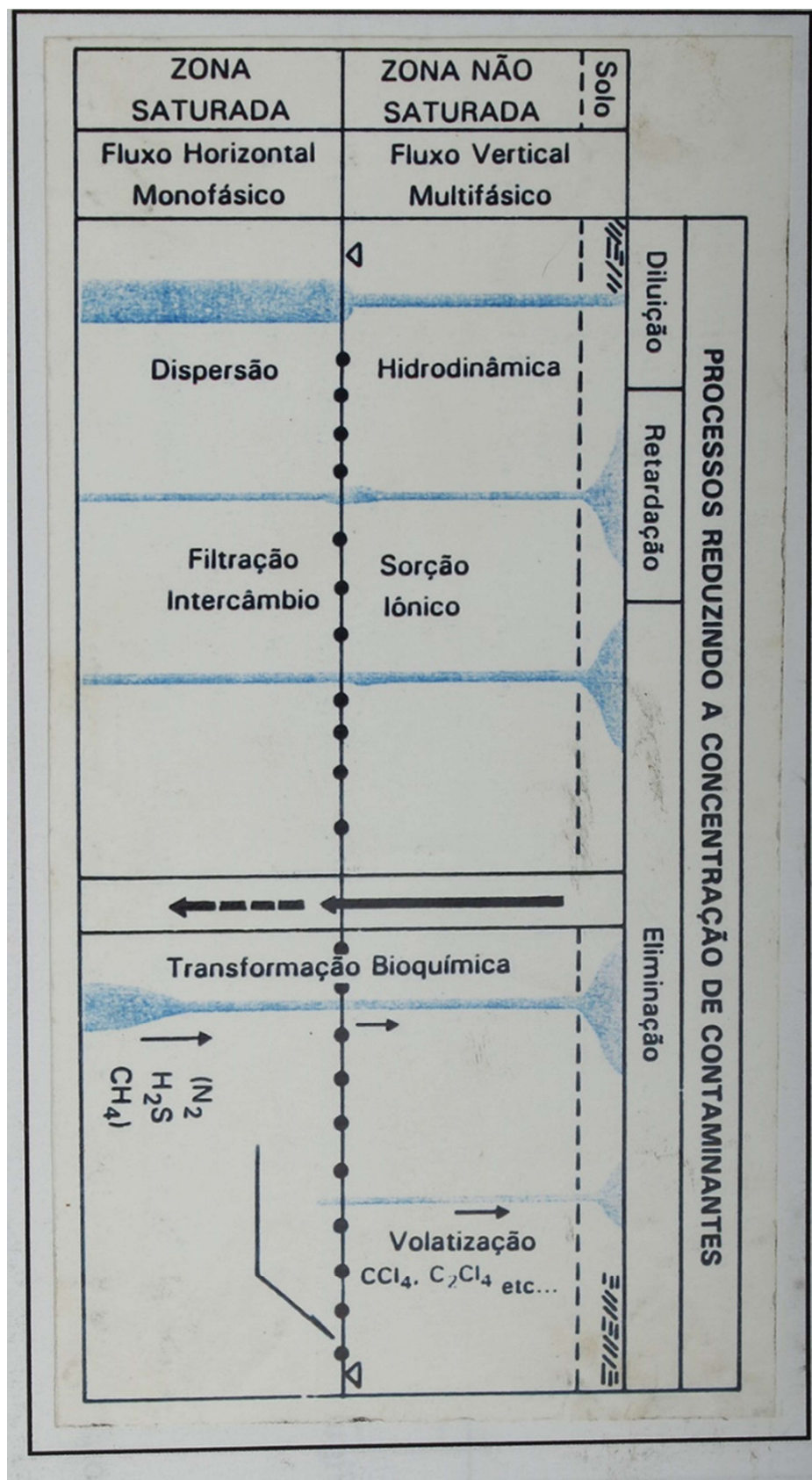
O solo superficial e a zona não saturada apresentam características naturais que defendem os aquíferos contra a poluição. Essas características naturais são decorrentes da sua posição estratégica entre a superfície e a água subterrânea e do ambiente físico-bioquímico, que propiciam a eliminação e a atenuação dos poluentes.

As condições ambientais derivadas do maior conteúdo de argila, matéria orgânica e numerosas populações bacterianas são parâmetros que influenciam os processos de eliminação e atenuação de contaminantes para os aquíferos (HIRATA, 1992).

Processos de atenuação em subsuperfície estudados por GOWLER (1983) apud HIRATA (1992) e (1994), apresenta a diluição, retardação e eliminação como mecanismos de autodepuração dos contaminantes nas zonas não saturadas e saturadas (Figura 6-17).

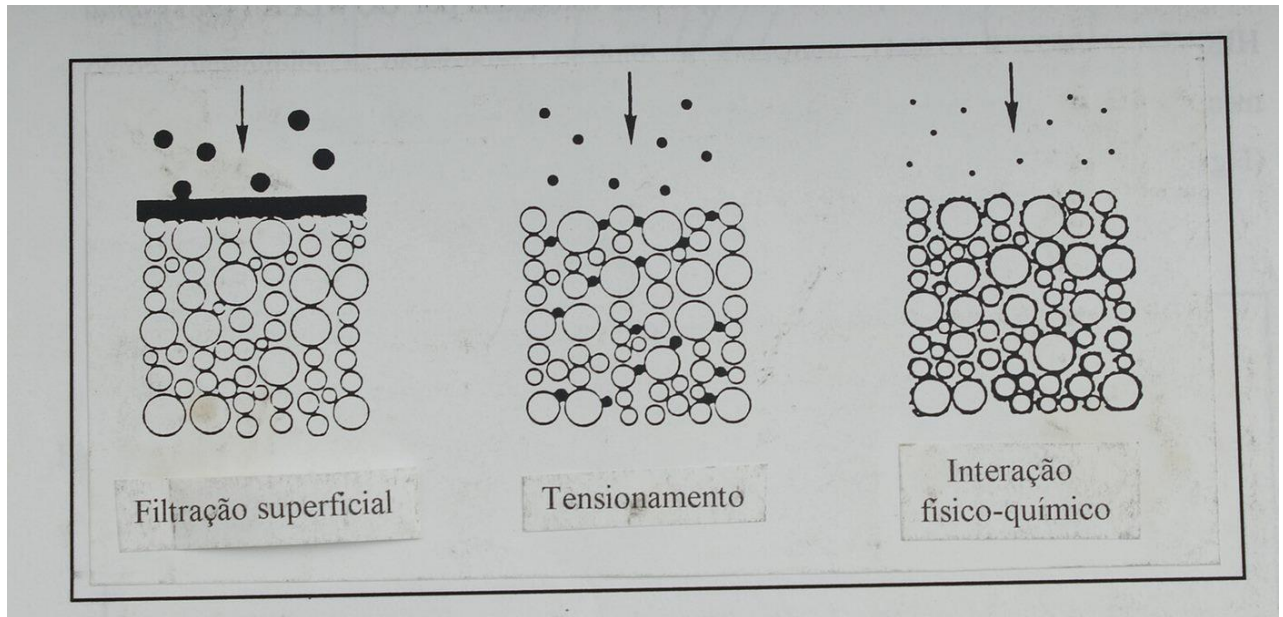
Segundo. BOULDING (1995), a filtração é um dos principais mecanismos de retardação de contaminantes e pode ocorrer pelos mecanismos de (Figura 6-18):

- filtração superficial, que é o endurecimento de uma camada superficial, dificultando a passagem de partículas maiores;
- tensionamento, quando as partículas contaminadas do mesmo tamanho estão aglutinadas entre os espaços porosos e as partículas sólidas; e
- filtração resultante da interação de processos físico-químicos entre o contaminante e a superfície dos sólidos.



Fonte: GOWLER (1983) apud HIRATA (1992)

Figura 6-17. Processos físicos que regulam a concentração de contaminantes.



Fonte: PALMER & JOHNSON (1989a); MCDOWELL-BOYER et al., apud BOULDING (1995)

Figura 6-18. Mecanismos de filtração que limitam a migração de partículas

Avaliando os parâmetros pesquisados no perfil do solo PPS-02 localizado na zona alagadiça, pode-se observar que (Quadro 6-18):

- 1) as concentrações de Pb e Cd ocorrem no perfil PPS-02 similar ao processo de retardação descrito por GOWLER (1993) apud HIRATA (1992) e (1994). Este mecanismo de atenuação apresenta elevadas concentrações de metais no solo superficial, reduzindo expressivamente as concentrações na zona não-saturada e voltando a níveis baixos de concentração na zona da variação do nível hidrostático;
- 2) a capacidade de troca catiônica, a matéria orgânica e a textura do solo em sub- superfície atenuam a migração dos contaminantes e, possivelmente estão desenvolvendo mecanismos de retardação, que é o resultado da interação físico-química entre a textura argilosa que envolve o meio com a alta capacidade de troca catiônica e a argila montimorilonítica.

QUADRO 6-18: COMPILAÇÃO DOS PARÂMETROS DO PERFILDO SOLO PPS-02.

| Perfil - Prof (cm) | Pb (µg/g) | Cd (µg/g) | CTC | MO% | Arg% | Silte % | Areia% |
|--------------------|-----------|-----------|------|-----|------|---------|--------|
| 01/02 (0 - 10) | 1.800 | 38,0 | 44,3 | 2,9 | 78 | 10 | 12 |
| 02/02 (10 - 30) | 1.300 | 18,1 | 41,0 | 0,7 | 74 | 14 | 12 |
| 03/02 (30 - 50) | 821 | 12,4 | 35,6 | 0,9 | 71 | 16 | 13 |
| 04/02 (50 - 70) | 307 | 3,7 | 38,6 | 1,1 | 46 | 14 | 40 |
| 05/02 (70 - 90) | 175 | 1,7 | 39,0 | 0,9 | 60 | 16 | 14 |
| 06/02 (90-110) | <5,0 | <0,5 | 23,7 | 0,4 | 62 | 16 | 18 |
| 07/02 (110-130) | <5,0 | <0,5 | 53,0 | 0,9 | 69 | 16 | 15 |
| 08/02 (130 -150) | <5,0 | <0,5 | 20,0 | 0,3 | 72 | 12 | 16 |
| 09/02 (150 -170) | 182 | 2,2 | 41,7 | 0,9 | 72 | 13 | 15 |
| 10/02 (170 -190) | 157 | 2,1 | 40,4 | 0,6 | 71 | 16 | 13 |

6.8 Discussões dos resultados e conclusões

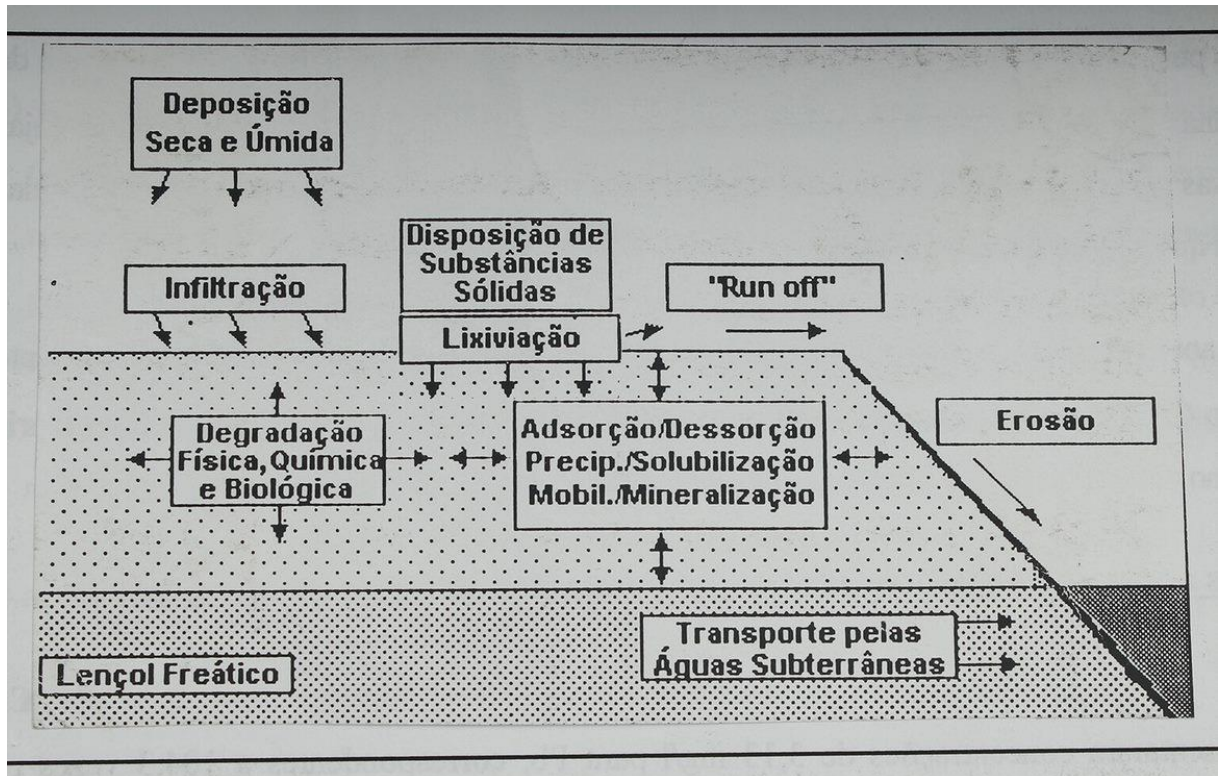
O modelo conceitual de contaminação para a área piloto no sítio da Plumbum foi desenvolvido tendo por base os mecanismos de transformação e transferência dos poluentes no sistema solo-água. Este modelo é composto por três etapas básicas, sintetizadas na: a) entrada do poluente no sistema; b) saída do sistema; e c) suas transferências e transformações internas (POMPEIA, 1994).

Por intermédio desses mecanismos, buscou-se entender o comportamento dos poluentes na área piloto, delimitados a partir da sua fonte até as interações que ocorrem no solo e águas. Esses estudos foram concebidos mediante a caracterização da contaminação da fonte de poluição (escória), dos meios envolvidos (água superficial, solo e água subterrânea), dos indicadores ambientais de poluição (Pb e Cd) e de parâmetros consagrados que interferem na retenção ou mobilidade dos metais (pH, MO, CTC, textura do solo e tipo de argila).

Esses mecanismos podem ser representados de forma esquemática para o sítio da Plumbum (Figura 6-19), e apresentam o seguinte desenvolvimento:

- 1) entrada no sistema, por intermédio da deposição inadequada da escória;
- 2) saída do sistema, através da lixiviação e solubilização dos metais pelas águas de chuva;

- 3) transferências e transformação, por intermédio dos processos químicos de precipitação e solubilização, adsorção e complexação. Além do processo físico de retardação que interage no sistema.



Fonte: Adaptado de POMPÉIA (1994)

Figura 6-19. Mecanismos de interação dos poluentes na área piloto

As conclusões sobre a contaminação dos metais Pb e Cd na área piloto foram alcançadas a partir das hipóteses formuladas no modelo conceitual de contaminação. Este método foi escolhido em razão das dificuldades de compartimentar as avaliações dos meios pesquisados, em virtude das interações dos processos químico e físicos atuantes no sistema água superficial-solo-água subterrânea. As conclusões obtidas na pesquisa são as seguintes:

1) Caracterização da fonte de poluição.

"Existe fonte de poluição".

A existência da fonte de poluição foi constatada nesta pesquisa, ela é decorrente da deposição inadequada da escória no sítio da Plumbum. Essa poluição foi verificada por meio das:

- a) composição química da escória, que contém em tomo de 35 g/t de Cd e 3% de Pb, portanto, propensa à transferência destes metais;
- b) pesquisa realizada por TAVARES (1990), em solos peridomiciliares dos arredores da usina metalúrgica, concluiu sobre a contaminação por Pb e Cd em crianças em cujas casas havia a presença de escória, ao passo que a contaminação diminuía nas residências em que não ocorria a escória; e
- c) análises químicas de lixiviação e solubilização para a escória realizadas inicialmente pelo CRA e pela Plumbum, e confirmadas nesta pesquisa com a caracterização da escória como resíduo perigoso (Capítulo 6.2 - Caracterização da fonte poluidora).

"As águas surgentes desta fonte estão poluídas".

As águas surgentes do barramento da escória contaminada por Pb e Cd apresentaram concentrações de 3,13 mg/1 para Pb, correspondentes a 104,3 vezes os valores máximos recomendados pelo Enquadramento do Rio Subaé, e 0,013 mg/1 para Cd, correspondente a 13 vezes os valores máximos deste mesmo enquadramento. Portanto, não existem dúvidas de que as águas surgentes da escória encontram-se contaminadas.

2) Caracterização das vias de contaminação.

"As águas superficiais estão poluídas".

As águas superficiais encontram-se contaminadas na zona alagadiça, todavia, a montante e a jusante desta zona os teores encontrados para Pb e Cd estão muito próximo dos limites máximos estabelecidos pela legislação vigente. Este fato é decorrente dos seguintes fatores:

- a) somente nos pontos localizados na zona alagadiça da área piloto as águas superficiais apresentaram concentrações de Pb e Cd acima do estabelecido no Enquadramento do rio Subaé. Esse local apresenta concentrações até 260,3 vezes o valor máximo permitido para Pb e 84 vezes permitido o para Cd.
- b) já as águas acumuladas a montante do barramento e a jusante da zona alagadiça (pontos PASP - 01, 06 a 10) apresentaram concentrações muito próxima dos teores máximos para substâncias potencialmente prejudiciais (concentrações encontradas para Pb foram menores que 0,05 mg/1 e para Cd menor que 0,005 mg/1, enquanto os teores máximos segundo o enquadramento do rio Subaé são para Pb igual a 0,03 mg/1 e para Cd igual a 0,001 mg/1). Este

fato ocorreu em razão do método analítico apresentar limite de detecção superior aos teores da regulamentação.

c) as concentrações dos metais indicam que:

- existe contaminação acentuada das águas superficiais na zona alagadiça;
- esta contaminação é decorrente dos processos de lixiviação e solubilização da escória;
- o Pb e o Cd contidos nas águas superficiais ficam retidos na zona alagadiça por meio dos processos químicos de precipitação, adsorção e complexação;
- estes processos são desenvolvidos especialmente em razão do ambiente sub-aquoso que caracteriza as zonas alagadiças e, sobretudo, pelo pH básico, que favorece a precipitação dos metais, sua adsorção pelas argilas e a formação de complexos orgânicos com a MO;
- existe o risco de contaminação dos animais que pastam livremente no sítio contaminado, em especial o gado bovino, que utiliza as águas contaminadas da zona alagadiça para sua dessedentação; e
- é muito provável que não exista contaminação nos pontos a montante e a jusante da área alagadiça.

Com estes resultados, conclui-se que a zona alagadiça contida na área piloto da pesquisa retém os metais Pb e Cd das águas superficiais, ao passo que as águas de drenagem oriundas desta zona, e que deságuam no rio Subaé, provavelmente não se encontram contaminadas pelos metais Pb e Cd. Contudo, é importante salientar que só foi realizada uma amostragem, em período de nível regular de águas superficiais. Isto leva a crer que estes resultados não podem ser estendidos para épocas secas ou de altas precipitações.

"Os solos estão contaminados".

Os solos em que se encontra depositada a escória apresentam concentrações muito elevadas de Pb e Cd. Esta avaliação foi verificada com a pesquisa desenvolvida nos seguintes pontos:

- a) a amostra coletada a 7 km da área piloto apresenta concentrações para padrão de referência (<5,0 pg/g para Pb e <0,5pg/g para Cd) muito abaixo de valores limites encontrados na literatura, tais como as concentrações definidas em 15 a 20 ppm para Pb

- em argilitos e 2,6 ppm para Cd em margas (MALAVOTA, 1994) e os valores estabelecidos pelo modelo holandês de 0,8 ppm para Cd e 85 ppm para Pb (CETESB, 1997);
- b) a amostragem do solo a montante do barramento (PPS-01) apresenta concentrações de Pb igual a 50,6pg/g e de Cd igual a 1,0pg/g. Como era de se esperar, essas concentrações estão muito abaixo dos valores encontrados a jusante do barramento, isto é justificado pela inexistência de deposição de escória nessa área. Estas concentrações são consideradas por alguns países como padrão de referência, portanto não apresentando risco de contaminação;
 - c) as amostras superficiais do solo da zona alagadiça e de aterro apresentaram concentrações até 8.200 ppm para Pb e 117,0 ppm para Cd. Estes valores estão muito acima das concentrações estabelecidas por diversos países no mundo para valores de intervenção para áreas industriais (Canadá e Alemanha adotam para Pb e Cd respectivamente, 1000 e 20 ppm) e indicam a necessidade de algum tipo de remediação para a área; e
 - d) as altas concentrações do Pb e Cd, aliadas a elevadas percentagens de MO e CTC e a argila montmorilonítica nas feições superficiais da zona alagadiça e de aterro, confirmam a ação dos processos químicos de adsorção e complexação. Estes processos estão ocorrendo por intervenção do pH básico, caracterizado como principal indutor na retenção dos metais.

Pode-se concluir que, onde houver escória depositada, provavelmente existirá a contaminação do solo, possibilitando, desta forma, o risco de contaminação especialmente por crianças. Os resultados obtidos no ponto de referência indicam que não existe contribuição da rocha subjacente (folhelho) no aumento das concentrações de Pb e Cd na área estudada.

Portanto, a deposição inadequada da escória em áreas urbanas da cidade pela prefeitura de Santo Amaro trata-se, atualmente, do principal meio de contaminação para a população. Além do gado bovino que se alimenta das gramíneas contaminadas da zona de barramento e da água poluída da zona alagadiça, há a possibilidade de disseminação da contaminação (bioacumulação dos metais) para populações que estão utilizando o leite e a carne destes animais.

"As águas subterrâneas estão poluídas".

As águas subterrâneas estão contaminadas na zona alagadiça e no início da zona de aterro. Esta contaminação é decorrente dos seguintes aspectos:

- a) a amostra coletada no piezômetro localizado a montante do barramento (PASB-01) apresentou concentrações abaixo dos limites do padrão de potabilidade do Ministério da Saúde. Estes resultados foram os esperados em razão à inexistência de escória próxima ao local;
- b) a amostra coletada no piezômetro localizado na zona alagadiça (PASB-02) apresentou concentrações superiores às estabelecidas pelos organismos acima mencionados, com valores de 0,18 mg/l para Pb e 0,007 mg/l para Cd. Estes valores são esperados, tendo-se em vista as concentrações de Pb e Cd na zona do perfil do solo onde foram coletadas as amostras de águas subterrâneas (PPS-02.09 e 10) serem, respectivamente, 157 a 182 pg/g de Pb e 2,1 a 2,2 pg/g de Cd;
- c) a amostra coletada no piezômetro localizado na zona de aterro (PASB-03) apresentou comportamento similar ao da zona alagadiça. Todavia, o valor para Pb (0,72 mg/l) é superior ao comparado com o da zona alagadiça, e decorre das concentrações de Pb no solo do perfil PPS-03.06 serem em torno de 1.400 pg/g de Pb. Quanto ao Cd, embora as concentrações encontradas estejam em torno de 20.4pg/g de Cd, o valor encontrado na água subterrânea foi levemente acima do encontrado na zona alagadiça (0,008 mg/l de Cd); e
- d) as águas do poço a jusante da zona de aterro (PPSB-04) apresentaram teores inferiores aos padrões de potabilidade estabelecido pelo Ministério da Saúde.

Com os resultados apresentados pelos quatros pontos de coleta, aliados às análises efetuadas pelo CRA em piezômetros destruídos e não localizados em campo, pode-se inferir que os metais pesquisados encontram-se limitados a áreas específicas de maior concentração de metais no solo.

Isto se deve a diversos fatores, sobretudo à textura do solo, que é caracterizada como um dos parâmetros físicos mais importante na atenuação dos metais pesados. Este parâmetro na área piloto foi classificado como textura de argilosa a muito argilosa, que apresenta condutividade hidráulica igual a 10^{-6} a 10^{-9} cm/s e porosidade específica em torno de 0 a 5% (MESTRINHO, 1997), além do seu coeficiente de dispersão longitudinal e lateral serem, respectivamente, iguais a $< 1 \times 10^{-4}$ e $< 1 \times 10^{-6}$ m/dia, segundo BEST et al., (1993). Estes parâmetros classificam o ambiente hidrogeológico da área estudada como um aquíclode.

Tendo em vista que o aquíclode é uma formação geológica que pode conter água, mas sem condições de movimentá-la com facilidade em condições naturais e em quantidade significativa (MESTRINHO, 1997), além da área piloto estudada sofrer interferência dos processos químicos (adsorção e complexação), admite-se que as águas subterrâneas apresentam movimento significativamente pequeno no carreamento dos metais.

Deste modo, conclui-se que a área piloto encontra-se inserida em um sistema extremamente propício à retenção de metais pesados, e que os parâmetros pH, MO, CTC, textura do solo e tipo de argila, estão sendo eficientes no processo de aprisionamento dos metais, notadamente na zona alagadiça

CAPÍTULO 7 – PLANO DE REMEDIAÇÃO

“Prevenir é melhor que remediar” Csoil’98.

O termo “*remediation*”, na língua inglesa, refere-se à abordagem de cunho educacional, uma “ação ou processo de correção ou domínio do conhecimento ou problema” (WEBSTER’S, 1995). Contudo, foi introduzido nos Estados Unidos e Europa pelos formadores de opinião como um “conjunto de medidas objetivando a limpeza de sítios degradados por atividades industriais”, notadamente a disposição de resíduos tóxicos, que tenha causado a contaminação do solo ou do aquífero (SÁNCHEZ, 1994).

BITAR (1997), define a remediação como técnicas de tratamento que se destinam a “eliminar, neutralizar, imobilizar, confinar ou transformar elementos ou substâncias contaminantes presentes no ambiente e, assim, alcançar a estabilidade química do ambiente”.

Importante entre os formadores de opinião, a USEPA define a remediação como um conjunto de ações corretivas aplicáveis a um determinado sítio contaminado por resíduos perigosos. Na prática, essas ações minimizam os efeitos da contaminação (BERTENFELDER, 1992), o que significa que dificilmente pode-se recuperar o sítio.

Quase duas décadas após as primeiras regulamentações, e da ênfase na investigação tecnológica patrocinado pelo “*Superfund*”, constata-se as dificuldades de recuperar essas áreas contaminadas. Estas conclusões decorrem da complexidade que envolve a contaminação dos sítios, das técnicas aplicadas não atingirem seus objetivos plenamente³² e, notadamente, pelos elevados custos para implementação da remediação.

Essas premissas foram apresentadas na “*Sixth International Conference on Contaminated Soil*”, realizada em maio de 1988, em *Edinburgh, UK*. Nesta conferência foram enfatizadas a dificuldade de atingir padrões mais restritivos com a tecnologia atual, a necessidade de conviver com as áreas contaminadas, e a urgência da utilização do bom senso

³² Na Alemanha, especificamente no Estado de *Baden-Wurttemberg*, pesquisa tem sido desenvolvida para quantificar a evolução dos impactos ambientais causados por tecnologias de remediação. Este estudo tem como objetivo avaliar o ciclo de vida das técnicas de remediação já implantadas no Estado e, se obter dados confiáveis e decisões transparentes, que possibilite a seleção de técnicas de baixo potencial de impacto ambiental. (BENDER et al., 1998)

para determinação dos sítios com riscos imediatos, além de serem apresentadas majoritariamente pesquisas sobre técnicas de atenuação natural dos contaminantes, que têm como objetivo a diminuição dos custos.

Diante desses problemas, diversas organizações mundiais³³ que realizam pesquisa sobre sítios contaminados vêm apresentando propostas de cooperação, para troca de conhecimento científico, e proposições de metodologias e tecnologias de remediação para os solos e as águas subterrâneas.

Enquanto essa tecnologia e métodos são discutidos a níveis governamentais nos países desenvolvidos, no Brasil, a remediação de sítios contaminados por resíduos tóxicos encontra-se no estágio de negligências (SÁNCHEZ, 1998). Essas áreas são oriundas de antigas minerações, indústrias (químicas, de explosivos, tratamento de metais e tintas), fundições e bases militares.

Essa postura, como já foi citado nos capítulos iniciais deste trabalho, é em consequência, da falta de políticas públicas específicas para o tema, da incapacidade dos órgãos ambientais de tratar a questão como de alto risco à saúde pública e da omissão dos setores privados.

É importante salientar que alguns estudos têm sido desenvolvidos, em especial pelos meios acadêmicos, no campo da avaliação de risco e gestão para sítios contaminados por resíduos sólidos industriais (BERNARDES JUNIOR, 1995; CUNHA, 1997 e HASSUDA, 1997), e sobre técnicas de remediação (ROEHRIG et al., 1996 e SHINOBLE et al., 1997). Todavia, o levantamento e a caracterização dos sítios contaminados no Brasil requerem inicialmente a implementação de política específica que norteie o levantamento das áreas potencialmente contaminadas, normas técnicas específicas para caracterização desses sítios e diretrizes para recuperação dessas áreas.

³³ Nesta conferência, o *Committee on the Challenges of Modern Society (NATO)* apresentou estudo denominado “*Pilot Study on the Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for Treatment and Clean-up of Contaminated Land and for Groundwater*”, contendo informações sobre a troca de tecnologias entre vinte e quatro países. O *Concerted Action on Risk Assessment for Contaminated Sites (CARACAS)*, formalizado por vários membros da União Européia, e tendo como objetivos principais sumarizar a metodologia de avaliação de risco para os países europeus e estimular a cooperação multinacional entre os cientistas Europeus e pesquisas sobre solos contaminados.

7.1 Principais técnicas de remediação.

A pesquisa sobre sítios contaminados convive com dois grandes grupos de técnicas de remediação (USEPA, 1990 e 1994). A realizada *ex situ*, caracterizada por técnicas que promovem a remoção do solo para descontaminação e posterior reposição no local de origem ou disposição em aterro adequado. E a técnica *in situ*, é realizada no local da contaminação, a caracteriza-se por ser largamente utilizada tanto para remover a contaminação do solo como para as águas subterrâneas.

A técnica de remediação a ser implantada em um sítio contaminado depende do alvo a ser atingido. SMITH et al., (1995), apresenta critérios e opções aproximadas para os principais objetivos da remediação: reduções do volume do contaminante; estacionar a mobilidade no meio contaminado; e diminuir sua toxicidade. Estes procedimentos foram distribuídos nos seguintes grupos:

1. Tratamento por imobilização.

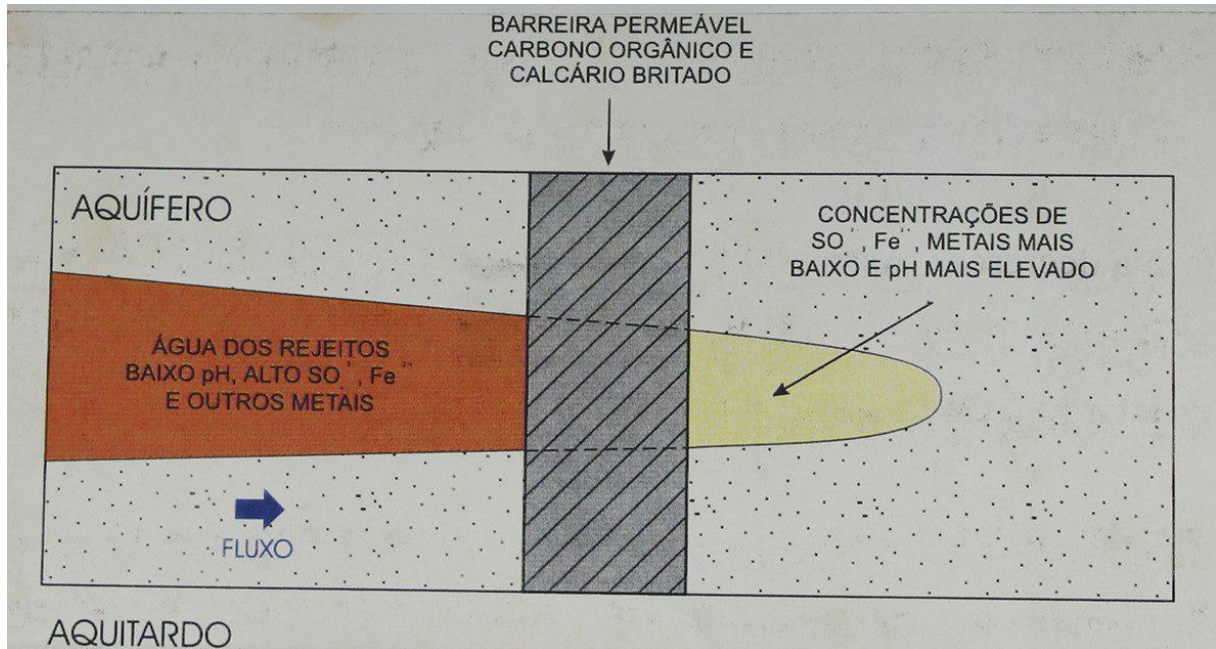
São técnicas *in situ* e caracterizam-se pela redução da mobilidade dos contaminantes na matriz do solo ou no transporte dos contaminantes nas águas subterrâneas, por meio dos seguintes mecanismos:

- redução da infiltração de fluidos no meio contaminado por meio do uso de barreiras;
- redução da infiltração de fluidos através da modificação da permeabilidade da matriz contaminada;
- redução da solubilidade e conseqüentemente a mobilidade do contaminante nas águas subterrâneas; e
- controle do fluxo dos contaminantes nas águas para permitir a coleta efetiva e tratamento (SMITH, et al., 1995).

Um número significativo de publicações tem descrito essas aplicações e apresentam as seguintes técnicas mais empregadas:

- **Sistemas de encapsulamento** - reduzem a superfície e a infiltração da água, controlam o gás e a emissão de odor, melhoram a estética e promovem a estabilização da superfície do resíduo;

- **Barreiras verticais** - podem reduzir o movimento de contaminantes nas águas subterrâneas (Figura 7-1);



Fonte: SHINOBE et al., (1997)

Figura 7-1: Técnica de encapsulamento utilizando barreiras verticais, proposta para o controle da pluma de contaminação, desenvolvida a partir de uma bacia de rejeitos da Titânio do Brasil (Tibras).

- **Barreiras horizontais** - são consideradas técnicas de emergência para redução da mobilidade dos contaminantes;
- **Solidificação/Estabilização (SS)** - método combinado de tratamento de resíduos largamente utilizados nos Estados Unidos e aplicado para decréscimo da toxicidade por meio de trocas de materiais ou resíduos lixiviados (BELTENFELDER, 1992; GRUBE, 1992). A primeira fase (solidificação) envolve a retenção do resíduo dentro de uma matriz solidificada enquanto a segunda (estabilização) converte os resíduos contaminados para formas mais imobilizadas através reações químicas. As principais técnicas SS são o microencapsulamento de polímeros, do cimento portland pozolânico, da cinza volante pozolânica ou cal, o microencapsulamento com termoplásticos, a sorção e a vitrificação.

2. Tratamento de redução da toxicidade.

São técnicas *in situ* e são aplicadas para redução da toxicidade por processos químicos e biológicos. Geralmente converte os contaminantes metálicos da matriz do resíduo sólido para uma forma menos tóxica.

As principais tecnologias de tratamento químico são:

- **Oxidação química** - reações que alteram o estado de oxidação dos átomos através da perda dos elétrons. As reações predominantes são a precipitação e a solubilização, e são processos utilizados basicamente para compostos orgânicos;
- **Redução química** - é um processo de redução no qual o estado de oxidação de um átomo tende a decrescer. As principais reações são a precipitação e a solubilização, e são empregadas tanto para compostos orgânicos como inorgânicos;
- **Neutralização química** - reações que regulam as concentrações de soluções de íons hidróxido e hidrogênio. São utilizados para tratamento de sólidos que são excessivamente ácidos ou básicos.

Os processos biológicos empregados na remediação de áreas contaminadas são obtidos por intermédio da decomposição de moléculas orgânicas em moléculas mais simples, como, por exemplo: CO₂, CH₄, sais inorgânicos e água. Este processo envolve reações de adsorção, oxidação, redução biolixiviação, bioextração, biosorção e redução ou oxidação biológica. As principais tecnologias de tratamentos biológicos são:

- **Bioacumulação** - é o processo de transferência do metal da matriz contaminada para a biomassa, podendo o metal ser acumulado em organismos vivos seletivos ou biomassas não vivas;
- **Oxido-redução biológica** - é uma técnica utilizada para selecionar microorganismos através da redução ou oxidação dos metais;
- **Metilização** - é o processo através do qual organismos atacam o grupo metil (-CH₃) para formar metais inorgânicos.

3. Tratamento por concentração e separação

São tecnologias majoritariamente *ex situ* e desenvolvidas a partir das técnicas de tratamento de minério. As principais são os processos físicos de separação, as separações pirometalúrgica e hidrometalúrgicas. As tecnologias *in situ* são os processos por lavagem de solos e a extração eletrocinética para águas subterrâneas. O principal problema que envolve a implementação destas tecnologias são os elevados custos e a obtenção de um desejável nível dos resultados.

As principais técnicas *ex situ* de separação são flotação, separação magnética, separação gravimétrica, classificação por velocidade da sedimentação e peneiramento.

As principais técnicas *in situ* de separação são:

- **Lavagem de solo** -. são métodos usados sem escavação do material contaminado e tem como objetivo a remoção de contaminantes do substrato por meio de injeções e extração de soluções aquosas neste substrato. Existem vários métodos de tratamento para o líquido contaminado, esses incluem recirculação do solo (tratamento biológico), oxidação, redução e precipitação.
- **Tratamento eletrocinético** - processo que envolve a remoção dos metais e outros contaminantes do solo e águas subterrâneas com a aplicação de campo elétrico em subsuperfície.

7.2 Técnica de remediação proposta para a área piloto

Diversas técnicas de controle à remediação de áreas contaminadas por chumbo e cádmio têm sido desenvolvidas no mundo. Isso se deve ao grande potencial de toxicidade que envolve esses contaminantes e um número significativo de sítios contaminados por estes metais em áreas urbanas e rurais, muitos deles promovendo a biodisponibilidade e o risco de contaminação.

Os principais motivos que norteiam a implementação da remediação no sítio da Plumbum são:

- a) controlar a fonte de contaminação;
- b) aplicar técnica de remediação que alcance a eficiência a curto e longo prazo no controle da poluição;

- c) estudar a viabilidade técnica e econômica na aplicação da técnica; e
- d) proteger a saúde humana e o meio ambiental.

Para alcançar estes princípios, supõe-se que a utilização das zonas alagadiças como controle da contaminação do sítio da Plumbum seja a medida mais adequada, tendo-se em vista que as maiores concentrações de metais pesados estão acumulados na zona alagadiça da área piloto. Essas zonas alagadiças ou “wetlands” vem sendo intensamente pesquisado como medida de controle a poluição, tanto para resíduos domésticos, como indústrias na redução da acidez e retenção dos metais (BRIX, H. 1994, COOPER, 1994 e JOHNSTON, C.A. 1994), além de representar os mais baixos custos na instalação e monitoramento do sistema (Foto 7-1).

Dentro deste contexto, as principais funções frequentemente atribuídas aos “wetlands” são: controle da qualidade da água através de transformações biogeoquímicas e retenção de poluentes; atenuação de enchentes em razão da sua capacidade adicional de reter água; recarga de águas subterrâneas e como hábitat da vida selvagem.

Quanto ao controle da fonte de poluição, a disposição da escória como aterro em áreas urbanas (Foto 7-2) e rurais do município de Santo Amaro da Purificação, caracteriza-se como a principal via de contaminação. Este procedimento tem que ser totalmente abolido, tendo em vista que os contaminantes lixiviados da escória ficam retidos no solo, proporcionando o risco de contaminação para as crianças residentes nestes locais. Portanto, para o controle da contaminação da área da Plumbum, sugere-se medidas imediatas para minimização da contaminação da área, tais como:

- a) não utilizar a escória para nenhuma atividade, até que estudos sobre a sua descontaminação viabilizem seu uso;
- b) recolher toda escória existente em aterros realizados pela Prefeitura de Santo Amaro da Purificação e depositá-la a montante do barramento da escória;
- c) colocar placas de sinalização mostrando a toxicidade do resíduo cercar corretamente toda a área, estabelecer vigilância para que pessoas não transitem dentro da área e destruam os poços de monitoramento e animais não a utilizem como pasto;
- d) instalar uma zona alagadiça no vale onde se encontra a bacia de rejeito desativada em função da grande quantidade de escória incorporada ao solo, como medida de controle para os metais que migram em direção ao rio Subaé;



Fotos 7-1 e 7-2: A foto superior apresenta a zona alagadiça com a deposição da escória em todo seu entorno, a foto inferior apresenta a vegetação desta zona, especialmente a taboa (*Typha angustifolia* L.) que alcança em torno de dois metros de altura.

- e) não utilizar esses terrenos como zona de aterro doméstico ou material inerte;
- f) implantar uma rede de monitoramento para medida dos metais pesados nas águas superficiais e subterrâneas; e
- g) instalar um pluviômetro para medida a tendência à acidez das águas pluviais.

Estas medidas deverão ter duração indeterminadas, possivelmente a muito longo prazo.

CAPÍTULO 8 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

Este trabalho pesquisou a contaminação por metais pesados na escória, solos e águas superficiais e subterrâneas de uma área piloto localizada no sítio de deposição de resíduos da Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda, em Santo Amaro da Purificação-Ba. Com base no panorama apresentado e discutido anteriormente, conclui-se e recomenda-se que:

- 1) A escória representa atualmente a principal fonte de poluição do solo e das águas superficiais e subterrâneas. Esta conclusão é decorrente dos testes de lixiviação e solubilização, que a caracterizaram como resíduo tóxico.
- 2) Os aterros realizados pela prefeitura de Santo Amaro com a escória nas ruas de área urbana e rurais do município representam a principal via de contaminação.
- 3) É possível que os aterros realizados pela Prefeitura de Santo Amaro nas áreas urbanas e rurais tenham contaminado principalmente a população infantil residente nestas áreas.
- 4) A utilização da escória pelo Departamento de Estrada de Rodagem do Estado da Bahia (DERBA), como base para pavimentação da estrada entre a indústria de guardanapos BACRAFT e a Plumbum representou um aumento significativo das concentrações de Pb e Cd na região. Esse procedimento condenável trará a médio e longo prazo risco de contaminação para os animais que se alimentam das gramíneas desta área.
- 5) Os solos superficiais à jusante do barramento da escória na área piloto estão contaminados com chumbo e cádmio. Este fato é resultante das elevadas concentrações de Pb e Cd obtidas por análises químicas para metal total nas amostras de solo da área piloto.
- 6) As águas superficiais da área piloto estão contaminadas apenas na zona alagadiça. Isto se deve às elevadas concentrações de Pb e Cd encontradas nesta zona e obtidas por intermédio de análises químicas para metal total.
- 7) As águas subterrâneas da zona alagadiça e do início da zona de aterro encontram-se contaminadas por Pb e Cd. Este fato é atestado pelo resultado das concentrações destes metais em amostras de dois poços de monitoramento instalados nas zonas alagadiça e de aterro.

- 8) Os valores encontrados nos parâmetros de suporte utilizados na pesquisa, o potencial hidrogeniônico básico, as altas percentagens de matéria orgânica, as altas percentagens de capacidade de troca catiônica, a argila do tipo montmorilonita e a textura do solo argilosa e muito argilosa, favoreceram significativamente os processos de retenção dos metais no solo.
- 9) As altas concentrações dos metais nos solos superficiais da zona alagadiça e no aterro da área piloto são decorrentes dos processos químicos de precipitação, adsorção e complexação.
- 10) A zona alagadiça comporta-se como um “*wetland*” artificial e está sendo eficaz na retenção dos contaminantes. Portanto, é necessário que esta área seja mais bem pesquisada, tendo em vista se tratar de uma técnica de controle de baixo custo e inicialmente a mais adequada no controle da contaminação existente no solo e nas águas do sítio pesquisado.
- 11) O sítio da Plumbum representa uma contaminação crônica e prolongada. O controle da atual fonte de poluição (escória), deve ser realizado inicialmente com a manutenção da escória nas dependências do empreendimento até que pesquisa de técnicas de descontaminação economicamente viável para o seu reuso seja efetuada.
- 12) A falta de políticas públicas específicas para áreas contaminadas por resíduos industriais tem colaborado efetivamente para a contaminação do meio, pondo em risco as populações que vivem nestas áreas. Este fato ficou evidenciado quando do abandono do empreendimento sem este apresentar um plano de recuperação para a área e posteriormente quando da instalação de uma fábrica de guardanapos nas dependências da área contaminada da Plumbum.
- 13) Não foi possível estimar o estoque de poluentes lançados pela Plumbum no ecossistema. Este fato é decorrente da empresa não medir nas suas fases de produção os poluentes emitidos como particulado, efluentes líquidos e contidos na escória.
- 14) Os relatórios técnicos realizados para o CRA, e os trabalhos publicados em congressos durante o desenvolvimento da pesquisa, foram fundamentais para que o órgão ambiental impedisse a continuidade da utilização da escória pelo DERBA e pela prefeitura local.

15) Para complementação da pesquisa sobre a contaminação do sítio da Plumbum serão necessários outros estudos, entre eles:

- análises sobre a contaminação dos metais pesados - Zinco (Zn), Arsênio (As) e Mercúrio (Hg) - na escória, solo e águas, tendo em vista que estes metais apresentam concentrações elevadas nos rejeitos do beneficiamento do minério de Boquira;
- estudo sobre a eficiência do “*wetland*” como técnica de controle na retenção dos metais pesados, em razão da tendência de chuva ácida na região e possível biodisponibilidade dos metais retidos no solo;
- pesquisas sobre técnicas de remediação que se destinem-se à descontaminação da escória e ao estudo de suas viabilidades econômicas;
- continuidade das pesquisas sobre a contaminação nas crianças residentes no entorno da Plumbum, mas também em todos os aterros realizados pela Prefeitura de Santo Amaro;
- continuidade da pesquisa sobre a contaminação das águas subterrâneas, com a instalação de poços mais profundos e multiníveis, para determinar a efetiva área de contaminação do lençol freático. Além da utilização de método geofísico para comprovação de uma possível pluma de contaminação;
- estudos biológicos sobre as espécies resistentes e adaptadas ao sistema “*wetland*” no sítio da Plumbum, e sua função na retenção dos metais pesados; e
- pesquisa sobre a contaminação dos metais pesados presentes nos sedimentos da calha do rio Subaé, e sobre o aumento destas concentrações nos sedimentos dos manguezais da foz do rio.

16) É indispensável que sejam realizadas pesquisas nas áreas de depósitos de aluvião nas proximidades da Plumbum, em razão desta área ter sofrido intenso processo de aterro com escória quando das atividades de lavra de areia. Essa área apresenta uma maior

facilidade de migração dos metais em direção ao rio Subaé, em virtude da proximidade do rio e da sua composição textural.

17) É necessário o desenvolvimento de um programa de remediação, a curto, médio e longo prazos, para as áreas contaminadas por resíduos industriais, envolvendo não só o Governo do Estado da Bahia, mas os empreendimentos, as universidades e a comunidade envolvidos.

18) A implantação de um programa de educação ambiental voltado principalmente para as causas e consequências da contaminação proveniente da Plumbum e seus efeitos para as gerações atual e futura.

Quando Caetano Veloso escreveu versos a respeito da poluição do rio Subaé (Figura 8-1), denunciou ao mundo a degradação ambiental causada pela contaminação dos metais pesados emitidos pela Plumbum e o sofrimento da população da sua terra natal. Este ato, sem dúvidas, estabeleceu o início do processo de gestão ambiental para a Bacia do rio Subaé.

As medidas tomadas pelo Governo do Estado da Bahia nesse sentido (o enquadramento das águas desta Bacia do rio Subaé e os projetos de implantação do sistema de esgotamento sanitário, ampliação do serviço de abastecimento de água e instalação de um aterro sanitário) trata-se apenas de serviços de esgotamento sanitário básicos, sem dúvida da sua importância, mas ineficaz no controle da contaminação provocada pelos resíduos tóxicos emitidos pela Plumbum.

Este fato é constatado com a continua utilização da escória comprovadamente contaminada por órgãos públicos (DERBA e prefeitura municipal), isto em razão da falta de políticas públicas específicas para a gestão de resíduos tóxicos industriais.

Portanto, espera-se que os resultados e conclusões obtidas nesta pesquisa subsidiem o CRA a prefeitura municipal de Santo Amaro da Purificação e a Promotoria Pública a iniciar efetivamente um programa de gerenciamento ambiental voltado para os sítios contaminados por resíduos tóxicos e, conseqüentemente, promover melhor qualidade de vida para todas as comunidades afetadas.

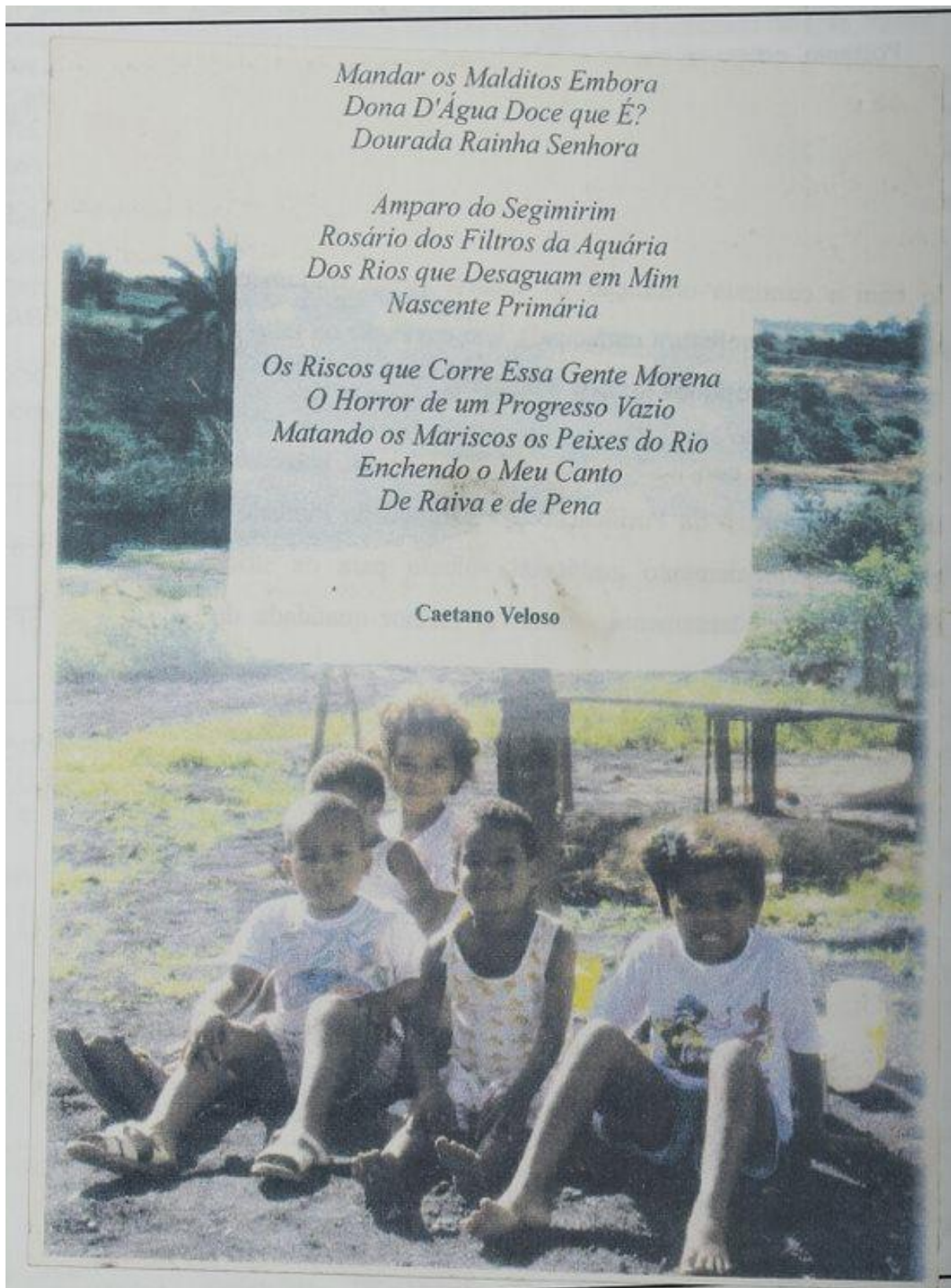


Figura 8-1. Crianças expostas ao aterro de escória em áreas urbanas do município de Santo Amaro da Purificação

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARANTE, A. **Comportamento geoquímico de metais pesados em sedimentos argilosos da Bacia de São Paulo, Suzano-SP**. São Paulo, 1997. 98p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- ALEXANDRE, G.A.L. **Contribuição ao estudo do comportamento geoquímico do As, Cu, Pb e Zn, originários de pesticidas agrícolas, nas zonas não saturada em área urbana e agrícola do Município de Louveira (SP)**. São Paulo, 1995. 153p, Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade São Paulo.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE GEOLOGIA DE ENGENHARIA. **Glossário de termos técnicos de geologia de engenharia- Hidrogeologia**. São Paulo, ABGE, 1981. 34p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos: classificação NBR 10.004**: Rio de Janeiro: 1987a.
- _____ **Lixiviação de resíduos- NBR 10.005**: Rio de Janeiro, 1987b.
- _____ **Solubilização de resíduos- NBR 10.006**. Rio de Janeiro: 1987c.
- _____ **Amostragem de resíduos- procedimentos- NBR 10.007**. Rio de Janeiro: 1987d.
- _____ **Solo-Análise granulométrico-NBR 7181**. Rio de Janeiro: 1984.
- AZCONA, M. A; NEUVIRTH, B. Baía azul um projeto de saneamento ambiental. In: **Congresso da Água 3.**, Salvador, 1996. Anais. Salvador, SILUBESA, 1996. p 37-48.
- BAHIA. Leis, Decretos etc. Recursos ambientais: legislação básica do Estado da Bahia e da União. Salvador, Secretaria do Planejamento, Ciências e Tecnologia/Centro de Recursos Ambientais, 1985. 67p.
- _____ **Programa de saneamento ambiental de Salvador e cidades do entorno da Baía de Todos os Santos**. Salvador, Secretaria do Planejamento, Ciências e Tecnologia, 1995a. 112p.
- _____ **Proposta de enquadramento Bacia Hidrográfica do rio Subaé**. Salvador, Secretaria do Planejamento Ciências e Tecnologia/Centro de Recursos Ambientais, 1995b. 29p.
- _____ **Plano diretor de recursos hídricos: Bacias do Recôncavo Norte e Inhambupe**. Salvador, Secretaria de Recursos Hídricos Saneamento e Habitação/Superintendência de Recursos Hídricos, 1996. Tomo 1, v.1.
- BARTENFELDER, D. Stabilization: a strategy for RCRA corrective action. In: **Rcra Corretive Action Stabilizations Technologies**. Proceedings, USEPA, 1992. p. 1-9.

- BENDER, A; VOLKWEIN, S.; BATTERMANN, G.; HURTIG, H.W.; KLOPFER, W. KOHLER, W. Life cycle assessment for remedial action techniques: methodology and application. In: INTERNATIONAL FZK/TNO CONFERENCE ON CONTAMINATED SOIL, 6. Edinburgh, 1998. **Sixth international FZK/TNO conference on contaminated soil: proceedings**. London, Thomas Telford Publishing, 1998. v.1, p. 367-76.
- BERNARDES JUNIOR, C. **Avaliação de risco de longo prazo, em casos de contaminação de águas subterrâneas como instrumento de gerenciamento de remediação**. São Paulo, 1995. 192p, Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- BEST, R. J.; BOOKER, J.R.; MACKIE, C. Analysis of contaminant transport. In: GEOTECHNICAL MANAGEMENT OF WASTE AND CONTAMINATION, Sidney, 1993. **Geotechnical management of waste and contamination: proceedings**. Rotterdam, Balkema, 1993. p. 39 - 45.
- BORMA, L. S.; EHRLICH, M.; BARBOSA, M. C.; COSTA, F. J.C. Estudo sobre a mobilidade de metais pesados em solos argilosos. In: **Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia**, 8., Rio de Janeiro, 19 6. Anais. Rio de Janeiro, SBG,1996. v.1, p. 611 - 22.
- BOULDING, J. R. **Description and sampling of contaminated soils: a field guide**. New York, CRC Press, 1994. p. 65 - 78.
- _____ **Practical handbook of soil, vadose zone, and ground-water contamination: assessment, prevention, and remediation**. New York, CRC Press, 1995. Chapter 3. p. 118 - 56.
- BOURG, A C. M. Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility: In: SOLOMONS, W. at al. **Heavy metals: problems and solutions**. Berlin, Springer-Verlag, 1995. p. 19 - 31.
- BITAR, O. **Avaliação da recuperação de áreas degradadas por mineração na Região Metropolitana de São Paulo**. São Paulo, 1997. 185p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São P ulo.
- BOYER, J. **Propriedades dos solos e fertilizantes**. Salvador, Universidade Federal da Bahia, 1971. 196p.
- BRIX, H. Wastewater treatment in constructed wetlands: system design, removal processes, and treatment performance. In: **Pensacola Conference on Constructed Wetlands for Water Quality Improvement**, Pensacola, 1993. Constructed wetlands for water quality improvement: proceedings; Boca Raton, Lewis, 1993. part 1, p.9-22.
- CAMPOS, V. P. **Especiação inorgânica de enxofre, nitrogênio e cloro na precipitação seca e úmida no recôncavo Baiano**. Salvador, 1995, 212 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.
- CEI. CENTRO DE ESTATÍSTICA E INFORMAÇÃO (Ba). **Qualidade ambiental na Bahia: Recôncavo e regiões limítrofes**. Salvador, 1984. 48p.

- CRA. CENTRO DE RECURSOS AMBIENTAIS (Ba). **Cadastro das atividades industriais potencialmente poluidoras do Estado da Bahia**. Salvador. 1984. 110p.
- _____. **Respostas aos quesitos do Ministério Público**. Salvador. 1992. 14p.
- CETESB COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Construção de poços de monitoramento de aquífero freático - procedimentos**-CETESB 06.010. São Paulo; 1987.
- _____. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo; 1988.
- _____. **Gerenciamento da Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas**. São Paulo; 1996. (Relatório Parcial)
- _____. Estabelecimento de padrões de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no Estado. de São Paulo. São Paulo; 1997. (Relatório Parcial) CONAMA. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução do CONAMA: 1984/91**. 4.ed. Brasília, IBAMA, 1992. p.78 - 95.
- COOPER, P.F. The use of reed bed systems to treat domestic sewage: the European design and operations guidelines for reed bed treatment systems. In: **Pensacola Conference on Constructed Wetlands for Water Quality Improvement**, Pensacola, 1993. Constructed wetlands for water quality improvement: proceedings; Boca Raton, Lewis, 1993. part 4, p. 203-17.
- CUNHA, R.C.A. **Avaliação de risco em áreas contaminadas por fontes industriais desativadas - estudo de caso**. São Paulo, 1997. 152p, Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- ELEUTÉRIO, L. **Diagnóstico da situação ambiental da cabeceira da Bacia do rio Doce, MG, no âmbito das contaminações por metais pesados em sedimentos de fundo**. Ouro Preto, 1977. 137p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto.
- FARIAS, C.A.; DA COSTA, L. M.; PEIXOTO, L.A. Avaliação química de metais (Pb, Cd, Ni) em solos urbanos do município de Viçosa - Minas Gerais. In: **Simpósio Sul-Americano de Recuperação de Áreas Degradadas**. Foz do Iguaçu, 1994. Anais. Curitiba: FUPEP, 1994. v.1, p. 429 -37.
- FONSECA, S. Evolução da ocupação do território: asiático e europeu na disputa pela Baía. In: **Baía de Todos os Santos: diagnóstico socioambiental e subsídio para a gestão**. Salvador. Germen/UFBA/NIMA, 1997. Cap. 2, p 31 - 42.
- FOSTER, S; HIRATA, R. **Determinação do risco de contaminação das águas subterrâneas: um método baseado em dados existentes**. São Paulo. Instituto de Geologia, 1993. 92p. (Boletim nº 10).
- GLOEDEN, E et al. 1997. Gerenciamento de áreas contaminadas. In: **Workshop Sobre Áreas Contaminadas**, 1., Resumo Expandidos, São Paulo, p. 7-9.

- GRUBE, W. Covers, slurry walls, grouting and dynamic compaction for RCRA corrective action stabilization. In: **Rcra Corretive Action Stabilization Technologies**. Proceedings. USEPA, 1992. p. 29 - 40.
- HASSUDA, S. **Critérios para a gestão de áreas suspeitas ou contaminadas por resíduos sólidos - Estudo de caso na região metropolitana de São Paulo**. São Paulo, 1997. 142p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade São Paulo.
- HILLERT, M. What is a metal and what is a heavy metal? **International Council on Metals and the Environment Newsletter**, v. 5, n. 4, p. 7, 1997. Disponível em: <http://www.ICME.com>
- HIRATA, R. C. A. Comportamento geoquímico dos principais poluentes. In: **curso de águas subterrâneas: controle e prevenção da poluição**. São Paulo, CETESB, 1992. v.1, p. 76-105
- **Fundamentos e estratégias de proteção e controle da qualidade das águas subterrâneas. Estudo de casos no estado de São Paulo**. São Paulo, 1994. 195p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- JOHNSTON, C.A. Mechanisms of wetland-water quality interaction. In: **Pensacola Conference on Constructed Wetlands For Water Quality Improvement**, Pensacola, 1993. Constructed wetlands for water quality improvement: proceedings; Boca Raton, 1993, part 5, p 293-9.
- LEITE, C.B.B.; GOUVEIA, S.A.; CONSONI, A.J.; GIMENEZ FILHO, A.; NAKANDAKARE, K.C.; ALBUQUERQUE FILHO, J.L.; VASCONCELOS, M.M.T.; RONDINELI, D. e TOLEDO, L.A.A. Aspectos metodológicos no estudo e caracterização da contaminação de solo e água. In **Workshop sobre Áreas Contaminadas**, 1., São Paulo, 1997. Resumos Expandidos. São Paulo, CETESB/GTZ/USP, 1997, p 35-6.
- LEITE, O. R. Evolução Geológica. In: **Baía de Todos os Santos: diagnóstico socioambiental e subsídios para gestão**. Salvador, Germen/UFBA/NIMA, 1997. Cap. 1, 255p.
- UNHARES, P. S. **Poluição dos recursos hídricos**. Salvador, SBG/UFBA, 1997. 53p.
- LUCA, S.J. Alternativas de controle de poluição. In: PORTO, R.L., org. **Hidrologia ambiental**. São Paulo, EPUSP/ABRH, 1991.v.3; p. 299 - 347.
- KABATA-PENDIAS, A. Agricultural problems related to excessiva trace metal contents of soils. In: SOLOMONS, W. at al. **Heavy metals: problems and solutions**. Berlim, Springer-Verlag, 1995. p 3 - 18.
- MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo, Produquímica, 1994. 153p.
- MARTINHO, E. O. **Poluição antiga**. São Paulo, Agência Estado, 1997. 2p. Disponível em: <http://www.agemado.com.br>. Acesso em 27/11/97.

- MARKER, A.; CUNHA, R.C.A.; GUNTHER, M.A. Avaliação das águas contaminadas na RMSP. **Saneamento Ambiental**, São Paulo, n. 25, p. 36-9, 1994.
- MESTRINHO, S. S. P. **Contaminação das águas subterrâneas**. Salvador, SBG/UFBA, 1997. 63 p.
- NASCIMENTO, J.G.C. **Plano de recuperação de áreas degradadas** Mineração Boquira S.A. Salvador, ECOPLAM, 1989. 46p. (Volume 1).
- OLIVEIRA, E.R. **Parecer técnico sobre a ampliação da Companhia Brasileira de Chumbo, em Santo Amaro - Ba.** Salvador, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento/Secretaria do Planejamento, Ciências e Tecnologia, 1977. 88p.
- OLIVEIRA, W.F. Evolução socioeconômica do Recôncavo Baiano. In: **Baía de Todos os Santos: diagnóstico socioambiental e subsídios para a gestão**. Salvador. Germen/UFBA-NIMA, 1997. 244p. (Capítulo 3).
- OKADA, I. A.; SAKUMA, A.M.; MAIO, F.D.; DOVIDAUSKAS, S.; ZENEBON, O. Avaliação dos níveis de chumbo e cádmio em leite em decorrência da contaminação ambiental na região do Vale do Paraíba, Sudeste do Brasil. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, n 2, v. 31, p 140 - 3, 1997.
- PAREDES, J.F.; QUEROZ, A.F.S.; CARVALHO, I.G.; RAMOS, M.A.S.B.; SANTOS, A.L.F.; MOSSER, C. **Heavy metals in estuaryan sediments: mangrove swamps of the Subaé and Paraguaçu tributary rivers of Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil**. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1995. 15p.
- POMPÉIA, S.L. Procedimentos técnicos para recuperação de áreas degradadas por poluição. In: SIMPÓSIO SULAMERICANO 1., **Simpósio de Recuperação de Áreas Degradadas 2.**, Foz do Iguaçu, 1994. Anais. Curitiba, FUPEP, 1994. v.1, p. 63-74.
- PORTO ALEGRE, H. K.; SILVA, L.; MANGRICH, A. S. Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos no monitoramento ambiental de áreas reabilitadas na mineração do xisto. In: **Simpósio Sul-americano 1º Simpósio de Recuperação de Áreas Degradadas 2.**; Foz do Iguaçu, 1994. Anais. Curitiba, FUPEP, 1994. v.1, p. 267- 75.
- RAMSAY, L. Quality trade-offs in site investigations: advantages of using test methods instead of laboratory analyses. In: **International Fzk/Tno Conference on Contaminated Soil 5.**, Maastricht, 1995. Proceedings. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1995. v..1, p. 113 - 23.
- REBOUÇAS, A. C. **Hidrogeologia avançada**. São Paulo, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1996. (Notas de Aula (GGE 739) : Hidrogeologia Avançada), 1996.
- REBOUÇAS, A., C. Fundamentos de gestão de aquíferos. In: **Congresso Latinoamericano de Hidrologia Subterrânea, 2.**, Santiago, 1994. Curso pré-congresso, ALHSUD/CEPAS/IDRC, 1994. p. 1-23.

- ROEHRIG, J.; SINGER, E. M. **Técnicas de remediação de sítios contaminados**. Saneamento Ambiental, São Paulo, v.7, n. 37, p. 19-27. 1996.
- SALOMONS, W. Long-term strategies for handling contaminated sites and large-scale areas. In: SOLOMONS, W. et al. **Biodynamics of pollutants in soils and sediments: risk assessment of delayed and non-linear responses**. Berlim, Springer-Verlag, 1995. p. 1 - 30.
- SANCHEZ, L.E. Gerenciamento ambiental e a indústria de mineração. **Revista de Administração**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 67-75, jan./mar. 1994.
- _____. **Recuperação de áreas degradadas**. São Paulo, Escola Politécnica/Epusp, Universidade de São Paulo, 1995. (Notas de aulas, PME - 704: Recuperação de áreas degradadas).
- _____. Uma topologia de políticas de gestão de sítios contaminados. In: **Workshop sobre Áreas Contaminadas**. São Paulo, 1997. Resumos Expandidos. São Paulo, Cetesb/GTZ/USP, 1997. p 21 - 4.
- _____. **A desativação de empreendimentos industriais: um estudo sobre o passivo ambiental**. São Paulo, 1998. 178p. Tese (Livre-Docente) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- SANTOS, J.F. **Parecer técnico sobre a emissão da licença de operação**. Salvador, Centro de Recursos Ambientais/Secretaria do Planejamento, Ciências e Tecnologia, 1993 (Parecer Técnico nº 047/93 - SFA).
- _____. **Parecer técnico sobre análise da situação do enquadramento da escória e forma de disposição final**. Salvador, Centro de Recursos Ambientais/Secretaria do Planejamento, Ciências e Tecnologia, 1995. (Parecer Técnico nº 055/95 - SFA).
- SCHULIN, G.; GEIGER, G.; FURRER, G. Heavy metal retention by soil organic matter under changing environmental conditions. In: SOLOMONS, W. et ai. **Biodynamics of polutants in soils and sediments: risk assessment of delayed and nonlinear responses**. Berlim, Springer-Verlag, 1995. p 53-85.
- SHINOBE, A.; SRACEL, A. Drenagem ácida e seu impacto ambiental. **Saneamento Ambiental**, São Paulo, nº. 48, 1997. p. 20-2.
- SÍGOLO, J.B. Resíduos de origem industrial. os metais pesados e o solo. Estudo de casos. In: **Workshop Sobre Áreas Contaminadas**, 1., São Paulo,1997. Resumos Expandidos. São Paulo, Cetesb/GTZ/USP, 1997. p.25-8.
- SMITH, L. A.; MEANS, J.L.; CHEN, A.; ALLEMAN, B.;CHAPMAN, C. C.; TIXIER, Jr, J.S.; BRAUNING, S. E.; GAVASKAR, A. R.; ROYER, M. D. **Remediation options for metals-contaminated sites**. New York, CRC Press, 1995. p. 17-33.
- SOARES, E. R.; DE MELLO, J.W. V.; DA COSTA, L. M.; CORRÊA, M. L.T. Heavy metais mobility in materiais from coal mining in Candiota-RS. In: SIMPÓSIO SULAMERICANO 1.; **Simpósio de Recuperação de Áreas Degradadas 2.**; Foz do Iguaçu, 1994. Anais. Curitiba, FUPEP, 1994. v.1, p. 461-72.

- SOLOMONS, W. et al. Long-term strategies for handling contaminated sites and large-scale areas. In: SOLOMONS, W. et al. **Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments: risk assessment of delayed and non-linear responses**. Berlim, Springer-Verlag, 1995. p. 1 - 52.
- TAVARES, T.M. **Avaliação de efeitos das emissões de Cádmio e Chumbo em Santo Amaro da Purificação - Ba.** São Paulo, 1990. 271p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- _____ **Distribuição espacial de metais pesados e hidrocarbonetos, em programa de monitoramento dos ecossistemas ao norte da Baía de Todos os Santos.** Salvador, UFBA, 1996. 85p. (Relatório final).
- _____ Contaminação química no ambiente marinho. IN: **Baía de Todos os Santos: diagnóstico socioambiental e subsídio para a gestão.** Salvador. Germen/UFBA-NIMA, 1997. p. 151-66.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Handbook on in situ treatment of hazardous waste-contaminated soils.** Washington, 1990. 157 p.(EPA/540/2-90/002).
- _____ United States Environmental Protection Agency. **The Superfund Innovative Technology Evaluation: annual report to Congress 1993.** Washington, 1994. 43 p. (EPA/540/R-94/518).
- VARGAS, M. **introdução à mecânica dos solos.** São Paulo, Mcgraw-hill do Brasil, 1977. P.26-7.
- WEBSTER, N. **Webster's new world college dictionary.** 1995, Third edition.
- WILD, A. **Soils and the environment: an introduction.** Ney York, Cambridge University, 1993. p 189-210.
- WILSON, D. Recycled reputation. **The Ringsider.** London, 1997. p. 53-55.
- Word Health Organization. **Environmental health criteria 165 - inorganic Lead.** Geneva, 1995. p.25 - 35.
- _____ **Environmental Health Criteria 134 - Cadmium.** Geneva, 1992. p 17 - 23.
- YARON, B.; CALVET, R.; PROST, R. **Soil pollution: processes and dynamics.** Berlin, Springer-Varlag, 1996. p. 57 - 78.
- YONG, R. N.; PHADUNGCHWIT, Y. pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils. **Canadian Geotechnical Journal.** Ottawa, v. 30, p. 821-833. 1993.

PARTE II

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE UMA ZONA ALAGADIÇA (*WETLAND*) NO CONTROLE DA POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS: O CASO DA PLUMBUM EM SANTO AMARO DA PURIFICAÇÃO/BA

| | |
|--|------------|
| CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO | 151 |
| CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS | 155 |
| CAPÍTULO 3 - MODELO HIPOTÉTICO | 156 |
| CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS | 159 |
| 4.1 – Metodologia | 161 |
| 4.1.1 - Pesquisa de campo | 162 |
| 4.1.1.1 - Mapa topográfico | 162 |
| 4.1.1.2 - Levantamento das águas pluviais | 163 |
| 4.1.1.3 - Levantamento das águas superficiais da zona alagadiça | 164 |
| 4.1.1.4 - Levantamento do sedimento da zona alagadiça e solo | |
| do entorno | 168 |
| 4.1.2 - Análise de laboratório | 169 |
| 4.1.2.1 - Procedimento analítico para a escória | 171 |
| 4.1.2.2 - Procedimento analítico para águas superficiais | 172 |
| 4.1.2.3 - Procedimento analítico para o sedimento e solo | 173 |
| CAPÍTULO 5 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 179 |
| 5.1 - O que são <i>Wetlands</i> (zonas alagadiças ou úmidas)? | 179 |
| 5.1.1 - <i>Wetlands</i> construídas | 182 |
| 5.1.2 - Hidrologia das <i>wetlands</i> naturais ou construídas | 186 |
| 5.1.3 - Vegetação das <i>wetlands</i> naturais ou construídas | 187 |
| 5.1.4 - Tipos de <i>wetlands</i> naturais e alteradas | 188 |
| 5.1.5 - Principais ciclos biogeoquímicos nas <i>wetlands</i> | 191 |
| 5.1.6 - Eficiência das <i>wetlands</i> construídas | 194 |
| 5.1.7 - <i>Wetlands</i> no Brasil | 196 |
| 5.2 - Metais pesados | 200 |
| 5.2.1 - Metais pesados nas águas superficiais e solo | 203 |
| 5.2.1.1 - Cádmio (Cd) | 205 |
| 5.2.1.2 - Chumbo (Pb) | 208 |
| 5.2.1.3 - Cobre (Cu) | 212 |

| | |
|--|------------|
| 5.2.1.4 - Zinco (Zn) | 214 |
| 5.2.2 - Elementos de suporte | 216 |
| 5.3 - Metais nos solos | 218 |
| 5.4 - Águas superficiais das <i>wetlands</i> e parâmetros físico-químicos | 222 |
| 5.5 - Análise por extração sequencial | 227 |
| 5.5.1 - Análises por extração sequencial no Brasil | 231 |
| 5.6 - Remediação de áreas contaminadas | 233 |
| 5.6.1 - Tecnologias de remediação | 239 |
| 5.6.2 - Principais tecnologias de remediação aplicadas a metais | 248 |
| CAPÍTULO 6 - HISTÓRICO DA CONTAMINAÇÃO DA ÁREA | 257 |
| 6.1 - Caracterização regional da área de pesquisa | 258 |
| 6.1.1 – Localização | 258 |
| 6.1.2 - Bacia hidrográfica | 258 |
| 6.1.3 – Clima | 258 |
| 6.1.4 - Geomorfologia e geologia | 260 |
| 6.1.5 – Solo | 260 |
| 6.1.6 - Ações antrópicas | 260 |
| 6.2 - O passivo ambiental da Plumbum | 261 |
| 6.3 - O processo jurídico que envolveu o recobrimento da escória | 271 |
| 6.4 - Caracterização da contaminação no sítio da Plumbum | 274 |
| 6.4.1 - Composição do minério concentrado de chumbo e outros insumos | 275 |
| 6.4.2 - Caracterização preliminar da contaminação da área | 275 |
| 6.4.3 - Caracterização da fonte de poluição | 276 |
| 6.4.4 - Caracterização das águas superficiais | 277 |
| 6.4.5 - Caracterização das águas subterrâneas | 279 |
| 6.4.6 - Caracterização do solo | 280 |
| 6.5 - O recobrimento da escória efetuada pela Plumbum | 283 |
| 6.6 - Avaliação do laudo pericial da ação civil n 302/98 | 284 |

| | |
|---|------------|
| CAPÍTULO 7 - RESULTADOS DE CAMPO E DE LABORATÓRIO | 288 |
| 7.1 - Primeira etapa - Antes do recobrimento da escória | 288 |
| 7.1.1 - Avaliação das águas pluviais | 289 |
| 7.1.2 - Caracterização da escória | 290 |
| 7.1.3 - Caracterização dos parâmetros físico-químicos nas águas superficiais | 291 |
| 7.1.4 - Caracterização de metais pesados nas águas superficiais | 296 |
| 7.1.4.1 - Cádmio (Cd) | 296 |
| 7.1.4.2 - Chumbo (Pb) | 297 |
| 7.1.4.3 - Cobre (Cu) | 299 |
| 7.1.4.4 - Zinco (Zn) | 300 |
| 7.1.5 - Caracterização dos elementos de suporte nas águas superficiais | 301 |
| 7.1.5.1 – Alumínio | 301 |
| 7.1.5.2 – Cálcio | 302 |
| 7.1.5.3 – Ferro | 303 |
| 7.1.5.4 – Manganês | 304 |
| 7.1.5.5 – Magnésio | 305 |
| 7.1.6 - Concentração de metais pesados no solo e sedimento | 305 |
| 7.1.6.1 - Fase Trocável | 306 |
| 7.1.6.2 - Fase Carbonática | 307 |
| 7.1.6.3 - Fase Redutível | 309 |
| 7.1.6.4 - Fase Oxidável | 310 |
| 7.1.6.5 - Fase Residual | 312 |
| 7.2 - Segunda Etapa - Durante o recobrimento da escória | 313 |
| 7.2.1 - Concentração das águas pluviais | 314 |
| 7.2.2 - Concentração dos parâmetros físico-químicos das águas superficiais | 315 |
| 7.2.3 - Concentrações dos metais pesados e de suporte nas águas superficiais | 316 |
| 7.3 - Terceira Etapa - Depois do recobrimento da escória | 317 |
| 7.3.1 - Monitoramento dos parâmetros de suporte e metais pesados | 319 |

| | |
|---|------------|
| CAPÍTULO 8 - ANÁLISES E DISCUSSÕES | 323 |
| 8.1 - Primeira etapa - Antes do recobrimento | 323 |
| 8.1.1 - As águas pluviais e sua interferência na lixiviação e/ou solubilização da escória | 323 |
| 8.1.2 - Comportamento dos metais nas águas superficiais na entrada e saída da zona alagadiça | 327 |
| 8.1.3 - Avaliação da remoção e potencial disponibilidade dos metais no solo e sedimentos na zona alagadiça | 340 |
| 8.2 - Segunda etapa - Durante o recobrimento | 345 |
| 8.2.1 - Análise e discussão sobre o recobrimento da escória | 345 |
| 8.2.2 - Análise dos metais e parâmetros de suporte | 349 |
| 8.3 - Terceira etapa - Depois do recobrimento | 351 |
| 8.3.1 - Processos erosivos e migração dos metais após o recobrimento da escória | 351 |
| CAPÍTULO 9 - PROPOSIÇÕES PARA REMEDIAÇÃO | 355 |
| 9.1 - Terceira etapa - Depois do recobrimento | 356 |
| 9.1.1 - Estratégia para recuperação | 358 |
| 9.2 - Proposta desenvolvida pelo Projeto Purifica | 360 |
| CAPÍTULO 10 – CONCLUSÕES | 368 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 375 |
| ANEXOS | 388 |

Lista de Quadros

| | | |
|------|---|-----|
| 4.1 | Especificação do pluviômetro tipo MI-028 | 164 |
| 4.2 | Procedimentos para extração sequencial | 176 |
| 5.1 | Percentagem de fósforo nos tecidos dos macrófitas das <i>wetlands</i> | 194 |
| 5.2 | Atividades Industriais que geram emissão de poluentes metálicos | 202 |
| 5.3 | Importância dos metais pesados pelo grau de toxicidade e pela taxa de introdução na natureza | 203 |
| 5.4 | Produção global dos metais de atividade mineral (x 1000 t) | 204 |
| 5.5 | Ordem de precipitação dos minerais | 224 |
| 5.6 | Procedimentos da extração sequencial | 230 |
| 5.7 | Cronograma de atividades para a recuperação de solos na indústria ... | 238 |
| 5.8 | Vantagens e desvantagens dos processos de remediação | 241 |
| 5.9 | Tecnologias de remediação | 242 |
| 5.10 | Tecnologias de solidificação/estabilização | 244 |
| 5.11 | Tecnologias de remediação | 248 |
| 5.12 | Tecnologias de contenção | 249 |
| 5.13 | Tecnologias de solidificação/estabilização | 250 |
| 5.14 | Tecnologias de lavagem do solo | 251 |
| 5.15 | Tecnologias de remediação eletroquímica | 252 |
| 5.16 | Fitorremediação de metais pesados | 252 |
| 5.17 | Testes de lixiviação para extração de metais | 253 |
| 5.18 | Remediações in situ de sedimentos | 254 |
| 5.19 | Concentrações de Zn, Pb, Cd e Cu nas raízes | 255 |
| 5.20 | Sítios contaminados por chumbo e metais associados | 256 |
| 6.1 | Evolução dos entendimentos mantidos entre o CRA e a Plumbum, durante o período de 1994 e 1995 | 269 |
| 6.2 | Composição de minérios concentrados de chumbo | 276 |
| 6.3 | Resultados das análises da escória | 277 |
| 6.4 | Concentrações de Pb, Cd e do pH nas amostras de águas superficiais da área piloto | 278 |
| 6.5 | Concentrações de Pb, Cd e pH nas águas subterrâneas | 279 |
| 6.6 | Concentrações de Pb e Cd no solo | 282 |
| 7.1 | Análises da escória por Fluorescência de Raio -X | 291 |
| 8.1 | Composição da escória da Plumbum | 325 |
| 9.1 | Vantagens e desvantagens do encapsulamento da escória | 363 |
| 9.2 | Vantagens e desvantagens para disposição controlada e utilização da zona alagadiça | 365 |

| | | |
|------------|--|-----|
| 7.1 | Percentagem de amostras semanais de cádmio que ultrapassaram o limite CONAMA | 297 |
| 7.2 | Percentagem de amostras semanais de chumbo que ultrapassaram o limite CONAMA | 298 |
| 7.3 | Percentagem de amostras semanais de cobre que ultrapassaram o limite CONAMA | 300 |
| 7.4 | Percentagem de amostras semanais de zinco que ultrapassaram o limite CONAMA | 301 |
| 8.1 | Matriz de correlação de Pearson | 333 |

| | | |
|------|--|-----|
| 3.1 | Ciclo hidrológico e detalhe dos componentes hidrológicos para <i>wetlands</i> construída | 156 |
| 3.2 | Modelo do fluxo hídrico proposto para <i>wetland</i> da Plumbum | 157 |
| 3.3 | Modelo conceitual hipotético para o sistema de barramento de escória e da <i>wetland</i> da Plumbum | 158 |
| 4.2 | Localização dos pontos de amostragem das águas superficiais | 166 |
| 4.3 | Pontos de amostragem dos sedimentos e solo | 170 |
| 4.4 | Procedimentos para a confecção da pastilha e leitura do Raio-X | 172 |
| 4.5 | Procedimentos analíticos para leitura das concentrações dos metais | 173 |
| 4.6 | Etapas para preparação e quantificação analítica das amostras | 174 |
| 5.1 | Tipos de <i>wetlands</i> usados para tratamento: a) fluxo superficial; b) fluxo subsuperficial | 183 |
| 5.2 | Tipos de <i>wetlands</i> naturais | 189 |
| 5.3 | <i>Wetland</i> alterada | 190 |
| 5.4 | Método ecotecnológico de tratamento de efluentes e controle da poluição | 198 |
| 5.5 | <i>Wetland</i> do Hospital Base Luís Eduardo Magalhães | 199 |
| 5.6 | Região de estabilidade de espécies de cádmio | 206 |
| 5.7 | Região de estabilidade de espécies de chumbo | 209 |
| 5.8 | Níveis e efeitos do chumbo observado em crianças | 211 |
| 5.9 | Efeitos do pH na remoção de metais pesados por complexos orgânicos | 214 |
| 5.10 | Potencial redox em sistema natural | 227 |
| 5.11 | Fluxograma de procedimentos para avaliação de sítios contaminados | 240 |
| 5.12 | Remediação do solo contaminado por eletromigração | 243 |
| 5.13 | Remediação por lavagem do solo | 244 |
| 5.14 | Programas de remediação em tanques subterrâneos | 245 |
| 6.1 | Mapa de localização do sítio da Plumbum | 259 |
| 6.2 | Pontos de amostragem e concentração das águas subterrâneas | 280 |
| 7.1 | Corte esquemático apresentando o barramento da escória antes do recobrimento e os pontos de amostragem 01 e 02 | 288 |
| 7.2 | Valores de precipitação da água da chuva | 289 |
| 7.3 | Valores semanais do pH e da precipitação na área da Plumbum | 290 |
| 7.4 | Valores semanais do pH das águas superficiais | 292 |
| 7.5 | Valores semanais do potencial de oxi-redução nas águas superficiais | 293 |
| 7.6 | Valores da condutividade nas águas superficiais da zona alagadiça | 294 |
| 7.7 | Valores de oxigênio dissolvido nas águas superficiais da zona alagadiça | 295 |
| 7.8 | Valores da temperatura nas águas superficiais | 296 |
| 7.9 | Concentrações de cádmio nas águas superficiais da zona alagadiça | 297 |
| 7.10 | Concentrações de chumbo nas águas superficiais da zona alagadiça | 298 |
| 7.11 | Concentrações de cobre nas águas superficiais da zona alagadiça | 299 |
| 7.12 | Concentrações de zinco nas águas superficiais da zona alagadiça | 300 |

Lista de Figuras

| | | |
|------|---|-----|
| 7.13 | Concentrações de alumínio nas águas superficiais da zona alagadiça | 302 |
| 7.14 | Concentrações de cálcio nas águas superficiais da zona alagadiça | 303 |
| 7.15 | Concentrações de ferro nas águas superficiais da zona alagadiça | 304 |
| 7.16 | Concentrações de manganês nas águas superficiais da zona alagadiça .. | 304 |
| 7.17 | Concentrações de magnésio nas águas superficiais da zona alagadiça ... | 305 |
| 7.18 | Percentagem dos metais na fase trocável | 306 |
| 7.19 | Concentrações dos metais na fase trocável | 307 |
| 7.20 | Percentagem dos metais na fase carbonática | 308 |
| 7.21 | Concentrações dos metais na fase carbonática | 308 |
| 7.22 | Percentagem dos metais na fase redutível | 309 |
| 7.23 | Concentrações dos metais na fase redutível | 310 |
| 7.24 | Percentagem dos metais na fase oxidável | 311 |
| 7.25 | Concentrações dos metais na fase oxidável | 311 |
| 7.26 | Percentagem dos metais na fase residual | 312 |
| 7.27 | Concentrações dos metais na fase residual | 313 |
| 7.28 | Corte esquemático com o recobrimento de barramento da escória e o aterro do ponto 01 | 314 |
| 7.29 | Valores semanais de pH e da precipitação durante o recobrimento | 315 |
| 7.30 | Valores do pH, eH e temperatura durante o recobrimento | 316 |
| 7.31 | Metais pesados no ponto de saída da zona alagadiça | 317 |
| 7.32 | Metais de suporte encontrados nas águas superficiais durante o recobrimento da escória | 317 |
| 7.33 | Corte esquemático apresentando a área do recobrimento superficial do barramento da escória e os pontos de amostragem 01 e 02 | 318 |
| 7.34 | Volume do pH da precipitação | 319 |
| 7.35 | Concentrações de cádmio na saída da <i>wetland</i> (Cd-2) e próximo ao Rio Subaé (Cd-3) | 320 |
| 7.36 | Concentrações de chumbo na saída da <i>wetland</i> (Pb-2) e próximo ao Rio Subaé (Pb-3) | 321 |
| 7.37 | Concentrações de cobre na saída da <i>wetland</i> (Cu-2) e próximo ao Rio Subaé (Cu-3) | 321 |
| 7.38 | Concentrações de zinco na saída da <i>wetland</i> (Zn-2) e próximo ao Rio Subaé (Zn-3) | 322 |
| 8.1 | Valores pluviométricos mensais medidos na Plumbum no ano de 2001 e valores médios mensais para a região próxima a Santo Amaro | 324 |
| 8.2 | <i>Boxplot</i> do volume da precipitação | 326 |
| 8.3 | <i>Boxplot</i> do pH da precipitação | 326 |
| 8.4 | Volume da precipitação | 327 |
| 8.5 | pH da precipitação | 327 |
| 8.6 | Correlação das concentrações dos metais na entrada da zona alagadiça | 328 |
| 8.7 | Correlação entre os elementos de suporte na entrada da zona alagadiça | 328 |
| 8.8 | Diagrama de estabilidade do ferro e do manganês em composição com o pH e o eH | 329 |

| | | |
|------|---|-----|
| 8.9 | <i>Boxplot</i> da concentração de cádmio | 330 |
| 8.10 | <i>Boxplot</i> da concentração de chumbo | 330 |
| 8.11 | <i>Boxplot</i> da concentração de cobre | 331 |
| 8.12 | <i>Boxplot</i> da concentração de zinco | 331 |
| 8.13 | Cádmio no ponto 01 | 332 |
| 8.14 | Cádmio no ponto 02 | 332 |
| 8.15 | Chumbo no ponto 01 | 333 |
| 8.16 | Chumbo no ponto 02 | 333 |
| 8.17 | Cobre no ponto 01 | 333 |
| 8.18 | Zinco no ponto 02 | 333 |
| 8.19 | Autocorrelação entre o pH da precipitação para n = 52 semanas | 334 |
| 8.20 | Autocorrelação entre pH da precipitação para n= 52 semanas | 335 |
| 8.21 | Autocorrelação do Cd no ponto 01 | 335 |
| 8.22 | Autocorrelação parcial de Cd no ponto 01 | 336 |
| 8.23 | Autocorrelação de Cu no ponto 02 | 336 |
| 8.24 | Autocorrelação parcial do Cu no ponto 02 | 337 |
| 8.25 | Correlação cruzada entre pH da precipitação e concentração de cádmio (mg/L) no ponto 1 | 339 |
| 8.26 | Correlação cruzada entre pH da precipitação e concentrações de chumbo (mg/L) no ponto 2 | 339 |
| 8.27 | Correlação cruzada entre pH da precipitação e concentração de cobre (mg/L) no ponto 01 | 339 |
| 8.28 | Cádmio potencialmente disponível | 341 |
| 8.29 | Concentrações de cádmio potencialmente disponível | 341 |
| 8.30 | Chumbo potencialmente disponível | 342 |
| 8.31 | Concentrações de chumbo potencialmente disponível | 342 |
| 8.32 | Cobre potencialmente disponível | 343 |
| 8.33 | Concentrações de cobre potencialmente disponível | 344 |
| 8.34 | Zinco potencialmente disponível | 344 |
| 8.35 | Concentrações de zinco potencialmente disponível | 345 |
| 8.36 | pH e precipitação pluviométrica primeira e segunda etapa | 350 |
| 8.37 | Concentrações de cádmio na primeira e segunda fase | 350 |
| 8.38 | Concentrações de chumbo no ponto 02 da segunda etapa | 351 |
| 8.39 | Pluviometria média mensal para o ano de 2001 | 352 |
| 8.40 | Concentrações de Cd-2 na primeira, segunda e terceira etapas | 354 |
| 8.41 | Concentrações de Pb-2 na primeira, segunda e terceira etapas | 354 |
| 9.1 | Alcance da concentração de chumbo na BTS, indicado pelas barras de concentração de chumbo | 355 |
| 9.2 | Áreas propostas para recuperação ambiental | 357 |
| 9.3 | Mapa com área industrial | 361 |
| 9.4 | Esquema do sistema de impermeabilização | 362 |
| 9.5 | <i>Wetland</i> construído na zona de aterro do vale 02 | 366 |
| 9.6 | Detalhe das células da <i>wetland</i> | 367 |

| | | |
|------------|---|-----|
| 4.1 | <i>Wetland</i> da Plumbum com predomínio da vegetação <i>Typha Sp.</i> (Taboa) | 159 |
| 4.2 | Medidor de qualidade HORIBA | 167 |
| 4.3 | Zona alagadiça utilizada como controle do sedimento | 171 |
| 4.4 | Agitadores com Bekee contendo os tubos de ensaio com a solução da fase redutível | 177 |
| 4.5 | Balão de 50mL com as soluções das amostras sendo completada com água deionizada | 177 |
| 6.1 | No centro da foto, de cor escura, pode-se observar o barramento da escória contaminada por chumbo e cádmio | 274 |
| 6.2 | Barramento da escória com sinalizações em vermelho indicando área a ser trabalhada | 283 |
| 6.3 | Indicação do rebaixamento do morro e construção do dique | 284 |
| 8.1 | Escória depositada no entorno da Plumbum e que deveria ter sido removida | 347 |
| 8.2 | Apresenta solo contaminado (feição avermelhada com resíduo da escória) | 348 |
| 8.3 | (Abaixo) Apresentando processo erosivo redescobrimo a escória | 348 |
| 8.4 | Surgência das águas provenientes da tubulação (noroeste da foto) que passa abaixo da ferrovia e são oriundas da pluviometria e águas acumuladas a montante da escória | 349 |
| 8.5 | O rompimento do talude nas proximidades da zona alagadiça alcançou grande área e (em detalhe) expôs a escória que deveria encontrar-se recoberta pelo solo | 353 |
| 8.6 | O rompimento do talude nas proximidades da zona alagadiça alcançou grande área e (em detalhe) expôs a escória que deveria encontrar-se recoberta pelo solo | 354 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------------|--|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| ANA | Agência Nacional das Águas |
| ANM | Atenuação Natural Monitorada |
| ATSDR | <i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i> |
| BCR | <i>Community Bureau of Reference</i> |
| BTS | Baía de Todos os Santos |
| CARACAS | <i>Concerted Action on Risk Assessment for Contaminated Sites in the European Union</i> |
| CEPED | Centro de Pesquisa e Desenvolvimento do Estado da Bahia |
| CEPRAM | Conselho Estadual de Proteção Ambiental |
| CERCLA | <i>Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act</i> |
| CETESB | Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental |
| CLARINET | <i>Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies in Europe</i> |
| COBRAC | Companhia Brasileira de Chumbo |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| CRA | Centro de Recursos Ambientais |
| CTC | Capacidade de Troca Catiônica |
| DBO | Demanda Bioquímica de Oxigênio |
| DHS | Despoluição Hídrica do Solo |
| DNPM | Departamento Nacional da Produção Mineral |
| Eh | Potencial redox |
| EMBRAPA | Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária |
| EPA | <i>Environmental Protection Agency</i> |
| FAAS | Espectrometria de Absorção Atômica por Chama |
| FAPESP | Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo |
| FUNASA | Fundação Nacional de Saúde |
| FWS | <i>Fish and Wildlife Service</i> |
| GTZ | <i>Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit GmbH</i> |

| | |
|----------------------|--|
| IBAMA | Instituto Brasileiro de Meio Ambiente |
| ICP-OES | Emissão Atômica por Plasma Induzido |
| INMET | Instituto Nacional de Meteorologia |
| LCT | Laboratório de Caracterização Tecnológica Ministério |
| MMA | do Meio Ambiente |
| MO | Matéria Orgânica |
| NBR | Norma Brasileira |
| NICOLE | <i>Network for Industry Contaminated in Europe</i> |
| NRC | <i>National Reserch Council</i> |
| OD | Oxigênio Dissolvido |
| OMS | Organização Mundial de Saúde |
| p_e | -log {e ⁻ }definição da intensidade redox |
| PACHEH | <i>Pan American Center for Human Ecology and Health</i> |
| PD | Potencialmente Disponível |
| PEER | Projeto de Estudos Ecológicos do Recôncavo |
| PMI | Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo |
| PRAD | Plano de Recuperação de Áreas Degradadas |
| RACE | <i>Risk Abatement Center for Center and Eastern Europe</i> |
| SEMA | Secretaria Especial do Meio Ambiente |
| UFBA | Universidade Federal da Bahia |
| USEPA | <i>United States Environmental Protection Agency</i> |
| USP | Universidade de São Paulo |
| WHO | <i>World Health Organization</i> |
| XRF | <i>X-Ray Fluorescence</i> |

RESUMO

Esta pesquisa teve o objetivo de avaliar a eficiência de uma zona alagadiça (*wertland*) que ocorre nas dependências de uma usina situada em Santo Amaro da Purificação, Bahia, como medida de controle da contaminação proveniente de um barramento de escória contaminada por metais pesados.

Inicialmente, foi proposto um levantamento anual com amostragens semanais das águas pluviais e superficiais da zona alagadiça, com o intuito de avaliar a eficiência da zona alagadiça, por meio do levantamento das concentrações dos metais oriundos dos processos de lixiviação e/ou solubilização da escória nos seus pontos de entrada e saída do sistema alagado e, concentrações e potencial disponibilidade dos metais retidos nos sedimentos da zona alagadiça.

Foram selecionados os seguintes parâmetros: para as águas pluviais o pH e o volume da chuva; para as águas superficiais as concentrações dos metais Chumbo (Pb), Cádmiio (Cd), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Magnésio (Mg) e Cálcio (Ca) e os parâmetros de suporte pH, Eh, condutividade, Oxigênio Dissolvido (OD) e temperatura. Para o solo e sedimento da zona alagadiça as concentrações dos metais Pb, Cd, Zn e Cu e, determinação por análise por extração seqüencial do total removido pelo sistema nas suas diversas fases e a potencial disponibilidade dos metais pesados.

Todavia, uma modificação da estratégia de pesquisa teve que ser feita em função de uma decisão judicial que determinou o recobrimento da escória e do ponto de entrada da zona alagadiça. Em função do ocorrido, a pesquisa foi dividida em três etapas considerando os levantamentos efetuados antes, durante e depois do recobrimento.

Os dados levantados nos cinco meses antes do recobrimento mostraram que os metais cádmio, chumbo, cobre e zinco estão sendo retidos pela zona alagadiça e, que este sistema foi eficiência de 100% para os metais cobre e zinco, 82% para o chumbo e 73% para o cádmio. Os parâmetros de suporte que influenciam a remoção destes metais foram o pH, entre neutro a alcalino, e Eh, na faixa de oxidação das águas superficiais, além da alta capacidade de troca catiônica da montmorilonita presente no sedimento. Quanto ao potencial de disponibilidade dos metais, cádmio, chumbo e zinco apresentam valores elevados, enquanto o cobre encontra-se preferencialmente concentrado na fase residual.

A segunda etapa do levantamento realizada durante o recobrimento da escória demonstrou que ocorreu pouca migração dos metais da zona alagadiça, embora a empresa não tenha obedecido as normas técnicas para o recobrimento da escória.

Na terceira etapa foi realizado levantamento na saída da zona alagadiça e da drenagem próxima ao rio Subaé. As análises levantadas demonstraram a grande disponibilidade do cádmio no sistema alagado, este mecanismo foi acionado a partir da erosão do solo contaminado disposto sobre a escória e a grande solubilidade do cádmio.

Desta forma pode-se concluir que as zonas alagadiças estão sendo eficientes na retenção dos metais. A redução de sua área é indesejável, pois tende a diminuir sua eficiência, como sistema de controle da poluição das águas superficiais, recomenda-se a construção de nova zona alagadiça a jusante da existente.

Palavras-chaves: Zona alagadiça, wetlands, extração sequencial, metais pesados

ABSTRACT

The purpose of this research was to evaluate the efficiency of a wetland (wertland) that occurs on the premises of a lead industrial plant located in Santo Amaro da Purificação, Bahia, as a measure to control contamination from a slag dam contaminated by heavy metals.

Initially, an annual survey was proposed with weekly sampling of rainwater and surface water from the wetland, in order to assess the efficiency of the wetland, by surveying the concentrations of metals from the leaching and/or slag solubilization processes in their entry and exit points from the flooded system and concentrations and potential availability of the metals retained in the sediments of the floodplain.

The following parameters were selected: for rainwater, pH and volume; for surface water, the concentrations of the metals Lead (Pb), Cadmium (Cd), Zinc (Zn), Copper (Cu), Aluminum (Al), Manganese (Mn), Iron (Fe), Magnesium (Mg) and Calcium (Ca) and support parameters pH, Eh, conductivity, Dissolved Oxygen (OD) and temperature. For the soil and sediment of the wetland, the concentrations of metals like Pb, Cd, Zn and Cu e, determination by analysis of the sequential extraction of the total removed by the system in its different phases and the potential availability of heavy metals.

However, a modification of the research strategy had to be made due to a court decision that determined the covering of the slag and closing of the access to the wetland. The work was then divided into three phases, considering the surveys carried out before, during and after the coating.

The data collected in the five months before the coating showed that the metals cadmium, lead, copper and zinc have been retained by the wetland and that this system was 100% efficient for the copper and zinc metals, 82% for the lead and 73 % for cadmium. The support parameters that influence the removal of these metals were the pH, between neutral to alkaline, and Eh, in the surface water oxidation range, besides the high cation exchange capacity of the montmorillonite present in the sediment. As for the potential availability of metals, cadmium, lead and zinc present high values, while copper is preferentially concentrated in the residual phase.

The second stage of the survey carried out during the slag coating showed that there was little migration of metals from the wetland area, although the company did not comply with the technical standards for slag coating.

In the third stage, a survey was carried out at the exit of the wetland and the drainage near the Subaé River. The analyses showed the great availability of cadmium in the flooded system, a mechanism triggered by the erosion of the contaminated soil disposed on the slag and the great solubility of cadmium.

It can thus be concluded that the wetlands are efficient in retaining metals. The reduction of its area is undesirable, as it tends to decrease its efficiency, as a surface water pollution control system. It is recommended to build a new wetland downstream of the existing one.

Keywords: Wetlands, sequential extraction, heavy metals

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

As áreas contaminadas¹ por resíduos industriais constituem-se em um dos graves problemas socioambientais do mundo moderno. Isto se deve, principalmente, à falta ou às dificuldades na aplicação de políticas específicas para essas áreas, possibilitando a contaminação do solo e das águas e, conseqüentemente, a disponibilidade de metais tóxicos ou compostos orgânicos na cadeia alimentar, gerando riscos ecológicos e para a saúde humana.

As políticas de gestão para sítios contaminados formalizadas pela maioria dos países desenvolvidos estabelecem entre suas abordagens dominantes a ação corretiva, ou seja, o desenvolvimento de medidas de remediação de forma planejada e sistematizada após a identificação e diagnóstico do problema.

Entretanto, nos países considerados em desenvolvimento, entre eles o Brasil, a abordagem dominante à questão dos sítios contaminados ainda é a negligência². Esta forma de abordagem caracteriza-se pelo não reconhecimento do problema e está vinculada, principalmente, às prioridades adotadas pelas jurisdições envolvidas.

A recuperação dessas áreas degradadas tem sido uma das principais preocupações nos países industrializados, sobretudo nessas últimas décadas. Este fato é decorrente da conscientização e pressão das comunidades no sentido de alcançar melhor qualidade de vida, do levantamento do passivo ambiental para privatização de empresas estatais ou transações entre empresas privadas, das dificuldades de avaliação econômica na incorporação de conglomerados e do avanço das pesquisas científicas sobre a disponibilidade e bioacumulação dos metais tóxicos e compostos orgânicos na cadeia alimentar.

Diante deste quadro, alguns instrumentos de gestão vêm sendo empregados nas políticas corretivas de solos contaminados. Entre estas políticas destaca-se o programa de Gerenciamento de Áreas contaminadas, desenvolvido pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), representando o Governo do Estado de São Paulo em

¹ Segundo o Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB 1999), áreas contaminadas (Acs) são sítios “onde há comprovadamente poluição causada por quaisquer substância ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados, e que determina impactos negativos sobre os bens a proteger, que são: a saúde e bem-estar da população; a fauna e flora; a qualidade do solo, das águas e do ar; interesses de proteção à natureza/paisagem; o ordenamento territorial e planejamento regional e urbano; e segurança e ordem pública”.

² “A negligência é uma resposta característica de jurisdições onde ainda não há um reconhecimento público do problema. Este pode ser do conhecimento de um grupo restrito de especialistas, mas não tem repercussão junto à opinião pública ou não é visto como importante pelos níveis administrativos decisórios ou pela elite política. Sob a alegação de não causar inquietude junto à população, o problema pode mesmo vir a ser camuflado, ratificando o fato de que não ter política explícita é uma forma de política pública, às avessas.” SANCHEZ (2001).

convênio com a *Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit GmbH (GTZ)*³. Este programa já desenvolveu, como instrumento de gestão, a primeira etapa do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB 1999), a proposta para o Protocolo analítico de preparação de amostras de solos para determinação de metais (QUINÁGLIA 2001) e os Valores orientativos para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB 2001).

Em desacordo com estas iniciativas, o Governo do Estado da Bahia não desenvolve nenhum programa específico para gestão de Áreas Contaminadas, nem mesmo, quando se refere a áreas abandonadas.

Todavia, a Universidade Federal da Bahia, desde a década de 1970, vem promovendo um dos maiores levantamentos epidemiológicos dos efeitos do chumbo e cádmio nas populações circunvizinhas à metalurgia de chumbo da Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda em Santo Amaro da Purificação, instalada em 1960 e abandonada em 1993. Essas pesquisas constataram não só um grande passivo ambiental atribuído à empresa, como também a falta de compromisso dos setores públicos e privados com os bens a proteger⁴, depois que a contaminação foi diagnosticada e amplamente divulgada pelos meios de comunicação.

Diante da constatação da contaminação nas populações pesquisadas e da existência de diversas rotas de exposição, o autor realizou uma primeira pesquisa sobre a contaminação dos solos e das águas superficiais e subterrâneas no sítio da Plumbum, com o intuito de identificar os níveis de contaminação e avaliar as formas de migração dos contaminantes (ANJOS 1998).

Essa pesquisa seguiu recomendações do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB 1999). Na primeira etapa,⁵ buscou-se levantar as características dos meios físico e antrópico do sítio, o histórico do empreendimento, a identificação e avaliação das áreas potencialmente contaminadas e a investigação confirmatória da contaminação, por meio da identificação das fontes, vias e mecanismos de transformação e transferência dos poluentes no sistema solo-água do sítio da Plumbum. O desenvolvimento destas etapas deu suporte para a proposição de estratégias corretivas e priorização de ações junto aos poderes públicos e a comunidade.

³ GTZ significa Sociedade de Cooperação Técnica do governo da Alemanha e tem como objetivo promover a cooperação técnica em projetos específicos dentro do tema Áreas Contaminadas e capacitar a CETESB para atuar no gerenciamento dessas áreas.

⁴ Segundo a Política Nacional do Meio Ambiente (Lei 6.938/81), são considerados bens a proteger: a saúde e a bem-estar da população; a fauna e a flora; a qualidade do solo, das águas e do ar; os interesses de proteção à natureza/paisagem; a ordenação territorial e planejamento regional e urbano; e a segurança e ordem pública.

⁵ De acordo com o fluxograma de Gerenciamento de Áreas Contaminadas esta etapa está correlacionada ao processo de Identificação de Áreas Contaminadas, que estabelece etapas intercaladas de priorizações, cadastros, classificação e avaliação preliminar dos contaminantes.

Esses estudos anteriores constataram que as maiores concentrações de metais pesados se encontram acumulados em uma zona alagadiça⁶ ou *wetland*, a jusante do barramento de escória contaminada por chumbo e cádmio produzida pela Plumbum durante os seus 33 anos de operação.

As *wetlands* são denominados “rins” do ciclo das águas globais, porque sempre causam melhoria na qualidade da água. Resumidamente, constituem-se em áreas de baixa declividade cobertas com água temporária ou intermitente, que podem se desenvolver de forma natural ou construída pelo homem. Atualmente, são intensamente utilizadas no mundo todo como técnica de controle da poluição de resíduos domésticos e industriais.

A zona alagadiça diagnosticada teve sua origem a partir de um aterro para canalização de águas pluviais do empreendimento e se desenvolveu como uma *wetland*⁷ com extensão em torno de 90m.

Nesta área constatou-se as seguintes características: pH básico; textura do solo argiloso a muito argiloso, presença de argila do tipo montmorilonítica, alta capacidade de troca catiônica, elevada percentagem de matéria orgânica, concentrações de metais nas camadas superficiais do solo de até 8.200 µg/g de Pb e 117 µg/g de Cd e vegetação predominante de *Typha sp.* (ANJOS 1998).

A avaliação preliminar destes resultados demonstra que, possivelmente, os processos geoquímicos de precipitação, sorção e complexação estão sendo eficazes na retenção do chumbo e cádmio nesta *wetland*.

Neste trabalho a pesquisa foi realizada com o intuito de estudar a retenção dos contaminantes nesta *wetland*. Para avaliar a eficiência da *wetland* da Plumbum como medida de controle da poluição, foi planejado um levantamento semanal de parâmetros de controle com a duração de um ano. Neste levantamento foram quantificados e avaliados parâmetros físico-químicos para as águas pluviais e águas superficiais da zona alagadiça, além de serem analisadas as concentrações dos metais pesados que entram e saem do sistema úmido. Junto a este levantamento foi realizada análise química, por extração seqüencial, nos sedimentos da zona alagadiça com o intuito de determinar as concentrações de metais potencialmente disponíveis para o sistema.

⁶Todas as áreas conceituadas como áreas molhadas, úmidas, alagadiça, pântano, brejos, charcos, manguezais, entre outros foram englobadas como *wetlands* em 1956 pelo *U.S. Fish and Wildlife Service* do Governo Americano. (TINER 1999).

⁷ As *wetlands* podem ser naturais ou construídas, as principais diferenças entre elas são que nas construídas, pode-se escolher as espécies vegetais, a composição do solo, existe o efetivo controle do que entra e sai do sistema (projeto hidrológico) e, a depender do tamanho, podem ser instaladas, em praticamente todas as áreas urbanas ou rurais.

Durante a execução da pesquisa houve uma modificação significativa das condições físicas da área, uma vez que, atendendo a uma determinação judicial, a empresa recobriu o barramento de escória com solo e, nesse processo, aterrou parte da *wetland*.

Desta forma, a pesquisa teve que ser reformulada, para avaliar a eficiência da *wetland* da Plumbum e, também, os efeitos do recobrimento da escória. Em sua reformulação o trabalho teve três fases distintas: a primeira, antes do recobrimento, teve como objetivo avaliar a zona alagadiça como técnica de controle da contaminação proveniente da escória; a segunda etapa, que foi realizada durante a execução do projeto de recobrimento, avaliou o projeto técnico de contenção aplicado pela Plumbum, sua execução e interferência no sistema da *wetland*; a terceira etapa, desenvolvida após o recobrimento, teve como objetivo avaliar a eficiência do projeto desenvolvido pela Plumbum, tendo como controle as pesquisas desenvolvidas na primeira fase.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

Esta pesquisa tem por objetivo geral avaliar um sistema compreendido por um barramento de resíduo tóxico (escória) e uma zona alagadiça (*wetland*), pesquisando a atual capacidade de retenção ou remoção e o potencial de disponibilidade dos metais Chumbo (Pb), Cádmio (Cd), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Magnésio (Mg) e Cálcio (Ca) na área alagada, utilizando parâmetros de suporte e análises químicas para a escória contaminada, as águas pluviais e superficiais, além do sedimento da *wetland*. Quanto aos objetivos específicos, são os seguintes:

- a) Investigar a influência do pH das águas da chuva no sistema composto pelo barramento de escória e a zona alagadiça;
- b) Investigar os metais contidos na fonte de contaminação representados pela escória;
- c) Investigar a distribuição temporal e espacial das concentrações dos metais contidos nas águas superficiais que entram e saem da *wetland*;
- d) Avaliar a eficiência da zona alagadiça na retenção dos metais, tendo como referência os padrões de efluentes líquidos aplicados pela Resolução Conama 20/86;
- e) Avaliar os atuais níveis de retenção e potencial disponibilidade dos metais contidos no sedimento da *wetland*, especificamente, nas fases trocáveis do solo, nas fases associadas a carbonatos, óxidos de Fe e Mn, na matéria orgânica e na fração residual do sedimento (análise química por extração sequencial);
- f) Aplicar os resultados das análises por extração sequencial como ferramenta de planejamento para proposição da remediação do sítio da Plumbum;
- g) Avaliar o projeto técnico de recobrimento da escória realizado pela Plumbum, sua execução e sua eficiência como medida de controle da poluição;
- h) Avaliar a *wetland* da Plumbum como técnica de controle da poluição das águas superficiais proveniente dos lixiviados e/ou solubilizados da escória;
- i) Propor projeto de remediação alternativo para o sítio da Plumbum; e
- j) Instruir o Ministério Público e a Comissão de Meio Ambiente da Câmara de Deputados nas ações pertinentes e a Prefeitura de Santo Amaro da Purificação em ações de controle da poluição e promoção do bem-estar e da saúde pública.

CAPÍTULO 3: MODELO HIPOTÉTICO

A figura 3.1 representa um modelo conceitual hipotético de uma wetland como sistema retentor de metais, modificado do fenômeno global de circulação da água entre a superfície terrestre e a atmosfera – ciclo hidrológico -, e dos modelos de transferência de metais dentro da *wetland*, como discutidos por MITSCH e GOSELINK (1993), KADLEC e KNIGHT (1996), KADLEC (1998) e WOOD e SHELLEY (1999).

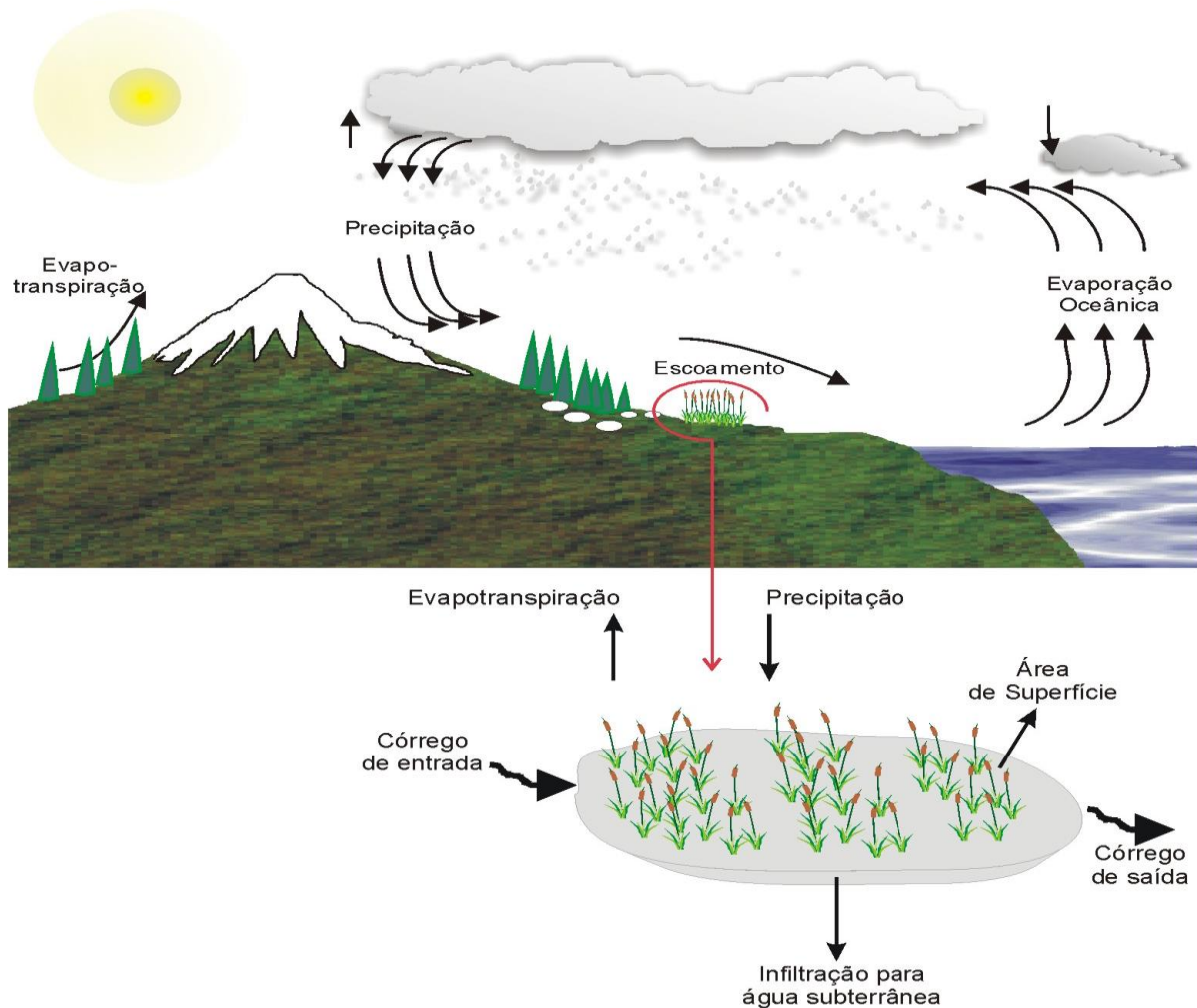


Figura 3.1 – Ciclo hidrológico (modificado de Rebouças 1999) e detalhe dos componentes hidrológicos para *wetlands* construídas, com base em KADLEC e KNIGHT (1996).

Modelos matemáticos de transferência de metais foram desenvolvidos a partir de *wetlands* construídas, predominantemente para tratamento de efluentes domésticos, de acordo com os estudos desenvolvidos para balanço de massa, tendo como premissas a qualificação e quantificação dos elementos tóxicos na entrada do sistema, os processos envolvendo os ciclos

biogeoquímicos que ocorrem dentro do *wetland* e a qualificação e quantificação das espécies químicas na saída do sistema.

A figura 3.2 ilustra uma proposta de modelo de fluxo hídrico e transferência de metais na *wetland* do sítio da Plumbum. Este modelo baseia-se nas condições naturais apresentadas pelo sistema e, por se tratar de um sistema sem projeto hidráulico capaz de dimensionar o volume e a vazão dos efluentes não foi possível efetuar para um balanço de massa, prática comum nas *wetlands* construídas.



Figura 3.2 -Modelo de fluxo hídrico proposto para a *wetland* da Plumbum

Na verdade, a *wetland* da Plumbum é artificial, mas não foi projetada para ser uma *wetland*, e muito menos para ter função de retenção de metais ou tratamento de efluentes. Trata-se de uma área alagada devido a um aterro de ferrovia, o qual foi dotado de uma tubulação de descarga. Trata-se, portanto, de uma *wetland* involuntariamente construída que, fortuitamente, contribui para evitar a poluição do rio Subaé e seu estuário.

O modelo conceitual hipotético sugerido para o sítio da Plumbum (Figura 3.3) tem como fonte natural de energia a precipitação (águas pluviais), responsável pelos processos de lixiviação e/ou solubilização dos metais na fonte de contaminação (barragem de escória). A via de transporte dos contaminantes é a água superficial, responsável pelos processos de lixiviação e/ou solubilização dos metais contidos na escória e pelos processos de precipitação, sorção, complexação e oxirredução dos metais no solo hidromórfico da *wetland*.

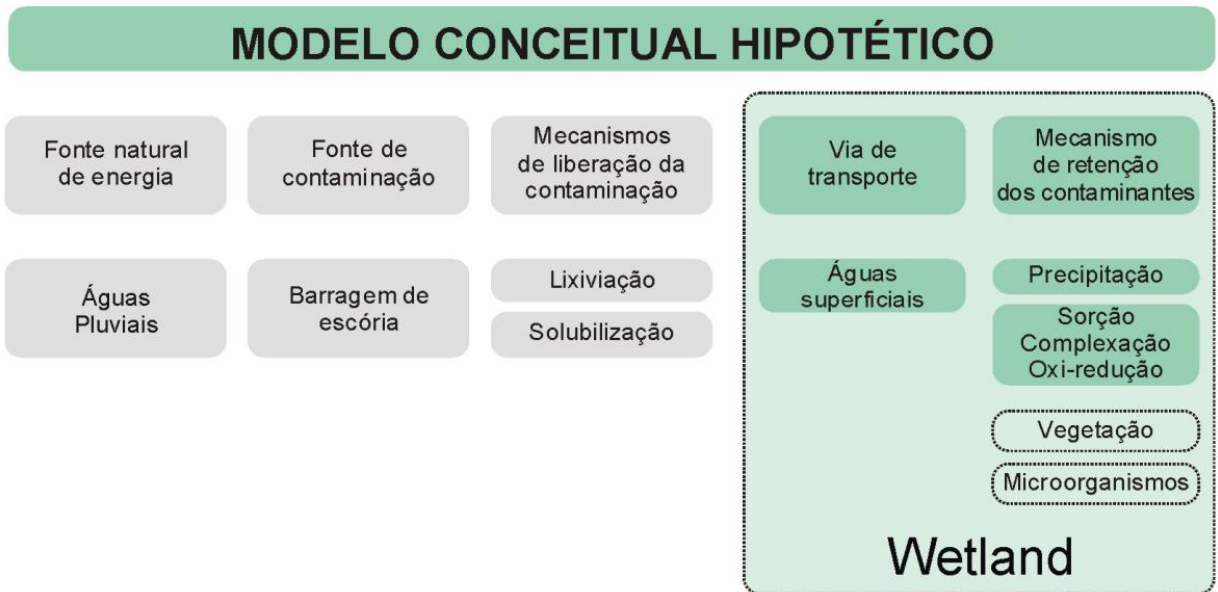


Figura 3.3 – Modelo conceitual hipotético para o sistema do barramento de escória e da *wetland* da Plumbum

Vale a pena salientar que os processos de retenção dos metais na *wetland* envolvem também a vegetação e os microrganismos. Estes parâmetros, entretanto, não farão parte desta pesquisa, tendo em vista sua complexidade e por estarem fora da abordagem metodológica proposta para o desenvolvimento deste trabalho.

CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia desenvolvida para esta pesquisa visa estudar os efeitos produzidos pela precipitação pluviométrica em um sistema composto por um barramento de escória contendo metais pesados e uma pequena zona alagadiça desenvolvida à jusante do barramento (Foto 4.1).

As intervenções efetuadas pela Plumbum durante o desenvolvimento da pesquisa, realizando o recobrimento da escória, tiveram como consequência o aterro do ponto fixo de surgência através do qual era feito o monitoramento das águas lixiviadas da escória (P1). Este fato condicionou a reformulação do plano de pesquisa tendo em vista a necessidade de uma compatibilização dos levantamentos antes, durante e depois do recobrimento da escória.



Foto 4.1 – *Wetland* da Plumbum com predomínio da vegetação *Typha sp.* (taboa).

Para avaliar as especificidades dessa área foram realizados os seguintes levantamentos de campo:

- mapeamento topográfico (em escala 1:3000);
- levantamento pluviométrico;
- levantamento de parâmetros físico-químicos das águas superficiais;
- amostragem das águas superficiais da zona alagadiça para análise de metais, e

- amostragem do sedimento da *wetland* e solo do seu entorno.

Para as águas da chuva foram medidos o pH e a pluviometria semanal, enquanto na zona alagadiça da Plumbum foi amostrada semanalmente a água superficial para análises químicas quantitativas dos seguintes metais: Alumínio (Al), Chumbo (Pb), Cádmio (Cd), Cálcio (Ca), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Ferro (Fe), Magnésio (Mg), Manganês (Mn), Níquel (Ni) e Zinco (Zn).

Com o intuito de avaliar a mobilidade dos metais nas águas superficiais da zona alagadiça foram medidas, semanalmente durante o período de um ano, as seguintes variáveis físico-químicas: potencial hidrogeniônico (pH), potencial de oxirredução (Eh), oxigênio dissolvido (OD), temperatura e condutividade.

Quanto aos sedimentos da *wetland* e solo do seu entorno, foram realizadas análises químicas por extração sequencial, com o objetivo de avaliar a potencial disponibilidade dos metais Pb, Cd, Cu e Zn nas diversas fases geoquímicas do sedimento.

O método de pesquisa contemplado para a área se caracteriza como uma abordagem de caráter eminentemente quantitativo⁸.

O planejamento da pesquisa no sítio da Plumbum envolve procedimentos específicos aplicados em metodologias para gerenciamento de sítios contaminados por resíduos industriais, diferentemente do que foi desenvolvido por MARKER *et al.* (1994), POMPÉIA (1994), SÁNCHEZ (1995), CETESB (1996), GLOEDEN *et al.* (1997), LEITE *et al.* (1997) e SÍGOLO (1997). Estes autores abordam apenas as principais etapas de planos para gerenciamento de sítios.

Todavia, pesquisas realizadas por BERNARDES JUNIOR (1995), CUNHA (1997), ANJOS (1998), GLOEDEN (1999) e SILVA (2001) em sítios contaminados, apresentam metodologias com detalhamento de etapas e suas prioridades. Estes estudos demonstram que, mesmo em razão das inúmeras variáveis encontradas nos diferentes sítios contaminados (diferentes produtos químicos, fontes de contaminação e aspectos físicos, geoquímicos e biológicos), os diversos procedimentos para identificar, priorizar, investigar e avaliar são geralmente pré-estabelecidos.

Estes conjuntos de medidas e procedimentos sequenciados específicos são amplamente abordados em CETESB (1999 e 2001) e SCHIANETZ (1999), e tem como objetivo

⁸ Segundo VARGAS (1985) apud BERTO e NAKANO (1998), a ciência moderna tem usado a combinação do método hipotético-dedutivo proposto por Galileu para designação da pesquisa quantitativa. Dentro deste enfoque, a pesquisa quantitativa tem como características a coleta sistemática de dados, a criatividade, a percepção da relevância dos dados coletados, a atualização sistemática e o acréscimo de novas idéias e teorias (GHAURI *et al.* 1995 apud BERTO e NAKANO 1998).

identificar e avaliar os impactos registrados nos sítios contaminados, além de orientar e propor medidas corretivas para a recuperação da área e seu uso adequado.

Dentro deste propósito, as seguintes atividades foram consideradas essenciais para nortear a pesquisa: levantamento bibliográfico; planejamento das atividades de levantamento de campo; seleção dos pontos para medidas “*in situ*” de parâmetros de qualidade de água da *wetland* e da amostragem para análise de metais; seleção e amostragem do sedimento e solo; implantação do pluviômetro para amostragem das águas de chuva na área próxima ao sítio estudado; escolha de métodos de análises químicas para determinação das concentrações dos metais e a utilização de método estatístico para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos. Nesta pesquisa, os dados de campo e laboratório serão tratados de forma distinta.

4.1 Metodologia

A proposta inicial para avaliação do sistema compreendido pelo barramento da escória e da *wetland* da Plumbum teve como objetivo principal analisar a correlação entre o pH e o volume das águas pluviais com as concentrações de metais lixiviados e/ou solubilizados da escória. Esta pesquisa foi concebida para ser desenvolvida em dois pontos fixos, entrada (P1) e saída (P2) da zona alagadiça, em um ciclo hidrológico anual, com início programado para janeiro de 2001.

Entretanto, a proposta inicial teve que ser modificada em função do cumprimento às determinações contidas nos autos da Ação Civil Pública nº 302/97 do Juízo de Direito Civil da Comarca de Santo Amaro da Purificação, no Estado da Bahia. Esta Ação Civil foi iniciada pelo Ministério Público Estadual como pedido de antecipação de tutela e determinou “o encapsulamento superficial do vale da escória, ou seja, o encapsulamento hidráulico obedecendo as exigências do controle da poluição do solo e das águas constantes nas Normas NBR-1183 e 1264” (NETO 2001).

As obras propostas pelo Ministério Público foram iniciadas em abril de 2001, por intermédio da Empresa Morsa Engenharia Ltda. Todavia, com o andamento dos trabalhos foi constatado que não se tratava de um encapsulamento, e sim de um recobrimento superficial fora dos procedimentos estabelecidos pelas normas supracitadas.

O recobrimento do barramento de escória causou o aterro do ponto fixo de surgência das águas lixiviadas da escória (P1), tornando imperativo a mudança da metodologia, que previa o levantamento de parâmetros de suporte e análise química de metais pelo período de um ano.

Diante das novas condições do meio físico foram revistos os procedimentos para o desenvolvimento metodológico da pesquisa cujas metas passaram a ser: (i) o levantamento dos metais e parâmetros de suporte na *wetland* da Plumbum com o intuito de avaliar a migração dos metais para o rio Subaé; e (ii) a análise do projeto de recobrimento como técnica de remediação da área contaminada.

A primeira etapa (os levantamentos anteriores ao recobrimento da escória) foi desenvolvida nos primeiros cinco meses da pesquisa, até que o ponto P1 fosse aterrado, e teve como objetivo avaliar a remoção e a disponibilidade dos metais da *wetland* da Plumbum como indicadores da contaminação.

A segunda etapa, desenvolvida durante a execução do recobrimento, foi realizada nos meses de junho e julho de 2001 e teve como objetivo avaliar a instalação do projeto de recobrimento e sua interferência no comportamento dos metais na zona alagadiça da Plumbum.

A terceira etapa, desenvolvida após o projeto de recobrimento da escória, foi realizada de agosto a dezembro de 2001 e teve como objetivo avaliar a eficiência do recobrimento da escória e o monitoramento dos metais da zona alagadiça para o rio Subaé.

4.1.1 – Pesquisa de campo

A pesquisa de campo foi realizada utilizando procedimentos normalizados para os seguintes levantamentos: localização e amostragem na estação das águas pluviais; locação dos pontos de coleta das águas superficiais, sua frequência e amostragem; e a localização e amostragem do sedimento da zona alagadiça e do solo.

4.1.1.1 – Mapa topográfico

Foi confeccionado um mapa topográfico na escala 1:100 da área que compreende as instalações da Plumbum e seu entorno imediato. Este levantamento foi realizado pelo Projeto Purifica⁸ com o objetivo de obter uma carta topográfica compatível com o detalhamento da

⁸ O Projeto Purifica ou Proposta para remediação de áreas degradadas pela atividade extrativa do chumbo em Santo Amaro da Purificação foi um projeto desenvolvido pelas Escolas Politécnicas da UFBA e USP, dando continuidade as pesquisas desenvolvidas por ANJOS (1998). O projeto foi realizado com recursos da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) no valor de R\$ 259.000,00. Além da USP, participaram como unidades co-executoras o Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CEPED) e o Centro de Recursos Ambientais (CRA).

pesquisa (Figura 4.1). Este mapa original, em formato AUTOCAD, foi modificado e adaptado para a escala 1:3000 neste trabalho.

4.1.1.2 – Levantamento das águas pluviais

As águas pluviais se comportam como agente essencial nas funções desenvolvidas pelas *wetlands*, podendo influenciar a quantidade da água durante as estações do ano e especialmente, controlar a migração ou retenção dos metais no sistema.

Desta forma, os valores de pH e o volume de águas pluviais levantados durante um ano serviram como base para a avaliação das mudanças ocorridas entre a primeira e a terceira etapa da pesquisa. Estes valores permitiram também a correlação das concentrações de metais analisados, na entrada e na saída da zona alagadiça.

- **Localização e instalação da estação de amostragem.**

A escolha do local para instalação da estação de amostragem das águas pluviais priorizou: (i) a proximidade com o sítio estudado; (ii) a implantação da base em uma área desmatada; e (iii) a segurança do pluviômetro, em razão das instalações da Plumbum se encontrarem abandonadas e sujeitas a roubo.

A estação de amostragem é composta por um pluviômetro tipo MI-028. O pluviômetro foi instalado no dia 27 de dezembro de 2000 para que a primeira amostragem de 03 de janeiro de 2001 acontecesse depois de uma semana de coleta da água da chuva. Esta estação apresenta as seguintes especificações, contidas no Quadro 4.1:

Quadro 4.1 – ESPECIFICAÇÃO DO PLUVIÔMETRO TIPO MI-028

| | |
|--|---------------------|
| Material | Inox 304 N° 26 |
| Rabinet | Latão 378” |
| Braçadeira | Alumínio |
| Soldas | A ponto/estanho |
| Área de captação | 400 cm ² |
| Diâmetro da boca | 225,7 mm |
| Altura | 630 mm |
| Capacidade de milímetros de chuva | 200 mm |
| Peso | 3 Kg |
| Proveta calibrada | Vidro Pyrex |
| Capacidade da proveta | 25 mm |
| Divisão da escala da proveta | 0,2 mm |

- **Frequência e coleta das amostras**

A frequência da amostragem das águas pluviais foi semanal, às quartas-feiras pela manhã, durante todo o ano de 2001, e se realizou por meio de uma proveta calibrada de vidro Pyrex. A proveta foi lavada com água deionizada antes e depois da coleta da amostra.

- **Medida do parâmetro físico-químico e volume das águas pluviais**

A análise do pH, parâmetro físico-químico não conservativo⁹, foi realizada “*in situ*” por meio de um medidor de qualidade de água portátil, marca U 10 da HORIBA e a calibragem do equipamento foi realizada por meio da solução padrão específica para o parâmetro físico-químico amostrado.

4.1.1.3 – Levantamento das águas superficiais na zona alagadiça

O levantamento das águas superficiais da zona alagadiça foi realizado para as determinações dos parâmetros físico-químicos (coleta de dados *in situ*) e dos metais pesados e de suporte para análises químicas quantitativas, em estações de localização rigorosamente controlada.

⁹ Os parâmetros físico-químicos não conservativos “são aqueles que, temporariamente, podem variar de forma rápida e significativa tais como pH, Eh e temperatura” (MESTRINHO 1997).

• **Localização das estações de amostragens**

Na primeira etapa, antes do recobrimento, o levantamento foi feito nos pontos de surgência das águas do barramento da escória (ponto P-01) e na saída da wetland (entrada da tubulação da zona de aterro) (ponto P-02), (Figura 4.2). Na segunda etapa (durante o recobrimento da escória) foram coletadas amostras somente no ponto P-02. Finalmente, na terceira etapa (depois do recobrimento da escória) a amostragem foi realizada no ponto P-02 e em um terceiro ponto denominado P-03 localizado na confluência da drenagem da Plumbum com o rio Subaé.

• **Frequência, coleta e preservação das amostras**

A amostragem, tanto para levantamento in situ dos parâmetros de suporte quanto para as análises químicas dos metais foram realizadas semanalmente durante o ano de 2001. A amostragem dos parâmetros de suporte nas águas superficiais foi realizada por meio de copo coletor plástico pertencente ao medidor de qualidade de água (Foto 4.2). Para este procedimento não foi necessária a preservação das amostras, em virtude de as medidas serem efetuadas “in situ”.

Para as análises químicas foram realizadas coletas em frascos de vidro de 1000 ml, tendo as amostras sido preservadas em 1% de ácido nítrico concentrado.

• **Levantamento de parâmetros físico-químicos das águas superficiais.**

As análises dos parâmetros de suporte, potencial hidrogeniônico (pH), temperatura, condutividade, oxigênio dissolvido e potencial de oxi-redução (Eh) foram realizadas in situ por meio de um medidor de qualidade de água, modelo U 10 da HORIBA. Para controlar a qualidade dos dados levantados foi realizado mensalmente um levantamento dos mesmos parâmetros de suporte utilizando outro medidor de qualidade de água, o 230A da ANALYSER.

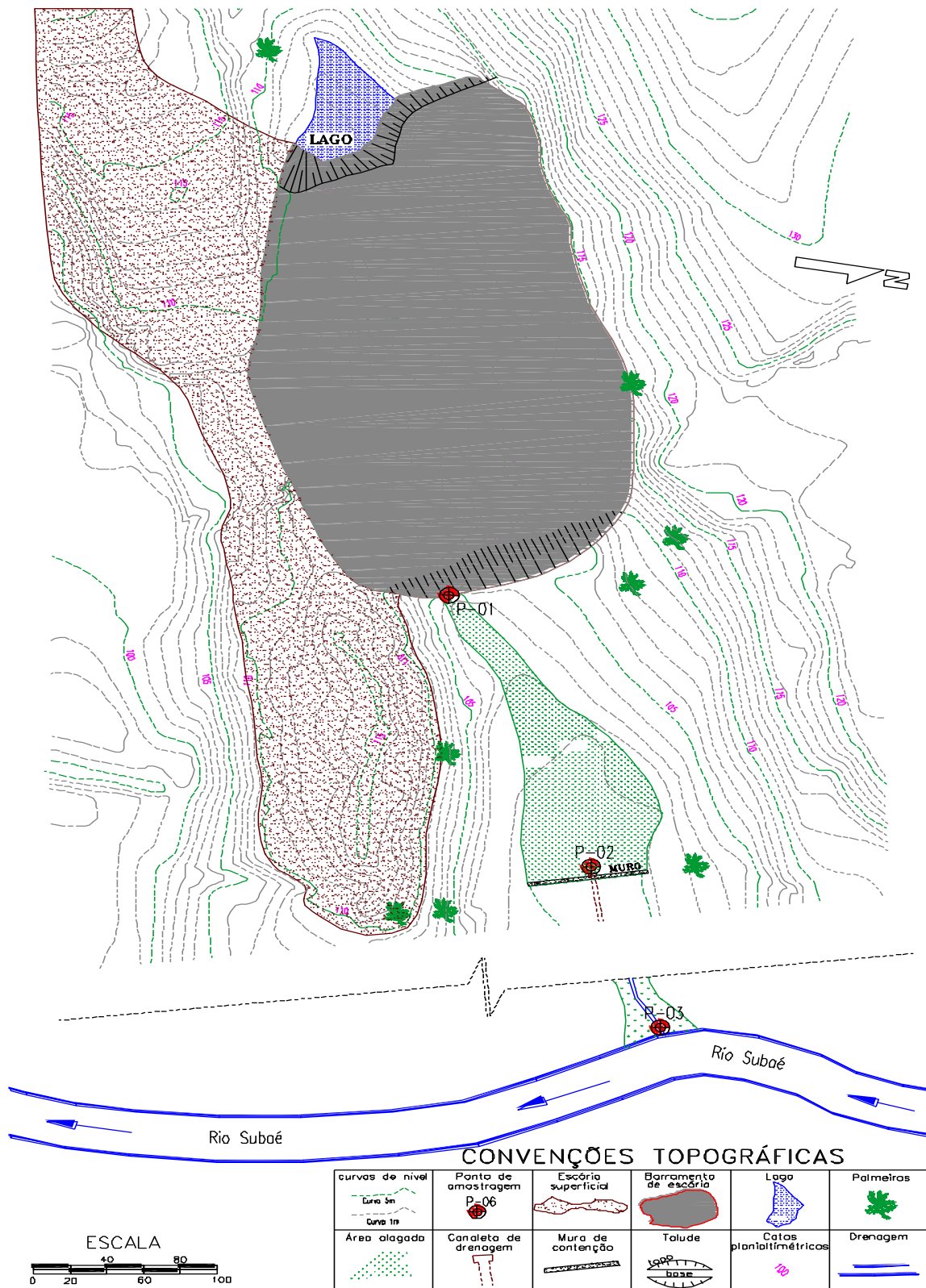


Figura 4.2 – Localização dos pontos de amostragem das águas superficiais



Foto 4.2 – Medidor de qualidade HORIBA

A calibragem dos equipamentos foi realizada por meio de soluções-padrão adquiridas da empresa representante de cada equipamento.

Foram realizadas 22 amostragens semanais na primeira etapa, correspondente aos dados obtidos antes do recobrimento da escória efetuada, 8 amostragens semanais durante o recobrimento do barramento da escória e 22 amostragens semanais na terceira etapa.

- **Levantamento das águas superficiais para análise de metais**

A amostragem das águas superficiais para análise química total dos metais contemplou a mesma estratégia estabelecida para o levantamento dos parâmetros físico-químicos. Durante 52 semanas, as amostras de águas superficiais para análise química de metais foram coletadas após as medidas realizadas para os parâmetros físico-químicos.

Os pontos de coleta foram os mesmos do levantamento dos parâmetros físico-químicos e a coleta das águas superficiais destinou-se à determinação dos teores dos metais Al, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Zn, Mn, Co, Cr, Ni e Pb por análises químicas quantitativas. A

amostragem foi realizada de acordo com os procedimentos do Guia de coleta e preservação de amostra de água (CETESB 1988). As amostras foram coletadas em frascos de polietileno, com volume de 1 litro, preservadas com 5 ml de HNO₃ concentrado por litro e mantidas a uma temperatura de 04 °C.

4.1.1.4 – Levantamento do sedimento da zona alagadiça e solo do entorno

- **Localização da amostragem**

A amostragem do sedimento e solo foi realizada em sete pontos distintos: cinco amostras de sedimento dentro da zona alagadiça (AW - 01; 02; 03; 04 e 05), uma amostra de solo (AW – 06) na margem direita da wetland (Figura 4.3), além de uma amostra de sedimento oriunda do ponto de controle, situada em uma outra zona alagadiça (AW – 00) localizada a norte do sítio da Plumbum, a margem direita da estrada para o distrito da Pedra (16 km) e montante do rio Subaé (Foto 4.3). Este ponto de controle está fora da influência da drenagem que atinge a escória.

- **Frequência, coleta e preservação da amostra**

A amostragem de sedimento e solo foi realizada em uma única etapa e a coleta seguiu os procedimentos do Manual de Áreas Contaminadas (CETESB 1999). Com o objetivo de evitar a contaminação das amostras, optou-se pela estratégia de realizar a amostragem no período no qual a quantidade de água superficial nos sedimentos era muito baixa. Desta forma, os seguintes procedimentos foram considerados na elaboração do plano de amostragem.

1. Distribuição dos pontos de amostragem

Este procedimento teve como objetivo promover um levantamento de dados simples e representativos da área avaliada, considerando o custo de investigação, além de estimar a distribuição dos contaminantes presentes no sedimento e solo da área investigada. Por meio da avaliação dos dados pré-existentis verificou-se que a distribuição da contaminação na área está concentrada em determinados pontos, optando-se por uma malha com distribuição direcionada dos pontos de amostragem.

2. Número de pontos amostrados

Considerando a pequena extensão da zona úmida (90m de comprimento com largura maior de 18m), optou-se por 5 pontos dispostos em duas seções cruzadas.

3. Profundidade e quantidade e volume da amostragem

As amostras de solo e sedimentos foram coletadas a 10 cm de profundidade, homogeneizadas e distribuídas em duplicatas com volume em torno de 1kg.

4. Tipo do amostrador e coleta da amostra

Trado de caneco para solos argilosos e amostras armazenadas e preservadas em sacos plásticos de polietileno.

5. Procedimentos de amostragem

Limpar a área a ser amostrada; realizar a tradagem; dispor a amostra em bandeja de plástico; homogeneizar e acondicionar amostra em sacos plásticos e; proceder a descontaminação dos equipamentos antes da próxima amostragem com água deionizada.

6. Identificação da amostra

Cada saco plástico foi identificado com o número da amostra.

4.1.2 – Análises de laboratório

As pesquisas de laboratório foram realizadas nas seguintes instituições:

- Centro de Pesquisa e Desenvolvimento do Estado da Bahia (CEPED) efetuou as análises quantitativas para as águas superficiais e a leitura das soluções para análise sequencial do solo e sedimento (Método TESSIER et al. 1979);
- Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia realizou os procedimentos para preparação das amostras e separação das soluções para extração sequencial do solo e sedimento;
- Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo realizou análise semiquantitativa da percentagem dos óxidos presentes na escória por Fluorescência de Raio-X, e
- Laboratórios de Solo e de Química Inorgânica, respectivamente, dos Departamentos de Engenharia de Estrutura e Fundações da Escola Politécnica e de Química da Universidade de São Paulo iniciaram as análises por extração sequencial dos solos e sedimentos, utilizando os novos procedimentos normalizados pelo *Community Bureau of Reference* (BCR).

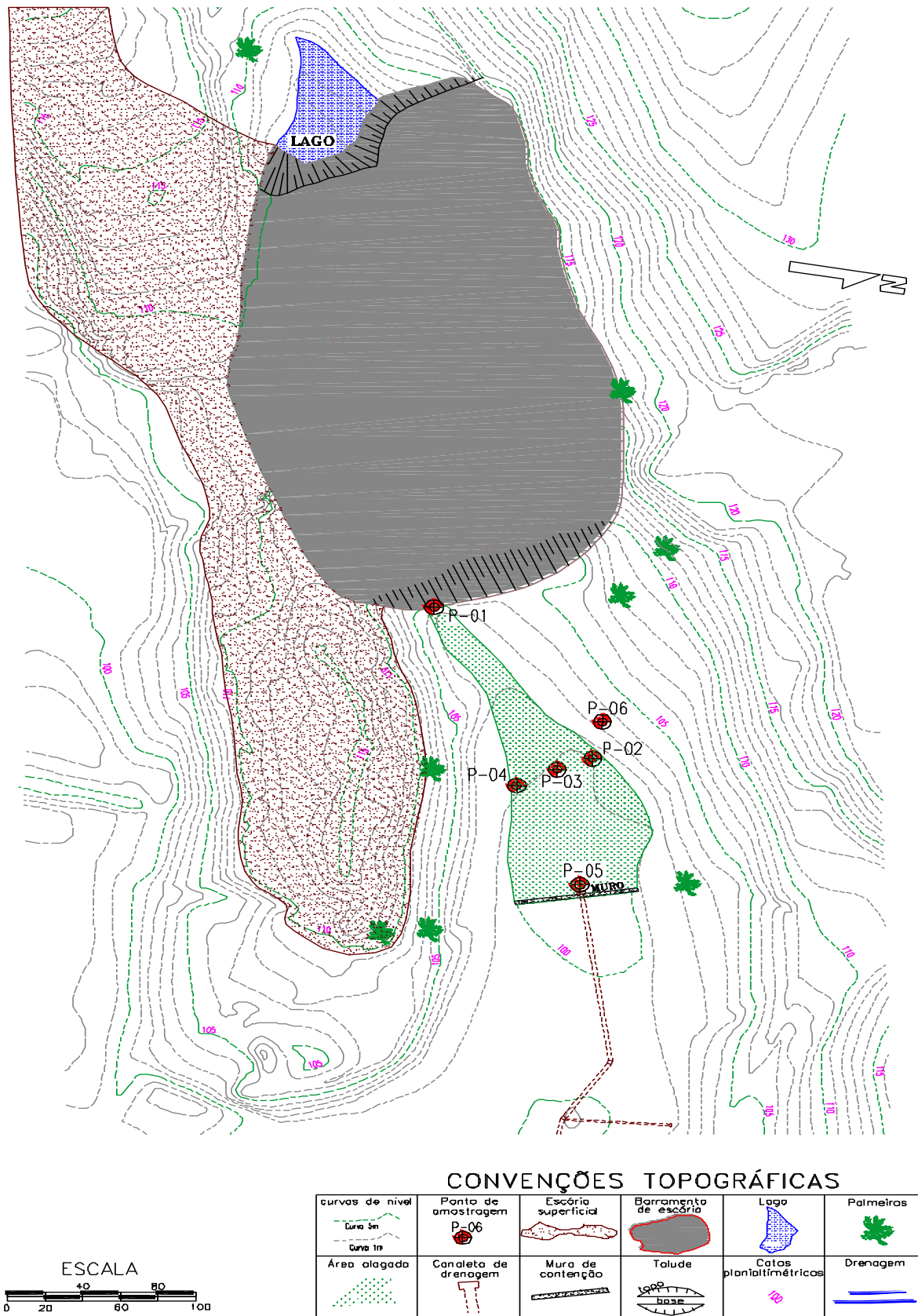


Figura 4.3 – Pontos de amostragem dos sedimentos e solo



Foto 4.3 – Zona alagadiça utilizada como controle dos metais do sedimento

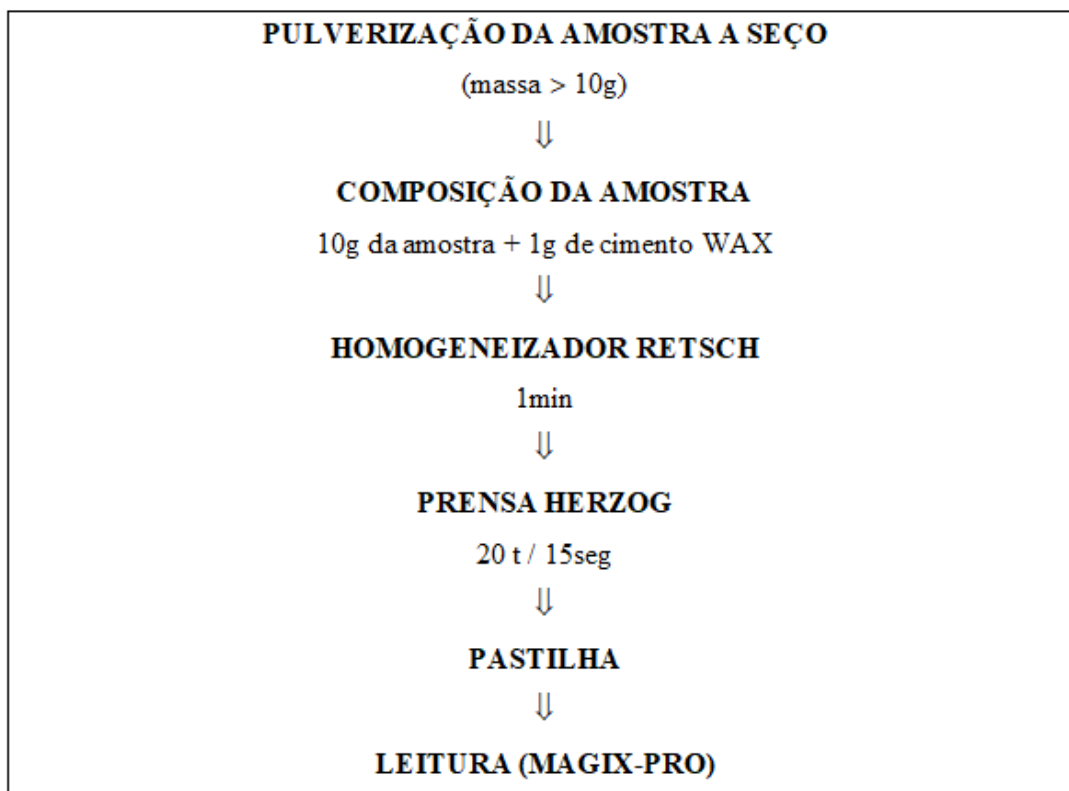
4.1.2.1 – Procedimento analítico para a escória

A escória produzida pela Plumbum é um resíduo tóxico perigoso (ANJOS e SÁNCHEZ 1997 e ANJOS 1998) e, por mais de três décadas foi depositada no solo do município de Santo Amaro da Purificação sem nenhuma medida de controle ambiental.

Para esta pesquisa foram coletadas amostras em dois furos no centro do barramento de escória realizados pelo projeto Purifica Os furos foram de sete metros e as seguintes amostras foram analisadas para determinação dos óxidos: Furo 33, amostras AM02 – Prof. 1,00 a 1,99m; AM03 – Prof. 3,00 a 3,99m; e AM06 – Prof. 6,00 a 6,99m; e o Furo 34, amostra AM02 – Prof. 1,00 a 1,99m; AM04 – Prof. 3,00 a 3,99m; e AM07 – Prof 6,00 a 6,99m.

O Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, realizou a preparação e a análise da escória, por Fluorescência de Raio-X.

Os procedimentos para confecção da pastilha e posterior leitura no Raio-X, segundo o LCT são apresentados no Figura 4.4:



Fonte: LCT

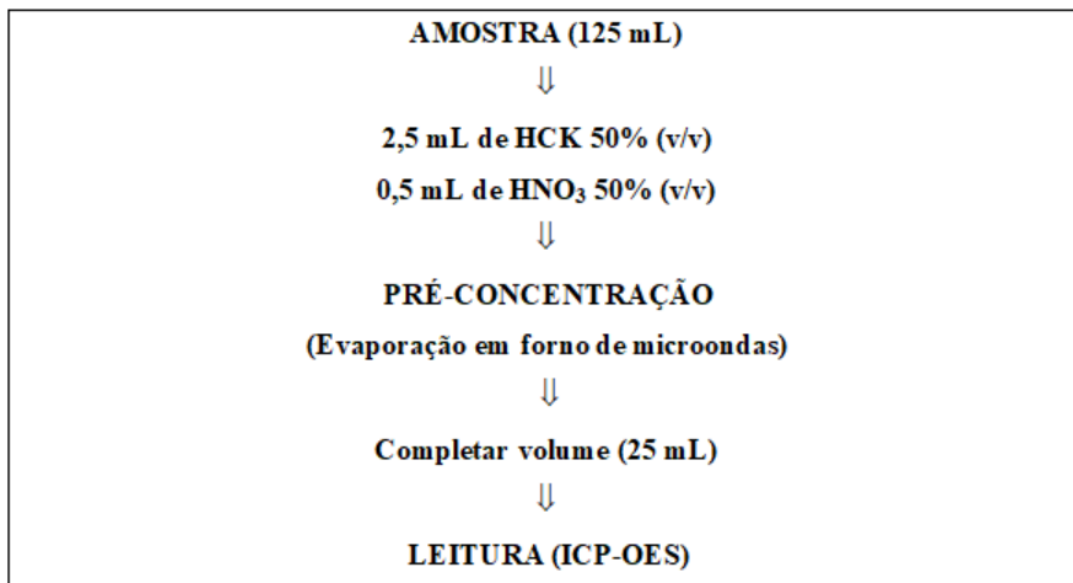
Figura 4.4 – Procedimentos para confecção da pastilha e leitura no Raio –X.

4.1.2.2 – Procedimento analítico para águas superficiais

As análises foram realizadas pelo CEPED, utilizando o método analítico de Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS) e Emissão Atômica por Plasma Induzido (ICP-OES), atendendo os procedimentos do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, 1998*. O esquema do procedimento é apresentado no Figura 4.5.

Foram utilizados o Espectrômetro Optima 3000 DV e o Perkin-Elmer (ICP) nas seguintes condições:

- Posição da tocha/leitura – Axial
- Nebulizador - GemCone High Solids
- Câmara de expansão – Ciclônica
- Detetor – Estado Sólido Segmentado (SCD)
- Ótica – Echelle (purgado com nitrogênio)
- Faixa de cobertura – 167nm e 782nm



Fonte: BANDEIRA (2002)

Figura 4.5 – Procedimentos analíticos para leitura das concentrações dos metais

Todas as amostras analisadas para metal total foram validadas por meio da metodologia que utilizou o ítrio como padrão interno para correção das interferências da matriz. Estas correções foram decorrentes da otimização dos parâmetros, tais como potência do plasma e vazão do nebulizador (BANDEIRA 2002)

Os resultados das amostras foram obtidos por meio da média de triplicatas e os limites de detecção instrumental (mg/L) do ICP-OES utilizados nas análises químicas foram os seguintes: Alumínio 0,024; Cádmio 0,00024; Chumbo 0,0072; Cobalto 0,0024; Cobre 0,0019; Cromo 0,00076; Ferro 0,0013; Magnésio 0,0084; Níquel 0,0029; e Zinco 0,00062.

4.1.2.3 - Procedimentos analíticos para sedimento e solo

A preparação e análise de amostras de solo e sedimentos para determinação de metais foram executados conforme os procedimentos estabelecidos por LAYBAUER (1995), MOZETO (1997), CETESB (1999), OLIVEIRA (2000) e QUINÁGILA (2001).

Após a coleta e preservação das amostras realizadas na fase de campo foram desenvolvidas as seguintes etapas para quantificação analítica (Figura 4.6).

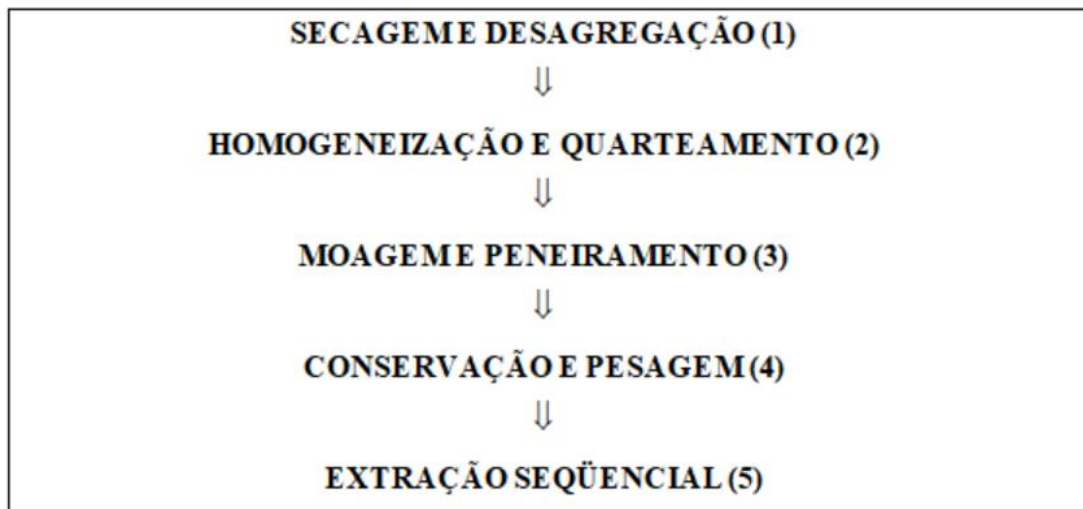


Figura 4.6 – Etapas para preparação e quantificação analítica das amostras

A secagem de 1kg de sedimento de cada amostra foi realizada em estufa a 40° C, posteriormente o material foi desagregado, sendo retirados restos de raízes e pedregulhos que não fazem parte do sedimento (1).

Em seguida, a amostra foi homogeneizada em caixas plásticas desinfetadas e quarteada com espátula previamente descontaminada. Foram acondicionadas amostras duplicatas em sacos de polietileno, devidamente identificados (2).

A moagem da porção quarteada foi realizada em gral de ágata e o maceramento da amostra foi realizado sem força excessiva, com o cuidado de não alterar o tamanho original da partícula. Terminada a moagem, a amostra foi passada em peneiras de aço inox com malha menor que 0,063 mm (3).

A porção da amostra com tamanho menor que 0,063 mm foi acondicionada em recipiente plástico identificado e colocada no dessecador, até a pesagem em balanças com precisão de 0,1 mg (4).

Para iniciar a análise por extração sequencial as amostras foram colocadas nos tubos da centrífugadora e para cada etapa foram colocados os reagentes estabelecidos na análise (5).

Análise por extração sequencial em uma amostra de solo e seis amostras de sedimentos da *wetland* foi realizado no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da UFBA. Esta análise teve como objetivo avaliar a quantidade de metais pesados potencialmente disponíveis no sedimento e solo contaminado da Plumbum.

O procedimento adotado para a extração sequencial dos metais na *wetland* da Plumbum teve como referência métodos que utilizaram amostras de sedimentos, tais como

TESSIER et al. (1979), modificados no Brasil, por JORDÃO et al. (1990), NASCIMENTO et al. (1997), LACERDA et al. (1998) e OLIVEIRA (2000)⁹.

Os métodos de fracionamento citados fornecem informações a respeito das frações químicas e da proporção do metal que é solubilizado por um reagente específico. As frações principais são as seguintes (Quadro 4.2): fração trocável, referente a metais fracamente adsorvidos às argilas, à matéria orgânica e aos óxidos de ferro e manganês; fração solúvel em ácido dos metais ligados a carbonatos; fração reduzível dos metais ligados a óxidos de ferro e manganês; fração oxidável dos metais ligados à matéria orgânica e sulfetos; e fração residual da matriz mineralógica.

As soluções obtidas nas fases trocáveis, carbonática, redutível, oxidável e residual do sedimento e solo foram enviadas ao CEPED, quando foram analisadas as concentrações de chumbo, cádmio, zinco e cobre pelo método de Espectrometria de Absorção Atômica em Chama.

Na etapa inicial da extração sequencial, a fase trocável, será liberada da superfície dos sólidos todos os metais fracamente adsorvidos¹⁰ nos argilominerais, óxidos hidratados de manganês e ferro e ácidos húmicos (NASCIMENTO 1997), além dos metais encontrados nas águas intersticiais, principalmente dos sedimentos (JAAGUMAGI 2002).

Nesta fase são utilizados diversos tipos de reagentes tais como: sais ácidos e bases fortes, por exemplo, KNO₃ ou MgCl₂; ou sais de bases fracas como os acetatos de amônia (NH₄OAc) têm sido usados em diferentes análises.

A fase ligada aos carbonatos é facilmente solúvel por representar um grupo de minerais com estrutura relativamente simples (KLAMT e MEURER 1999). Os metais associados à fase carbonática são liberados por meio de ácidos, tais como o ácido acético ou o acetato de sódio (URE et al. 1993).

⁹ As análises por extração sequencial utilizando a metodologia do BCR, desenvolvidas nas amostras de solo e sedimentos da zona alagadiça da Plumbum, não foram realizados em tempo para apresentação nesta tese.

¹⁰ A adsorção é um processo que envolve o acúmulo ou a concentração de substâncias na superfície ou na interface de sólidos ou líquidos, podendo ser distinguida em adsorção física, que envolve forças intermoleculares fracas, e adsorção química, envolvendo a formação de ligações químicas complexas (NEDER 1998).

Quadro 4.2 – PROCEDIMENTOS PARA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

| Fração | Método |
|-------------------|--|
| Trocável | 20 mL acetato de amônio (1M), pH 7, agitação 2h, temperatura ambiente, centrifugação 30min/3000RPM, solução em balão 50 mL. |
| Carbonatos | 20 mL acetato de sódio (1M), pH 5, agitação 12 h, temperatura ambiente, centrifugação 30min/3000RPM, solução balão de 100 mL. |
| Redutível | 40 mL NH ₂ OH.HCL (0,1M) + CH ₃ COOH (25%), pH 2, agitação 6h, aquecimento a 96 °C (Foto 4.4), centrifugação 30min/3000RPM, solução em balão de 50 mL (Foto 4.5). |
| Oxidável | 1ª fase. 3mL HNO ₃ (0,02M) + 5 mL H ₂ O ₂ (30%), pH 2, aquecimento 85 °C, agitação ocasional por 2h. 2ª fase. Inserir 3 mL H ₂ O ₂ (30%), pH 2, aquecimento 85 °C, agitação constante por 3h. 3ª fase. Esfriar a solução, adicionar 5NH ₄ OAc (3,2M) em 20 mL de ácido nítrico, agitação constante a frio por 30 min, solução em balão de 50 mL. |
| Residual | Decomposição tri-ácida 1ª fase. 10 mL de HF+5mL de ácido nítrico (secura) 2ª fase. 5 mL de ácido fluorídrico + 5mL ácido nítrico + 5 mL de ácido perclorico (leva a secura) 3ª fase. 5 mL de ácido fluorídrico + 5 mL de ácido nítrico + 2 mL de ácido perclorico (leva a secura) 4ª fase. Dissolver os sais com solução de ácido clorídrico (10 mL) a (6M) |

Fonte: Modificado de TESSIER et al. (1979)



Foto 4.4 – Agitadores com Beker contendo os tubos de ensaio com a solução da fase redutível.



Foto 4.5 – Balão de 50 mL com as soluções das amostras sendo completado com água deionizada.

A fase redutora está correlacionada aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Segundo NASCIMENTO op cit., estes óxidos são termodinamicamente instáveis sob condições anóxicas e são excelentes receptores de metais pesados. Nesta fase é importante que os reagentes utilizados para quebrar as ligações entre os metais e os óxidos também não ataquem os minerais silicáticos e as ligações entre os metais e a matéria orgânica (OLIVEIRA 2000).

Segundo URE op cit., os principais tipos de reagentes utilizados para esta fase são: o cloreto de hidroxilamina $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ em ácido acético ou nítrico; oxilato de amônia; e mistura de ditionito de sódio, citrato de sódio e bicarbonato de sódio.

A fase oxidável está ligada à matéria orgânica e aos sulfetos e os procedimentos adotados priorizam condições oxidantes para degradação da matéria orgânica e dos sulfetos associados baseados em água oxigenada (H_2O_2). Entretanto, segundo URE et al. (1993), nenhum método aplicado parece satisfatório para separação desta fase.

A fase residual corresponde à análise dos metais na sua estrutura mineral, esta fase caracteriza-se pela não disponibilidade dos metais. Para liberar os metais são utilizadas soluções tri-ácidas, com ácidos fluorídrico, nítrico e perclórico.

CAPÍTULO 5: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1 O que são *Wetlands* (zonas alagadiças ou úmidas)?

Segundo TINNER (1999), *wetland* é um termo genérico utilizado para definir um universo de *habitats* úmidos, que são conhecidos sob diversas denominações, como banhados, pântanos, brejos, zonas alagadiças, charcos, manguezais e áreas similares, estando sujeitos a inundações periódicas ou permanentes, que mantêm o solo suficientemente saturado para o estabelecimento de plantas macrófitas¹¹ e o desenvolvimento de solos hidromórficos¹². Estas condições influenciam no controle de toda a biota (plantas, animais e microrganismos) aliado às especificidades de diferentes regimes hidrológicos, clima e geomorfologia (KADLEC e KNIGHT 1996).

A importância socioeconômica das *wetlands* vem de tempos primórdios com a ocupação do delta dos rios Tigre e Eufrates. Esta área, considerada como berço da humanidade, encontra-se inserida em uma enorme e complexa *wetland*, que durante todos estes séculos têm sustentado milhares de famílias, em especial com sua produção agrícola.

Algumas *wetlands* estão entre os maiores sistemas naturais produtivos da terra e são de vital importância para a conservação da biodiversidade do planeta, entre as quais podem-se destacar os manguezais, que ocupam grande faixa do litoral brasileiro, os igarapés do rio Amazonas e o Pantanal Mato-grossense.

Essas *wetlands* apresentam denominações diferentes, em especial nos Estados Unidos e Canadá e, em função da sua variabilidade tipológica, são ali denominadas de *salt marsh*, *freshwater marsh*, *tidal marsh*, *alkali marsh*, *fen*, *wet meadow*, *wet prairie*, *alkali meadow*, *shrub swamp*, *wooded swamp*, *bog*, *muskeg*, *wet tundra*, *pocosin*, *mire*, *pothole*, *playa*, *salina*, *salt flat*, *tidal flat*, *venal poll*, *bottomland hardwood swamp*, *river bottom*, *lowland*, *mangrove forest*, e *floodplain swamp* (TINNER *op. cit.*).

A primeira definição de *wetland* foi publicada por Nathaniel Shaler no *U. S. Geological Survey* de 1890, em um artigo denominado *General Account of the Freshwater Morasses of the United States*. Neste artigo, Shaler utiliza o termo *swamp* como solos inundados.

¹¹ Plantas que germinam na água ou no solo e estão sujeitas periodicamente a condições anaeróbicas devido ao excesso de umidade (TINNER *op. cit.*).

¹² Solos hidromórficos são solos saturados, frequentemente próximos à superfície, o que cria condições para o desenvolvimento da redução anaeróbica, que afete o crescimento de plantas e promova a fixação de hidrófitas (TINNER *op. cit.*).

Em 1956, o *U. S. Fish and Wildlife Service* (FWS) publicou relatório denominado *Wetlands of the United States, their extent and value for waterfowl and other wildlife*. Este estudo, conhecido nos meios do governo americano como “Circular 39”, teve como objetivo homogeneizar as diversas nomenclaturas conceituadas como áreas molhadas, úmidas ou alagadiças (MITSCH e GOSELINK 1993 e TINER 1999).

LEFOR e KENNARD (1977) *apud* TINER (*op. cit.*), por meio de extensa amostragem de campo, realizaram a primeira revisão sobre a definição das *wetlands*. Segundo os autores, um hidro geólogo definiria uma *wetland* como uma área de flutuação do nível hidrostático, dependendo da frequência e duração das inundações ou marés. Um especialista em solos o caracterizaria como um local que apresenta solos encharcados e, quando frequentemente inundado, afeta a produção da colheita. Já um botânico enfatizaria a ocorrência de certas espécies de vegetação, suas comunidades e as condições de umidade que promovem sua colonização. Desta forma, concluem os autores, as definições da *wetland* seriam diferentes quando baseadas nas diferentes áreas de formação ou interesse.

Todavia, até a década de 1990, o *FWS*, baseava a definição da *wetland* nas condições predominantemente biológicas. O *FWS* foi responsável durante o período de 1970 a 1980 pelas mais importantes pesquisas a respeito da vegetação, solos e hidrologia das zonas úmidas, criando metodologias para identificação das *wetlands* e critérios para regulamentar seu uso.

Neste ínterim, variadas definições de *wetland* foram sendo aplicadas para regulamentação de diferentes programas nos estados Americanos. Outros países, tais como Canadá, Austrália e Zâmbia, possuíam suas próprias definições desde a década de 1980.

Em 1998 cientistas representando agências de mais de 90 países interessadas na conservação das zonas úmidas estabeleceram uma definição muito ampla e denominada *Ramsar wetland definitions*. Esta convenção internacional, além de estender os limites físicos para as zonas úmidas, reconheceu que esses ecossistemas podem conter outros *hábitats* como componentes vitais ao seu desenvolvimento.

A convenção de *Ramsar*¹³ ou Convenção sobre Zonas Úmidas é um tratado intergovernamental, assinado em 1971 na Cidade de *Ramsar*, no Irã, que tem como objetivo promover e estimular a conservação e o uso racional de zonas úmidas em todo o mundo.

¹³ A convenção de *Ramsar* foi estabelecida em 02/02/71. Trata de um acordo de natureza multilateral com abrangência global. Esta convenção também é denominada de “*Convention on wetland ou Convention sur les zones humides ou Convención sobre los humedales*”. O Brasil ratificou a convenção em 1993 e o Ministério do Meio Ambiente estabeleceu o termo de “zonas úmidas” como o equivalente na língua portuguesa para definição de grandes ecossistemas naturais úmidos.

Segundo a Convenção de *Ramsar*, são consideradas zonas úmidas “toda extensão de pântanos, charcos e turfas ou superfícies cobertas de água, de regime natural ou artificial, permanentes ou temporárias, com água parada ou corrente, doce, salobra ou salgada. As áreas marinhas também são consideradas zonas úmidas, contanto que a profundidade da maré baixa não exceda a seis metros. Também ficou estabelecido que essas zonas úmidas podem compreender as regiões ribeirinhas ou costeiras adjacentes, assim com as ilhas ou extensões de áreas marinhas de uma profundidade superior aos seis metros em maré baixa. Como resultado desta Convenção, as zonas úmidas se estendem a uma ampla variedade de ecossistemas aquáticos, incluindo rios, zonas costeiras/marinhas e zonas úmidas artificiais, tais como lagoas, açudes e represas” (www.ramsar.org/).

O conceito de zonas úmidas da Convenção de *Ramsar* é eminentemente político e abrangente para preservação ambiental, tendo em vista que a introdução de zonas úmidas na Lista *Ramsar* representa novas possibilidades de negociação internacional, tais como aquelas voltadas para desenvolvimento de pesquisas, acesso a fontes internacionais de financiamento e criação de cenários mais amplos para a cooperação intergovernamental.

Os países signatários da Convenção de *Ramsar* devem promover o uso sustentável das zonas úmidas no seu território, desde quando sejam adotadas políticas e leis apropriadas, além de atividades de pesquisas destinadas à conscientização da população da importância dessas áreas.

O Brasil é, atualmente, o 4º país do mundo em superfícies na Lista *Ramsar*. Possui sete Zonas Úmidas consideradas Sítios de Importância Internacional – Sítios *Ramsar* - equivalentes a 6.356.896 ha.

Segundo RICHARDSON (1996), o valor de uma *wetland* é uma estimativa usualmente subjetiva. Isto se deve a sua importância para o ecossistema e suas funções ecológicas. Para este autor, as principais funções de uma *wetland* estão: a) no fluxo hidrológico como descarga e recarga de aquíferos, regulando o armazenamento de água e controle climático regional; b) na produtividade biológica por meio da produção primária e secundária, armazenando e fixando carbono; c) no ciclo biogeoquímico por meio dos processos de transformação do nitrogênio, enxofre e fósforo e nos processos de desnitrificação; d) na decomposição do carbono e liberação ou mineralização de nitrogênio, enxofre e carbono; e) no *habitat* de vidas animais e comunidades; f) no controle de enchentes e sedimentos; g) no uso como sistema de tratamento de água, recreação e turismo; h) na capacidade de preservação da flora e da fauna; e i) na pesquisa histórica, cultural e arqueológica.

Todavia, as *wetlands* naturais ou construídas para controle da poluição das águas estão se tornando uma tecnologia global. Levantamentos realizados, recentemente, indicaram a existência de mais de 6.000 *wetlands* construídas para tratamento de resíduos domésticos na Europa e Reino Unido, enquanto na América do Norte já são mais de 1.000 *wetlands* controlando a poluição de resíduos industriais e domésticos. Por outro lado, no Brasil, África, Ásia e Austrália o número de *wetlands* construídas para tratamento de resíduos tem aumentado rapidamente (KNIGHT e KADLEC 2000).

Nesta pesquisa serão tratadas como *wetlands* todo sistema encharcado, as zonas úmidas, ou seja, todos os sistemas naturais que preencham as funções ecológicas estabelecidas por RICHARDSON *op. cit.*, a Convenção de *Ramsar* e o Ministério do Meio Ambiente (MMA). Enquanto, as *wetlands* construídas ou zonas alagadiças constituirão os sistemas construídos, naturais ou alterados, utilizados para controle da poluição das águas provenientes de resíduos industriais ou domésticos.

5.1.1 *Wetlands* construídas

A tecnologia de construção de ecossistemas *wetlands* teve início a partir do movimento ambientalista da década de 70, e teve como objetivo primordial a produção de *habitats* e desenvolvimento de técnica natural e barata para controle da qualidade da água (KADLEC e KNIGHT 1996).

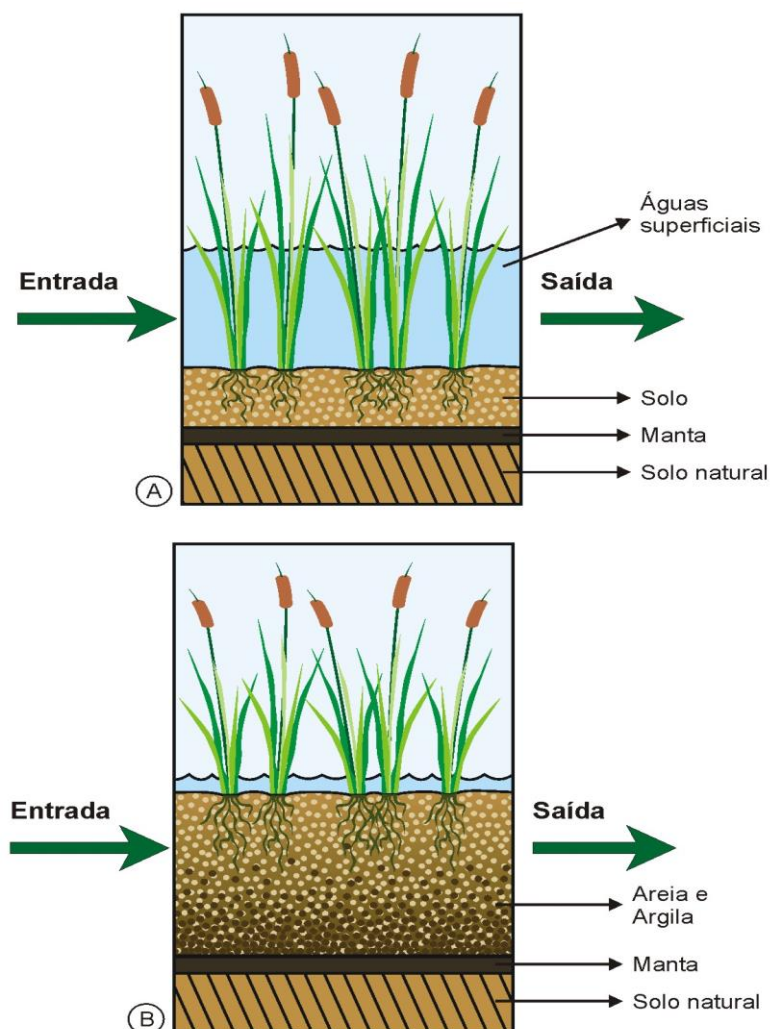
A partir desse marco a construção das *wetlands* como ecossistemas artificiais, utilizando os princípios básicos oriundos das zonas úmidas, tem sido empregada como tecnologia alternativa no controle da poluição das águas. O reconhecimento desta tecnologia veio a partir da primeira conferência sobre a pesquisa e aplicação de plantas aquáticas para tratamento de água, em 1986, na Florida/USA (SALATI *et al.* 1998).

As pesquisas para a construção de *wetlands* obtiveram um salto qualitativo a partir de 1988, com a realização da conferência denominada *Wetland Systems for Water Pollution Control*, em Chattanooga/Tennessee/USA. Desde então, um número elevado de modelos para construção de *wetlands* têm sido testados no controle da poluição das águas. Posteriormente, esta conferência foi realizada em Cambridge/UK (1990), Sydney/Austrália (1992), Guangzhou/China (1994), Águas de São Pedro/Brasil (1998) e Florida/EUA (2000).

O *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) publicou em 1990 manual de projetos denominado *Constructed Wetland and Aquatic Plant Systems for Municipal Wastewater Treatment* (USEPA 1990). Este documento foi concebido por intermédio das pesquisas desenvolvidas no *Max Planck Institute* na Alemanha e tem como

principais tecnologias para construção de *wetland* os Sistemas livres de águas superficiais com vegetação emergente e o Sistema livre de águas subsuperficiais com vegetação emergente (Figura 5.1).

Segundo USEPA (1990), as *wetlands* construídas têm as mesmas características positivas das zonas úmidas. Além disso, seus aspectos negativos são controlados, se tornando uma alternativa efetiva de baixo custo. Desta forma, as construções das *wetlands* para tratamento de efluentes líquidos podem ser edificadas em qualquer lugar por meio de um projeto de controle hidráulico compatível e considerando as limitações geográficas das espécies vegetais.



Fonte: KNIGHT (1990) apud MITSCH e GOSSELINK (1993).

Figura 5.1– Tipos de *wetlands* usados para tratamento de resíduos: a) fluxo superficial; b) fluxo subsuperficial.

MITSCH e GOSELINK (1993) apresentaram o resultado de várias pesquisas para construção de *wetland* tendo como base o método eco tecnológico. Segundo os autores, o projeto para fluxo superficial e subsuperficial apropriado para *wetland* ou para séries de *wetlands* busca controlar a poluição na fonte, manter um hábitat de vida selvagem, maximizar a longevidade do ecossistema e ser eficiente com custos mínimos.

O sistema de fluxo superficial é geralmente pouco efetivo na remoção de poluentes, enquanto o sistema de fluxo de subsuperficial tem sido frequentemente usado na Europa para tratamento de efluentes líquidos domésticos, mas sua eficácia tem sido questionada no controle de outros poluentes. WEIDER *et al.* (1989) *apud* MITSCH e GOSELINK (*op. cit.*) sugeriram que o fluxo subsuperficial pode ser direto em solo médio (método da zona da raiz) ou direto na areia.

Uma nova definição para *wetland* construído foi proposta por HAMMER (1992) *apud* KADKEC e KNIGHT (1996). HAMMER caracterizou as *wetlands* construídas como sistemas específicos para tratamento da qualidade da água e as zonas úmidas criadas como sistemas que objetivavam a reposição de *hábitats*, ou seja, a recuperação de áreas degradadas.

A construção destas *wetlands* nos Estados Unidos tem se desenvolvido nos mais diversos tipos de zona úmida (KADLEC e KNIGHT 1996) e faz parte da política ambiental do governo americano não permitir novas perdas destes sistemas ou impor que, caso isto seja inevitável para a implantação de algum projeto, a perda seja compensada pela recuperação de uma área equivalente. Todavia, em função das limitações impostas pelas regulamentações, o termo *wetland* construída se consolidou como única terminologia.

BRIX (1993) apresentou pesquisa com *wetlands* construídas baseadas em macrófitas. Este trabalho aborda os principais constituintes (sólidos em suspensão, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), nitrogênio, fósforo e patogênicos) e os seus mecanismos de remoção de resíduos.

Os modelos construtivos abordados por BRIX (1993) são classificados por VYMAZAL (1998), de acordo com a forma de vida e domínio das macrófitas, e apresentam as seguintes formas:

- a) sistemas que utilizam macrófitas aquáticas flutuantes são construídos normalmente em canais longos e estreitos com aproximadamente 0,70 m de profundidade;
- b) sistemas que utilizam macrófitas aquáticas emergentes podem ser ilustrados nas três seguintes formas:
 - b1)** macrófitas emergentes com fluxo superficial: caracteriza-se pelo fluxo superficial das águas com plantas emergentes;

- b2)** macrófitas emergentes com fluxo subsuperficial horizontal: caracteriza-se por apresentar fluxo horizontal em substrato formado por pedras e plantas emergentes;
- b3)** macrófitas fixas submersas: caracteriza-se por apresentar fluxo vertical em uma camada de solo sobre brita no qual são cultivadas plantas emergentes;
- c) sistema com macrófitas fixas submersas, onde a lâmina d'água varia em torno de um metro e as macrófitas são cultivadas em um substrato com solo especial;
- d) sistema DHS (Despoluição Hídrica com Solos): são *wetlands* construídas com solos denominados filtrantes, pois apresentam camadas superpostas de brita, pedrisco e solo cultivado com arroz. Os solos filtrantes devem ter características especiais, isto é, alto coeficiente de condutividade hidráulica e alta capacidade de troca catiônica;
- e) sistemas de *wetlands* combinadas são junções de diferentes formas de *wetlands* para resolução de casos que dependam da qualidade dos recursos hídricos, da área disponível, do interesse na utilização da biomassa produzida e do paisagismo.

BRIX (1998) adicionou ao sistema tradicional de construção de wetland o termo Green e propôs a seguinte discussão. O que é um sistema de tratamento limpo? Tendo em vista que as *wetlands* são consideradas sistemas de tecnologias baratas e limpas, enquanto os sistemas de altas tecnologias são apenas considerados limpos. Para comparar as diferentes alternativas, o autor considera os seguintes parâmetros: desempenho de tratamento em relação às normas dos efluentes; emissão de vários poluentes para a atmosfera; produção de resíduos; potencial de reciclagem e reuso; consumo de energia; uso de produtos químicos; área usada; e benefícios ambientais.

WETZEL (2001) propõe a construção de *wetlands* integradas ao ecossistema em razão da grande diversidade e heterogeneidade da flora e sua emergente distribuição. O autor apresenta como implicações vantajosas para o projeto as seguintes conclusões: a) os organismos são independentes e integrados ao sistema; b) o processo de fotossíntese das macrófitas pode ser produzido pela matéria orgânica; e c) os *wetlands* naturais exportam grande quantidade de matéria orgânica na forma dissolvida.

As *wetlands* construídas estão sendo usadas regularmente para administrar efluentes de águas poluídas para tratamento primário, secundário e avançado de resíduos doméstico e industrial (KNIGHT e KADLEC op. cit.), principalmente na Europa e Reino Unido como pequenas *wetlands* construídas para fluxos provenientes de resíduos domésticos.

5.1.2 Hidrologia das *wetlands* naturais ou construídas

Os estudos sobre a hidrologia das zonas úmidas demonstram que a diversidade das condições físicas, químicas e biológicas tem determinado uma alta complexidade para o seu entendimento (RICHARDSON 1996).

A definição da hidrologia das *wetlands* naturais usadas para regulamentações e políticas federais nos Estados Unidos e estabelecida pela norma do *National Research Council* (NRC), tem causado muita confusão na sua aplicação (TINER 1999), em função de um grande número de fatores a serem observados.

Segundo WINTER e WOO (1990) *apud* TINER (1999), os fatores que influenciam a hidrologia das zonas úmidas incluem a posição topográfica, os diferentes tipos de solos, a geologia da área, a precipitação, as relações com as profundidades das águas subterrâneas, o escoamento das águas superficiais e a ação da maré.

RICHARDSON (1996) admite que a função da hidrologia das *wetlands* naturais é determinada pelo tipo de zona úmida, posição topográfica (declividade, proximidade, largura, pequenos canais ou lagos), extensão da área e a sua interação com a água subterrânea. Enquanto KADLEC e KNIGHT (1996) compreendem que as definições de termos hidrológicos são, na maioria das vezes, ambíguas e acrescentam que as condições hidrológicas também influenciam a biota por meio do tipo de solo e nutrientes.

Segundo MITSCH e GOSSELINK (1993), a hidrologia é a mais importante variável para a construção de *wetlands* e determinante para o seu funcionamento. Os autores propõem, que caso as condições hidrológicas estejam bem definidas, os processos químicos e biológicos se desenvolverão em conformidade. Os parâmetros usados para descrever as condições hidrológicas incluem a profundidade do sistema, o tempo de retenção da água no sistema e a base geomorfológica.

Pesquisas desenvolvidas em diferentes tipos de zonas úmidas nos Estados Unidos que não sofrem efeitos de maré concluíram que a variação da profundidade das águas subterrâneas, durante o período de um ano, apresenta diferentes flutuações nos diversos tipos de zonas úmidas pesquisadas (TINER *op. cit.*).

O desempenho das *wetlands* construídas é dependente do projeto hidráulico, aliado a outros fatores, tais como precipitação, infiltração, evapotranspiração, padrão de carga hidráulica e a profundidade da água. Estes parâmetros são importantes nos cálculos do balanço hídrico e expresso conforme a seguinte equação (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*):

$$Q_i - Q_o + P - ET = [Dv/DT]$$

onde,

Q_i = fluxo do influente do resíduo líquido (V/t)

Q_o = fluxo do efluente do resíduo líquido (V/t)

P = precipitação (V/t)

ET = Evapotranspiração (V/t)

V = Volume da água, e

T = tempo

5.1.3 Vegetação das *wetlands* naturais ou construídas

Segundo KADLEC e KNIGHT (1996), devido à presença da água a diversidade física e química presente nas zonas úmidas resulta na mais variada forma de vida, desde pequeníssimos vírus até árvores de grande porte.

A diversidade genética e a adaptação funcional permitem que organismos e vegetações usem dos constituintes dos resíduos líquidos industriais ou domésticos para o seu crescimento e reprodução. Esses constituintes produzem transformações químicas, físicas e biológicas nos poluentes e modificam a qualidade da água.

As principais funções das plantas aquáticas para sistemas de tratamento foram observadas por USEPA (1990). Para raízes e troncos na coluna d'água, as principais funções são o crescimento de bactérias na superfície da lâmina d'água e a sorção e filtração de sólidos, enquanto para troncos acima da superfície da água, as funções são a atenuação da luminosidade, a redução dos efeitos do vento na água e na transferência de gases para as partes submersas da vegetação.

As principais espécies comumente usadas no Hemisfério Norte no sistema de tratamento de efluentes são as *bulrush*, *cattail* (*Typha latifolia* ou *Typha augustifolia*), comumente chamadas de taboa, a *sedges e spatterdoc* (MITSCH e GOSSELLILNK 1993 e SHUTES *et al.* 1993).

A biosorção de metais utilizando biomassas não-vivas das *wetlands* tem sido muito pesquisada. KADLEC e KNIGHT (*op. cit.*) apresentaram pesquisa sobre as vantagens e desvantagens da aplicação de dezenas de biomassas em diferentes metais pesados e discutem os principais fatores causados pelo pH, temperatura, concentração inicial dos metais, o peso das biomassas e a presença dos íons no pré-tratamento de biomassas.

As pesquisas mais detalhadas a respeito de comunidades aquáticas em *wetlands* naturais estão referidas em PORTIER e PALMER (1978), PENNAK (1978) e WPCF (1990a)

apud KADLEC e KNIGHT (1996), enquanto espécies de plantas vasculares encontradas em zonas úmidas são referidas em MITSCH e GOSSELINK (1993) e GUNTENSPERGEN *et al.* (1989) *apud* KADLEC e KNIGHT (*op. cit.*)

No Brasil, o jacinto d'água (*Eichornia crassipes*), macrófita da família das Pontederiaceas e também conhecida como baronesa, camalote ou aguapé, tem sido intensamente aproveitada no tratamento de efluentes industriais e sanitários (ROQUETE PINTO *et al.* 1998).

O jacinto d'água é nativo do Brasil e prolifera abundantemente durante todo o ano, possuindo elevada velocidade de crescimento de biomassa (1 ton/ha/dia de matéria seca), tem grande capacidade de sobrevivência em meios hídricos poluídos, e de absorção, por meio de suas raízes, de substâncias tóxicas orgânicas e inorgânicas (ROQUETE PINTO *op. cit.*).

A ação despoluidora do jacinto d'água é realizada por três mecanismos que são: a) a ação filtrante das cabeleiras das raízes; b) absorção de poluentes, como metais pesados, compostos organoclorados, organofosforados e fenóis; e c) oxigenação do corpo hídrico por meio da sua parte aérea (ROQUETE PINTO *op. cit.*).

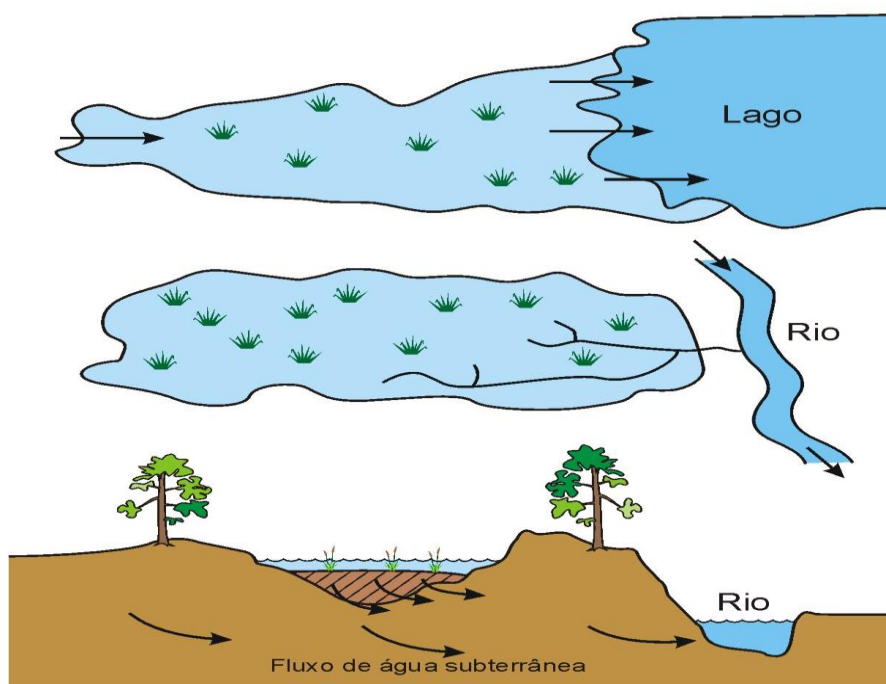
Wetlands construídas pelo Instituto Ecológico Aplicado, em Piracicaba/SP, desde 1982, com a finalidade de purificar os efluentes poluídos por resíduos domésticos e industriais, têm apresentado resultados satisfatórios com a utilização do arroz e plantas emergentes como vegetação de suporte dos sistemas implantados. Alguns sistemas têm apresentado eficiência de até 99% no controle de coliformes fecais (*wetland* da Estação de tratamento da Prefeitura Municipal de Piracicaba) e 96% de fenóis (*wetland* da Cyanamidl) (SALATI *et al.* 1998).

A mais recente montadora da Ford no mundo, instalada em 2001 no Município de Camaçari no Estado da Bahia, aplica a técnica da *wetland* construída para tratamento biológico dos seus efluentes sanitários, sendo a taboa da espécie *Typha domingensis*, a vegetação utilizada na planta de remoção dos poluentes.

5.1.4 Tipos de *Wetlands* naturais e alteradas

As *wetlands* naturais são encontradas nas mais variadas condições geomorfológicas (Figura 5.2) e antes do desenvolvimento das *wetlands* construídas já eram usadas para o tratamento de efluentes.

Em alguns casos, as zonas úmidas podem ser modificadas de modo a funcionar como sistemas de tratamento de efluentes. Todavia, as muitas variáveis de projeto das *wetlands* construídas são geralmente pré-fixadas, o que pode comprometer a sua eficiência no tratamento de efluentes. As *wetlands* naturais desenvolvidas ao longo de faixas estreitas são consideradas relativamente ineficientes para tratamento da qualidade do efluente em função, principalmente, pelo pouco tempo de residência da água dentro do sistema (KADLEC e KNIGHT 1996).



Fonte: KADLEC e KNIGHT (1996)

Figura 5.2. Tipos de *wetlands* naturais

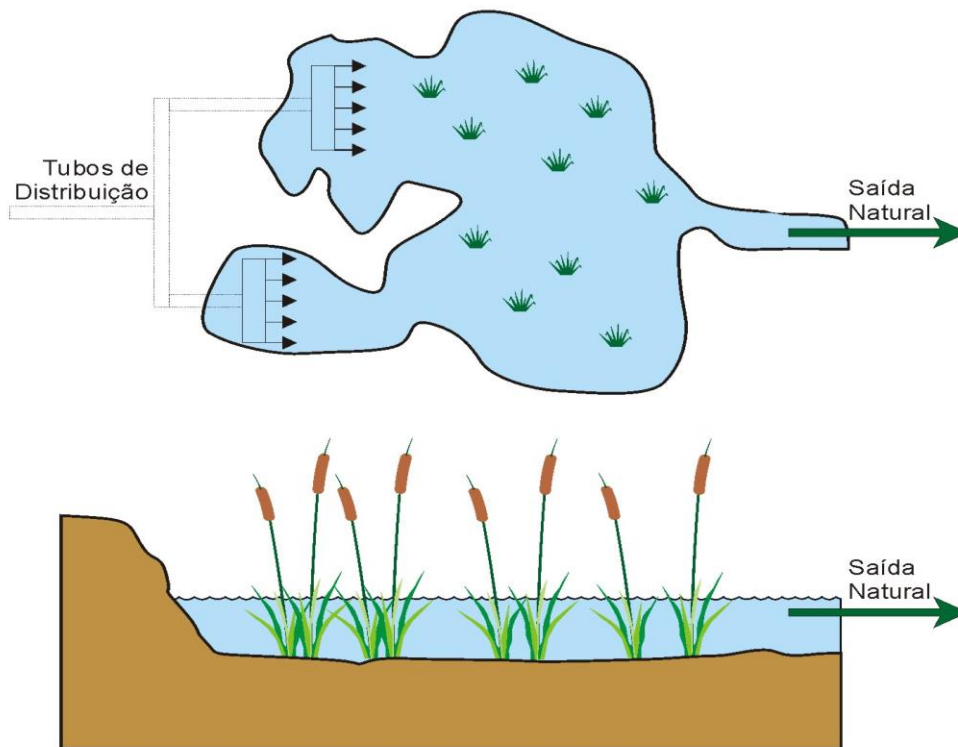
LUCA (1991) caracteriza as lagoas de macrófitas e de aguapé¹⁴, como as *wetlands* naturais utilizadas no Brasil para remoção de nutrientes, metais pesados e solventes de efluentes, além de retenção de algas. As lagoas de macrófitas, também denominadas de lagoas ecológicas são compostas por macrófitas flutuantes ou fixas e foram desenvolvidas sem muitos critérios técnicos. Os principais problemas na sua operação estão relacionados à baixa

¹⁴ O emprego das lagoas de aguapé (comumente denominada de baronesa) na remoção de nutrientes, compostos orgânicos e metais traços têm sido usado em regiões de alta temperatura. Este sistema se mostrou muito eficaz na remoção de DBO₅, nitrogênio e fósforo. Porém, há transferência dos nutrientes e metais para as plantas que caso não sejam recolhidas ao morrerem, serão adsorvidos para o meio líquido. Outro problema está relacionada ao grande consumo de O₂ do sistema quando mortas (LUCA *op. cit.*).

eficiência na remoção de nutrientes, principalmente, coliformes fecais, a proliferação de mosquitos e ao acúmulo de lodo no fundo da lagoa, ocasionando a sucessão ecológica.

Algumas *wetlands* naturais podem apresentar componentes semelhantes aos das *wetlands* construídas ou alteradas, entre eles destacam-se: o sistema de entrada do afluente; a área submersa, a vegetação natural; o meio poroso e o sistema de saída do efluente (Figura 5.3).

Uma boa distribuição do fluxo de entrada, assim como um maior tempo de residência das águas dentro do sistema pode determinar uma maior eficiência na remoção de poluentes em função de uma maior área onde se manifestam os processos biogeoquímicos que controlam a retenção dos resíduos (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*).



Fonte: KADKEC e KNIGHT (1996)

Figura 5.3 - *Wetland* alterada

Em alguns casos o ponto de entrada das zonas úmidas naturais ou alteradas pode ser usado para monitoramento do fluxo e qualidade da água como se faz nas *wetlands* construídas. Todavia, a ocorrência de mais de um ponto de entrada e/ou saída das *wetlands* naturais dificulta o monitoramento do sistema tornando mais caro o tratamento (LAUTENSCHLAGER 2001).

Estas *wetlands*, a depender da quantidade de efluentes dispostos no sistema, necessitarão, possivelmente, de áreas maiores para uma efetiva remoção dos poluentes, tendo em vista a inexistência de um projeto que qualifica a sua eficiência e, conseqüentemente, aumentando os custos para sua implementação devido à necessidade de grandes áreas. De acordo com estas considerações, observa-se uma relação direta entre a vazão e concentração de efluentes a serem tratados com as dimensões dos sistemas naturais, construídos ou alterados.

5.1.5 Principais ciclos biogeoquímicos nas *wetlands*

Uma das funções ecológicas das zonas úmidas se manifestam por intermédio do seu papel no armazenamento e ciclagem de nutrientes. Os processos abióticos (oxidação e redução, precipitação e dissolução, hidrólise e complexação) e bióticos (que envolvem microorganismos) agem como mecanismos de transferência de massa e, associados às condições aeróbicas ou anaeróbicas do solo, produzem espécies químicas (PO_4 , NO_3 , SO_4 e C) e liberam gases para a atmosfera (N_2O , H_2S , CH_4 e CO_2) (RICHARDSON 1996).

A maior evidência que as zonas úmidas funcionam como filtro e depósito de nutrientes vem das pesquisas sobre o fluxo de resíduos urbanos e industriais para este ecossistema alagadiço e sua relação com os ciclos do nitrogênio e fósforo. Esses estudos têm demonstrado que a eutrofização¹⁵ prematura de muitas lagoas está associada ao processo de poluição decorrente do crescimento urbano, industrialização ou atividades agrícolas (NOGUEIRA 1991).

Esses processos antropogênicos geram uma adição de nutrientes superior à capacidade do sistema provocando o desequilíbrio ecológico nos ciclos biogeoquímicos do nitrogênio e do fósforo.

Ciclo do nitrogênio

O ciclo do nitrogênio tem fundamental importância no desenvolvimento das espécies vegetais, na eutrofização das águas, no conteúdo de oxigênio e na assimilação dos metais pelos vertebrados e invertebrados aquáticos (KADLEC e KNIGHT 1996).

¹⁵ Segundo NOGUEIRA *op. cit.*, a “eutrofização é um processo natural ou artificial de adição de nutrientes aos corpos d’água, sendo assim um processo natural de envelhecimento dos lagos que ocorreria independentemente das atividades do homem”. A eutrofização artificial é agilizada por processos antropogênicos provocando rapidamente a ruptura do equilíbrio ecológico.

As principais fontes de nitrogênio para as zonas úmidas são os sistemas de esgotos sanitários (lançando nitrogênio orgânico e amoniacal) e a atmosfera (fixação de nitrogênio em bactérias e algas) (PIVELI 1998).

O ciclo do nitrogênio é um sistema complexo de fixação deste elemento da atmosfera para a vida animal e vegetal e retorno para a atmosfera pelo processo de desnitrificação.

As mais importantes formas do nitrogênio¹⁶ nas zonas úmidas são os compostos inorgânicos, representados pela amônio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-) óxido nítrico (N_2O) e gás nitrogênio (N_2). As formas orgânicas são uréia, aminoácidos, aminas, purinas e pirimidinas, sendo este o passo inicial na mineralização de nitrogênio orgânico (LEWIS 1999).

A taxa de amonificação¹⁷ em solos inundados depende da temperatura e do pH. Em condições em que as zonas úmidas não estejam inundadas a amonização é substancialmente reduzida (KADLEC e KNIGHT 1996). Segundo BRIX (1993), as *wetlands* construídas baseadas em macrófitas apresentam a aminificação seguida por nitrificação e desnitrificação bacteriana, como um dos mecanismos de remoção do nitrogênio.

A nitrificação é considerada por muitos autores como o principal mecanismo de transformação do NH_4^+ em NO_3^- , na zona oxidante do solo. O NH_4^+ é oxidado por bactérias e liberado por volatilização para a atmosfera, enquanto na zona redutora o NO_3^- por processo de desnitrificação se transforma em N_2 e N_2O que são liberados para a atmosfera. Este complexo mecanismo produzido nas zonas úmidas representa o principal processo que mantém o nitrogênio em circulação global (LEWIS *op. cit.*).

Um elevado número de trabalhos sobre processos de nitrificação e desnitrificação nas *wetlands* construídas vem sendo intensamente pesquisado. Isto é decorrente do efeito do nitrogênio contido, principalmente, nos resíduos urbanos e a construção de *wetlands* como técnica de controle a poluição das águas.

Esses estudos apresentam resultados sobre os efeitos do aumento ou redução de nitrogênio nas *wetlands* construídas, seu comportamento diante de parâmetros físicos químicos e a macro e micro-biota, além da sua efetividade no controle de resíduos perante a variedade de plantas e tipos de *wetlands* construídas (CRUMPTON *et al.* 1993, WATSON e

¹⁶ O elemento nitrogênio tem peso atômico 14,01 com cinco elétrons na última camada eletrônica. Em função da última camada ter três posições de elétrons disponíveis o nitrogênio pode formar compostos com várias valências, com estados de oxidação variando de -3 a +5.

¹⁷ A amonificação é o passo inicial para a mineralização do nitrogênio orgânico com a transformação biológica de nitrogênio orgânico em amônia.

DANZING 1993, GEISER *et al.* 1993, MANFRINATO *et al.* 1993, WARD PRUSTAY 1998, COOPER *et al.* 1998 e PLATZER 1998).

Ciclo do fósforo

Assim como o nitrogênio o excesso de fósforo em esgotos domésticos e industriais conduz ao processo de eutrofização das águas. O fósforo é um macro nutriente necessário para o crescimento das plantas e constitui-se em um dos principais nutrientes para os processos biológicos. São introduzidos nas águas naturais pela erosão de solos ricos em fosfato e por descargas de esgotos sanitários - principalmente detergentes superfostatados empregados em larga escala na limpeza doméstica -, efluentes industriais (matadouros) e de áreas agrícolas (pesticidas) (PIVELI 1998).

É grande a importância do fósforo no ciclo biogeoquímico, em função, sobretudo, da proporção necessária entre os nutrientes, carbono, nitrogênio e fósforo (106C:16N:1P) no ecossistema (PIVELI *op. cit.*). Como os efluentes geralmente não apresentam esta relação, a sua introdução por meio de atividades antrópicas nos ecossistemas naturais pode causar desequilíbrio de nutrientes (KADLEK e KNIGHT 1996).

A eficiência na capacidade de remover fósforo é uma tarefa difícil e a utilização de *wetlands* naturais ou construídas constitui uma das alternativas tecnológicas para o tratamento de águas poluídas (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*).

Pesquisas desenvolvidas por DAVIES e COTTINGHAM (1993) e WARD PRYSTAY (*op. cit.*) levantam a capacidade limite do sistema para a remoção do fósforo e, demonstraram que a retenção deste elemento nos diferentes tipos de *wetlands* construídas pode ter eficiência de 65 a 82% de fósforo total.

DAVIES e COTTINGHAM (*op. cit.*), KADLEK e KNIGHT (*op. cit.*) e RICHARDSON (*op. cit.*) apresentam esquema simplificado do ciclo biogeoquímico do fosfato com os principais processos que ocorrem quando da fixação e saída do fósforo nas zonas úmidas, apresentando como principais fontes de fosfato por precipitação o PO_4 (fósforo) e o PP (fósforo particulado), enquanto por escoamento superficial é o PO_4 .

Segundo DAVID e COTTINGHAM (1993), o uso exclusivo de macrófitas na remoção de fósforo proveniente de resíduos é severamente limitado. Pesquisas desenvolvidas sobre a porcentagem de fósforo em várias espécies vegetais das *wetlands* estão na Quadro 5.1.

Essas pesquisas verificaram o aumento do fósforo nas espécies vegetais, quando o estado das wetlands é modificado de oligotrófico para eutrófico¹⁸.

Quadro 5.1 - PERCENTAGEM DE FÓSFORO NOS TECIDOS DE MACRÓFITAS DAS WETLANDS

| Espécies | Estado Trófico das águas | Folha Viva (%) | Folha Morta (%) | Detrito (%) | Referência |
|---------------------------|--------------------------|----------------|-----------------|-------------|------------------------------|
| <i>Cladium jamaicense</i> | Oligotrófico | 0,04 | 0,02 | 0,02 | DAVIS (1990) |
| <i>C. jamaicense</i> | Eutrófico | 0,08 | 0,04 | 0,12 | DAVIS (1990) |
| <i>Typha domingensis</i> | Oligotrófico | 0,14 | 0,05 | 0,02 | TOTH (1990), DAVIS (1990) |
| <i>T. domingensis</i> | Eutrófico | 0,20 | 0,07 | 0,16 | TOTH (1990), DAVIS (1990) |
| <i>Eleocharis sp.</i> | Oligotrófico | 0,18 | 0,08 | | WALKER et al. (1988) |
| <i>Panicum spp.</i> | Eutrófico | 0,16 | | | WALKER et al. (1988) |
| <i>Sagittaria sp.</i> | Oligotrófico | 0,40 | 0,10 | | WALKER et al. (1988) |
| <i>Utricularia spp.</i> | Eutrófico | 0,16 | | | WALKER et al. (1988) |
| <i>Salix spp.</i> | Oligotrófico | 0,12 | | 0,10 | CHAMIE (1976) |
| <i>Bétula pumila</i> | Oligotrófico | 0,12 | | 0,08 | CHAMIE (1976) |

Fonte: KADLEK e KNIGHT (1996)

Todavia, segundo BRIX (1993), a remoção do fósforo por wetlands tem se efetivado por meio das reações de precipitação e adsorção com o alumínio, ferro, cálcio e minerais de argila dos sedimentos superficiais das wetlands.

5.1.6 Eficiência das wetlands construídas

A eficiência das *wetlands* construídas está diretamente relacionada à percentagem de nutrientes ou substâncias químicas removidas, retidas, transformadas ou decomposta pelos ecossistemas das *wetlands*. Ou simplesmente a diferença em percentagem entre a quantidade de resíduos que entram no sistema (*inflow* ou *affluent*) menos a quantidade

¹⁸ O nível oligotrófico da água corresponde a 0,010 mg/L de fósforo e 2,5 g/L de clorofila, enquanto o eutrófico corresponde a água com níveis de 0,035 até 0,100 mg/L de fósforo e 8 a 25 g/L de clorofila (PIVELI (1998)).

que sai (*effluent*). Esse processo está diretamente associado com os ciclos biogeoquímicos (nitrogênio e fósforo) e os processos de transportes químicos (sorção, complexação e oxidação-redução) (MITSCH e GOSSELINK 1993).

O termo eficiência ou remoção tem sido usado, principalmente, em *wetlands* construídas, para determinar quais projetos construtivos da *wetland* conseguem uma maior retenção das substâncias, tais como: “remoção de elementos-traço em drenagem ácida” (EGER et al. 1993); “retenção de metais pesados em sistemas de híbridos de *wetland*” (OBARSKA-PEMPKOWIAK 2001) e “remoção de nutrientes e metais pesados em sistemas de *wetlands* construídas no Arizona” (KARPISCAK et al. 2001). Em se tratando de nutrientes têm-se: “remoção de fósforo de resíduos domésticos por *wetland* construída” (DAVIES e COTTINGHAM 1993); “retenção eficiente do fósforo em *wetlands*: fato ou ficção?” (RICHARDSON e CRAFT 1993); e “estado da arte e a eficiência no tratamento de resíduos por *wetlands* construídas” (HUNT e POACH 2001).

Ainda o termo “eficiência” tem sido aplicado quando as *wetlands* construídas são tratadas como tecnologia alternativa e comparada com outros sistemas de tratamento convencional para controle da poluição das águas residuárias (BRIX 1998). Todavia, alguns autores utilizam o termo eficiência de remoção “*removal efficiency*” também para determinar a quantidade de resíduos retidos no sistema (KANTAWANICHKUL e ANH 1998, FUJITA et al. 1998 e NENCOVA et al. 1998).

A aplicação do termo “remoção” como um processo inerente à retenção e/ou transformação de nutrientes foi aplicado na 7ª Conferência Internacional de Sistemas de *Wetlands* no Controle da Poluição das Águas, realizada na Flórida em 2000. A estrutura deste evento apresenta três grandes sub-divisões, com artigos sobre a transformação e remoção em fósforo, nitrogênio e patogênicos, englobando os processos e mecanismos relativos quando do uso de macrófitas, dos sistemas de fluxos superficiais, sub-superficiais e combinados, em *runoff* superficiais de sistemas agrícolas, na avaliação de impacto em grandes ecossistemas e bactérias indicadoras de remoção (REDDY e KADLEC 2001).

Segundo GEARY e MOORE (1998), a capacidade de remover eficientemente poluentes das *wetlands* pode ser determinado usando o balanço de massa, o que envolve a compreensão de todas as funções (carregamento hidráulica, vias de transferências e evapotranspiração) da *wetland* (KADLEC 1986 apud GEARY e MOORE op. cit.). Entre-

tanto, KADLEC e KNIGHT (1996) desenvolveram uma relação que vem sendo usada para calcular a percentagem de massa removida (1).

$$\% \text{ Massa removida} = 100 (M1 - M2) / M1 \quad (1)$$

M1 = Massa do poluente da entrada da *wetland*

M2 = Massa do poluente da saída da *wetland*

Esta relação entre as massas tem servido de parâmetro para determinar a eficiência das *wetlands* naturais e construídas tanto para nutrientes quanto para metais tóxicos.

A eficiência das *wetlands* construídas está correlacionada com os riscos que podem ser estabelecidos após a sua instalação. Entre eles destacam-se: os impactos para espécies ecologicamente importantes; a exposição humana à água ou comida contaminada e a manutenção de projetos de baixa eficiência (LEWIS *et al.* 1999).

Todavia, pesquisadores vem utilizando as *wetlands* como técnica de remediação em áreas contaminadas. Este fato é decorrente da eficiência que zonas alagadiças têm apresentado na atenuação natural de compostos de benzeno e biorremediação de compostos orgânicos (MEANS e HINCHEE 1999).

5.1.7 *Wetland* no Brasil

O termo *wetland* no Brasil é representado por ecossistemas naturais denominados: manguezais, charcos, brejos, zonas úmidas, banhados, zonas alagadiças e igapós. Estes sistemas apresentam características e propriedades comuns e dependem da geologia, geomorfologia, solo e das condições climáticas. Enquanto, o termo *wetland* construído é utilizado para projetos de purificação das águas e, depende do objetivo e do efluente a ser tratado, podendo ser dividido em quatro categorias: a) sistemas para purificar grandes volumes de água; b) sistema para tratamento de esgoto urbano; c) sistema para depuração de águas industriais; e d) sistema para suprimento de água urbana e industrial (SALATI *et al.* 1998 e 1999).

A primeira tentativa de uso de sistema de construção de *wetland* no Brasil foi desenvolvida por SALATI *et al.* (1982) *apud* SALATI *et al.* (1998), por meio da construção de um lago artificial utilizando aguapé para despoluição. Posteriormente, as pesquisas foram

direcionadas para despoluição de rios utilizando o método fitopedológico (SALATI 1984, 1987 *apud* SALATI *et al.* 1999)

Os principais *wetlands* construídos foram desenvolvidos pelo Instituto de Aplicação Ecológica e apresentam sistemas para controle da qualidade da água. Entre eles se destacam os projetos para a Prefeitura Municipal de Piracicaba/SP, a Cyanamid Química do Brasil em Itacemópolis/SP, a Mineração Taboca na Vila de Pitinga/AM, a IRCOSA – Indústria de Couro em Caruaru/PE, o Condomínio Vila Romana em Piracicaba/SP e a Companhia Vale do Rio Doce em Barcarena/PA.

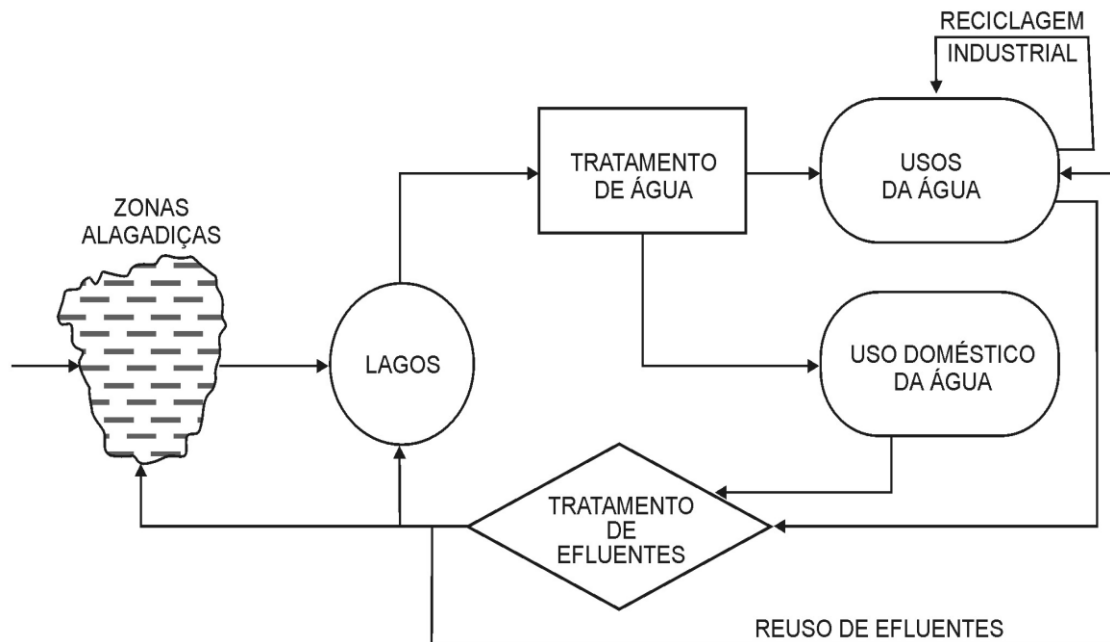
MANFRINATO (1989) *apud* SALATI *et al.* (1999) e MANFRINATO *et al.* (1993) apresentam pesquisa de técnica de purificação e reuso de águas desenvolvidos no rio Piracicaba/SP. Este estudo, inicialmente denominado *Edaphic-Phytodeupration Technique*, trata de *wetlands* construídas para tratamento de grande volume de água. As pesquisas foram desenvolvidas durante o período de junho de 1986 a junho de 1987 e analisaram a eficiência de duas *wetlands* construídas para o pré-tratamento das águas.

Essas *wetlands* utilizavam combinações de plantas aquáticas e solos filtrantes cultivados com arroz. Os parâmetros estudados nos dois sistemas foram eficientes tendo sido possível a transformação da qualidade da água de rio Classe 3 para rio Classe 2, segundo Resolução Conama 20/86.

LUCA (1991) discute alguns sistemas alternativos de tratamento de efluentes líquido e, dentre eles, descreve o método ecotecnológico (Figura 5.4) como sistema econômico e eficiente para o reuso dos efluentes e a remoção de contaminantes. Esse método é baseado na capacidade de depuração do ecossistema, apresentando uma zona alagadiça ou banhada com as mesmas funções de um sistema avançado de esgoto.

Segundo LUCA (*op. cit.*), as zonas alagadiças podem controlar com eficiência os problemas relacionados ao excesso de nutrientes e de micronutrientes que chegam aos corpos d'água, interagindo como transformadores de produtos químicos e, por meio de padrão sazonal de uso devolver os nutrientes para o ecossistema. A exemplos de projetos bem-sucedidos na mineração e aquicultura, quando esses banhados têm alta eficiência na remoção de DBO5, nitrogênio e coliformes.

ROQUETE PINTO *et al.* (1998) apresentam técnica de tratamento de águas através de processo biotecnológico utilizando o aguapé. O tamanho e o custo de um sistema de Jacinto d'água dependem de vários fatores, entre eles, fluxo e as características dos efluentes. O sistema de despoluição sanitária para tratamento secundário e terciário tem um custo 80% menor que um sistema tradicional secundário.



Fonte: LUCA (1991)

Figura 5.4 – Método ecotecnológico de tratamento de efluentes e controle da poluição

VALENTIM e ROSTON (1998) desenvolveu pequenos sistemas para tratamento de águas domésticas para zonas rurais. O sistema é composto de um tanque séptico modificado associado a leitos cultivados com macrófitas de fluxo subsuperficial, formando um sistema primário+secundário. O fluxo subsuperficial impede o contato de pessoas e animais com a lâmina d'água, evitando a proliferação de insetos e odores inconvenientes.

SILVA e SANTOS (2000) desenvolveram estudos baseados em ecologia da paisagem para a região metropolitana de São Paulo. Este sistema usou mapas temáticos digitais da geologia, geomorfologia, solos, usos dos solos e suas coberturas e produziram no final um mapa integrado para análise do corpo espacial. O mapa integrado diagnosticou que as *wetlands* localizadas na região metropolitana de São Paulo detêm um bom potencial para uso e melhoria da qualidade da água.

TUNDISI *et al.* (1999) apresentaram mecanismos de funcionamento de lagos de várzea e de áreas alagadas para os rios Amazonas e Paraná. Neste estudo os autores apresentam características morfológicas para as áreas de inundação e mostram as etapas fundamentais dos ciclos de nitrogênio e fósforo nos lagos de várzea.

Dois grandes projetos de *wetlands* construídas foram desenvolvidos no estado da Bahia. O primeiro foi desenvolvido pela Empresa de Engenharia Ambiental FONTES e

HAANDEL (Figura 5.5), e trata-se de uma estação de tratamento do Hospital de Base Luis Eduardo Magalhães, no município de Itabuna. O projeto denominado de UASB + Leitos Percolantes Cultivados foi dimensionado para 1000 usuários diários e, é composto por *wetlands* combinadas em três celas: uma unidade coberta e fechada evitando a emissão de maus odores; uma com leitos percolantes cultivados e leito de secagem; e uma terceira com leitos cultivados.

O segundo projeto de *wetland* construída para tratamento de esgoto e reuso das águas vem sendo utilizado pelo Complexo Ford Amazon no município de Camaçari e visa o tratamento dos efluentes sanitários de uma população estimada em 500 pessoas, para uma vazão de aproximadamente 0,8 L/s.



Fonte: FONTES e HAANDEL (2001) *apud* MELO FILHO *et al.* (2002)

Figura 5.5 – *Wetland* do Hospital de Base Luis Eduardo Magalhães.

O projeto é composto por tratamento primário e secundário e tem como objetivo a produção de água com baixa carga orgânica, microorganismos patogênicos e odores, mas rico em nutrientes. O efluente resultante do tratamento será utilizado para a fertilização das áreas ajardinadas (MELO FILHO *et al.* 2002). A primeira etapa é desenvolvida por meio do tratamento primário convencional e tem como objetivo a remoção do material em suspensão, evitando, desta forma, o entupimento dos tubos do Sistema DHS (BRIX 1993). A segunda etapa do projeto é constituída por dois módulos idênticos que se alternam a cada 15 dias e um solo filtrante de descarga. Segundo a empresa, a relação custo/benefício dessa técnica é baixa, pois a fábrica não paga taxa de esgoto e deixa de consumir água para irrigar as áreas verdes (MELLO FILHO *op. cit.*).

5.2 Metais Pesados

A maior parte dos 110 elementos químicos encontrados na tabela periódica é metais¹⁹. A utilização de critérios distintos para definição de metal pesado tem levado a literatura a apresentar números diferentes por diversos autores. Segundo HILLERT (1997), no mínimo 70 elementos são considerados metais, enquanto outros 5 (cinco) são metaloides com propriedades metálicas e não metálicas. Enquanto TOREM *et al.* (2002) estipularam em 59 o número de metais pesados.

O termo “metal pesado” tem sido usualmente referido a metais com densidade mais que 5 ou 6g/cm³ ou que possuem número atômico maior que vinte (WILD 1993, MALAVOLTA 1994, AMARANTE 1977 e ELEUTÉRIO 1997). Geralmente engloba metais, semimetais e mesmo metaloides como selênio (MALAVOLTA 1994) e são frequentemente aplicados para os elementos Pb, Cd, Mo, Co, V, Al, Cu, Hg, As, Ni, Zn.

Estrategistas e pesquisadores renomados (KABATA-PENDIAS 1995, FORSTNER 1995 e SOLOMONS 1995) associam alguns metais pesados com seu alto potencial

¹⁹ Metal é um material com alta reflexividade e condutividade, que pode ser deformado plasticamente e reflete luz a menos que a superfície tenha sido corroída. HILLERT (*op. cit.*) apresenta interessantes considerações sobre o que é um metal e o que é um metal pesado. Segundo o autor o termo metal também se refere aos elementos metálicos quando esses são combinados com outros elementos, formando compostos não metálicos, tais como sais e óxidos, por exemplo, sulfato de cobre e cloreto de sódio (sal de cozinha). Ele afirma também, que quando um elemento metálico é absorvido pelo corpo humano ou pelo ambiente não o é em sua forma metálica pura, mas em formas combinadas. Acrescenta que, a depender da temperatura ou sob certas condições podem apresentar características metálicas ou não metálicas, como o arsênio. Também podem ser divididos em metal leve – os metalurgistas - (berílio, magnésio, alumínio, titânio e suas ligas metálicas) e metal pesado. Já o termo metais pesados é utilizado pelos formuladores de políticas para referir-se a metais com potencial tóxico, em função das atividades antrópicas terem aumentado significativamente suas concentrações nos solos das zonas urbanas e agrícolas.

toxicológico, daí também denominados de metais tóxicos (As, Cd, Hg, Pb, Sb, Ti e U). Isto é devido às funções específicas de cada um destes elementos em relação à saúde humana. Todavia, outros pesquisadores relacionam a sua assimilação por espécies vegetais e associam a deficiência e excesso de elementos-traço denominados de essenciais e não essenciais (MALAVOLTA *op. cit.*).

Segundo NOVOTNY (1995), treze metais e metaloides têm sido reconhecidos como potencialmente perigosos para a vida humana e a biota aquática e têm sido incluídos nas listas de poluentes prioritários “*Priority Pollutantes List (Black List)*” das agências de controle ambiental do mundo. São eles: Sb, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Ag, Th, e Zn.

Os metais pesados advêm de fontes naturais, tais como depósitos minerais, e neste caso são referidos como elementos-traço, que juntos constituem menos de 1% da composição das rochas na crosta terrestre (ELEUTÉRIO *op. cit.*). Ou como fontes antropogênicas, entre elas destaca-se a indústria química e metalúrgica, a mineração, os pesticidas agrícolas e os esgotos domésticos (Quadro 5.2).

Em muitas partes do mundo, particularmente nas vizinhanças de áreas urbanas e indústrias, têm sido identificadas altas concentrações de metais pesados. Entre eles, destacam-se os mais perigosos para o sistema terrestre, o As, Cd, Cu, Hg, Pb e Zn (SINGH 1997). Esses metais tornam-se perigosos para a saúde humana e para o meio ambiente quando ultrapassam determinadas concentrações/limite.

Todavia, segundo TOREM *et al.* (2002), são 17 os metais pesados classificados como os mais tóxicos, em função da rapidez em que são absorvidos pelos organismos (Quadro 5.3) e, dentre eles, 9 são os mais importantes pelas elevadas taxas de introdução no meio ambiente.

Os solos possuem elevada capacidade de retenção de íons metálicos e a mobilidade desses íons é fortemente influenciada por condições geoambientais envolvendo interações entre o solo e os metais pesados (BORMA *et al.* 1996).

A movimentação de metais no solo depende de diversos fatores, entre os quais a existência de um prolongado tempo de contaminação, a mudança do pH e a saturação da capacidade de retenção dos metais no sistema (CETESB 1997).

Concomitante ao transporte dos metais pesados através do solo, ocorrem reações entre os íons metálicos dissolvidos em soluções aquosas e os constituintes sólidos do solo. Esses processos, geralmente denominados interação solo-contaminante, incluem reações químicas, e processos físico-químicos e biológicos, que atuam de forma a transferir elementos da fase líquida para a fase sólida e são agrupados como: reações de sorção/dessorção; troca catiônica; precipitação/dissolução e complexação (BORMA *et al.* 1996).

Quadro 5.2 – ATIVIDADES INDUSTRIAIS QUE GERAM EMISSÃO DE POLUENTES METALICOS

| | <i>Cd</i> | <i>Cr</i> | <i>Cu</i> | <i>Hg</i> | <i>Pb</i> | <i>Ni</i> | <i>Sn</i> | <i>Zn</i> |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <i>Papel</i> | | | | | | | | |
| <i>Petroquímica</i> | | | | | | | | |
| <i>Indústria de cloro e KOH (eletrolítica)</i> | | | | | | | | |
| <i>Fertilizantes</i> | | | | | | | | |
| <i>Refinaria de Petróleo</i> | | | | | | | | |
| <i>Usina Siderúrgica</i> | | | | | | | | |
| <i>Indústrias de Metais não ferrosos</i> | | | | | | | | |
| <i>Veículos automotores e aviões</i> | | | | | | | | |
| <i>Vidro, cimento, cerâmica</i> | | | | | | | | |
| <i>Indústria textil</i> | | | | | | | | |
| <i>Indústria de couros</i> | | | | | | | | |
| <i>Usina termoelétrica</i> | | | | | | | | |

Fonte: TOREM *et al.* (2002)

Segundo BOURG (1995), os principais processos envolvendo a mobilidade dos metais pesados e o solo são determinados pela interação das reações químicas entre o meio aquoso (dissolvido) e o sólido. As reações que envolvem o meio dissolvido são representadas pelos complexos orgânicos (solubilização), inorgânicos (complexação) e as envolvendo o meio sólido são precipitação e absorção.

Entre as principais fontes de poluição, a industrial e a mineração têm desenvolvido operações sofisticadas de controle ambiental ainda que as causas básicas da poluição continuem acontecendo (ALLAN 1995). Exemplo de uma operação típica de um processo minero-metalúrgico (MARSHALL 1982 *apud* ALLAN *op. cit.*) demonstra que os processos de extração, beneficiamento e metalurgia produziram muito mais resíduos contaminados com metais pesados que a produção final da liga metálica. Conforme o autor, para produção de 280 mil t de metal, só na metalurgia são produzidos em torno de 1500 mil t de escória, ou seja, uma relação 1/5, sem contar os resíduos sólidos, líquidos e atmosféricos produzidos nas três etapas.

Quadro 5.3 – IMPORTÂNCIA DOS METAIS PESADOS PELO GRUA DE TOXIDADE E PELA TAXA DE INTRODUÇÃO NA NATUREZA

| Metais classificados como muito tóxicos, dada a rapidez de absorção pelos organismos | | Metais importantes pelas elevadas taxas de introdução no meio ambiente | |
|--|---|--|--|
| (+) | Ag, Au Bi, Cd Co, C Hg, Ni Pb, Pd Pt, Sb Se, Sn Te, Tl | (+) | Ag Cd Cu Hg Ni Pb Sb Sn |
| (-) | Zn | (-) | Zn |

Fonte: TOREM et al. (2002)

Até a década de 80 do século passado foram produzidos em torno de 16 milhões t de ligas de chumbo (Quadro 5.4). Ao se comparar, apenas, as relações metal/escória produzidas na fase da metalurgia se terá, aproximadamente, 80 milhões t de escórias, com altas concentrações não só de chumbo, mas de outros metais por vezes mais tóxicos que o chumbo.

Todavia, é incontestável que este processo produtivo tem como consequência efluentes líquidos contendo poluentes orgânicos e inorgânicos. Geralmente, o método mais utilizado para tratamento de efluentes orgânicos é o processo biológico, enquanto para compostos inorgânicos, o tratamento clássico tem sido os processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes (TOREM et al. 2002), além das *wetlands* construídas ou naturais que representam a mais recente técnica de controle a poluição causada por efluentes líquidos (KNIGHT e KADLEC 2000 e REDDY e KADLEC 2000).

5.2.1 – Metais pesados nas águas superficiais e solo

A água é o maior vetor de transporte de metais pesados na litosfera, no qual os sólidos presentes no solo, águas superficiais e subterrâneas podem conduzir significantes quantidades de metais tóxicos, proporcionando a interação com vários ciclos hídricos e processos biogeoquímicos (BOURG e LOCH 1995).

Quadro 5.4 – PRODUÇÃO GLOBAL DE METAIS DE ATIVIDADE MINERAL (x1000t)

| METAL | Pré-1850 | 50-1900 | 00-1940 | 1950 | 1960 | 1970 | 1980 |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Cobre | 45 | 13 | 49 | 2650 | 4212 | 6026 | 7660 |
| Zinco | 50 | 15 | 40 | 1970 | 3286 | 5469 | 5220 |
| Chumbo | 55 | 25 | 51 | 1670 | 2378 | 3395 | 3096 |
| Níquel | | 200 | 1 | 144 | 327 | 639 | 759 |
| Cádmio | | | | 6 | 11 | 17 | 15 |
| Prata | | | | 6 | 7 | 9 | 11 |
| Mercúrio | | | | 4 | 8 | 9 | 7 |
| Ouro | | | | 1 | 1 | 1 | 1 |

Fonte: Alterado de NRIAGU e PACYNA (1987) apud ALLAN (1995)

Segundo FORSTNER (1995), as interações entre sólido e solução no sistema são condicionados pelo pH, Eh, complexos orgânicos e inorgânicos e transformação de espécies microbiológicas. Estes condicionantes produzem barreiras físicas (processos de adsorção, sedimentação e infiltração), químicas (mecanismos de complexação e precipitação) e biológicas (associado à translocação dos metais por membrana das raízes e caule de espécies vegetais) que atenuam o risco de contaminação a receptores.

A adição de elementos ou compostos químicos nas águas naturais, tais como sais (NaCl; CaSO₄ e CaF₂), ácidos (HCl), bases (FeOH₃), macronutrientes (N, P, C, O, Ca e Mg) e micronutrientes podem causar graves problemas ambientais pelo fato de que cada categoria representa diferentes níveis de importância para as diferentes formas de vida (KADLEC e KNIGHT 1996).

Segundo TOREM et al. (2002), alguns fatores tendem a afetar a toxicidade dos metais pesados na vida aquática, tais como: a forma do metal na água (dissolvido ou como particulado); a presença de outros metais ou substâncias como a reação de íons Na⁺, Ca²⁺, K⁺ e Mg²⁺, que reduz a toxicidade quando associado com os íons Pb²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺. Porém, efeito contrário pode ocorrer quando estão presentes pares de metais, como Ni e Zn, Cd e Zn, Cu e Zn e Cu e Cd que juntos são mais tóxicos do que sua toxicidade individual.

Nos sistemas aquáticos, os metais pesados catiônicos tendem à dissolução quando o pH decresce, enquanto com o aumento do pH, ocorre a precipitação dos metais catiônicos até um certo limite, quando são novamente solubilizados (BOURG e LOCH 1995).

Segundo KADLEC e KNIGHT (1996), alguns micronutrientes podem ser denominados metais essenciais (ou benéficos aos organismos vivos). Os metais não essenciais, tóxicos ou pesados que, geralmente, não estão presentes em altas concentrações nas zonas úmidas naturais são, geralmente, o chumbo, cádmio e cobre.

As altas concentrações de metais em resíduos líquidos industriais e domésticos podem provocar transformações bioquímicas nos micronutrientes e conduzir o sistema ao processo de biomagnificação, ou seja, o incremento da concentração dos metais ao longo da cadeia alimentar até o homem.

Todavia, a utilização de *wetlands* construídas para remoção de metais tóxicos tem se multiplicado pelo mundo (KNIGHT e KADLEC 2000). Porém, a sua aplicação tem que ser examinada cautelosamente em função dos sistemas de tratamento por fluxo superficial permitir o movimento livre da água para o ambiente adjacente e, desta forma, contribuir para a contaminação de áreas naturais e da cadeia alimentar.

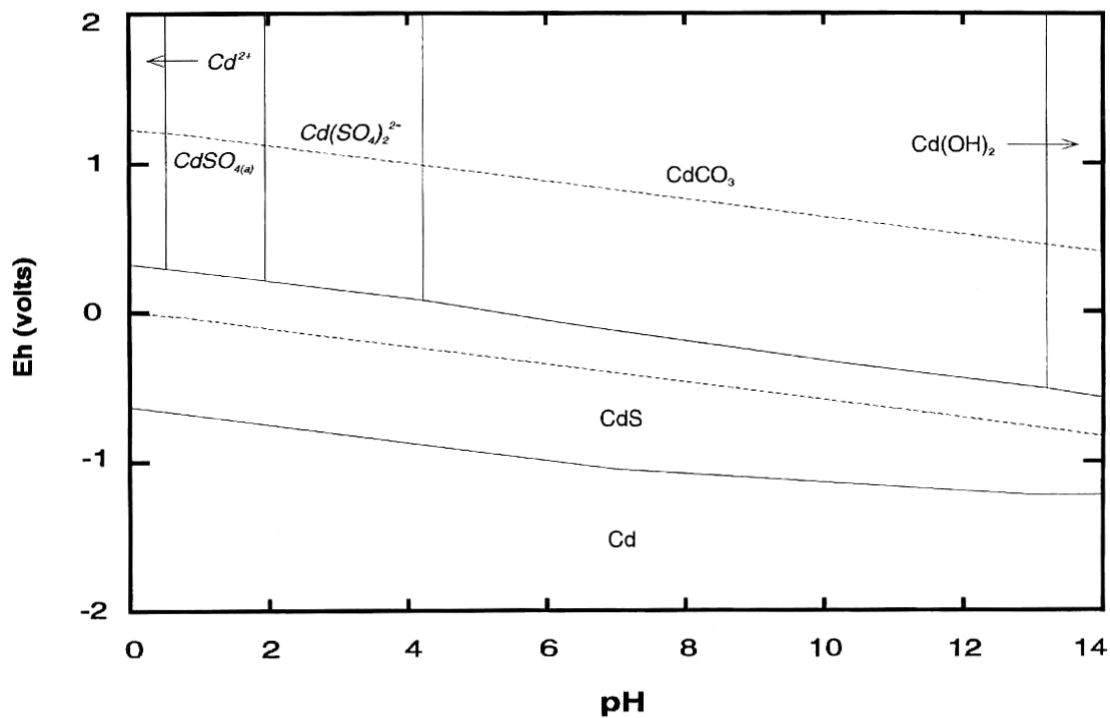
5.2.1.1 Cádmio (Cd)

O cádmio é um elemento não essencial e altamente tóxico para plantas e animais. Quando puro é raramente encontrado na natureza ocorrendo como minerais de Greenockita (CdS) e Otavita (CdCO₃). De coloração branca prateada, elástico e dúctil, encontra-se no ambiente associado ao oxigênio, cloro ou enxofre. Metal de transição com o Zn e o Hg, apresenta número atômico 48, peso atômico 112,4, densidade de 8,642 g/cm³ (MOLAVOLTA 1994) e classifica-se como o 67º elemento em ordem de abundância.

As principais fontes de cádmio são minerais sulfetados (Zn, Pb-Zn e Pb-Cu-Zn), dos quais o cádmio é removido nos processos mínero-metalúrgicos. Estando sempre associado e apresentando comportamento geoquímico semelhante ao zinco, ambos possuem estrutura atômica e eletronegatividade similares (SMITH *et al.* 1995).

O cádmio é liberado no ar, solo e nas águas por atividade antrópica e as principais fontes de contaminação são a produção e o consumo de metais não ferrosos pela indústria automobilística em pigmentos, estabilizantes para plásticos, baterias, além de uso em foto e litografia, borrachas e fungicidas.

Segundo SMITH *et al.* (1995), a depender dos valores de pH e Eh o cádmio pode apresentar as seguintes formas de estabilidade: Cd^{2+} para pH baixo (0-2) e Eh oxidante; CdSO_4 , CdCO_3 e $\text{Cd}(\text{OH})_2$ para Eh oxidante e pH variando, respectivamente, (0-2), 8 e 14; CdS para Eh (baixo redutor) e pH variando entre 6-8; e Cd para Eh (alto redutor) e pH variando entre 6-8 (Figura 5.6). O cádmio pode ser encontrado nos solos e sedimentos sob as formas: trocável, redutível, carbonato, orgânica, rede cristalina e solução. Existe na água como complexos de íons e hidratos ou como substâncias húmicas (MOLAVOLTA 1994). Apresenta altas concentrações em sedimentos hidromórficos, tendo como principais mecanismos de transporte os processos de precipitação, sorção e complexação (SMITH *op. cit.*).



Fonte: USEPA (1984) *apud* SMITH *et al.* (1995)

Figura 5.6 – Região de estabilidade de espécies de cádmio.

Segundo BOURG e LOCH (1995), os diagramas pH versus Eh dão geralmente uma visão do potencial de mobilidade dos diferentes tipos de metais pesados, isto em função do sistema aquático envolver a transferência de elétrons desenvolvendo reações não necessariamente rápidas.

A remoção do cádmio na água aumenta com pH variando de 6 a 9. Com pH abaixo de 6 pouco ou nenhum cádmio é removido. A sorção do cádmio está muitas vezes correlacionada com a Capacidade de Troca Catiônica de minerais argilosos, carbonatados, óxidos e matéria

orgânica de solos e sedimentos. Enquanto em águas superficiais o cádmio está presente primariamente como íons Cd^{+2} . Em presença de altas concentrações de matéria orgânica, uma significativa quantia de íons Cd^{+2} é complexada (SMITH *et al.* 1995).

O Cádmio é mais móvel no ambiente aquático que a maioria dos outros metais pesados e pode ser removido da água por precipitação, sorção da superfície mineral e complexado com a matéria orgânica.

O cádmio é relativamente imóvel no perfil do solo. Em estudos em áreas contaminadas por fundição, observa-se que em profundidades de 30-40 cm, os valores são iguais aos encontrados em solos com baixos valores de referência (MALAVOLTA 1994). As áreas próximas a minas de metais não ferrosos e a fundições frequentemente apresentam contaminação acentuada de Cd no solo, resultando na absorção do metal pelas plantas, geralmente em pH baixo.

A aplicação de fertilizantes fosfatados e a deposição de Cd precipitado da atmosfera são importantes fontes de Cd em solos cultivados, além de material semissólido de esgotos, que pode ser importante fonte de contaminação local (WHO 1992). Todavia, nos centros urbanos os incineradores de lixo doméstico se constituem em fontes de emissão de Cd, provocado pela queima dos plásticos (TAVARES 1990).

Já os organismos como mariscos, crustáceos e cogumelos são acumuladores naturais de Cd. Em cavalos e alguns animais domésticos, há um aumento dos níveis de Cd no fígado e rins, quando expostos à contaminação (TAVARES *op. cit.*). O tabaco é uma fonte importante de ingestão de cádmio para os fumantes, ao passo que para os não fumantes tal ingestão ocorre por meio dos alimentos (WHO 1992).

A prolongada exposição ocupacional ao Cd tem causado efeitos crônicos severos, predominantemente nos pulmões e rins. Efeitos renais crônicos têm sido observados entre a população geral. A exposição por inalação a longo prazo causa enfisema e outros efeitos pulmonares crônicos (TAVARES 1990).

O cádmio é absorvido pelos pulmões ou pelo trato gastrointestinal e armazenado principalmente no fígado e nos rins, onde mais da metade da carga de Cd irá se acumular (WHO *op. cit.*).

A toxicidade do cádmio em resíduos é determinada pelas normas ABNT 10.005 – Lixiviação de resíduo e 10.006 – Solubilização de resíduo, com valores respectivos de 0,5 mg/L e 0,005 mg/L. Para as águas superficiais a resolução CONAMA 20/96 estabelece para corpos d'águas Classe 2 o valor de 0,001 mg/L, enquanto a portaria nº 36 do Ministério da Saúde estabelece como potabilidade o valor de 0,005 mg/L (ANJOS 1998).

Para solos e sedimentos, alguns países utilizam valores de intervenção²⁰. A Holanda determina para solo e sedimentos o valor de 12 mg/kg de cádmio e para águas subterrâneas 6 µg/L (SCHUABETZ 1999). Por outro lado, a Alemanha e o Estado de São Paulo no Brasil utilizam valores de investigação²¹ (multifuncionalidade do solo). Os valores adotados em São Paulo são: 10 mg/kg de solo em áreas agrícolas e de proteção máxima; 15 mg/kg solo em áreas residenciais; e 40 mg/kg solo em áreas industriais (CETESB 2001).

Pesquisas desenvolvidas em sedimentos do estuário do rio Subaé apresentam os seguintes níveis de contaminação: TAVARES (1996) encontrou para sedimentos do mesolitoral, nas proximidades do município de São Francisco do Conde, concentrações entre 0,07 a 0,25 µg/g de Cd; e SANTOS (2002) obteve em sedimentos de mangue também nas proximidades do município de São Francisco do Conde valores entre 0,02 a 1,29 µg/g de Cd.

5.2.1.2 Chumbo (Pb)

O chumbo é um metal macio, flexível e maleável, cor cinza prateado, funde-se a 327,5 ° C, tem número atômico 82, peso atômico 207,19 e densidade de 11,35 g/cm³ (MALAVOLTA 1994). É um metal lustroso quando exposto ao ar, flexível e pode ser moldado, enrolado e prensado.

Apresenta mobilidade baixa, persistência em sedimentos marinhos, forma sais como ácidos orgânicos, ácidos lácticos e acético, além de formar compostos orgânicos estáveis, como o chumbo tetraetilico e o chumbo tetrametilico.

O chumbo tetraetilico tem sido considerado como a maior fonte antropogênica deste elemento no ambiente, em função de ter sido adicionado à gasolina desde a década de 1920 (TAVARES 1990). No Brasil, ocorreu a substituição do chumbo pelo álcool na década de 1980.

O chumbo ocorre em uma variedade de depósitos, principalmente os que contêm cádmio, zinco e cobre. O principal mineral de chumbo é a galena, sulfeto de chumbo (PbS), ocorrendo também a anglesita, sulfato de chumbo (PbSO₄) e a cerussita, carbonato de chumbo (PbCO₃).

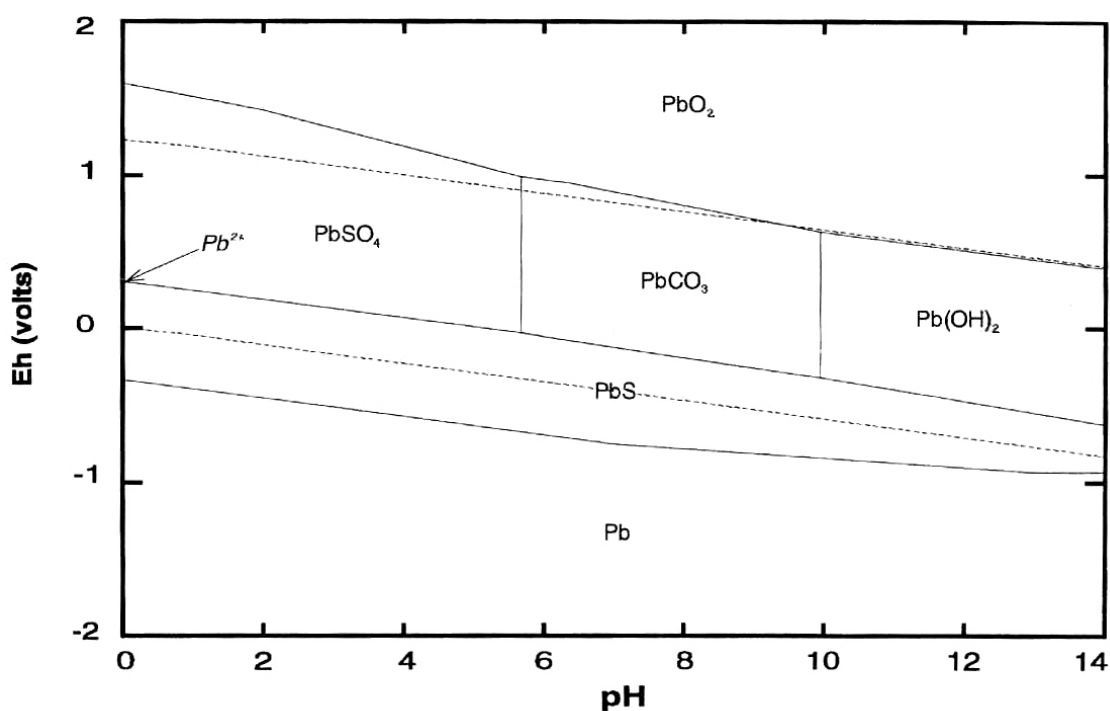
Todas as rochas da crosta terrestre contêm Pb. A concentração em rochas magmáticas ácidas e em sedimentos argilosos varia de 10 a 40 ppm, ao passo que nas rochas ultramáficas

²⁰ Nível máximo permitido, acima do qual são necessárias ações para a recuperação (SCHIANETZ *op. cit.*) ou valores limites usados para induzir medidas de remediação imediata (CETESB *op. cit.*).

e sedimentos calcários variam de 0,1 a 10 ppm. As fontes naturais de chumbo (erosão geológica e emissão vulcânica) produzem em torno de 19.000t/ano e as antropogênicas (mineração e fundição) são estimadas em 400.000t/ano (MALAVOLTA *op. cit.*).

O chumbo pode-se apresentar de diversas formas a depender dos valores de pH e Eh do meio. Segundo o diagrama de estabilidade da USEPA são as seguintes: PbO_2 se forma em condições de oxidação alta em qualquer faixa de pH; os $PbSO_4$, $PbSO_3$ e $Pb(OH)_2$ ocorrem em condições de oxidação baixa e pH, respectivamente, até 6, de 6 a 10, e de 10 a 14; o PbS na interface entre os ambientes oxidantes e redutores e pH variável; e Pb em ambiente redutor e pH variável (SMITH *et al.* 1995) (Figura 5.7).

Os principais parâmetros que influenciam a disponibilidade do chumbo no ambiente são: a textura do solo com o aumento do teor de argila e, conseqüentemente, uma maior capacidade de troca catiônica; o pH baixo influencia nos mecanismos de solubilidade e disponibilidade; e a matéria orgânica é eficaz na fixação do chumbo (MALAVOLTA 1994)



Fonte: USEPA (1984) *apud* SMITH *et al.* (1995)

Figura 5.7 – Região de estabilidade de espécies de chumbo

²¹ São valores-limite para uma investigação simplificada que poderá indicar a necessidade de uma investigação mais detalhada na área avaliada (CETESB 1999)

As argilas montmorilonita e caolinita têm a propriedade de controlar a mobilidade dos metais pesados, que apresentam o seguinte grau de mobilidade: $Cd > Zn > Pb > Cu$. Todavia, o destino do chumbo nos solos é afetado, inicialmente, por processos de adsorção, troca de íons, precipitação e complexação com a matéria orgânica (SMITH *et al.* 1995). O total de chumbo na água depende do pH da água e do total de sais contidos no sistema.

O chumbo é um elemento que pode estar adsorvido por solos argilosos em $pH > 6$, fosfatos, sulfatos, carbonatos, hidróxidos e matéria orgânica. Tem afinidade por ligantes orgânicos e a formação desses complexos aumenta sua mobilidade no solo de forma similar ao cádmio.

Nas águas superficiais o chumbo ocorre não frequentemente na forma divalente Pb^{2+} , do que formando sais, e se combina com ligantes orgânicos para formar complexos coloidais e solúveis. Para pH acima de 8,5, o chumbo é solubilizado a concentrações em torno de $1 \mu g/L$ e com o aumento da solubilização abaixam os valores de pH e da alcalinidade (KADLEC e KNIGHT 1996).

Segundo SMITH (1995), é baixo o transporte do chumbo nas águas superficiais e sua concentração na água depende do pH e total de sais dissolvidos. Para pH maior que 5,4 sua solubilidade pode chegar a $500 \mu g/L$ para águas pobres em cálcio e magnésio e a $30 \mu g/L$ para águas ricas em cálcio e magnésio. Acima de 5,4 pode formar chumbo ligado a carbonatos nas formas de $PbCO_3$ e $Pb_2(OH)_2CO_3$. No entanto, o chumbo é carregado pelos rios, principalmente na forma indissolúvel de colóides ou partículas.

O chumbo é indispensável em muitas condições naturais em virtude de formar sais insolúveis e sua forma iônica é adsorvida por partículas em suspensão. Desta forma, quando alta concentração de chumbo for encontrada nas águas superficiais é possível que esteja ocorrendo a biomagnificação na biota aquática.

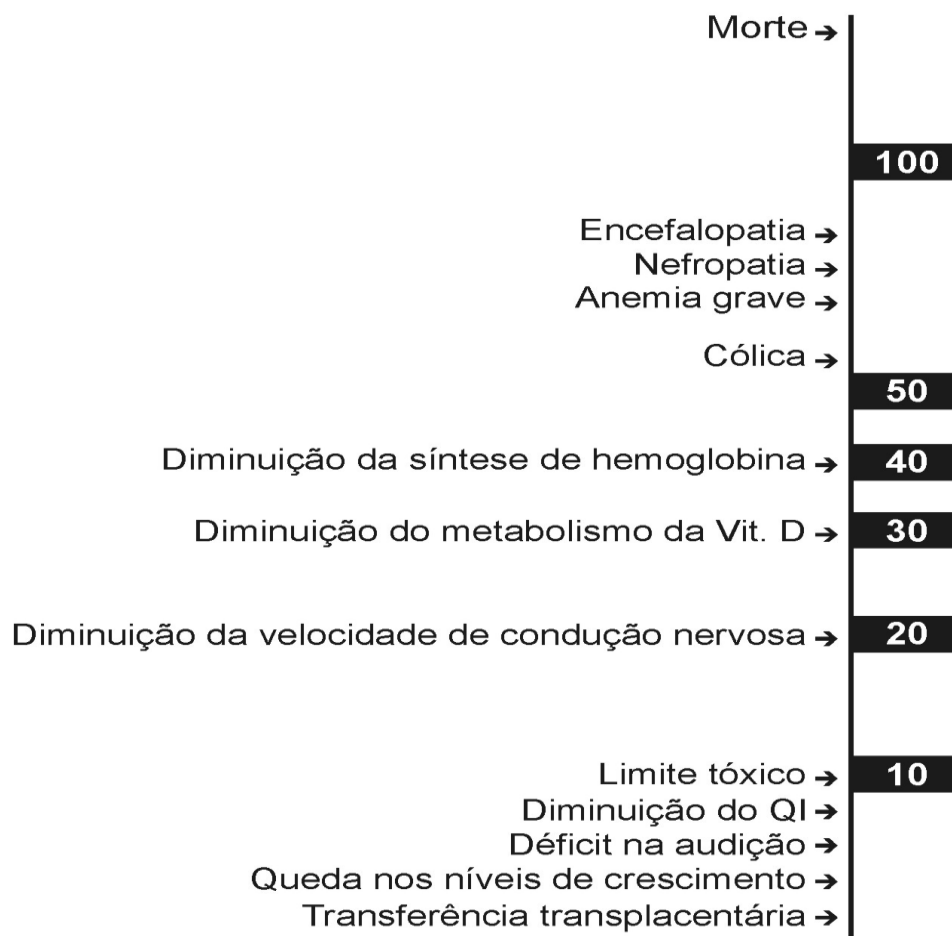
A adsorção do chumbo pela matéria orgânica e a capacidade de troca catiônica das argilas e matéria orgânica, aliadas ao pH alcalino, têm favorecido a retenção do chumbo dentro da zona alagadiça da Plumbum (ANJOS 1998). Pesquisas desenvolvidas em dezenas de *wetlands* construídas para remoção de chumbo apresentam valores que podem variar de -181% até 98% de remoção (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*).

Os efeitos do chumbo no homem dependem da intensidade e da duração da exposição. Segundo a *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR) por razões de ordem neurológica, metabólica e comportamental as crianças são mais vulneráveis aos efeitos do chumbo que os adultos (Figura 5.8).

O chumbo afeta diversos órgãos e sistemas. Dentre seus efeitos, destacam-se: decréscimo do Quociente de Inteligência (QI); efeitos sobre o sistema nervoso, com déficit nas funções cognitivas; diminuição das funções sensoriais, nervosas involuntárias e renais; e alguns estudos epidemiológicos demonstram a ocorrência de partos prematuros (WHO 1995).

A exposição humana ao chumbo se dá na população fumante, pela ingestão de alimentos e água. Para as crianças, as principais vias são alimentos, água, ar, poeira e solo. A absorção no ser humano via inalação varia de 4 a 200 µg/dia (CETESB 1999).

Dependendo do nível de exposição o chumbo pode resultar em uma série de efeitos, que vai de sub-celulares a mau funcionamento geral do corpo, de inibição de enzimas a mudanças morfológicas e à morte. As crianças são mais sensíveis do que os adultos. O adulto em geral absorve 10% do chumbo que passa pelo trato digestivo, enquanto crianças absorvem 50%, sendo a maior parte retida e acumulada no esqueleto, apresentando meia-vida de 20 anos (WHO 1995).



Fonte: ATSDR (1990)

Figura 5.8 – Níveis e efeitos do chumbo observado em crianças

Em geral, produtos alimentícios vegetais contêm mais Pb do que do que produtos de origem animal. Em vegetais o Pb é mais elevado nas raízes com exceção de vegetais folhosos que retêm poeira, enquanto alimentos de origem animal, como carne, leite e ovos apresentam baixa concentração de chumbo. Todavia, vísceras, especialmente rim e fígado, apresentam concentrações muito elevadas.

A toxicidade do chumbo em resíduos é determinada pelas normas ABNT 10.005 – Lixiviação de resíduo e 10.006 – Solubilização de resíduo, com valores respectivos de 5,0 mg/L e 0,05 mg/L. Para as águas superficiais a resolução CONAMA 20/96 estabelece para corpos d'águas Classe 2 o valor de 0,03 mg/LPb, enquanto a portaria nº 36 do Ministério da Saúde estabelece como potabilidade o valor de 0,05 mg/LPb (ANJOS 1998).

Para solos e sedimentos alguns países utilizam valores de intervenção. A Holanda determina para solo e sedimentos o valor de 530 mg/kg de chumbo e para águas subterrâneas 75 µg/L (SCHUABETZ 1999). Enquanto os valores de Intervenção adotados no Estado de São Paulo são: 200 mg/kg de solo em áreas agrícolas e de proteção máxima; 350 mg/kg solo em áreas residenciais; 1.200 mg/kg de solo em áreas industriais (CETESB 2001).

Pesquisas desenvolvidas em sedimentos do estuário do rio Subaé apresentam os seguintes níveis de contaminação: TAVARES (1996) encontrou para sedimentos do mesolitoral, nas proximidades do município de São Francisco do Conde, concentrações entre 29,80 a 310,00 µg/g de Pb; e SANTOS (2002) obteve em sedimentos de mangue também nas proximidades do município de São Francisco do Conde valores entre 10 a 32 µg/g de Pb.

5.2.1.3 Cobre (Cu)

O cobre é um metal avermelhado, dúctil e maleável, bom condutor elétrico e de calor. Funde-se a 1082 °C, tem número atômico 29, peso atômico 63,546 e densidade de 8,96 g/cm³. Ocorre como um metal natural em várias formas minerais, principalmente cuprita e malaquita. O estado de valência mais comum é o Cu⁺², podendo também assumir as formas iônicas Cu⁰ e Cu⁺ (MALAVOLTA 1994, ELEUTÉRIO 1997 e FIGUEIREDO 2000).

É um elemento essencial às plantas, atuando associado a enzimas em funções vitais. Exerce importante papel na síntese da clorofila e atua na síntese da hemoglobina. Os sedimentos e rochas sedimentares contêm altas concentrações de cobre, que podem ser liberados em forma de íons nas fases minerais primárias e secundárias, podendo ser

absorvidos por matéria orgânica, óxidos de ferro e manganês ou por minerais de argila (ELEUTÉRIO *op. cit.*).

O cobre, juntamente com o chumbo, é considerado um metal de baixa mobilidade em função da capacidade de atenuação, proveniente da textura do solo (argilominerais) associado a altos pH. Os solos argilosos (montimorilonita e koalinita) contendo óxidos e pH alto são muito efetivos na remoção de cobre (SMITH *et al.* 1995).

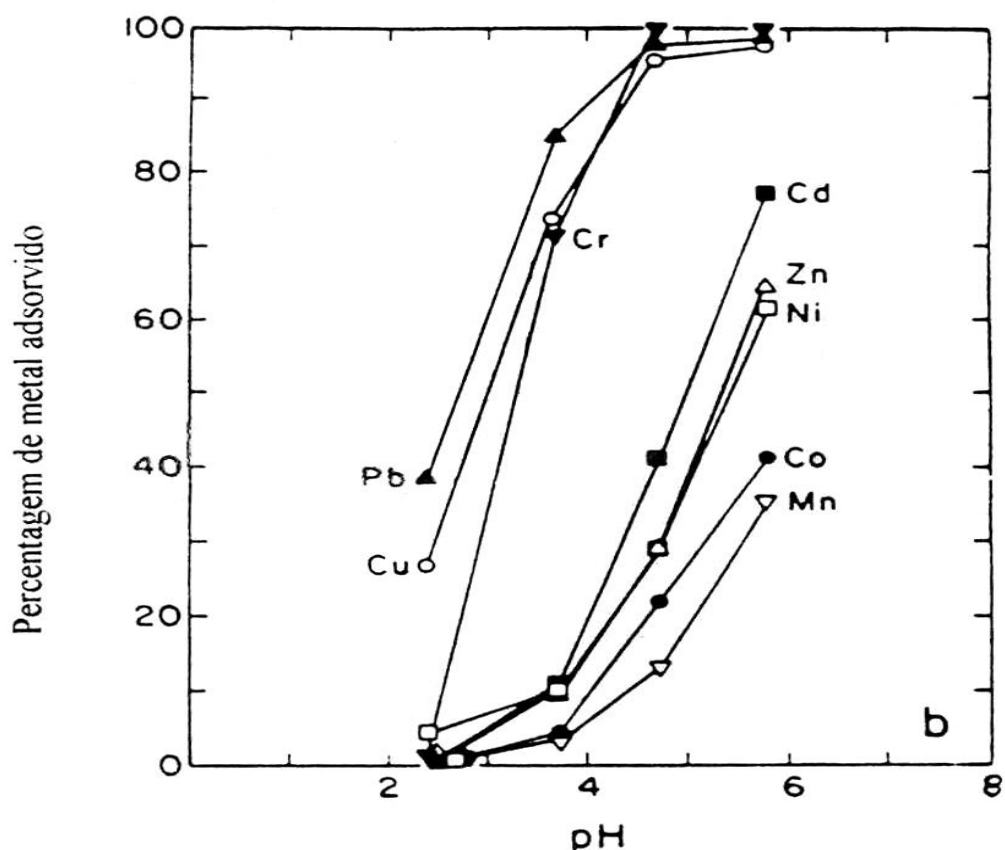
Segundo SPOSITO (1984) *apud* SCHULIN *et al.* (1995), o Cu^{2+} e o Pb^{2+} são geralmente encontrados em grandes concentrações nas frações dissolvidas da matéria orgânica e removidos pelo sistema por processos de precipitação e coprecipitação. Enquanto que o Cd^{2+} e o Zn^{2+} são removidos em menores proporções (Figura .5.9).

Preponderantemente, o cobre ocorre nas águas superficiais como compostos quelados de Cu^{2+} , ocorrendo na forma de complexado insolúvel com hidóxidos e ligado a carbonato e com compostos orgânicos, podendo apresentar relativa solubilidade (KADLEC e KNIGHT 1996). Nas *wetlands* construídas para tratamento de resíduos líquidos municipais o cobre é efetivamente reduzido, podendo apresentar eficiência de até 96% (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*)

O cobre é retido no solo e sedimentos por meio de mecanismos de adsorção e troca catiônica. Porém, tem muita afinidade por ligantes solúveis orgânicos, responsáveis pelo aumento da sua mobilidade no solo (QUINÁGLIA 2001) e em drenagens ácidas de minas são facilmente mobilizados na forma de sulfetos (FIGUEIREDO 2000).

Existem poucos casos reportados sobre efeitos agudos do cobre. Entre eles destacam-se: queimação gástrica, náuseas, vômitos, diarréias, lesões no trato gastrointestinal e anemia hemolítica. Enquanto efeito crônico é raramente reportado, exceto o Mal de Wilson, responsável pelo acúmulo de cobre no fígado, cérebro e rim (QUINAGLIA *op. cit.*).

Para as águas superficiais a resolução CONAMA 20/86 estabelece para corpos d'águas Classe 2 o valor de 0,02 mg/LCu, enquanto a portaria nº 1.469 do Ministério da Saúde estabelece como potabilidade o valor de 2000 µg/LCu.



Fonte: SPOSITO (1984) *apud* SCHULIN *et al.* (1995)

Figura 5.9 – Efeitos do pH na remoção de metais pesados por complexos orgânicos

A Holanda determina para solo e sedimentos o valor de intervenção de 190 mg/kg de cobre e para águas subterrâneas 75 $\mu\text{g/LCu}$ (SCHUABETZ 1999).

Pesquisas desenvolvidas em sedimentos do estuário do rio Subaé apresentam os seguintes níveis de contaminação: TAVARES (1996) encontrou para sedimentos do mesolitoral, nas proximidades do município de São Francisco do Conde, concentrações entre 8,31 e 31,1 $\mu\text{g/g}$ de Cu; e SANTOS (2002) obteve em sedimentos de mangue também nas proximidades do município de São Francisco do conde valores entre 38 a 83 $\mu\text{g/g}$ de Cu.

5.2.1.4 Zinco (Zn)

O zinco é um elemento essencial à vida das plantas e dos animais. É um metal lustroso, dúctil e maleável quando aquecido. Funde-se a 419 °C, tem número atômico 30, peso atômico 65,39 e densidade de 7,14 g/cm^3 .

Ocorre na forma livre e combinado na forma de ZnS (Blenda), ZnCO₃ (Smithsonita), ZnO (Zincita) e Calamina, sendo que a principal ocorrência de zinco no mundo vem da

mineralização de sulfetos de zinco (ZnS), muitas vezes associado a sulfetos de outros metais, principalmente chumbo, cádmio, cobre e ferro (SMITH *et al.* 1995).

As principais províncias minerais responsáveis pela fonte de zinco são: Pb-Zn (Vale do Ribeira/SP e Boquira/BA); Zn-Pb-Ag (Sullivan/Canada e Mc Arthur River/Austrália) e Cu-Zn-Pb (FIGUEIREDO 2000).

O zinco ocorre nas águas superficiais como íons divalente Zn^{2+} onde forma hidretos iônicos, carbonatos e complexado com orgânicos (KADLEC e KNIGHT 1996).

A sorção é o destino dominante do zinco nos ambientes aquáticos e ocorre por meio dos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, argilo-minerais e matéria orgânica. O zinco tem sido sorvido para pH abaixo de 7 e é prontamente transportado em muitas águas superficiais devido à mobilidade (SMITH *et al.* 1995).

Nas *wetlands* naturais e construídas, as concentrações de zinco têm sido reduzidas de 77 a 91%, com variação de 5,6 até 230 μ g/L.

O zinco é um elemento essencial e útil ao metabolismo humano. Todavia seu papel no organismo ainda não é bem conhecido, tendo sido atribuído geralmente, a funções enzimáticas, síntese de proteínas e metabolismo de carboidratos (ELEUTÉRIO 1997).

As principais aplicações do zinco são: ligas metálicas, tais como o latão (Zn-Cu) e o ferro galvanizado (Zn-Fe) em telhados e calhas de residências; eletrodos (anodo) de sacrifício, na proteção de ferro contra corrosão; e na indústria de galvanoplastia em geral, como componente do aço galvanizado. Compostos de zinco também são utilizados como: sulfeto de zinco na fabricação de plástico; cloreto de zinco em baterias; cromato de zinco como preservativo de madeira; carbonato de zinco, utilizado como dieta suplementar para animais; e borato de zinco, na fabricação de materiais à prova de fogo (SMITH *op. cit.* e PETRONI 1999).

Nos solos e sedimentos, em condições de pH igual a 7,7, o zinco se hidroliza e é facilmente adsorvido pela argila, carbonatos ou óxidos. Em condições aeróbias o Zn^{+2} é predominante para pH ácido e nas condições anaeróbias forma ZnS entre pH 1 a 14 (QUINÁGLIA 2001).

O acúmulo do zinco não provoca deficiências profundas. Por este motivo é considerado como de baixa toxicidade. A ingestão do zinco por ingestão excessiva pode provocar distúrbios gastrointestinais e diarreia (ELEUTÉRIO *op. cit.*, e PETRONI *op. cit.*)

Nas águas superficiais o zinco encontra-se ligado a ácidos fúlvicos de coloração amarelada, formando quelatos (fulvatos de zinco) sob uma grande variedade de pH, o que

favorece o aumento da sua solubilidade e mobilidade no sistema (KIEKENS 1995 *apud* PETRONI *op. cit.*)

Para as águas superficiais a Resolução CONAMA 20/86 estabelece para corpos d'águas Classe 2, o valor de 0,18 mg/LZn; enquanto a Portaria nº 1.469 do Ministério da Saúde estabelece como potabilidade o valor de 5000 µg/LZn.

A Holanda determina para solo e sedimentos os seguintes valores para intervenção: 720 mg/kg de zinco e para águas subterrâneas 800 µg/L (SCHUABETZ 1999).

Pesquisas desenvolvidas por SANTOS (2002) obtiveram para sedimentos de mangue, nas proximidades do município de São Francisco do Conde, valores entre 78 a 116 µg/g de Zn.

5.2.2. - Elementos de suporte

Algumas substâncias químicas têm funcionado como suporte nas análises de áreas contaminadas. Isto se dá em função dos fatores que afetam a concentração de metais em solução, ou seja, suas relações com os processos de remoção ou disponibilidade dos metais pesados. Entre os elementos suporte destacam-se: o alumínio; o cálcio; o ferro; o manganês; e o magnésio.

O alumínio ocorre naturalmente nas águas superficiais, em pequenas e grandes concentrações, respectivamente em íons hidratados e complexado como silicatos na forma coloidal. Encontra-se, geralmente, nas águas superficiais devido à sua difusão das mais variadas fontes antropogênicas (KADLEC e KNIGHT 1996).

A solubilização do alumínio ocorre com a variação do pH, sendo menos solúvel próximo do pH 7. Para baixos valores de pH, aumenta a solubilidade como íons Al^{2+} e $Al(OH)^{2+}$, enquanto para pH alto forma íons $(HA_2O_4)^-$ (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*).

Segundo MEURER *et al.* (2000), no caso de íons com valência diferente, geralmente as de mais altas cargas são preferidos na troca entre os íons, como por exemplo: $Al^{+3} > Ca^{+2} > Mg^{+2} > K^+$. O alumínio e o hidrogênio representam a acidez trocável, pois são considerados fontes de acidez do solo. Conforme BOHNEN *et al.* (2000), íons como o alumínio (valência +3) são mais fortemente atraídos para as proximidades das partículas com cargas negativas, em detrimento do sódio e potássio (valência +1) e do cálcio e magnésio (valência +2). Desta forma, o alumínio se fixa mais no solo, enquanto os outros cátions tendem a ter uma maior mobilidade no perfil.

O cálcio ocorre nas superfícies das águas como íons divalentes e sua concentração nas águas pluviais varia de 0,1 a 10 mg/L. As concentrações de cálcio nas águas superficiais dependem do solo, rocha ou fonte de poluição, podendo chegar a concentrações de 0,3 a 70 mg/L (KADLEC e KNAGHT 1996).

Segundo SOUZA *et al.* (2000), o cálcio e o magnésio, embora não participem diretamente das reações de oxidação-redução, têm a solubilidade aumentada, pois são deslocados para a solução pelo ferro e manganês.

Segundo COLLINS e STOTZKY (1989) *apud* SCHULIN *et al.* (1995), o Ca^{2+} e o Mg^{2+} podem competir com espécies de metais catiônicos assimilados por microrganismos, influenciando a toxicidade do ambiente. Quanto maior for as concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} menor serão as concentrações de metais catiônicos.

O cálcio é biologicamente ativo porque ele é usado como nutriente para vertebrados e invertebrados e desempenha importante função no ciclo do carbono ao formar carbonato de cálcio. O íon divalente de cálcio é o principal componente do carbonato de cálcio e, durante a fotossíntese é removido das águas superficiais junto com o dióxido de carbono (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*).

Pesquisas em *wetlands* construídas têm demonstrado que a eficiência na remoção de cálcio varia de menos 547 até 56% e, nas zonas alagadiças com pouca decomposição o cálcio apresenta mobilidade mínima (RICHARDSON 1996).

Pesquisas desenvolvidas por RIBEIRO (1985) nos solos argilosos do Recôncavo Baiano demonstram que o cálcio e o manganês ocorrem em elevadas concentrações nos perfis de solo. Isto se deve ao processo de aporte de material introduzido como corretivo do solo para a neutralização do solo pela contínua remoção do H^+ e pela precipitação do Al^{+3} na forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$, tornando-o menos ácido.

O ferro é o metal que ocorre em maiores concentrações nas águas superficiais das *wetlands* naturais ou construídas, sendo frequentemente assimilado pelas plantas e animais em concentrações significativas que podem chegar a 5000 mg/kg em algumas plantas aquáticas (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*).

Nas zonas úmidas, basicamente, o ferro pode estar presente nas águas superficiais no estado de oxidado como Fe^{+2} (íon ferroso) ou reduzido para Fe^{+3} (íon férrico). A oxidação e redução do ferro nas *wetlands* dependem das condições do potencial de oxidação-redução. O íon férrico forma estados complexos com uma variedade de ligantes com o hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), fosfato férrico (FePO_4) ou insolúveis adsorvidos pela matéria orgânica (KADLEC e KNIGHT 1996).

Segundo SOUZA *et al.* (2000), a mais importante alteração química que ocorre nos solos alagadiços é a redução dos óxidos férricos (Fe^{+3}) a óxidos ferrosos (Fe^{+2}) provocando o aumento da solubilidade deste elemento. Segundo o mesmo autor a concentração do Fe^{+2} na solução do solo aumenta até atingir um máximo, diminuindo em seguida e variando em função do pH e do teor de matéria orgânica.

Segundo SOUZA (*op. cit.*), a redução dos óxidos férricos (Fe^{+3}) para óxidos ferrosos (Fe^{+2}) representa a mais importante alteração química que ocorre no solo alagado e como consequência o aumento da solubilidade do ferro.

A concentração de ferro nas águas superficiais pode variar de 50 para 200 $\mu\text{g/L}$ em sistemas aquáticos naturais, enquanto as *wetlands* construídas para sistemas de abastecimento demonstraram que o ferro pode ser removido de 84,6 até 100% (LEWIS *et al.* 1999).

O manganês é um elemento essencial, que quimicamente apresenta comportamento similar ao ferro – sendo que sua ocorrência é mais rara - nas águas superficiais. Na fotossíntese é usado como enzima para respiração e metabolismo do nitrogênio nas plantas e animais (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*).

Nas águas superficiais o manganês ocorre, tipicamente, como Mn^{+4} sendo relativamente instável para Mn^{+3} , como óxidos e hidróxidos insolúveis. Em ambientes onde predominam baixo potencial de oxi-redução e baixo pH ocorre na forma Mn^{+2} (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*).

Segundo SOUZA *et al.* (2000), valores baixos de Eh aumentam a disponibilidade do ferro e do manganês e, em condições anaeróbicas, os microrganismos utilizam os compostos oxidados dos solos como receptores de elétrons, obedecendo a uma sequência de redução, em que o nitrato tem a maior afinidade de receber elétrons, seguido dos óxidos de manganês, óxidos de ferro e finalizando com o sulfato.

O manganês ocorre em concentrações abaixo de 100 $\mu\text{g/L}$ nas águas superficiais. A redução da concentração de manganês nas zonas úmidas tem sido bastante pesquisada podendo a remoção chegar até 98% .

5.3. Metais nos solos

Os solos têm se caracterizado como obstáculos naturais para os contaminantes. Isto se deve, em especial, às reações de sorção, solubilização, precipitação e complexação envolvendo o solo e o contaminante, além do controle de parâmetros tais como: pH; Eh, textura do solo; percentagem e tipo de minerais de argila; percentagem de matéria orgânica;

CTC; óxidos e hidróxidos de Fe e Al; e CaCO_3 livre (SOLOMONS 1995, KABAT-PENDIAS 1995, BOULDING 1995, ANJOS 1998 e MEURER *et al.* 2000).

Para alguns autores, a mobilidade dos metais depende fundamentalmente do comportamento do pH (YONG *et al.* 1993 e BORMA *et al.* 1996). Isto em função dos principais processos de retenção e disponibilidade de metais serem dependentes do pH da solução do solo.

Segundo BUNZL *et al. apud* SCHULIN *et al.* (1995), a meia-vida para sorção do Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Ca^{2+} com a matéria orgânica é muito rápida em ambiente aquoso, onde foi observado um tempo em torno de 5 a 15 segundos para efetivação do processo. Enquanto a toxicidade dos metais em microrganismos, segundo WELP e BRUMMER (1989) *apud* SCHULIN *op. cit.* decresce na seguinte sequência: $\text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$.

Os fenômenos geoquímicos que controlam a retenção de metais pesados, segundo BOURG e LOCH (1995), são os processos de sorção e precipitação e quando dissolvidos, a complexação influencia o transporte por dispersão e advecção. Para todas as fases, as condições do pH e o Eh são as variáveis “*Master*” no controle dos poluentes na fase aquosa. Segundo os autores os sólidos que controlam a fixação dos metais são: minerais argilosos; a matéria orgânica; óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al por sorção; baixa solubilização do sulfeto; e precipitação para minerais fosfatados e carbonatados.

Muitos solos das *wetlands* são caracterizados pela falta de oxigênio ocasionado pelas inundações. O baixo nível de oxigênio dissolvido resulta na acumulação de matéria orgânica no solo que reduz os níveis de atividade dos microrganismos e da decomposição orgânica (KADLEC e KNIGHT 1996). Estas condições caracterizam o solo e sedimentos das *wetlands* como compartimentos hidromórficos. Esses solos são geralmente saturados ou inundados o tempo suficiente para desenvolver condições anaeróbicas que favoreçam o crescimento e a regeneração de vegetações hidrófitas (KADLEC E KNIGHT *op. cit.*).

Os solos e sedimentos das *wetlands* naturais têm geralmente as características dos outros solos, exceto pela sua reduzida exposição atmosférica e conseqüente redução das condições aeróbicas. A inundação da zona úmida pode concentrar ou diluir os constituintes químicos no solo, dependendo da química das águas de inundação, da natureza química e física do solo e da circunvizinhança do ambiente (KADLEC e KNIGHT *op. cit.*).

Segundo RODGERS Jr. *et al.* (1999), esta condição de solo hidromórfico favorece os principais mecanismos de remoção de poluentes nos sistemas de *wetlands* construídas, como: sedimentação; filtração; sorção; metabolismo da vegetação; precipitação de carbonatos, co-

precipitação; redução de sulfeto; hidrólises e oxidação de metais, decomposição da matéria orgânica e metabolismos microbianos. E os principais parâmetros que controlam a retenção ou disponibilidade dos metais nas *wetlands* construídas são: o Eh; o pH; a CTC; a textura do sedimento; e a dureza da água (RODGERS Jr. *op. cit.*).

Entre estes mecanismos, segundo o mesmo autor, a redução de sulfeto se constitui na principal forma de remoção de metais em *wetlands* construídas. Este processo ocorre em sub-superfície no ambiente anaeróbico da zona alagadiça e é movido pela decomposição da matéria orgânica em condições redutoras, promovendo a remoção dos metais.

O conhecimento das propriedades físicas e químicas do solo e sedimento das *wetlands* construídas é de fundamental importância no planejamento e desenho destas zonas, em razão destas propriedades afetarem o crescimento das plantas e a assimilação de alguns constituintes dos resíduos líquidos.

Segundo SOIL SURVEY STAFF (1998) *apud* TINER (1999), a definição de solo foi revista para “uma massa natural composta de sólidos (minerais e matéria orgânica), líquidos e gases, que ocorre ocupando espaços e caracterizando horizontes ou camadas que se distinguem do material inicial por meio de perda, transferência ou transformação de energia ou a capacidade de suportar raízes de plantas no ambiente natural”.

Os solos das *wetlands* são variados e entre eles ocorrem solos problemáticos “*problematic soils*” (TINER *op. cit.*). Entre os solos problemáticos encontra-se os vertissolos que são solos com alta plasticidade apresentando expansão quando molhados e contração quando seco. Segundo TINER *op. cit.* estes solos formam microtopografias de morros baixos e depressões rasas.

Os solos encontrados em grande extensão no Recôncavo Baiano e, em particular no sítio da Plumbum, são vertissolos²² e combissolos, ricos em argila montmorilonita (BOYER 1971, RIBEIRO 1985 e BAHIA 1996). Estes solos são originários de folhelhos esverdados, de composição argilosa a muito argilosa (ANJOS 1998).

A argila montmorilonita faz parte do grupo das smectitas²³, sendo do tipo 2:1 e apresentam superfícies planas com espessuras de 10 até 16 Å. Este mineral possui a propriedade de inchar

²² Os vertissolos e combissolos apresentam na maioria das propriedades grande semelhança, sendo a principal diferença a ocorrência de horizontes A, Bi e C e a formação de fendas profundas e superfícies de trincamento nos combissolos.

²³ Segundo KLAMT e MEURER (2000), os principais minerais que fazem parte do grupo das smectitas são a montmorilonita, a beidelita e a nontronita; são minerais do tipo 2:1 e apresentam substituição isomórfica do Al⁺³ por Fe⁺², Mg⁺², Zn²⁺ e outros cátions na lâmina octaédrica, dando origem as cargas negativas que se manifestarão na superfície mineral. As smectitas podem se expandir e apresentam alta capacidade de troca cationica (80 a 120 cmol/Kg) e grande área superficial específica (800 m²/g). Devido a grande expansividade das camadas permite a entrada de cátions hidratados, de molécula de água e de orgânicas polares.

quando em estado úmido e voltar à espessura normal quando em estado seco. Esta variação provoca a formação de fendas, favorecendo a entrada de íons minerais assim como finas partículas de matéria orgânica (BOYER 1971).

Segundo RIBEIRO (1985), a montmorilonita é um mineral vizinho da mica que tem as ligações fracas entre os folhetos, o que permite a penetração da água. Apresenta pico próximo a 14 \AA quando empilhado e sua variedade depende da presença de diferentes íons dentro da sua estrutura.

A alta capacidade de troca catiônica da montmorilonita é a principal responsável pela capacidade de retenção dos metais pesados no solo, especialmente para baixos valores de pH. Apresenta maior superfície específica entre todos os minerais de solo (BOURG 1995), em torno de 700 a 800 (m^2/g), e composição química $(\text{OH})_4\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, e consiste de unidade estrutural formada por uma camada de gibbsita entre dois grupos de sílica e moléculas de água agregada ao cristal (VARGAS 1977).

Porém, pesquisa realizada por RIBEIRO (*op. cit.*) neste solo argiloso do Recôncavo Baiano, próximo a São Sebastião do Passe, caracterizou a montmorilonita com um mineral de transformação com todas as espécies do grupo das smectitas. Este mineral ocorre como interstratificado²⁴ e, segundo RIBEIRO (*op. cit.*), este fato pode estar justificando a baixa CTC encontrada na área não condizendo com a CTC esperada para o grupo das smectitas.

Além da montmorilonita, a matéria orgânica representa outro parâmetro com grande influência sobre a mobilidade dos contaminantes, tendo a capacidade de imobilizar metais por reações de complexação ou troca catiônica e comportando-se, muitas vezes, mais eficazmente que as argilas. Isto se deve ao fato de possuir superfície específica muito elevada ($700 \text{ m}^2/\text{g}$) (AMARANTE 1997).

Análises químicas realizadas em solo do entorno e sedimentos da zona alagadiça da Plumbum revelaram as seguintes características: os solos apresentaram concentração para Pb e Cd variando, respectivamente, de $2.000 \text{ } \mu\text{g}/\text{g}$ a $38 \text{ } \mu\text{g}/\text{g}$ em superfície e $< 5,0 \mu\text{g}/\text{g}$ e $< 0,5 \text{ } \mu\text{g}/\text{g}$ em profundidade em torno de um metro, enquanto os sedimentos da *wetland* apresentam concentrações mais elevadas para Pb e Cd, variando, respectivamente de 8.200 a $117 \text{ } \mu\text{g}/\text{g}$ (ANJOS 1998).

O sedimento hidromórfico apresenta valor mais elevado de CTC, $47,1 \text{ meq}/100\text{g}$, enquanto o solo do entorno da *wetland* apresenta valor de $44,3 \text{ meq}/100\text{g}$. Já para a MO, o

²⁴ Segundo KLAMT e MEURER (2000), os minerais estratificados ocorrem com frequência em solos apresentando simultaneamente estrutura de dois ou mais minerais distintos, como, por exemplo, mica-ilita, ilita-montmorilonita e mica-ilita-vermiculita.

sedimento apresenta valor de 10,9% e o solo 2,9%, além de pH em torno de 8 tanto para o solo como para o sedimento.

Uma quantidade significativa de processos químicos e bioquímicos está ocorrendo na zona alagadiça da Plumbum e são decorrentes dos processos de interação que envolvem a água, as fases minerais e gasosas, além de organismos e plantas. Os principais mecanismos que ocorrem neste sistema alagado são a sorção²⁵ e precipitação, além da complexação²⁶ (ANJOS *op. cit.*).

Esses mecanismos são desenvolvidos em razão do ambiente sub-aquoso que caracteriza as zonas alagadiças e, sobretudo, pelo pH básico a alcalino, que favorece a precipitação dos metais, sua sorção pelas argilas e a formação de complexos orgânicos com a matéria orgânica (ANJOS *op. cit.*).

5.4 Águas superficiais das *wetlands* e parâmetros físico-químicos

As águas superficiais em interação com os sedimentos aeróbicos e anaeróbicos das zonas úmidas desenvolvem as mais variadas transformações biogeoquímicas envolvendo o nitrogênio, o fósforo, o ferro, o enxofre e o carbono (MITSCH e GOSSELINK, 1993). Essas transformações estão condicionadas à maior ou menor entrada de nutrientes nos sistemas, que assim determinam variadas composições químicas para as águas nas zonas úmidas (KADLEK e KNIGHT, 1995).

²⁵ Sorção é, genericamente, utilizado para referir-se aos diversos mecanismos de retenção de íons e moléculas pela fase sólida (MEURER *et al.* 2000). É um fenômeno que engloba a adsorção física e química (BORMA *et al.* 1996) e segundo SCHACHELFORD (2000), contempla também a adsorção por troca. A adsorção física apresenta as seguintes características: são mensuradas por forças de atração como “Van Der Waal’s”; geralmente muito reversível; e a molécula adsorvida é livre para mover-se sobre a superfície do sólido. A adsorção química é resultante da: contribuição relativamente forte das forças de atração; moléculas não são livres para mover-se sobre superfícies sólidas; e são relativamente reversíveis. Enquanto a adsorção por troca se caracteriza por: forças de atração eletrostáticas (troca de íons); íons com grandes cargas são atraídos mais fortemente que íons com baixas cargas; e pode ou não ser reversível a depender das suas concentrações (SCHACHELFORD *op. cit.*). Segundo o mesmo autor, existem instantes no qual é difícil determinar um ou os três tipos de adsorção que estão ocorrendo em função das inter-relações que envolvem os processos químicos e físicos.

O principal mecanismo de reação de sorção com as partículas de argila é a substituição isomórfica, que representa a principal causa da capacidade de troca catiônica da montmorilonita e os óxidos de Al, Fe e Mn.

²⁶ A complexação é a combinação do cátion central com um ou mais ligantes. A matéria orgânica no solo contribui entre 20 a 70% da CTC da maioria dos solos e pela sua alta reatividade, regula a disponibilidade de metais (Cu, Mn e Zn) (SILVA *et al.* 2000). A complexação com metais se efetua por meio de ligações estáveis com a MO e quando essas ligações ocorrem em dois ou mais pontos da molécula orgânica, forma um complexo metálico genericamente conhecido como quelato. Segundo SCHACHELFORD (*op. cit.*), a aptidão na transição de íons metálicos para íons complexos e muito regular e segue a seguinte ordem: Mn²⁺ > Fe²⁺ > Co²⁺ > Ni²⁺ > Cu²⁺ e > Zn²⁺.

A estocagem da água nas *wetlands* naturais ou construídas é determinada, preponderantemente, pela entrada de água (*Inflow*) e saída da água (*Outflow*)²⁷ do sistema, associada com as características básicas de cada *wetland*. Estes fatores definem o tempo de residência das águas dentro destas zonas, implicando na maior ou menor interação com o meio e desencadeando processos físico-químicos, biológicos e entre microorganismos, responsáveis pela retenção ou disponibilidade dos resíduos induzidos no sistema.

A remoção de poluentes na zona alagadiça depende, dentro outros componentes, do fluxo superficial ou sub-superficial, da matriz do solo, da condutividade hidráulica, das interações entre o efluente e a matriz e da variação de parâmetros físico-químicos (BOVOR e SCHULZ 1993).

Os parâmetros físico-químicos podem variar de forma rápida e significativa e devem ser médios *in situ* para indicação das eventuais alterações periódicas. As principais características de cada parâmetro a ser medido nas águas superficiais da *wetland* da Plumbum são apresentadas a seguir:

Temperatura da água

A temperatura da água influencia não só nos processos biológicos, como nas reações bioquímicas e químicas e na a solubilidade dos gases dissolvidos nas águas.

Segundo PIVELI (1998), a temperatura é um importante parâmetro ambiental no controle da qualidade da água. O aumento da temperatura provoca o aumento da velocidade das reações, diminuindo a solubilidade de gases dissolvidos nas águas, em particular o oxigênio, base para a decomposição aeróbia.

Este parâmetro é útil para determinar as condições do potencial térmico das águas no tratamento de *wetland* (KADLEK e KNIGHT 1996). Todavia, estudos desenvolvidos por GRIFFIN Jr *et al.* (1999) mostraram que a variação sazonal da temperatura de resíduos líquidos tem pouco ou nenhum efeito na remoção da Demanda Bioquímica de Oxigênio de uma *wetland* construída.

²⁷ KADLEK e KNIGHT (*op. cit.*) utilizaram os termos *Inflow* e *Outflow* para caracterizar áreas de entrada (nascente) e saída da água, tanto para as *wetlands* naturais como construídas. TINNER (1999) observou que existem diferentes termos usados na literatura para fluxo direcional e que os termos *Inflow* e *Outflow* são usados para estudos hidrológicos e classificação de zonas úmidas.

Potencial Hidrogeniônico (pH)

Segundo KADLEC e KNIGHT op. cit., o pH reflete os íons de hidrogênio contido nas águas das wetlands. Alguns tipos de zonas úmidas naturais têm pH alto entre 6 e 8, enquanto zonas úmidas onde ocorrem alta decomposição da matéria orgânica o pH pode ser muito baixo entre 3.5 e 5.5. Este parâmetro está fortemente relacionado com a quantidade de cálcio contido no sistema e para $\text{Ca} \leq 20 \text{ mg/L}$ se terá ambiente com águas neutras.

O pH e o Eh são considerados as variáveis “master” dos processos geoquímicos para controle da solubilização dos metais pesados (BOURG e LOCH 1995). O pH controla a precipitação dos metais através da sua capacidade (concentração de H^+ nas águas) para atacar os minerais das rochas, solos e sedimentos, induzindo a lixiviação e/ou solubilizando seus constituintes (SOLOMONS 1995, KABAT-PENDIAS 1995 e BORMA et al. 1996).

Segundo DEANE BOSQUI (1972) apud SOUZA (2001), a ordem de precipitação dos metais em solução diluída, com o aumento do pH é (Quadro 5.5):

Quadro 5.5 – ORDEM DE PRECIPITAÇÃO DOS METAIS

| ION | pH | ION | pH |
|------------------|-----|------------------|-----|
| Fe^{3+} | 2,0 | Ca^{2+} | 6,7 |
| Al^{3+} | 4,1 | Cd^{2+} | 6,7 |
| Cr^{3+} | 5,3 | Co^{2+} | 6,9 |
| Cu^{3+} | 5,3 | Zn^{2+} | 7,0 |
| Fe^{2+} | 5,5 | Hg^{2+} | 7,3 |
| Pb^{2+} | 6,0 | Mn^{2+} | 8,5 |

Fonte: DEANE e BOSQUI (1972) apud SOUZA (2001)

Pesquisa desenvolvida por BORMA et al. (1996) indica que a mobilidade dos metais pesados em solos argilosos depende fundamentalmente do comportamento do pH. Neste estudo, o autor denomina as principais interferências provocadas pelo pH em solos argilosos contaminados, destacando-se, entre elas:

- a) As reações de sorção e dessorção, precipitação, solubilização e formação de complexos são dependentes do pH da solução do solo;

- b) Para elevados valores de pH, os mecanismos de precipitação prevalecem, ao passo que a medida que o pH diminui, os precipitados se redissolvem liberando íons metálicos, passando a prevalecer a troca catiônica;
- c) Para valores de pH nos quais prevalece a troca catiônica a capacidade de retenção de íons metálicos sofre influência direta dos argilominerais presente.

Condutividade

A condutividade é determinada pela presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions. O seu valor depende do tipo e concentração de espécies iônicas, valência e mobilidade do íon e temperatura do meio. A condutividade elétrica mede também a capacidade da água de transmitir a corrente elétrica. A unidade utilizada é o micromhos/cm equivalente a microsiemens/cm (BRANCO 1991).

A condutividade das águas é uma função da qualidade total de íons em uma amostra de água superficial. Os totais de sais nas *wetlands* são medidos por espécies condutoras (cálcio, magnésio, potássio, sódio, bicarbonato, nitrato e cloreto) e podem ser alterados por processos físicos e químicos nas *wetlands* naturais ou construídas. Levantamento realizado por diversos autores em diferentes tipos de zona úmidas constataram que a condutividade pode variar de 60 a 940 $\mu\text{mho/cm}$ (KADLEC e KNIGHT 1996).

Oxigênio Dissolvido (OD)

O oxigênio se dissolve nas águas naturais provenientes da atmosfera, em razão da diferença de pressão parcial. Este mecanismo é regido pela Lei de *Henry*, que define a concentração de saturação de um gás na água, em função da temperatura (PIVELI 1998).

Algumas zonas úmidas naturais apresentam níveis muito altos ou muito baixos de OD em função da variação da temperatura, da quantidade de sais dissolvidos e, principalmente, de atividades biológicas (KADLECK e KNIGHT *op. cit.*). Os mecanismos de transporte de oxigênio nas zonas úmidas dependem da difusão do oxigênio no solo superficial oxidante com as raízes das espécies vegetais.

Segundo KADLEC e KNIGHT (*op. cit.*), o oxigênio dissolvido nas *wetlands* pode ter limite de zero a mais de duas vezes a solubilidade teórica. As águas superficiais têm um gradiente vertical de OD muito alto na interface água/ar e muito baixa na interface

água/sedimentos. Algumas *wetlands* naturais são pobres em OD e têm muito baixo potencial oxi-redução nos sedimentos.

Potencial de oxi-redução (Eh)

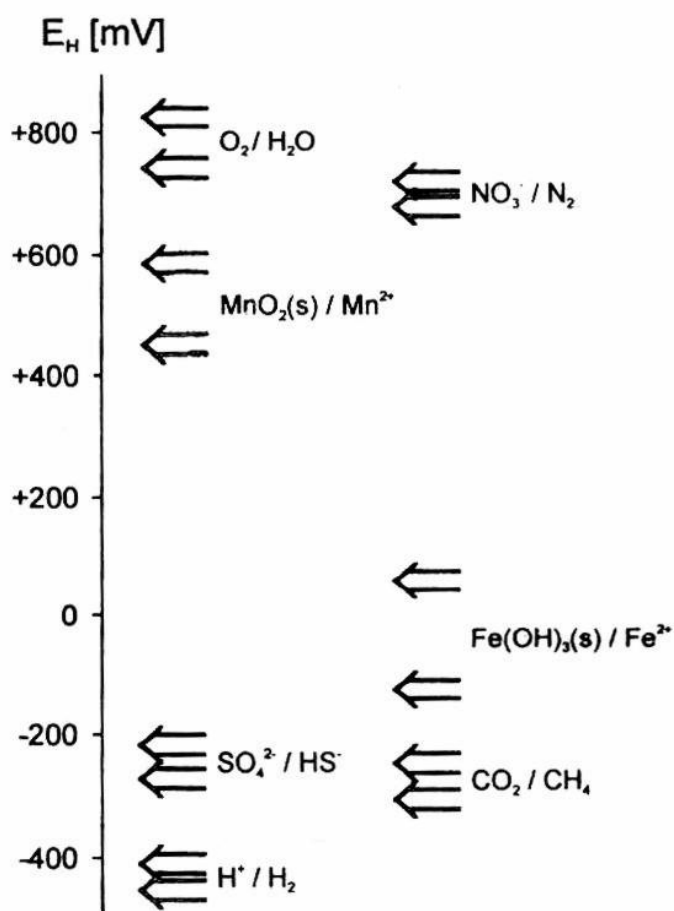
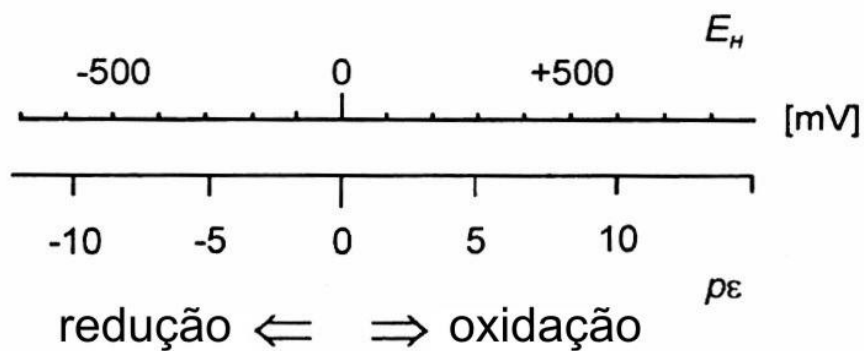
Wetlands são ambientes ideais para as transformações químicas em função da variação do estado de oxidação que ocorre naturalmente nos solos das zonas alagadas. O oxigênio livre decresce rapidamente com a profundidade do solo devido ao metabolismo proveniente do consumo da matéria orgânica no solo. Este declínio é chamado de potencial de oxi-redução (Eh), e apresentar ambientes distintos nas condições aeróbicas (oxigênio dissolvido disponível) Eh maior que 300 mV, anóxica entre 300 a -100 mV e anaeróbica (pobre em oxigênio disponível) quando o Eh menor que -100 mV (SIGG 2000) (Figura 5.13).

O potencial de oxi-redução é medido em mV e apresenta escala equivalente para classificação de equilíbrio redox com o p_e (intensidade de redox) (Figura 5.13). Isto é essencial para reconhecer que o potencial redox é baseado na concepção de equilíbrio termodinâmico e que ele somente será medido adequadamente em equilíbrio (SIGG *op cit*). Determina a característica do ambiente, se redutor ou oxidante, controlando inúmeros processos químicos que ocorrem na natureza, por exemplo, um rápido decréscimo do potencial redox da água e esgoto pode ocasionar um processo biológico anaeróbico.

O potencial redox nas águas naturais é limitado por variações negativas para redução do H_2O para $O_{2(g)}$ e variação positiva para oxidação do H_2O para $O_{2(g)}$ (-400 mV até 800mV) em pH variando de 7 a 8 (Figura 5.10) (SIGG *op. cit.*).

Potencial redox pode ser medido nas águas e solo das *wetlands*, sendo uma medida quantitativa da tendência do solo para reduzir e oxidar substâncias (MITSCH e GOSELIND 1993).

As *wetlands* naturais ou construídas são pobres em oxigênio, o que contribui para que os valores deste parâmetro sejam baixos. Este fato é decorrente do consumo de oxigênio pela decomposição da vegetação e ação dos microorganismos (KADLEK e KNIGHT 1996). A oxi-redução na zona das raízes pode ajudar na oxidação e imobilização de substâncias tóxicas naturais ou antropogênicas (LEWIS *et al.* 1999).



Fonte: SIGG (2000)

Figura 5.10 – Potencial redox em sistema natural

5.5 Análise por extração sequencial

Historicamente, a análise geoquímica de solos tem tido uma contribuição relevante nos mais diversos fins. Entre eles, se destacam: o rastreamento de alguns elementos químicos específicos de interesse econômico; os levantamentos para fins Forenses e; no estudo de

impactos ambientais como um dos procedimentos de aferição do risco e danos ao meio ambiente (JARDIM 1999).

A partir da década de 60, os procedimentos analíticos para solos e sedimentos ganharam grande impulso em função da necessidade de elucidar, inicialmente, aspectos inerentes à contaminação, se natural ou antrópica. Posteriormente, pesquisas relativas à ecotoxicidade, padrões de referência para solos contaminados e a estimativa para disponibilidade de metais tóxicos para o ambiente favoreceram a sofisticação de procedimentos analíticos, desde o sensoriamento remoto por satélite, até análise multielementar por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma (ICP-MS) (JARDIM op. cit. e CHUI et al. 2001). Deste modo, com técnicas modernas de análises é muitas vezes possível não apenas quantificar um elemento, como também evidenciar a forma em que o mesmo se apresenta. Este tipo de procedimento analítico, é frequentemente descrito como especiação²⁸ ou análise de especiação (URE et al. 1993).

A especiação química é utilizada nas análises para extração sequencial de metais no solo como um procedimento operacional, no qual são utilizados reagentes ou extratores para isolamento físico da solução do solo (URE op. cit.). Este tipo de especiação é frequentemente equiparado à quantificação de elementos em fases específicas da matriz do solo ou sedimento.

Todavia, alguns autores, entre eles YONG et al. (1993), questionam a perfeita seletividade dos reagentes utilizados, ou seja, se eles destroem apenas as ligações entre os contaminantes e a fase geoquímica seletiva. Dessa forma, os resultados da extração sequencial podem ser interpretados como uma avaliação semiquantitativa de partição dos contaminantes entre as fases geoquímicas ou como um bom indicador qualitativo. (OLIVEIRA 2000).

TESSIER et al. (1979) elaboraram o primeiro procedimento analítico completo para extração sequencial de metais. Esse procedimento teve como objetivo avaliar as diferenças entre as concentrações de metal total e metal nas várias formas encontradas no solo. É importante ressaltar que até então já existia uma série de procedimentos mais simples envolvendo um número menor de fases.

²⁸ Especiação química é definida como “o processo de identificação e quantificação das diferentes espécies, forma ou fases definidas, na qual um elemento ocorre em um material” (URE 1990 e URE op. cit.). RUDD et al. (1998) apud GARDOLINSKI (1998) definiram termos comumente utilizados em pesquisas sobre especiação em solos e sedimentos: fração refere-se a porção de metal presente, a qual é extraída por um reagente específico; fase é a espécie do metal, ou grupo de espécies do metal que um reagente, em particular, pretende extrair; e espécie corresponde aos íons, complexos, estados de oxidação e compostos de metais individuais.

A extração sequencial, descrita por TESSIER (op. cit.), emprega uma série de cinco soluções extratoras na remoção seletiva dos metais nas frações químicas dos solos, possibilitando quantificar a proporção do metal que é solubilizado por um reagente específico. Esse conjunto de etapas se tornou mais útil e informativo para a compreensão dos mecanismos de imobilização, liberação e transporte dos metais.

Cinco frações químicas do solo foram selecionadas de pesquisas anteriores e agrupadas por TESSIER (op. cit.). As formas: trocável (POSSELT et al. 1968 e VAN DER WEIJDEN et al. 1977 apud TESSIER op. cit.); carbonática (GUPTA and CHEN 1975, STOVER et al. 1976, CHESTER and HUGHES 1967 e PERHAC 1974 apud TESSIER op. cit.); redutível (JENNE 1968 apud TESSIER op. cit.); oxidável (GUPTA and CHEN 1975 apud TESSIER op. cit.) e; residual (Quadro 5.6).

O procedimento de TESSIER (op. cit.) tem sido adaptado e modificados por uma série de pesquisadores destacando-se SOLOMONS e FÖRSTNER (1980), LUM e EDGAR (1993), MEQUELLATI et al. (1993), FORSTNER (1985), KERSTEN e FÖRSTNER (1986), TOWNER (1986) e CHESTERS (1986) apud URE et al. (1993).

Essas modificações tornam mais específico o isolamento das fases de óxido e hidróxido de Fe e do Mn, a exemplo de SOLOMONS e FORSTNER (1980) apud URE (op. cit.), enquanto a modificação de MEQUELLATI et al. (1993) apud URE (op. cit.), que isola as fases orgânicas antes da fase carbonática.

Embora existam muitos outros métodos de extração sequencial, o procedimento de TESSIER et al. (1979) tem recebido maior atenção e sido alvo de pesquisas para desenvolvimento de protocolos para solos contaminados. Daí se sucederam diversas pesquisas relevantes e protocolos, tais como YONG et al. (1993), URE et al. (1993), USEPA (1992, 1994 e 1994a) e QUINÁGLIA (2001).

As variações de extratores nas outras pesquisas têm se intensificado em função, principalmente, da especificidade do solo e sedimentos, do tipo de resíduos tóxicos agregados e das condições ambientais do entorno.

YONG et al. (1993) apresentaram resultados da pesquisa sobre a capacidade de retenção de metais pesados (Pb, Cu, Zn e Cd) pelo método analítico de extração sequencial seletiva em alguns solos argilosos (koalinita, ilita, montmorilonita e solo natural). Os estudos demonstraram que estes metais pesados podem ser retidos pelos quatro solos argilosos, em intensidades diferentes, nas várias fases dos solos (trocável, carbonática, redutível, oxidável e residual).

Quadro 5.6 – PROCEDIMENTOS DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL.

| FRAÇÃO | MÉTODO |
|-------------|--|
| TROCÁVEL | 8mL (1M MgCl ₂ , pH 7) ou (1M NaOAc, pH 8,2), temperatura ambiente por 1h. |
| CARBONÁTICA | 8mL (1M NaOAc pH 5 + HOAc) temperatura ambiente e tempo necessário par completar a extração. |
| REDUTÍVEL | 20 mL (0,3M Na ₂ S ₂ O ₄ + 0.175M Na-citrato + 0.025M H-citrato) ou (0,04 M NH ₂ OH.HCl em 25% (v/v) HOAc), Temperatura 96±3 °C com agitação ocasional. |
| OXIDÁVEL | 1ª Etapa – (3 mL 0.02M HNO ₃ e 5 mL a 30% H ₂ O ajustado pH 2 com HNO ₃), Temperatura 85± 2 °C, agitação ocasional por 2h. 2ª Etapa – Adiciona (3mL a 30% H ₂ O ₂ ajustado pH 2 com HNO ₃), Temperatura 85±2 °C com agitação ocasional. 3ª Etapa – Adiciona (5mL 3.2M NH ₄ OAc a 20% (v/v) HNO ₃), diluída com 20mL, agitação continua por 30 minutos. |
| RESIDUAL | Digestão com HF-HClO ₄ , tubos polietileno de 50 mL, centrifugação 10.000 RPM por 30 minutos |

Fonte: TESSIER (1979)

As análises por extração sequencial seletiva, realizadas por YONG (op. cit.), demonstraram que os metais pesados podem ser retidos em todas as fases dos solos argilosos. A pesquisa avaliou que a retenção dos metais pesados depende da solução do pH do solo, dos constituintes do solo (tipos de argilas e percentagens) e do tipo de metal pesado. Para altos valores de pH na solução do solo prevalece mecanismo de retenção dos metais pesados por precipitação, ao tempo em que baixos valores de pH na solução, os mecanismos de troca catiônica tornam-se dominante (YONG op. cit.).

Em 1993, a *Commission of the European Communities Community Bureau of Reference (BCR)* publicou o relatório denominado *Improvements in the determination of extractible contents of trace metals in soil and sediment prior to certification (EUR 14763 EM)*, com o objetivo de homogeneizar valores analíticos entre laboratórios da Comunidade Européia (URE et al. 1993). A estratégia prevista pelo BCR para elaboração do protocolo previu as seguintes ações prioritárias:

- 1) a revisão de procedimentos por meio da literatura concernente e a consulta junto a especialistas europeus em solos e sedimentos;
- 2) um estudo experimental de extração sequencial de sete amostras de sedimentos e uma de solo previamente preparada para a análise de seus conteúdos totais de elementos-traço foi conduzido por quatro laboratórios de referência. Os procedimentos adotados foram: TESSIER et al. (1979) modificado por FORSTNER (1985), SOLOMONS e FORSTNER (1984) e MAGUELLATI et al. (1983) *apud* URE et al. (1993);
- 3) os solos e sedimentos fossem certificados com relação às concentrações das formas extraíveis que eles possuísem e que as concentrações medidas a intervalos de tempo regulares permanecessem estáveis; e
- 4) testar os procedimentos do protocolo para extração do solo e sedimento.

Os procedimentos de extração sequencial sugerido pelo BCR são os seguintes para 1 g de sedimentos (fração < 63 μm) (URE op. cit.):

- a) fase trocável: 0,11M HAc; 40ml.g⁻¹ (v/m); agitação por 16 horas; centrifugação 4.000 RPM.
- b) fase redutível: 0,1M NH₂OH.HCl; 40ml.g⁻¹ (v/m); (pH=2 com HNO₃); agitação por 16 horas; centrifugação 4.000 RPM.
- c) fase oxidável: 8,8M H₂O₂ (pH=2 com HNO₃); 10ml.g⁻¹ (v/m); temperatura ambiente por 1 hora; 85 °C; redução do volume; nova adição do extrator 10ml.g⁻¹; 85 °C por 1 hora; redução do volume; 1M NH₄Ac (pH=2 com HNO₃); 50ml.g⁻¹ (v/m); agitação por 16 horas, centrifugação (4.000 RPM).
- d) fase residual: Metodologia análoga à utilizada para extração total.

5.5.1- Análises por extração sequencial no Brasil

Diversas pesquisas abordando análises por extração sequencial vêm sendo realizadas no Brasil. É provável que estudos em sedimentos da baía de Sepetiba, no Rio de Janeiro desenvolvidos por FISZMAN et al. (1984) *apud* LACERDA (1994) tenham registrado os primeiros ensaios sobre o tema. Estes autores, estudando sedimentos da baía de Sepetiba contaminada por metais Fe, Zn, Pb, Cr, Cu e Cd, compararam o resultado das frações instáveis da extração sequencial (fração trocável de metais adsorvidos e a fração solúvel ligado a carbonatos) com diferentes concentrações de ácidos clorídricos (HCl) e nítrico (HNO₃).

JORDÃO *et al.* (1990), utilizando a metodologia de extração sequencial de TESSIER *et al.* (1979), analisaram sedimentos aquáticos coletados próximos da Companhia Paraibuna de Metais, em Minas Gerais. Foram avaliados os níveis de Cd, Pb, Cu e Zn associados as frações trocável, carbonática, redutível, orgânica e residual.

GATTI (1977) avaliou os sedimentos de duas lagoas marginais do rio Moji-Guaçu, em São Paulo. Esta pesquisa foi desenvolvida por meio do método de KHEBOIAN *et al.* (1987) *apud* GATTI (*op. cit.*) e caracterizou-se por apresentar procedimentos simplificados, realizando as análises dos metais potencialmente biodisponível utilizando extração com HCl 0,1 M.

NASCIMENTO e FENZL (1997), avaliaram os sedimentos do rio Guamá e dos principais canais de drenagem de Belém do Pará, utilizando o método modificado de TESSIER *et al.* (1979), para os metais Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Pb.

LINHARES *et al.* (1996) e MESTRINHO (1998) analisaram Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, Fe e Mn em sedimentos de fundo do rio Paraguaçu, ao norte da baía de Todos os Santos, no Estado da Bahia. O procedimento de extração sequencial para análise dos metais pesados foi o concebido por NAIR e BALCHAND (1993) *apud* OLIVEIRA (2000).

Pesquisas sobre a biogeoquímica de metais pesados em ecossistema de manguezal foram desenvolvidas por LACERDA (1994) e OLIVEIRA (*op. cit.*). O estudo de LACERDA (*op. cit.*) apresenta a distribuição geoquímica dos metais Fe, Mn, Zn, Cu, Pb e Cr nos sedimentos superiores da baía de Sepetiba (predomina a fase redutível) e do manguezal da Floresta Experimental de Itacuruçá (predomina fase oxidável) no Rio de Janeiro. Enquanto a pesquisa de OLIVEIRA (*op. cit.*) avalia a disponibilidade dos metais Pb, Zn, Cr, Cu, Cd, Ba, Mn, Fe e Al, na baía de Camamu, localizada no litoral sul do Estado da Bahia.

MOZETO (1997) desenvolveu pesquisa sobre a “Caracterização do estoque de metais pesados, compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis e nutrientes do sedimento e do particulado das represas de Guarapirange e Billings na Região Metropolitana de São Paulo”. A pesquisa baseada no método de CAMPBELL *et al.* (1988) *apud* MOZETO (*op. cit.*) caracterizou os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na forma potencialmente disponível.

AMARAL SOBRINHO *et al.* (1977) e GOMES *et al.* (1997) realizaram pesquisas em solos incubados em laboratórios. AMARAL SOBRINHO *et al.* (*op. cit.*) utilizaram resíduos alcalinos da Companhia Siderúrgica Nacional para dispor no solo e, após 18 meses, avaliar os metais Ni, Zn, Pb, Cd, Cu e Mn, seguindo o método modificado de TESSIER *et al.* (1979).

Enquanto, a pesquisa de GOMES *et al.* (1997) aplicou solução de sais de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em latossolos, com o objetivo de adaptar o método de extração fracionada de metais e avaliar os seus componentes nas formas solúvel, trocável, ligada à matéria orgânica, aos óxidos de Al e Fe e residual.

GARDOLINSKI (1998) desenvolveu pesquisa em sedimentos utilizando a metodologia do BCR. Esta pesquisa analisa os extratores por espectrometria de massa com fonte de plasma e emprega o método da Diluição Isotópica para as determinações quantitativas como alternativa a calibração externa. De modo a alterar as razões isotópicas naturais, foram adicionadas soluções de material enriquecido nos isótopos ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{112}Cd e ^{208}Pb .

A aplicação deste método permitiu determinar com precisão e exatidão, concentrações nos extratos que variam de 8,1 a 632,6 $\mu\text{g/L}$ para Cu, de 57,6 a 5785,0 $\mu\text{g/L}$ para Zn, de 2,3 a 1086,0 $\mu\text{g/L}$ para Pb e 2,3 a 74,2 $\mu\text{g/L}$ para Cd.

Pesquisa para o estabelecimento de Protocolo Analítico de preparação de amostra de solo para determinação de metais foi realizada por QUINAGLIA (2001). Os Procedimentos para preparação de amostras de solo para determinação de metais foram executados dentro dos procedimentos padronizados pela USEPA por meio do documento *Test Methods for Evaluating Solid Waste – SW – 846*, USEPA - 3051.

O protocolo verificou as concentrações de metais nos diferentes cenários de uso e ocupação do solo (áreas de preservação permanente, agrícola, residencial e industrial) na cidade de Paulínia, São Paulo. Os metais avaliados foram As, Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Hg, V e Zn e, a metodologia proposta pelo USEPA – 3051 utiliza somente 9 mL de ácido nítrico (HNO_3) + 3 mL de HCl em sistema fechado (microondas).

5.6. Remediação de áreas contaminadas

Com o objetivo de limpar o solo e as águas subterrâneas de substâncias tóxicas foi formulado pela *Environmental Protection Agency* (EPA), em 1986, a primeira seqüência de procedimentos de correção para uma área contaminada¹⁹. Estas ações corretivas foram desenvolvidas em cinco fases, sendo a inicial uma vistoria e avaliação preliminar do sítio,

¹⁹ Segundo CETESB (*op. cit.*), área contaminada pode ser compreendida como “áreas onde há comprovadamente poluição causada por quaisquer substância ou resíduos que nela tenham sido depositado, acumulado, armazenado, enterrado ou infiltrado, e que determinam impactos negativos sobre os bens a proteger”.

passando pela proposição de técnicas de remediação até a implementação das medidas corretivas e estabilizadoras (BERTENFELDER 1992).

Neste período, no Brasil, em 1987, ocorre o segundo maior desastre radioativo do planeta, o acidente com o cézio-137 em Goiânia e, segundo TERRA e LADISLAU (1991), “a não definição dos culpados pelo acidente é que retarda o devido atendimento às vítimas, seja médico, seja financeiramente” o que caracteriza uma ação desarticulada das instituições, por falta de leis específicas sobre a contaminação industrial, e suas consequências na saúde humana.

Neste ínterim, na Holanda, em resposta ao caso *Lekkerkirk*²⁹, as leis denominadas de “Lei para a Proteção do Solo, de 1987” e a “Lei Provisória para a Limpeza dos Solos, de 1993” regulamentam as medidas de prevenção à contaminação e remediação do solo (GLOEDEN 1999).

Dentro deste contexto, a partir da década passada, em São Paulo, um número expressivo de trabalhos envolvendo o gerenciamento de áreas contaminadas por resíduos industriais e proposições para remediação de sítios foram se multiplicando, tais como MARKER *et al.* (1994), POMPEIA (1994), SANCHEZ (1995), CUNHA (1997), GLOEDEN *et al.* (1997), HASSUDA (1997), LEITE *et al.* (1997), SÍGOLO (1997), ANJOS (1988), GLOEDEN (1999), CETESB (1999), CROZERA (2001), SILVA, A.L.B. (2001), SILVA, F. A. N. (2001), TOSO JÚNIOR (2001) e BORBA (2002).

O termo *remediation*, na língua inglesa, refere-se à abordagem de cunho educacional, uma “ação ou processo de correção ou domínio do conhecimento ou problema” (WEBSTERS 1995). Contudo, este termo foi introduzido nos Estados Unidos e Europa, pelos formadores de opinião, como um “conjunto de medidas objetivando a limpeza de sítios degradados por atividades industriais”, notadamente a disposição de resíduos tóxicos, que tenha causado a contaminação do solo ou do aquífero (SÁNCHEZ 1994).

A USEPA define remediação como um conjunto de ações corretivas aplicáveis a um determinado sítio contaminado por resíduos perigosos. Na prática, essas ações minimizam os efeitos da contaminação, o que significa que dificilmente pode-se recuperar o sítio (BERTENFELDER 1992). Enquanto que BITAR (1997) define a remediação como técnicas de tratamento que se destinam a “eliminar, neutralizar, imobilizar, confinar ou transformar

²⁹Segundo SANCHEZ (2001), 268 casas foram construídas em áreas de aterro, em *Lekkerkirk*, nas proximidades de *Roterdan*, na Holanda. Neste aterro de resíduos industriais foram encontrados 1651 tambores enterrados de substâncias químicas, principalmente, compostos orgânicos, tais como xileno e tolueno, que penetraram lentamente nas tubulações de água e esgoto. O processo de remediação da área custou o equivalente a US\$ 65 milhões na época.

elementos ou substâncias presentes no ambiente e, assim, alcançar a estabilidade química do ambiente”.

O termo remediação por vezes se confunde com recuperação. GLOEDEN (1999) e SANCHEZ (2001) discutiram as diferenças e aplicação destas terminologias, que segundo (GLOEDEN *op. cit.*) podem ser empregadas quando determinarem medidas para compatibilizar o uso atual e futuro da área contaminada. Dentro deste contexto, a recuperação de áreas contaminadas seria todo o processo de aplicação de medidas corretivas necessárias para minimizar ou eliminar a contaminação, visando a utilização da área para um determinado uso, enquanto a remediação está relacionada a medidas de contenção ou isolamento da contaminação. Enquanto SANCHEZ (*op. cit.*) enfatiza a recuperação como medidas para eliminar ou reduzir a quantidade de substâncias nocivas presentes no solo ou na água subterrânea, enquanto a remediação estaria relacionada a medidas para isolar os setores mais contaminados e remoção dos contaminantes a níveis seguros a saúde humana e ao ecossistema.

Todavia, a aplicação do termo remediação por vezes torna-se improcedente quando dependente de respaldo jurídico, visto que, até o momento, não existe lei específica no Brasil para remediação de sítios contaminados. Entretanto, o mesmo não ocorre com a especificação do termo recuperação na Constituição Federais de 1988, regulamentado pelo Decreto Federal 97.632/89 para projetos de mineração e denominado Plano de Recuperação de Áreas Degradadas. Nestas condições, a recuperação deve ser entendida como o resultado da aplicação de técnicas de manejo objetivando tornar a área adequada para um novo uso (SANCHEZ 2001).

SCHIANETZ (1999) não utilizou o termo remediação e correlaciona o passivo ambiental³⁰ de áreas contaminadas por resíduos industriais a ações para a sua recuperação, tais como: necessidade de ações imediatas; objetivos da recuperação; duração da ação da recuperação; tipos de contaminantes e suas relações com o subsolo; recursos financeiros disponíveis e; aspectos legais referentes a segurança da operação.

Já o manual de gerenciamento de áreas contaminadas (CETESB 1999), primeiro protocolo Brasileiro sobre áreas contaminadas, define a remediação como a “aplicação de técnica ou conjunto de técnicas em uma área contaminada, visando à remoção ou contenção

³⁰ Segundo SCHIANETZ (*op. cit.*), passivos ambientais são deposições antigas e sítios contaminados que produzem riscos para o bem-estar da coletividade, segundo a avaliação tecnicamente respaldada das autoridades competentes. Porém, para SANCHEZ (*op. cit.*), o passivo ambiental é o acúmulo de danos (impactos) ambientais que devem ser reparados a fim de que seja mantida a qualidade ambiental de um determinado local.

dos contaminantes presentes, de modo a assegurar uma utilização para a área, com limites aceitáveis de riscos aos bens a proteger”.

Desta forma, o sistema de gerenciamento de áreas contaminadas da CETESB contempla uma etapa para investigação para a remediação (selecionar dentre as várias opções de técnicas existentes aquelas mais apropriadas para o caso considerado) e em seguida um projeto de remediação (base técnica para o órgão gerenciador ou órgão de controle ambiental avaliar a possibilidade de autorizar ou não a implantação e operação dos sistemas de remediação propostas).

Todavia, duas décadas após as primeiras regulamentações efetuadas pelos Estados Unidos³¹ para limpeza de solos contaminados e, da intensa investigação tecnológica patrocinada pelos países industrializados, em especial, Estados Unidos, Canadá, Inglaterra, Holanda e Alemanha, constata-se que as dificuldades de recuperação dessas áreas contaminadas continuam. Esta conclusão decorre da complexidade que envolve a contaminação dos sítios, das técnicas aplicadas não atingirem seus objetivos plenamente e, notadamente, pelos elevados custos para implementação da remediação.

Estas condições vêm favorecendo a especificidade de técnicas de remediação com menores custos, como as apresentadas nas “*Sixth and seventh International Conference on Contaminated Soil*”, realizadas seqüencialmente, em 1988, em *Edinburgh, UK* e 2000, em *Leipzig, Germany*. Nestas conferências foram enfatizadas as dificuldades de atingir padrões mais restritivos com as tecnologias atuais, a necessidade de conviver com as áreas contaminadas e a urgência na utilização do bom senso para determinação dos sítios com riscos imediatos, além de serem enfatizadas as pesquisas sobre técnica de atenuação natural dos contaminantes, caracterizada pelo seu baixo custo na execução da remediação.

Nessas circunstâncias, diversas organizações mundiais, em especial as instituições ligadas ao Mercado Comum Europeu³², Leste Europeu e América do Norte, vêm apresentando propostas de cooperação, para troca de conhecimento científico e proposições de metodologias e testes de novas tecnologias de remediação para os solos e as águas subterrâneas.

³¹ *Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (CERCLA)*, aprovado em 1980, foi a primeira lei que tratou da contaminação do solo e das águas subterrâneas, também conhecida como “*Superfund*”. Esta lei foi precedida das regulamentações específicas para água, ar e resíduos sólidos, respectivamente, *Water Pollution Control Act* (1948), *Clean Air Act* (1955) e *Solid Waste Control Act* (1965) (SÁNCHEZ 2001)

³² *O Concerted Action on Risk Assessment for Contaminated Sites in the European Union (CARACAS)*; *Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies in Europe (CLARINET)*; *Network for Industry Contaminated In Europe (NICOLE)* e *Risk Abatement Center for Central and Eastern Europe (RACE)*.

No Brasil, desde 1992, algumas técnicas de descontaminação de solo já vinham sendo executadas pelo setor privado, dentre elas o processo *Bergmann* e tecnologias convencionais como: incineração, extração química, descoloração, biodegradação, estabilização e vitrificação. Todavia, um dos grandes mpecilhos à implementação da remediação nos solos contaminados estava relacionado ao custo operacional das tecnologias que variava de US\$ 122/m³ quando utilizado o processo *Bergmann*, a US\$ 1.282/m³ o custo para a incineração com remoção do contaminante (ROHRIG e SINGER 1996).

Contudo, em 1997, a revista Química e Derivados apresentou uma grande discussão denominada de “Controle ambiental chega ao subsolo”. Neste artigo são apresentadas as propostas dos planos de ação da CETESB para sítios contaminados em conjunto com a Agencia Ambiental do Governo Alemão (GTZ) e, são enfatizados os procedimentos para desenvolvimento do Manual de Áreas Contaminadas, além do estabelecimento dos valores de referência e intervenção para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo (FURTADO 1997).

Esta publicação apresenta as principais tecnologias de remediação usadas pelas grandes empresas de consultoria do Brasil, além de cronograma de atividades com as principais etapas do processo de recuperação de solos contaminados por resíduos industriais (Quadro 5.7) realizadas pelo setor privado. Durante este período, a metodologia adotada para diagnóstico e avaliação de áreas contaminadas seguiu os procedimentos aplicados pela USEPA, e seqüenciado em três fases:

Fase 1 – Auditoria de conformidade, quando serão levantadas as legislações ambientais pertinentes; licenças Municipais, Estaduais, Federais e Ambientais; mapas e laudos de riscos ambientais, saúde ocupacional, ergonômico e notificações de acidentes, além de inspeção e conhecimento dos equipamentos instalados a céu aberto e em sub-solo;

Fase 2 – Delineamento da contaminação, quando serão levantadas as informações que permitam quantificar o nível de contaminação existente no solo e água subterrânea, por meio do conhecimento geológico e hidrológico da área, utilização de procedimentos normalizados para amostragem e caracterização da/s fonte/s de contaminação e qualificação e quantificação das substâncias tóxicas por meio de análises químicas. Nesta fase também devem ser estabelecidas as prioridades para a remediação, o risco imediato à saúde pública, além dos custos e detalhamento para a remediação, e

Fase 3 – Programa detalhado de monitoramento e ações corretivas, por meio de programas de risco à saúde e ao ecossistema, aplicação de técnicas de remediação e avaliação sistemática da persistência das substâncias tóxicas no sítio contaminado.

Porém é cada vez maior o número de sítios contaminados que vêm sendo identificados no Brasil, principalmente, em função do descarte inadequado ou clandestino dos resíduos industriais³³ existentes no passado. Embora não exista um cadastro de áreas contaminadas no Brasil, somente o estado de São Paulo contempla um programa para a região metropolitana e, que segundo ALVES (1996) já teria 2300 áreas potencialmente identificadas. Dados apresentados por GLOEDEN (1999) apresentam somente para a bacia do Guarapiranga, no Estado de São Paulo, 1267 áreas potencialmente contaminadas.

Quadro 5.7 - CRONOGRAMA DE ATIVIDADES PARA RECUPERAÇÃO DE SOLOS

| ETAPA | MESES | | | | | | | | | | ANOS | | | |
|-----------------------------|-------|---|---|---|----|----|----|----|----|----|------|---|---|----|
| | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 | 20 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| INVESTIGAÇÃO | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | | | | |
| MODELOS | | | | ■ | | | | | | | | | | |
| DIAGNÓSTICO | | | | | ■ | | | | | | | | | |
| ANÁLISE DE RISCO | | | | | | ■ | | | | | | | | |
| ALTERNATIVAS DE RECUPERAÇÃO | | | | | | | ■ | | | | | | | |
| DEFINIÇÃO DE METAS | | | | | | | | | ■ | | | | | |
| APROVAÇÃO AUTORIDADES | | | | | | | | | | ■ | | | | |
| IMPLANTAÇÃO | | | | | | | | | | | ■ | | | |
| OPERAÇÃO/ MONITORAMENTO | | | | | | | | | | | | → | | |

Fonte: CSD – GEOKLOCK

Todavia, com a implantação de protocolos específicos para os sítios contaminados no Estado de São Paulo, em especial o Manual para Gerenciamento de Áreas Contaminadas (Figura 5.11), os Valores de referência de qualidade do solo e águas subterrâneas e a nova legislação implementada pela prefeitura de São Paulo para ocupação de lotes urbanos que dispõe de diretrizes e procedimentos relativos ao gerenciamento de áreas contaminadas no Município³⁴, o estado de São Paulo tornou-se pioneiro na América do Sul por possuir mecanismos específicos e legais para avaliação de sítios contaminados.

³³ Segundo a Fundação Nacional de Saúde (FUNASA), órgão do governo federal, as áreas com maior potencial de risco a saúde humana são: Santana, no Estado do Amapá, presença de arsênio; Santo Amaro da Purificação, no Estado da Bahia, contaminação por chumbo e cádmio; Duque de Caxias, no Rio de Janeiro, contaminação por pesticidas; Goiânia, Goiás, contaminação por material radioativo e, em São Paulo, entre outros o Condomínio Barão de Mauá, presença de benzeno, Recanto dos Pássaros em Paulínea, presença de organoclorados e Fabrica de Bateria Ájax, contaminação por chumbo.

³⁴ Decreto nº 42.319, de 21 de agosto de 2002

A partir da implementação dos protocolos estaduais, a CETESB apresentou em maio de 2002 o primeiro cadastro de áreas contaminadas, compreendendo 255 sítios já em fase de remediação. Este cadastro, disponível na internet (www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.htm), é compreendido por uma ficha com dados sobre a área contaminada.

5.6.1. Tecnologias de remediação

Após a revolução industrial, responsável pela concentração e disposição inadequada de resíduos tóxicos, e dos problemas causados à saúde humana pela migração dos metais pesados no solo e águas subterrâneas nas formas potencialmente disponíveis, tais como os exemplos mundialmente conhecidos do “*Love Canal*”, nos Estados Unidos e “*Lekkerkerk*” na Holanda, foi que formas adequadas de disposição de resíduos vêm sendo pesquisadas.

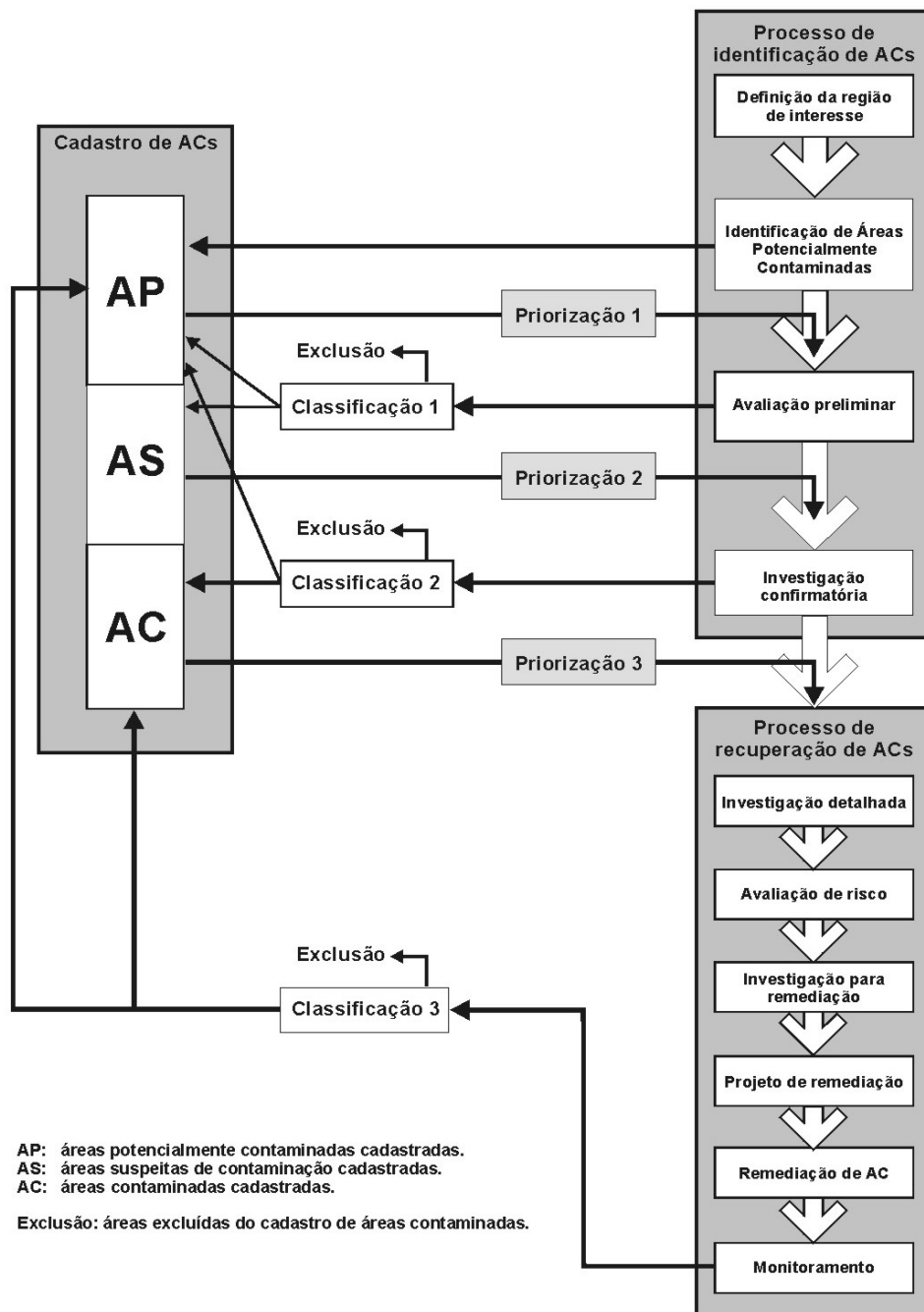
As técnicas de remediação evoluíram rapidamente, principalmente as oriundas dos processos consagrados na metalurgia. Porém, as pesquisas sobre sítios contaminados conviveram, por muito tempo, dividida em dois grandes grupos de tecnologias de remediação (USEPA 1990, 1997 e 1997a, ANDERSON 1994a, 1994b, 1994c, 1994d, 1994d e 1994f). A realizada *ex situ*, caracterizada por técnicas que promovem a remoção do solo para descontaminação e posterior reposição no local de origem ou disposição em aterro adequado. E a técnica *in situ*, realizada no local da contaminação, e sendo largamente utilizada tanto para remover a contaminação do solo como para as águas subterrâneas.

Segundo SCHIANETZ (1999), as técnicas de remediação podem ser diferenciadas entre processos *in site* (sem remoção do material), *on site* (remoção e tratamento no local) e *off site* (tratamento fora do local). Estas técnicas apresentam vantagens e desvantagens que devem ser avaliadas, conforme o Quadro 5.8.

As principais técnicas de remediação testadas pela USEPA, durante o período de 1990, nos países industrializados, e aplicadas em escala piloto e reais (ROEHRING e SINGER 1996), se deram em função do número expressivo de áreas potencialmente contaminadas na Comunidade Européia, cerca de 1.500.000 (CROZERA 2001), e das 500.000 áreas na América do Norte (SANCHEZ *op. cit.*).

Isso foi possível graças a políticas específicas para esses sítios e à disponibilidade de recursos financeiros pelos Governos envolvidos. Segundo CUNHA (1997), entre 1980 e 1986 foram destinados pelo *Superfund*, respectivamente, US\$ 1,6 bilhões e 9,0 bilhões, e segundo

SANCHEZ (2001), o custo médio da remediação do *Superfund* por sítio ficou em US\$ 29 milhões.



Fonte: CETESB (1999)

Figura 5.11 – Fluxograma de procedimentos para avaliação de sítios contaminados.

Porém, já no ano fiscal de 1993, a *USEPA* realizou a primeira seleção de tecnologias de remediação mais frequentemente usadas nos sítios contaminados e controladas pelo *Superfund*, que foram: extração por vapor no solo; vários processos de bioremediação e a dessorção termal para o solo e água subterrânea.

Quadro 5.8 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO

| Processo in site | |
|--------------------------|---|
| Vantagem | <ul style="list-style-type: none"> ○ relativamente barato |
| Desvantagens | <ul style="list-style-type: none"> ○ dificuldade de descontaminar de forma uniforme; ○ problemas consequentes são de difícil avaliação; ○ grande dispêndio de tempo; e ○ êxito da recuperação não pode ser constatado com confiabilidade |
| Processo on site | |
| Vantagem | <ul style="list-style-type: none"> ○ êxito da recuperação é de fácil repetibilidade |
| Desvantagens | <ul style="list-style-type: none"> ○ após o tratamento o solo fica biologicamente morto e mineralogicamente alterado; ○ a utilização de solventes para a extração compromete sua separação no final do processo; ○ na escavação ocorrem riscos ao meio ambiente e a saúde; e ○ é 2 a 3 vezes mais caro que os processos in site |
| Processo off site | |
| Vantagens | <ul style="list-style-type: none"> ○ geralmente rentável; e ○ a área ter um destino imediato a uma utilização |
| Desvantagens | <ul style="list-style-type: none"> ○ problema é transferido; ○ são necessários centros de tratamento para a descontaminação; e ○ grande dispêndio no transporte e proteção no trabalho |

Fonte: SCHIANETZ (1999)

A aplicação e desenvolvimento destas técnicas nos sítios *Superfund* proporcionaram a elaboração de uma coletânea denominada *Innovative Site Remediation Technology*, organizada pela *American Academy of Environmental Engineers* com a assistência da USEPA, composta por oito volumes. Este trabalho foi desenvolvido por mais de 100 especialistas, que classificaram como principais tecnologias de remediação, a biorremediação, o tratamento químico, o tratamento por extração, os processos de solidificação e estabilização, a lavagem e vaporização do solo, a dessorção termal, a destruição termal e a extração por vapor a vácuo.)

Esta publicação se constituiu em uma grande avaliação dos resultados quantitativos das principais técnicas empregadas pela USEPA. Nesta bibliografia foram discutidos amplamente o potencial de aplicação das técnicas, seus processos e evolução, suas limitações e seu potencial como tecnologia inovadora (ANDERSON 1994a, 1994b, 1994c, 1994d, 1994e e 1994f).

Em USEPA (1997), foram apresentadas três classes de tecnologias utilizadas especificamente para metais pesados. Elas foram classificadas como contenção, solidificação/estabilização e separação/concentração (Quadro 5.9).

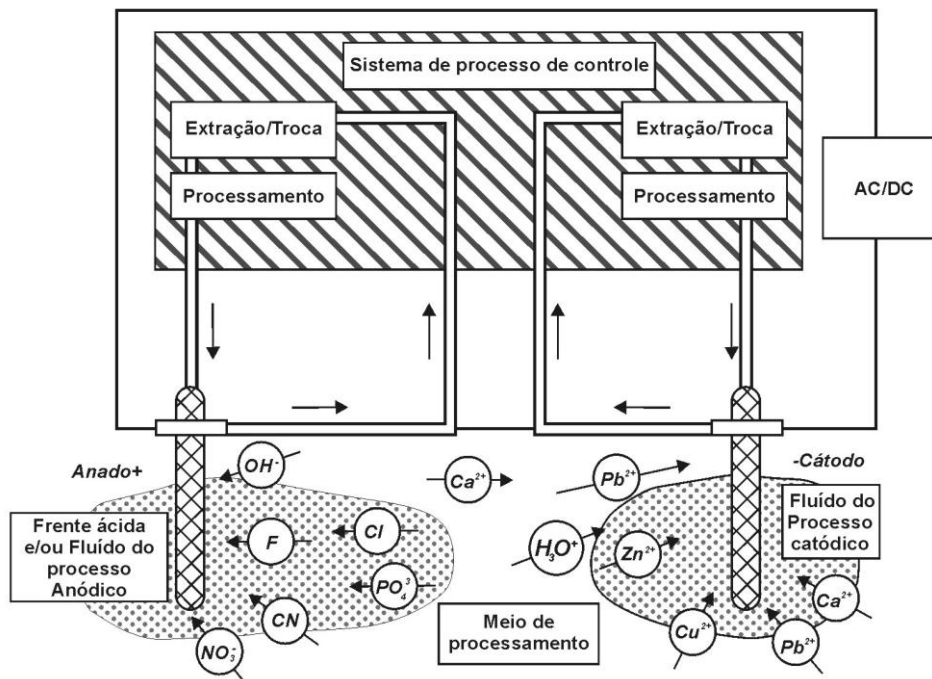
Quadro 5.9 - TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO

| Classificação da tecnologia | Tecnologia específica |
|------------------------------------|---|
| Contenção | <ul style="list-style-type: none"> ○ Cobertura ○ Barreiras verticais ○ Barreiras horizontais |
| Solidificação/Estabilização | <ul style="list-style-type: none"> ○ Micro-encapsulamento de polímeros ○ Vitrificação |
| Separação/Concentração | <ul style="list-style-type: none"> ○ Lavagem de solo in situ ○ Lavagem solo ex situ ○ Pirometalurgia ○ Eletrocinetica |

Fonte: USEPA (1997)

No USEPA (1997a) foram selecionadas as mais promissoras tecnologias in situ de remediação para sítios contaminados por compostos orgânicos e inorgânicos. Esta proposição foi determinada pelo aumento significativo destas tecnologias nos processos de seleção e avaliação das remediações desenvolvidas nos sítios *Superfund*. As tecnologias para tratamento de solo foram:

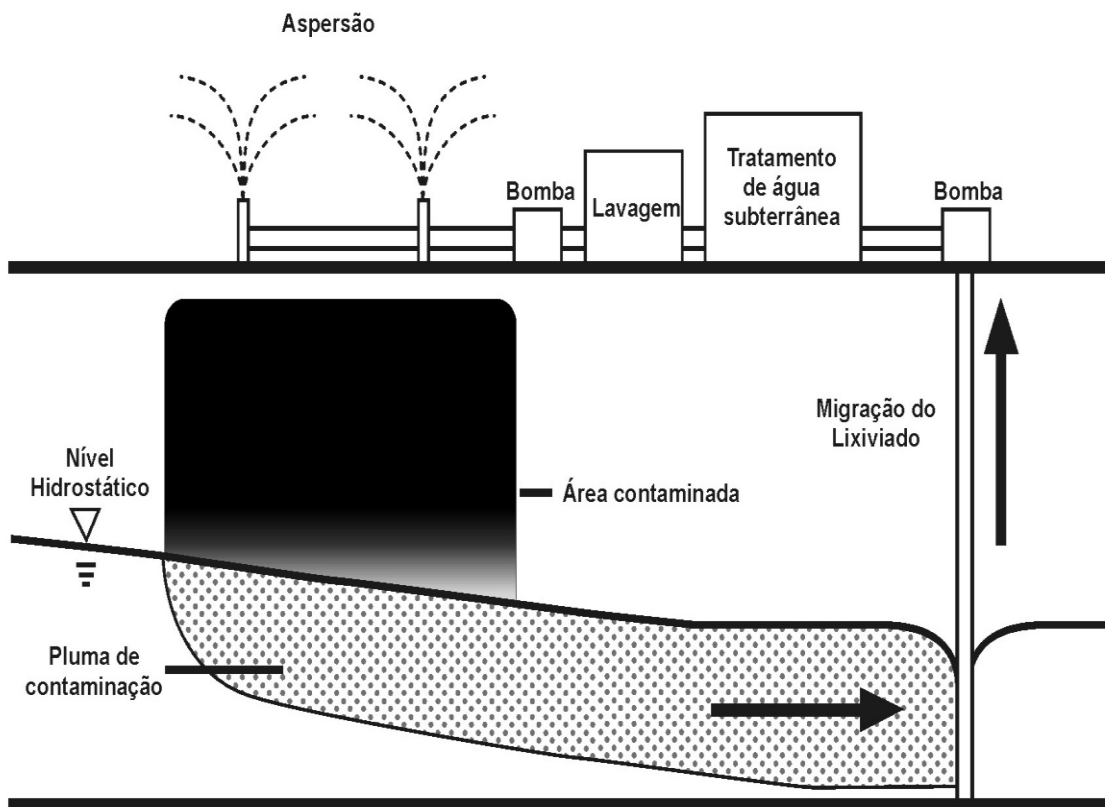
- Eletrocínética – **a)** eletromigração (transporte e troca de espécies químicas dentro do gradiente elétrico, acarretando a captura dos contaminantes (Figura 5.12); **b)** eletroosmose (transporte de fluido no gradiente elétrico); e **c)** eletrólise (reações químicas associadas com o campo elétrico).



Fonte: USEPA (1997)

Figura 5.12 – Remediação de solo contaminado por eletromigração

- Fitoremediação – a) fitoextração (tecnologia que usa plantas hiperacumuladoras para transporte de metais (Ni, Co, Cu, Cr e Zn) do solo para dentro da raiz); b) fitoestabilização (uso de plantas para limitar a mobilidade e biodisponibilidade dos metais (Zn, Pb e Cu) no solo; e c) rizofiltração (uso de raízes de plantas aquáticas para absorver, concentrar e precipitar metais de resíduos).
- Lavagem do solo *in situ* (*soil flushing*) – usado em solos com alta permeabilidade quando são utilizadas águas ou reagentes químicos para solubilização e extração dos contaminante (Figura 5.13).
- Solidificação/estabilização (S/S) – solidificação é o processo de troca das características físicas no resíduo para controle e redução da mobilidade dos contaminantes, criando uma barreira física para a lixiviação. Enquanto a estabilização é o processo de tratamento que converte o contaminante para baixas formas de mobilidade através interações termais e químicas (imobilização). Exemplos de S/S são a vitrificação do solo e a utilização de reagentes de estabilização *in situ* (Quadro 5.10).



Fonte: USEPA (1997a)

Figura 5.13 – Remediação por lavagem do solo

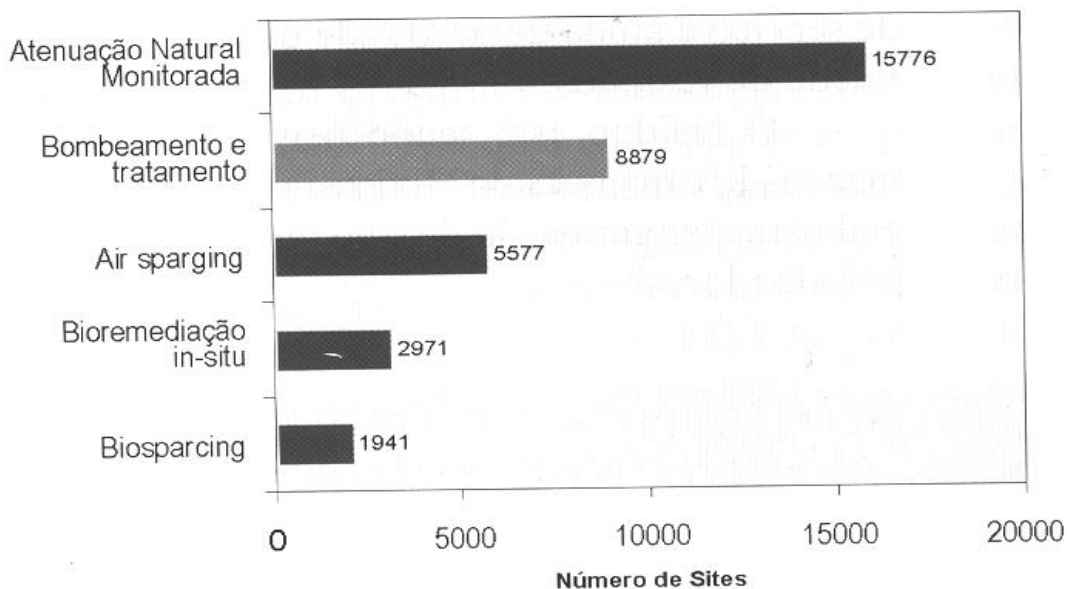
Quadro 5.10 - TECNOLOGIAS DE SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO

| Reagentes de estabilização <i>in situ</i> | Vitrificação |
|---|---|
| Adição de reagentes pozzolânicos com ou sem aditivos para converter quimicamente e fisicamente contaminantes para baixas formas de mobilidade | Uso de energia para dissolver solos e encapsular contaminantes quimicamente e fisicamente produzindo baixa mobilidade e maior forma estável |
| Aplicado para muitos metais tais como o arsênio, mercúrio e cromo hexavalente | É aplicada geralmente para arsênio, chumbo, cromo, cádmio, cobre, zinco, asbesto e metais radioativos |
| A sua eficiência depende de baixas percentagens de argilas | A presença de voláteis e altas concentrações de contaminantes orgânicos pode diminuir a sua eficiência. |

Fonte: USEPA (1977)

JAAGUMAGI (2002) apresentou, além das técnicas *in situ* e *ex situ* (remoção seguida de tratamento e disposição), a atenuação natural como a terceira e mais nova categoria básica de remediação para limpeza de sedimentos de canais de porto. Segundo o autor, a atenuação natural é uma abordagem baseada em procedimentos e monitoramento de processos biológicos e químicos que ocorrem naturalmente, reduzindo a contaminação do solo e águas subterrâneas, Requer o conhecimento detalhado de químicos, físico-químicos, hidrologistas e biólogos. Esta nova forma de remediação vem se consagrar com a *European Conference on Natural Attenuation* realizada em outubro de 2002, em Heidelberg na Alemanha.

Segundo OLIVEIRA (2000), a Atenuação Natural Monitorada (ANM) se caracteriza como a tecnologia de remediação com maior viabilidade econômica para o acompanhamento geoquímico e atividade microbiológica de contaminantes orgânicos em sub-superfície. Estes dados são referendados pelos projetos de remediação utilizando ANM em tanques subterrâneos nos Estados Unidos (Figura 5.14). Entretanto, para o *National Reserch Council* (NRC) dos Estados Unidos a ANM é uma técnica de remediação até o momento desenvolvida para os contaminantes orgânicos, BTEX, hidrocarbonetos oxigenados (álcoois, cetonas e ésteres de baixo peso molecular) e cloreto de metileno.



Fonte: TULIS *et al.* (1997) *apud* OLIVEIRA (2000)

Figura 5.14 – Programas de remediação em tanques subterrâneos

Outra forma de implementar técnicas de remediação em sítios contaminados é definida por meio da caracterização do alvo a ser atingido no projeto de remediação (SMITH *et al.*

1995). Por meio deste procedimento devem ser enfatizados critérios e opções aproximadas para os principais objetivos da remediação, sendo preponderante a redução do volume do contaminante; o estabelecimento de forma de estacionar a mobilidade do meio contaminado e diminuir sua mobilidade. Estes procedimentos são distribuídos nos seguintes grupos:

1. Tratamento por imobilização - são técnicas *in situ* que se caracterizam pela redução da mobilidade dos contaminantes na matriz do solo ou no transporte dos contaminantes nas águas, por meio dos seguintes mecanismos: redução da infiltração no meio contaminado por meio do uso de barreiras; redução da infiltração através da modificação da permeabilidade da matriz contaminada; redução da solubilidade e conseqüentemente a mobilidade do contaminante nas águas subterrâneas; e o controle do fluxo dos contaminantes nas águas para permitir a coleta e tratamento (SMITH *et al.* 1995). As técnicas mais empregadas são:

- Sistema de encapsulamento;
- Barreiras verticais;
- Barreiras horizontais, e
- Solidificação/Estabilização.

2. Tratamento de redução da toxicidade - são técnicas aplicadas para redução da toxicidade por processos químicos e biológicos. Geralmente converte os contaminantes metálicos da matriz do resíduo sólido para uma forma menos tóxica. As principais tecnologias de tratamento químico são:

- Oxidação química – reações que alteram o estado de oxidação dos átomos através da perda dos elétrons. As reações predominantes são a precipitação e a solubilização, e são processos utilizados basicamente para compostos orgânicos;
- Redução química – é um processo de redução no qual o estado de oxidação de um átomo tende a decrescer. As principais reações são a precipitação e a solubilização, e são empregadas tanto para compostos orgânicos como inorgânicos, e
- Neutralização química – reações que regulam as concentrações de soluções de íons hidróxido e hidrogênio. São utilizados para tratamento de sólidos que são excessivamente ácidos ou básicos.

Os processos biológicos empregados na remediação de áreas contaminadas obtidos por intermédio da decomposição da molécula orgânica em moléculas mais simples, por exemplo: CO₂, CH₄, sais inorgânicos e água. Este processo envolve reações de absorção, oxidação,

redução, biolixiviação, bioextração, biosorção e redução ou oxidação biológica. As principais tecnologias de tratamentos biológicos são:

- Bioacumulação – é o processo de transferência de metal da matriz contaminada para a biomassa, podendo o metal ser acumulado em organismos vivos seletivos ou biomassas não vivas;
- Oxido-redução biológica – é uma técnica utilizada para selecionar microrganismos através da redução ou oxidação dos metais, e
- Metilização – é o processo através do qual organismos atacam o grupo metil (CH₃) para formar metais inorgânicos.

3. Tratamento por concentração e separação – são tecnologias desenvolvidas a partir das técnicas de tratamento de minério. As principais técnicas são os processos físicos de separação pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas. As tecnologias *in situ* são os processos por lavagem de solos e a extração eletrocinética por águas subterrâneas. O principal problema que envolve a implementação destas tecnologias é o elevado custo e a obtenção de um desejável nível dos resultados.

As principais técnicas *ex situ* de separação são flotação, separação magnética, separação gravimétrica, classificação por velocidade da sedimentação e peneiramento. Enquanto as principais técnicas *in situ* de separação são, principalmente, lavagem de solo e tratamento eletrocinético.

Segundo KOLESNILOVAS (2000), as principais tecnologias atualmente utilizadas para remediação de solos e aquíferos contaminados por resíduos industriais no Brasil não passam de seis (Quadro 5.11). Estas tecnologias estão sendo aplicadas em diversos sítios contaminados, em especial no estado de São Paulo.

Quadro 5.11 - TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO

| TECNOLOGIA | OBJETIVOS | IMPLEMENTAÇÃO | CUSTOS | EFICIÊNCIA |
|--|---|---|----------------------|---|
| Biorremediação ex situ | Degradação de contaminantes orgânicos em meios sólidos e líquidos fora da área contaminada. Ex: <i>landforming</i> | -Escavação e remoção do solo contaminado (SC); -Área para disposição do SC; -Implantar microrganismos; -Análises química periódica; -Manutenção periódica da célula | R\$ 75 mil (Ano) | Média a depender do tipo de contaminante e da concentração. |
| Biorremediação in situ | Degradação de contaminantes orgânicos no local contaminado. Ex: bioventilação | -Avaliação dos microrganismos utilizados; -Sistema de oxigênio e nutrientes; -Análises química periódica | R\$ 80 mil (Ano) | Baixa a depender do tipo de solo e do contaminante, além da adaptação do microrganismo ao meio. |
| Extração de vapores do solo (Soil Vapor Extraction-SVE) | Limpeza do solo não saturado por meio de vácuo (contaminantes orgânicos) | -Área a ser atingida pelos vapores; -Manutenção periódica do sistema; -Análises química periódica | R\$45 mil (Ano) | Alta dependendo do tipo de contaminante e solo |
| Barreiras permeáveis reativas | Controle da pluma de contaminação, sentido do fluxo, orgânico (degrada) e inorgânico (precipita) | -Escavação e remoção do solo contaminado; -Disposição do (SC); -Instalação da barreira; -Análises química periódica | R\$ 135 mil (Ano) | Alta |
| Bombeamento e tratamento (Pump and Treat) | Extração da fase livre de hidrocarbonetos na zona saturada | -Instalação do sistema de bombeamento; -Deposição e tratamento da água bombeada; -Monitoramento periódico | R\$ 55 mil (Ano) | Alta para a fase livre, caso a condutividade do meio seja elevada |
| Atenuação Natural Monitorada | Busca natural de equilíbrio do sistema alterada pela presença de contaminantes | -Avaliação preliminar das condições naturais de atenuação; -Monitoramento periódico das concentrações de contaminantes | R\$ 45 mil (Ano) | Alta a depender do tipo de contaminante e do meio contaminado |

Fonte: KOLESNIKOVAS (2000)

5.6.2 – Principais tecnologias de remediação aplicada para metais

Algumas tecnologias para tratamento de solos e águas contaminadas por metais pesados, especialmente, chumbo, cádmio, zinco e cobre, são encontradas em grande densidade na literatura. Daí, sua aplicação e eficiência no processo de remediação dependem do tipo de remediação proposto (contenção, estabilização ou limpeza), do acesso a tecnologias disponíveis no mercado além do custo para a remediação. Estes fatores têm levado muitos sítios contaminados a utilizarem mais de uma tecnologia de remediação (tecnologias associadas) para que haja êxito no processo de recuperação da área.

O USEPA (1997) apresentou uma listagem dos principais contaminantes que sofreram tratamento *in situ* enfocando somente a contaminação no solo. Os metais identificados são: chumbo (445 sítios); arsênio (388 sítios); cromo (352 sítios); cádmio (276 sítios); níquel (276 sítios) e zinco (273 sítios), além do mercúrio e cobre em menores proporções em sítios *Superfund*. As principais tecnologias identificadas no *Superfund* foram contenção, estabilização/solidificação e lavagem de solo. O Quadro 5.12 apresenta as tecnologias de contenção aplicadas nos principais sítios do *Superfund*.

Quadro 5.12 - TECNOLOGIAS DE CONTENÇÃO

| Nome do sítio | Tecnologia específica | Metais | Tecnologia associada | Situação |
|-------------------------------------|-----------------------|-----------------|-------------------------------|-------------|
| Ninth Avenue Dump, IN | Contenção | Pb | Barreira vertical e cobertura | Selecionado |
| Industrial Waste Control, AK | Contenção | As, Cd, Cr e Pb | Cobertura e drenos | Em operação |
| E.H. Shilling Landfill, OH | Contenção | As | Cobertura e berma de argila | Selecionado |
| Chemtronic, NC | Contenção | Cr e Pb | Cobertura | Selecionado |
| Ordnance Works Disposal, WV | Contenção | As e Pb | Cobertura | Selecionado |
| Industriplex, MA | Contenção | As, Pb e Cr | Cobertura | Selecionado |

Fonte: USEPA (1997)

O Quadro 5.13 apresenta as tecnologias de solidificação/estabilização aplicada no *Superfund*.

Quadro 5.13 - TECNOLOGIAS DE SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO

| Sítio | Tecnologia específica | Metais | Tecnologia associada | Situação |
|-----------------------------|--|-------------|---|-------------|
| DaRewal Chemical, NJ | Solidificação | Cr, Cd e Pb | Bombeamento e tratamento | Selecionada |
| Marathon Battery Co., NY | Fixação química | Cd e Ni | Dragagem e disposição off-site | Em operação |
| Nascolite, Millville, NJ | Estabilização de solo em <i>wetlands</i> | Pb | Disposição on-site | Selecionada |
| Roebing Steel, NJ | Solidificação/estabilização | As, Cr e Pb | Cobertura | Selecionada |
| Waldick Aerospace, NJ | Solidificação/estabilização | Cd e Cr | Disposição off-site | Executado |
| Palmerton Zinc, PA | Estabilização | Cd e Pb | - | Em operação |
| Tonnoli Corp., PA | Solidificação/estabilização | As e Pb | Barreira química | Selecionada |
| Whitmoyer Laboratories, PA | Oxidação/fixação | As | Bombeamento e tratamento, cobertura e revegetação | Selecionada |
| Bypass 601, NC | Solidificação/estabilização | Cr e Pb | Cobertura e bombeamento e tratamento | Selecionada |
| Flowood, MS | Solidificação/estabilização | Pb | Cobertura | Executada |
| Independente Nail, SC | Solidificação/estabilização | Cd e Cr | Cobertura | Executada |
| Papper's Steel & Alloys, FL | Solidificação/estabilização | As e Pb | Disposição on-site | Executada |
| Gurley Pit, AR | Solidificação/estabilização | Pb | | Executada |
| Pesses Chemical, TX | Estabilização | Cd | Cobertura com concreto | Executada |
| E.I. Dupont de Nemours, IA | Solidificação/estabilização | Cd, Cr e Pb | Cobertura e revegetação | Executada |
| Shaw Avenue Dump, IA | Solidificação/estabilização | As e Cd | Cobertura e monitoramento das águas subterrâneas | Executada |
| Gould Site, OR | Solidificação/Estabilização | Pb | Cobertura e revegetação | Em operação |

Fonte: USEPA (1997)

O Quadro 5.14 apresenta as tecnologias de lavagem de solo *ex-situ* (*soil washing*)¹ e *in-situ* (*soil flushing*)² aplicada no *Superfund*.

Quadro 5.14 - TECNOLOGIAS DE LAVAGEM DE SOLO

| Sítio | Tecnologia específica | Metais | Tecnologia associada | Situação |
|--|---|---------------------|---|---------------------------------------|
| Ewan Property, NJ | Tratamento da água ¹ | As, Cr, Cu e Pb | Pré-tratamento com extração de solventes para remoção de orgânicos | Selecionada |
| GE Wiring Divices, PR | Água com solução aditiva de KI ¹ | Hg | Tratamento de resíduo, disposição on site e cobertura com solo argiloso | Selecionada |
| King of Prússia, NJ | Água tratada com aditivos ¹ | Ag, Cr e Cu | Disposição de solo no solo | Executada |
| Zanesville Well Field, OH | Lavagem de solo ¹ | Hg e Pb | SVE para remover orgânicos | Selecionada |
| Twin Cities Army Ammunition Plant, MN | Lavagem de solo ¹ | Cd, Cr, Cu, Hg e Pb | Lixiviação do solo | Executado |
| Sacramento Army Depot CA | Lavagem de solo ¹ | Cr e Pb | Disposição de resíduos líquidos <i>off-site</i> | Selecionado e posteriormente retirado |
| Lipari Landfill, NJ | Lavagem de solo e resíduos ² | Cr, Hg e Pb | Contenção com barreiras horizontais e <i>wetlands</i> | Em operação |
| United Chrome Products, OR | Lavagem de solo ² | Cr | Eletrocinética | Em operação |

Fonte: USEPA (1997)

Durante o período de 1987 a 1994 diversos solos contaminados por metais pesados foram remediados na Europa utilizando a tecnologia eletroquímica (USEPA 1997a). Esta tecnologia *in situ* apresentou bons resultados (Quadro 5.15) para diferentes tipos de solos e de metais pesados. Já a fitoremediação, utilizada em áreas com baixa a moderadas concentrações de metais em sub-superfície, tem sido aplicada geralmente associada a outras técnicas de remediação. Exemplos da fitoremediação em diferentes países apresentam os seguintes resultados para metais em folhas secas (Quadro 5.16).

Quadro 5.15 - TECNOLOGIA DE REMEDIAÇÃO ELETROQUIMICA

| Sítio | Volume (ft ³) | Metais | Concentração Inicial (mg/kg) | Concentração Final (mg/kg) |
|---------------------------|---------------------------|----------|------------------------------|----------------------------|
| Fabrica de tintas | 8,100 solo argiloso | Cu Pb | 1,220 >3,780 | <200 <280 |
| Plantas de galvanoplastia | 1,350 solo argiloso | Zn | >1,400 | 600 |
| Plantas de serrarias | 6,750 solo argiloso | As | >250 | <30 |
| Aterro temporário | 194,400 areia argilosa | Cd | >180 | <40 |
| Base aérea militar | 68,000 argila | Cd | 660 | 47 |
| | | Cr | 7,300 | 755 |
| | | Cu | 770 | 98 |
| | | Ni | 860 | 80 |
| | | Pb | 730 | 108 |
| | | Zn | 2,600 | 289 |

Fonte: USEPA (1997a)

Quadro 5.16 FITOREMEDIÇÃO DE METAIS PESADOS

| Metal | Espécies vegetais | Porcentagem de metais em folha seca (%) | Localização |
|-------|---------------------------------|---|---|
| Zn | <i>Thlaspi calaminare</i> | <3 | Alemanha |
| | <i>Viola species</i> | 1 | Europa |
| Cu | <i>Aeolanthus biformifolius</i> | 1 | Zaire |
| Ni | <i>Phyllanthus serpininus</i> | 3.8 | Nova Caledônia, Sul da Europa e Turquia |
| | <i>Alyssum</i> | >3 | |
| Pb | <i>Brassuca juncae</i> | <3.5 | Índia |
| Co | <i>Haumaniastrum robertii</i> | 1 | Zaire |

Fonte: USEPA (1997a)

No ConSoil' 98 diversas tecnologias de remediação para metais pesados foram apresentadas. Entre elas as técnicas hidrometalúrgicas para a remoção de metais por lixiviação apresentaram resultados significativos com a utilização de ácido cítrico (H₃C), Na₂ EDTA e HCl-CaCl₂ (Quadro 5.17), a lavagem de partículas finas do solo contaminado com zinco por flotação e a utilização de tecnologias usando fosfatos, sedimentos de origem biológicas e cinzas para a estabilização de solos altamente contaminados nas áreas de mineração (KONTOPOULOS e THEODORATOS 1998).

Quadro 5.17 - TESTES DE LIXIVIAÇÃO PARA EXTRAÇÃO DE METAIS

| | Pb | Zn | Cd | As | Ca | Mg | Al | Fe | Mn |
|--|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|
| Conc. inicial do solo (mg/kg) | 34800 | 2020 | 100 | 2800 | 72800 | 15200 | 12900 | 60000 | 3500 |
| Acido cítrico (H₃C) | | | | | | | | | |
| 3.3 moles H ₃ C/kg solo % | 54,6 | 61,4 | 72,0 | 3,6 | 65,2 | 37,5 | 9,3 | 3,5 | 74,3 |
| 6.6 moles H ₃ C/kg solo % | 66,1 | 72,8 | 92 | 10 | 70,9 | 53,3 | 12,1 | 5,5 | 86 |
| Na₂ EDTA% | | | | | | | | | |
| 2,5 moles Na ₂ H ₂ L/kg solo | 75,6 | 55,4 | 96,0 | 21,0 | 78,7 | 6,4 | 6,3 | 2,8 | 82,9 |
| 2,5 moles Na ₂ H ₂ L/kg solo | 79,9 | 67,8 | 100 | 26,1 | 82,6 | 6,7 | 7,9 | 4,2 | 90,0 |
| HCL | | | | | | | | | |
| 5,6 moles HCL/kg solo % | 88,1 | 87,8 | 87,4 | 0,01 | | 88,1 | | 1,4 | 93,0 |
| 6,7 moles HCL/kg solo % | 91,1 | 91,3 | 91,8 | 6,1 | 91,7 | 93,9 | 47 | 7,0 | 94 |

Fonte: PAPASSIOPI et al. (1998)

Enquanto no PRAGUE (2000³⁵), foi dada grande ênfase na remediação *in situ* de sedimentos, principalmente em canais de portos com grande movimentação de produtos industrializados. Estes sedimentos geralmente precisam ser dragados, remediados e dispostos adequadamente. Desta forma as principais técnicas de remediação *in situ* para metais pesados em sedimentos são apresentadas na Quadro 5.18.

³⁵ Fifth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, 12-14 setembro de 2000, Praga/Republica Checa.

Quadro 5.18 - REMEDIAÇÕES IN SITU DE SEDIMENTOS

| Remediação | Tipo de contaminante | Tecnologia utilizada | Implementação da Tecnologia |
|--|------------------------|---|--|
| Remoção dos contaminantes e concentração biológica | Ni, Zn, Cu e Cd | Fitoextração (entrada de metais na planta) | Introdução da espécie vegetal, cultivo e incineração |
| Transformação química | Metais | Precipitação de metais | Infiltração de sais e construção de <i>wetlands</i> |
| Fixação de contaminantes por sorção ou imobilização | Metais | Precipitação de metais como hidróxidos ou complexos insolúveis. Encapsulamento de metais em matriz inorgânica. | Aumento do pH por adição de cal ou hidróxidos alternativos; Precipitação ou adsorção perto das raízes das plantas. Adição de cimento; Vitrificação usando corrente elétrica; Adsorção de metais nas superfícies de aluminossilicatos e argilas. |
| Redução da dispersão advectiva próximo a superfície da água. | Todos os contaminantes | Aumento da resistência hidrológica. Redução da erosão. Isolamento hidrogeológico. | Recobrimento por camadas; Desnitrificação do sedimento. Introdução de espécies vegetais; Desvio de drenagens |
| Redução da dispersão advectiva próximo a água subterrânea. | Todos os contaminantes | Aumento da resistência hidrogeológica. Isolamento hidrogeológico. | Aplicação de camada de argila. Medidas de controle do nível hidrostático. |
| Ações para contenção | Todos os contaminantes | Redução do risco | Troca de função do canal navegável |

Fonte: ZEMAN e PATTERSON (2000)

Pesquisas desenvolvidas por MARSEILLE et al. (2000) enfocou a mobilidade dos metais pesados nas espécies vegetais (Quadro 5.19.) e sedimentos contaminados dragados do rio Scarpe, no norte da França. A contaminação, oriunda de uma metalurgia de zinco, apresentou as seguintes concentrações (mg/kg) nos sedimentos: Zn (6000); Pb (600); Mn (230); Fe (17000) e Ti (1400).

Quadro 5.19 - CONCENTRAÇÕES DE Zn, Pb, Cd e Cu NAS RAIZES

| Espécies | Zn (mg/kg) | Cd (mg/kg) | Pb (mg/kg) | Cu (mg/kg) |
|------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| <i>Urica diosca</i> | 1040±10 | 29,4±0,4 | 30±0,7 | 33,6±0,4 |
| <i>Epilobium Parviflorum</i> | 430±7 | 8,7±0,2 | 5,3±0,2 | 9,5±0,1 |
| <i>Epilobium hirsutum</i> | 330±10 | 7,1±0,7 | 5,2±0,2 | 8,0±0,2 |
| <i>Polygonum hydropiper</i> | 2400±90 | 88±4 | 210±20 | 63±3 |
| <i>Rononculus Sceleratus</i> | 1000±1600 | 50±60 | 100±140 | 30±43 |
| <i>Ellytdrigia repens</i> | 1700±50 | 44±4 | 184±6 | 60±3 |

Fonte: MARSEILLE et al. (2000)

Quanto aos sítios contaminados por metais pesados no estado de São Paulo e que se encontram em processo de remediação e disponíveis no site da CETESB, constata-se que em muitos sítios contaminados, já estão sendo aplicadas técnicas de controle (Quadro 5.20).

Entre estes sítios avaliados pela CETESB encontra-se a Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda, à margem do ribeirão Furnas Iporanga/SP. O plano de recuperação ambiental para este sítio contaminado prevê as seguintes etapas (POMPEIA 2002): remover e isolar as fontes ativas de contaminação; minimizar o transporte secundário de metais pesados; reduzir o risco de exposição humana aos poluentes; tornar os níveis remanescentes de contaminação em superfície compatíveis com os usos de preservação ambiental e turismo; e estabelecer mecanismos de monitoramento da contaminação remanescente.

Quadro 5.20 - SÍTIOS CONTAMINADOS POR CHUMBO E METAIS ASSOCIADOS

| SÍTIO | CONTAMINANTE | AÇÕES IMEDIATAS | REMEDIAÇÃO |
|---|------------------------------|---|--|
| Tonolli do Brasil, Jacareí/SP | Chumbo | -Cobertura do resíduo; -Remoção do resíduo/solo; -Tratamento de líquidos contaminados; -Monitoramento ambiental | A ser definida |
| Saturnia Sistema de Energia Ltda, Sorocaba/SP | Chumbo | -Cobertura do resíduo -Prevenção/ consumo de água; -Tratamento de Líquidos contaminados; -Monitoramento ambiental | Bombeamento e tratamento das águas subterrâneas |
| Acumuladores Ájax Ltda, Bauru/SP | Chumbo | -Prevenção do consumo de alimentos; -Monitoramento ambiental | A ser definida |
| CAF Argentifera Furnas Mineração, Iporanga/SP | Chumbo | -Remoção de resíduos/solo Projeto - Remoção de resíduos | Projeto - Remoção de resíduos |
| Emplas Comércio e Beneficiamento de Metais Ltda, Elias Fausto/SP | Chumbo | -Monitoramento ambiental | A ser definida |
| Gerdau S/A, Cotia/SP | Chumbo e Ácido clorídrico | -Prevenção ao consumo de água; -Tratamento de líquidos contaminados; -Monitoramento ambiental | A ser definida |
| Mangels Indústrias Ltda, São Bernardo do Campo/SP | Chumbo, zinco e bário | -Tratamento de líquidos contaminados | Bombeamento e tratamento de águas subterrâneas |
| Panasonic do Brasil Ltda, São Jose dos Campos/SP | Chumbo, cádmio e zinco | -Barreira física e hidráulica; -Remoção de resíduos/solo; -Tratamento de líquidos contaminados; -Monitoramento ambiental | Bombeamento e tratamento de águas subterrâneas |
| Prolub Rerrefino de lubrificantes Ltda, Presidente Prudente/SP | Chumbo, cádmio e cromo | - Monitoramento Ambiental | A ser definida |
| Região dos Lagos de Santa Gertrudes/SP | Chumbo, cádmio, zinco e boro | -Cobertura de resíduos; -Estabilidade de aterro; -Isolamento da área; -Prevenção ao consumo de água e alimentos; -Monitoramento ambiental | Remoção de contaminante e cobertura de sedimento de fundo de lagos |
| Polibrasil Resinas S.A, Mauá/SP | Chumbo, cádmio e mercúrio | -Monitoramento ambiental | A ser definido |

Fonte: www.cetesb.sp.gov.br/Solos/areas_contaminadas/relacao_areas.htm

CAPÍTULO 6: HISTÓRICO DA CONTAMINAÇÃO DA ÁREA

Dois complexos mineiro-metalúrgicos para produção de ligas de chumbo foram instalados no Brasil na década de 50, um no vale do Ribeira, divisa entre os estados de São Paulo e do Paraná, e outro no estado da Bahia, compreendendo as minas de chumbo no sudoeste do estado e a metalurgia, localizada no Recôncavo Baiano.

As minas e o beneficiamento do chumbo denominavam-se Mineração Boquira e a metalurgia intitulava-se Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC), empresas de capital francês e nacional, que originalmente pertenciam ao grupo francês Penarroya. A mineração começou sua produção em 1959, com 26.790t de concentrado de chumbo e sua produção aumentou continuamente, chegando a alcançar, em 1979, a quantia de 263.210t de concentrado de chumbo (ESPOURTEILLE e FLEISCHER 1980).

A lavra do minério de chumbo foi desenvolvida nas cristas dos morros Sobrado, Pelado e do Cruzeiro, em anfíbolitos da sequência metassedimentar da Formação Boquira, além de galerias subterrâneas. O chumbo ocorre nos minerais de esfarelita e galena, com teores que variavam de 0,10 a 39,8 % de Pb.

As minas de Sobrado, Pelado, Cruzeiro produziram de 1959 até 1979, o total de 4.113.533t, com teores variando de 8,28 até 11,90% de chumbo e 1,5 a 25% de zinco. Esse minério foi beneficiado pelo processo de flotação até início de 1992, quando foram paralisadas as atividades de lavra e beneficiamento do minério deste elemento (ESPOURTEILLE e FLEISCHER *op. cit.*).

O processo de beneficiamento produziu como principal passivo ambiental uma grande bacia de rejeito do concentrado do chumbo, proveniente do processo de flotação. Essa bacia, sem impermeabilização, localiza-se a 1.000m da zona urbana de Boquira e contém um total de 6.000.000t de resíduos contaminados, sobretudo, por chumbo, zinco e cádmio (NASCIMENTO 1989). Até 2002, a bacia de rejeito encontrava-se abandonada e os metais pesados nela contidos sendo lixiviados pelas águas pluviais para o rio São Francisco.

O minério concentrado de chumbo, produzido no beneficiamento, era conduzido por trem, em percurso de 700 km, de Boquira até Santo Amaro da Purificação. Em 1960, a COBRAC começou a operar neste local e produziu 5.870t de Pb refinado e 8.450t de escória por ano. Ao todo, a metalurgia produziu até 1993, quando foi abandonada, um total de 491.000 t de escória (SANTOS 1995).

6.1 Caracterização regional da área de pesquisa

6.1.1 Localização

A Usina da Plumbum se localiza a noroeste da zona urbana do município de Santo Amaro da Purificação, a 300m da margem direita do rio Subaé, no Recôncavo do Estado da Bahia (Figura 6.1).

6.1.2. Bacia hidrográfica

A bacia Hidrográfica do rio Subaé apresenta área de drenagem de 580 km² e 46 km de extensão. Seu afluente principal é o rio Sergi e sua foz ocorre ao norte da Baía de Todos os Santos (BTS), formando em seu estuário a ilha de Caraíba.

O rio Subaé apresenta vazão em torno de 1,273 m³/s, em ponto de coleta logo após a contribuição do seu efluente, o rio Sergi, a norte de Santo Amaro (BAHIA 1996).

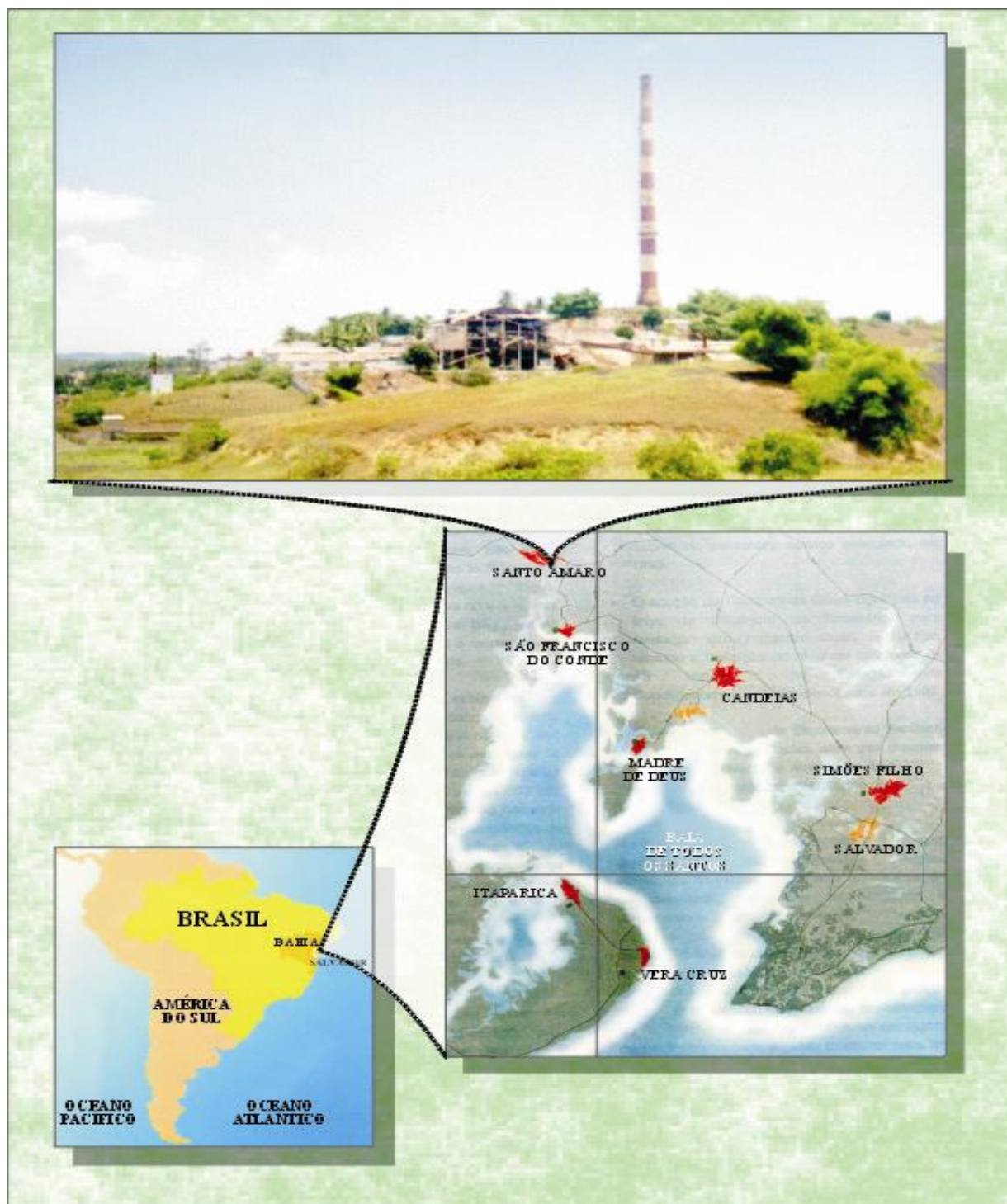
O enquadramento para as águas do rio Subaé e seus afluentes foi estabelecido em 1995, sendo o trecho compreendido entre sua nascente, no município de Feira de Santana, e a zona estuarina (sul da cidade de Santo Amaro) classificado como classe 2³⁶ e da zona estuarina até a sua foz, na BTS, como classe 7 (BAHIA 1995).

A qualidade da água do rio Subaé está comprometida principalmente à jusante de Santo Amaro, onde recebe grande contribuição de cargas orgânicas das indústrias de papel e todos os resíduos domésticos e esgotamento sanitário da cidade de Santo Amaro, tornando seu estado crítico até a sua foz.

6.1.3 Clima

Na área predominam clima úmido a subúmido e seco a subúmido, apresentando, nos meses secos, precipitação inferior a 100 mm, mas superior a 60 mm, temperatura média anual de 25,4 °C, com média das máximas de 31 °C e média das mínimas de 21,9 °C, tendo como período chuvoso os meses de abril a junho. A pluviosidade anual varia de 1.000 a 1.700 mm e os rios são perenes (BAHIA 1996).

³⁶ As águas classe 2 e 7 são, respectivamente, classificadas como águas doce e salobras, a primeira destina-se ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; e à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho), a segunda destina-se à recreação de contato primário; à proteção das comunidades aquáticas; e à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana (CONAMA 1986).



Fonte: ANJOS (1998)

Figura 6.1 – Mapa de localização do sítio da Plumbum

Estudos sobre precipitação média durante os meses do ano, realizados com base em dados coletados no período de 1961 a 1963, apresentam, respectivamente os meses de maio e dezembro como responsáveis pela mais alta e mais baixa precipitação (BAHIA *op. cit.*).

6.1.4 Geologia e geomorfologia

Geologicamente, a área encontra-se inserida na feição NE do craton do São Francisco, na Bacia sedimentar do Recôncavo, de idade Mesocenozóica, delimitada por um sistema subparalelo de falhas normais (*rift*) e apresentando predominantemente folhelhos silticos, cinza escuro, esverdeados, arenitos finos e argilosos do Grupo Santo Amaro.

A geomorfologia da área é caracterizada pela Baixada Litorânea, e representada por colinas rebaixadas e tabuleiros com altitudes inferiores a 100m e interflúvios apresentando vertentes com aspectos côncavos, esculpidos em folhelhos do Grupo Santo Amaro (BAHIA *op. cit.*).

6.1.5 Solos

Esta região é representada majoritariamente por vertissolos e cambissolos, originários de folhelhos esverdeados intercalados com calcário do Grupo Santo Amaro, que ocorrem de forma alongada predominantemente na direção norte/sul, com aproximadamente 70 km de extensão e em torno de 10 km de largura. Esses solos caracterizam-se como solos argilosos a muito argilosos, com conteúdo de argila do grupo da montmorilonita, que apresenta características de contração e expansão em função do seu conteúdo de umidade, moderadamente drenados a mal drenados e com baixa permeabilidade (BAHIA 1996).

6.1.6 Ações Antrópicas

As principais ações antrópicas que ocorrem na bacia hidrográfica do rio Subaé são:

- a) O desmatamento das áreas próximas às nascentes e cursos de rio, favorecendo o processo de assoreamento e afetando seu regime hídrico;
- b) A má utilização do solo em atividades agropecuárias, removendo a cobertura vegetal, favorecendo a erosão das margens e provocando o assoreamento do leito dos rios;
- c) A utilização do vinhoto para a ferti-irrigação da cana-de-açúcar;
- d) A lavra de areia das margens e leito do rio Subaé, nas proximidades da Plumbum, facilitando o processo erosivo e, conseqüentemente, o assoreamento da área urbana de Santo Amaro da Purificação;

e) A deposição inadequada da escória em áreas urbanas e margens do rio Subaé, comprometendo a qualidade do solo e possivelmente poluindo as águas superficiais e subterrâneas;

f) A ocupação desordenada no estuário do rio por famílias de baixa renda e empreendimento impactantes, provocando a destruição dos manguezais nas periferias de Santo Amaro e São Francisco do Conde, e

g) A ocorrência de lixões e a deposição de lixo próximo a rede de drenagem (ANJOS 1998).

6.2. O passivo ambiental da PLUMBUM

A instalação da COBRAC não obedeceu a nenhum projeto que considerasse aspectos inerentes à vulnerabilidade da bacia hidrográfica do rio Subaé, ao clima, à sua proximidade com a zona urbana de Santo Amaro, nem contemplava medidas de controle das emissões e resíduos tóxicos produzidos pelo processo metalúrgico³⁷ (ANJOS 1998).

Assim, em 1961, um ano após o início da produção de ligas de chumbo o jornal de maior circulação no município, O “Archote” estampava em sua primeira página “COBRAC: Fábrica de chumbo e de morte”³⁸. Esta reportagem referia-se ao estudo desenvolvido pelo Dr. Hans Dittmar contratado por pecuaristas da região alarmados com a grande mortandade de

³⁷ Os estudos desenvolvidos na Bacia do rio Subaé identificaram que a poluição proveniente da Plumbum é decorrente da instalação da metalurgia na área onde predominam ventos de baixa velocidade e constantes inversões térmicas, dificultando a dispersão e favorecendo a precipitação dos particulados na área urbana; da proximidade da metalurgia ao leito e áreas de inundação do rio Subaé; do transbordamento da bacia de rejeito, em períodos de altos índices pluviométricos; da baixa vazão do rio Subaé, dificultando a diluição e dispersão dos efluentes líquidos lançados sem tratamento; da deposição inadequada da escória em aterros, e seu reuso para construção de estradas e áreas residências, aumentando significativamente a contaminação do solo, águas superficiais e das populações residentes nas cercanias; dos particulados expelidos pela chaminé da metalurgia, contaminando vegetais comestíveis, águas superficiais, solo e as populações do entorno da metalurgia (ANJOS *op. cit.*)

³⁸“Alegando que os processos utilizados pela COBRAC na industrialização de chumbo eram dos mais primitivos, o engenheiro químico Dr. Hans K. Dittmar afirma, depois de demorados e minuciosos estudos, que a população de Santo Amaro estava sob um grande perigo, tendo em vista as emanações de gases altamente venenosos daquela fábrica. O referido engenheiro foi contratado por um grupo de pessoas prejudicadas, tendo à frente o Sr. José Andrade e, segundo os estudos feitos, o veneno contido nos gases emanados da fábrica de chumbo seria o responsável pela morte de cerca de 250 burros, 200 cabeças de gado vacum, além de grande quantidade de outros animais. Consta ainda de que também pessoas têm sido vitimadas. O fato foi denunciado pelo presidente da Câmara, Sr. Viraldo de Senna, que apresentou em plenário, o relatório do engenheiro e, tendo em vista o perigo de vida a que está submetida a população, solicitou providências imediatas por parte das autoridades responsáveis. No seu relatório, o Dr. Hans Dittmar demonstra profunda convicção nas suas afirmações tendo, inclusive, salientado que aceitava debater sobre o assunto em qualquer parte do território nacional. Segundo ainda o mencionado técnico, o perigo das emanações aumentava consideravelmente com as chuvas.” Jornal “O Archote” de 16 de Dezembro de 1961.

gado e suíno. A pesquisa realizada neste momento já comprovava a incompatibilidade ambiental do empreendimento.

Segundo Oliveira (1977), o estudo do Dr. Dittmar concluiu com a solicitação da desativação da metalurgia, com base na infração do Decreto nº 50.877 de 29 de junho de 1961, referente a poluição dos cursos d'água. O problema foi solucionado com a aquisição pela COBRAC de todas as terras dos pecuaristas atingidos e a indenizações dos animais mortos.

Alguma medida de controle à contaminação atmosférica foi desenvolvida pela metalurgia, além da aquisição das terras e animais, para que pudesse continuar sua produção sem afetar de forma tão agressiva o ambiente (sobretudo a mortandade de animais, principal causa da solicitação do estudo) do seu entorno. Daí que, somente no início dos anos 70, foi realizado a primeira pesquisa sobre a contaminação da área pela Universidade Federal da Bahia³⁹.

O resultado desta pesquisa sobre a contaminação do rio Subaé levou a Secretaria Especial do Meio Ambiente do Governo Federal (SEMA) a firmar convênio com o Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CEPED), neste momento, órgão executor da política ambiental do Estado da Bahia, e a equipe interdisciplinar do Projeto de Estudos Ecológico do Recôncavo (PEER) da UFBA, com o objetivo de pesquisar os níveis de contaminação por metais pesados nas águas, sedimentos e fauna da Baía de Todos os Santos (OLIVEIRA 1977, TAVARES 1990).

A primeira etapa da pesquisa demonstrou que a zona III, compreendendo o estuário do rio Subaé, representava a zona mais crítica, onde as concentrações de Pb e Cd encontradas nos moluscos foram, em média, dezenas de vezes superiores aos limites para consumo estabelecido pela OMS. Além de, segundo a própria empresa, a quantidade de cádmio descartada para o ambiente nesse período foi de aproximadamente 395t, dos quais, cerca de 2/3, lançados diretamente no rio Subaé (OLIVEIRA *op. cit.*).

Em cumprimento à Lei nº 3.163 de 04.10.73, que exige o controle preventivo poluição, a COBRAC solicitou ao CEPED em 1975, licença de ampliação e modernização da metalurgia. O projeto proposto pela COBRAC apresentava novas tecnologias de controle para os efluentes líquidos e atmosféricos, e previa um aumento da produção de ligas de chumbo de

³⁹ Pesquisa denominada “Determinação Polarográfica de Pb⁺² e Cd⁺² em águas do rio Subaé – Santo Amaro-Ba”, realizada pelo Prof. José Oscar N. Reis constatou a contaminação do rio Subaé pelos efluentes da usina metalúrgica, que nessa época lançava os efluentes diretamente no rio, apresentando valores para os metais estudados que superaram os limites máximos permitidos para as águas e estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS) (OLIVEIRA *op. cit.*).

30.000t/ano para 45.000t/ano.

O parecer técnico do CEPED sobre a licença de ampliação⁴⁰ (embora a empresa não possuísse licença de operação por inexistência de regulamentação específica) teve como base os estudos desenvolvidos em convênio com a SEMA sobre a contaminação do rio Subaé, e sua implicação na implantação de importantes projetos de piscicultura na Baía de Todos os Santos, que a tornaria auto-suficiente em pesca. A equipe do CEPED responsável pela análise apresentou parecer desfavorável ao projeto apresentado pela COBRAC.

A partir do enriquecimento de Pb e Cd nos sedimentos do estuário do Subaé (SOUZA *et al.* 1978 *apud* TAVARES 1990), novas pesquisas constataram elevadas concentrações de cádmio em ostras, siris e sururus da região pesquisada (TAVARES 1978 e TAVARES *et al.* 1983 *apud* TAVARES *op. cit.*).

Confirmada a contaminação nos mariscos, foram realizadas pesquisas voltadas para populações consumidoras (CARVALHO *et al.* e CARVALHO 1980 *apud* TAVARES *op. cit.*). Os estudos foram realizados em três vilas no estuário do Subaé em uma população de pescadores do sul do Estado, não exposta, como referência. Os estudos evidenciaram níveis significativos dos metais Pb e Cd nos pescadores do Subaé em relação à população referência.

Quanto à questão da poluição causada pelas emissões atmosféricas e da escória produzida pela COBRAC e distribuída à população para pavimentação de quintais, pátios de escola e estradas, além dos filtros das chaminés utilizadas como tapetes e colchões de cama, foram iniciados, em 1980, estudos para avaliar os efeitos da presença dos metais nas frutas, verduras e população de 1 a 9 anos, dentro de um raio de 900m da chaminé da fábrica.

PETERSEN (1982) *apud* TAVARES (*op. cit.*) pesquisou a contaminação em frutas e verduras e constatou as mais altas concentrações de metais nos vegetais folhosos e as menores nas frutas locais. Em relação à população infantil, foi estabelecido como bioindicadores o sangue e o cabelo em uma população de 592 elementos majoritariamente contaminados pelos metais estudados (CARVALHO 1982, CARVALHO *et al.* 1984, CARVALHO *et al.* 1985, CARVALHO *et al.* 1986 e SILVANY-NETO 1982 *apud* TAVARES 1990)

O resultado destas pesquisas foi apresentado às autoridades estaduais e serviram como base para o Conselho Estadual de Proteção Ambiental (CEPRAM) exigir da COBRAC as seguintes medidas mitigadoras:

- Remover a população residente num raio de 500 m, para outras localidades;

⁴⁰ Segundo a equipe responsável pela análise, mesmo a COBRAC apresentando a melhor tecnologia viável, não obteria teor “zero” de cádmio e outros metais em seus efluentes, e caso a ampliação ou manutenção da atual situação fosse autorizada, haveria o risco de um agravamento incontrolável e irreversível (OLIVEIRA 1977).

- Encarregar-se do tratamento das crianças afetadas;
- Construir uma chaminé de 90 m de altura, para onde deveriam convergir as emissões aéreas;
- Instalar um sistema eficiente de filtração em todas as fontes de material particulado, e
- Suspender a doação de escória e de filtros de chaminé usados e fornecer roupas para os empregados da fábrica, de uso exclusivo no trabalho.

Segundo o órgão ambiental do estado da Bahia, o Centro de Recursos Ambientais (CRA), todas as medidas foram cumpridas pela COBRAC, exceto a primeira, sob alegação de inviabilidade econômica para o raio de 500 m (TAVARES *op. cit.*).

Cinco anos depois, em 1985, uma segunda pesquisa foi desenvolvida na área para populações na mesma faixa de idade do estudo anterior, e residentes entre 300 e 900 m da chaminé da fábrica. Estes estudos tinham como objetivo avaliar os efeitos das medidas estabelecidas pelo CEPRAM, em 1980. Os resultados indicavam uma diminuição no grau de intoxicação das crianças, porém os valores de Pb e Cd na população infantil permaneciam altos, com a ocorrência de novos casos (TAVARES *op. cit.*)

Em 1987, foi realizada pesquisa com o intuito de avaliar o efeito do resíduo sobre a saúde da população infantil causada pela presença da escória nos solos peridomiciliares do entorno da COBRAC. As amostras de solo foram coletadas durante as campanhas de 1980 e 1985 e constatou-se a diminuição dos teores de Pb e Cd nos solos durante os cinco anos compreendidos entre os dois estudos.

Em 1989, novo estudo sobre as emissões atmosféricas em dois pontos de ocupação urbanas, distando 526 a 955m da chaminé, foi realizado pela PEER. Os resultados encontrados nesta pesquisa, juntamente com os estudos desenvolvidos nas campanhas de campo de 1980 e 1985, além dos estudos sobre a contaminação nos solos peridomiciliares, foram analisados por TAVARES (1990) e que concluiu:

- As emissões aéreas efetuadas pela metalurgia atingiram violentamente a população infantil residente no raio de 900m da chaminé principal da COBRAC;
- As concentrações de chumbo no sangue de crianças foram muito elevadas em 1980, e somente superadas por aquelas identificadas em estudos semelhantes em Idaho, nos USA;
- As concentrações de cádmio no sangue das crianças foram as mais altas conhecidas no mundo, em decorrência da exposição ambiental, enquanto que os efeitos clínicos e

subclínicos não foram observadas. A lesão renal, que é um efeito clínico em longo prazo (~10 anos), ainda poderá começar a surgir nas crianças estudadas;

- A distribuição da escória pela região constitui-se em fator adicional para aumento dos níveis de cádmio, mas não de chumbo, no sangue das crianças;
- O perfil da criança sob maior risco de intoxicação em Santo Amaro da Purificação é: criança negra, desnutrida, com pouca idade, morando há pelo menos 6 meses em área próxima à metalurgia (< 500m), provavelmente à beira da estrada e filho de trabalhador da metalurgia;
- O perfil da criança sob maior risco de absorção de Cd em Santo Amaro da Purificação é: criança branca, com verminose e residindo próximo à metalurgia, com casa contendo escória;
- O teor de metal no solo contribuiu para os valores altos de cádmio e chumbo nas crianças;
- Medidas reparadoras/mitigadoras tomadas pela fábrica reduziram sensivelmente os níveis de cádmio e, em menor extensão, os de chumbo, assim como os níveis destes metais no sangue infantil. Entretanto, novos casos de risco de intoxicação continuaram a surgir, indicando que tais medidas foram insuficientes;
- Os níveis de cádmio na população infantil foram reduzidos em 67,8%, no período de 1980 a 1985. Mesmo assim, 89% dessa população apresentavam níveis de cádmio acima do valor normal de referência, e
- Os níveis de chumbo foram reduzidos em 37,7%, mesmo assim, 26% da população infantil apresentavam concentrações acima do limite de tolerância dos EUA e 4% acima do limite crítico; e a alta lixiviação de cádmio contido no solo parece ter sido o maior responsável pela redução dos níveis de cádmio no sangue das crianças, durante o período.

Em 1988, a COBRAC passou a fazer parte do Grupo Trevo e a chamar-se Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda. Em 1991, entrou com o pedido de licença de Operação para as suas instalações e produção de liga de chumbo em Santo Amaro.

No início de 1993 foi aprovado pelo Banco de Desenvolvimento (DESENBANCO) o primeiro financiamento da linha POC/Automático para o meio ambiente para a Plumbum, visando a instalação de equipamentos antipoluentes na sua fábrica localizada em Santo Amaro. Todavia, a empresa não concluiu as negociações.

Neste mesmo ano, por meio da Resolução n° 812/93, foi autorizada a emissão da licença de operação concedida pelo CEPRAM. Durante o licenciamento, constatou-se que a escória não foi classificada adequadamente tendo como uma das causas o teste de caracterização da toxicidade, realizado em 1986, ter utilizado a norma CETESB n° L5.510, desatualizada à época, tornando-a, portanto, inadequada (SANTOS 1995).

A resolução que estabeleceu a Licença de Operação⁴¹ incluía extensa lista de medidas de controle e, possivelmente, foi um dos fatores que induziu à desativação do empreendimento.

Dentro deste quadro, a publicação “Epidemiologia Ambiental: Um projeto para a América Lática e Caribe”, editada pela *Pan American Center for Human Ecology and Health* (PACHEH), apresenta como referência de contaminação por chumbo e cádmio no Brasil o caso da Plumbum, em Santo Amaro da Purificação (PACHEH 1993).

Também nesse momento, a Ação Civil Pública n° 264/93, instaurada pela Promotoria Pública de Santo Amaro, solicita ao órgão ambiental do Estado da Bahia perícia a respeito da contaminação proveniente da Plumbum. As treze questões requeridas na Ação Civil Pública demonstraram claramente a amplitude da contaminação e o dano ambiental causado pela Plumbum. É importante ressaltar, dentre as medidas exigidas para controlar a contaminação, a implantação de um sistema de vigilância epidemiológica gratuito para intoxicação por metais pesados (Pb e Cd) na cidade de Santo Amaro.

Embora a Licença de Operação emitida em junho de 1993 tenha requerido no seu artigo 1° - parágrafo XI, a realização, dentro de 90 dias de novo teste de lixiviação e solubilização para a caracterização da escória, contemplando os parâmetros: Pb, Cd, Zn, As, S e Cu, foi o CRA que apresentou em dezembro de 1993 resultado de análises de amostras da escória, caracterizada como resíduo perigoso para chumbo e cádmio (SANTOS 1995).

Todavia, no início de janeiro de 1994, alertado pelas matérias em jornais a respeito do encerramento das atividades operacionais da Plumbum, o CRA constatou, por meio de inspeção, a paralisação de todas as atividades produtivas e a demissão de todos os funcionários da área operacional.

⁴¹ A resolução n° 812 de 20 de junho de 1993, que estabeleceu a licença de operação, exigiu uma quantidade significativa de medidas entre elas: realizar novos testes de caracterização da escória, contemplando os parâmetros Pb, Cd, Zn, As, S e Cu; apresentar plano de monitoramento ambiental do lençol freático na área de influência de disposição da escória, com base na utilização de poços piezométricos, realizar o automonitoramento do rio Subaé, a montante e a jusante do ponto de extravasamento do sistema de contenção de efluentes, para os parâmetros de Pb e Cd, realizar estudos epidemiológicos para avaliar o impacto industrial na saúde dos trabalhadores e da população, além de solicitar dos centros tecnológicos uma solução para a remediação da escória.

A partir deste momento, o CRA buscou junto à Plumbum a realização de um plano de disposição final para a escória e monitoramento das águas superficiais e subterrâneas, possivelmente, contaminadas pelo lixiviado da escória. Porém, tendo em vista a negação da Plumbum quanto à sua toxicidade foram necessários dois anos (Quadro 6.1), para que a empresa aceitasse a escória como um resíduo perigoso (SANTOS 1995).

Todavia, antes do resultado da CETESB, que caracterizou a escória como resíduo perigoso, a Plumbum alugou suas instalações para uma fábrica de guardanapo denominado, Industria e Comércio de Guardanapos Boka Loka. Em face do ocorrido, o CRA notificou a referida empresa para requerer o licenciamento ambiental.

O parecer técnico 055/95-SFA/CRA determinou que a fábrica de guardanapos Boka Loka, não poderia iniciar operação, antes que fossem adotadas as exigências ambientais previstas na Legislação Ambiental do Estado da Bahia e a implantação do Plano de disposição final da escória pela Plumbum.

Durante os anos de 1996 e 1997 o reuso desta área foi questionado por diversos segmentos da sociedade, entre eles os jornais de grande circulação no estado⁴², a Câmara de Vereadores de Santo Amaro e pesquisadores da UFBA e USP, em razão do grande potencial de contaminação existente na área e das contradições observadas no processo de licenciamento ambiental da Boka Loka, tendo a fábrica funcionado sem licenciamento até setembro de 1998.

Neste ínterim, três novos estudos foram desenvolvidos pelo Grupo PEER: o primeiro publicado em 1995, com gado que pastava nas dependências da Plumbum, revelou que as taxas de alterações cromossômicas eram mais elevadas entre animais de Santo Amaro (5,6%) que entre animais controle (0,3%), enquanto o nível médio de chumbo do gado de Santo Amaro foi de 24,4µg/dl e de 1,7µg/dl entre os animais de controle; o segundo estudo evidenciou elevadas concentrações de chumbo, cádmio e organoclorados em sedimentos e moluscos de todo o ecossistema ao norte da baía de Todos os Santos (TAVARES 1996); e o terceiro em 1998, em crianças expostas a escória revolvida da sub base da pavimentação da rua Ruy Barbosa, em Santo Amaro, quando da abertura das mesmas para implantação do Projeto Bahia Azul, programa de saneamento ambiental para Salvador e as cidades do entorno

⁴² “Fabrica acusada de poluir Subaé será vistoriada hoje”. O gerente industrial da empresa, Odair Gonçalves, nega que sua fábrica esteja poluindo o município e questiona o relatório do geólogo José Ângelo. Diz que já solicitou análises através de três laboratórios diferentes e espera que os exames confirmem que a fábrica não produz qualquer dano ao meio ambiente. Garante possuir alvará de funcionamento da prefeitura e que desde 1994 solicitou ao CRA a licença de autorização, enquanto todas as demais etapas burocráticas foram cumpridas (Jornal A Tarde, 11/11/97). Posteriormente, em nenhum momento foram apresentados publicamente os resultados dos laudos realizados pela Boka Loka.

da BTS, constatou que o nível médio e o respectivo desvio padrão do PbS das crianças foi de $17,1 \pm 7,34$ $\mu\text{g}/\text{dl}$ (CARVALHO *et al.* 2001)

Em dezembro de 1998 foi concluído no Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMI) a primeira pesquisa sobre a toxicidade e as vias de contaminação proveniente da lixiviação da escória nas dependências da Plumbum (solo, águas superficiais e subterrâneas), os principais processos geoquímicos e parâmetros físico-químicos responsáveis pela retenção ou disponibilidade dos metais, assim como proposição de técnica de remediação e monitoramento para a área.

Este levantamento subsidiou as novas pesquisas em desenvolvimento na área, a Prefeitura Municipal de Santo Amaro e a Promotoria Pública (ANJOS 1998) e foi denominado “Estratégias para remediação de um sitio contaminado por metais pesados – o caso da Plumbum”.

Os estudos desenvolvidos pela USP serviram de base para o Plano Diretor Urbano de Desenvolvimento de Santo Amaro⁴³, aprovado pela Câmara Municipal em dezembro de 2000, tendo como uma das principais proposições a definição da região da Plumbum e seu entorno como área imprópria à atividade humana. Além do PDU, esta pesquisa gerou o Projeto PURIFICA financiado pela FINEP e desenvolvido a partir de 2000 pela UFBA, USP, CEPED e CRA.

Concomitante com o projeto Purifica, a USP com financiamento da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) deu continuidade à pesquisa no sítio da Plumbum, avaliando a técnica de zonas alagadiças como medida de controle alternativo para contenção dos metais pesados oriundos do processo de lixiviação da escória.

Em janeiro de 2001, iniciou-se mais uma pesquisa desenvolvida pela Universidade de São Paulo, o projeto denominado “O impacto da suplementação com ferro e vitamina C nos níveis sanguíneos de chumbo, em crianças expostas a diferentes níveis de chumbo”, realizado pelo Departamento de Nutrição da Faculdade de Saúde Pública da USP, com financiamento da FAPESP.

Este trabalho tem uma aplicação social imediata, pois tem como objetivo a suplementação com ferro e vitamina C de 520 crianças pré-escolares expostas a diferentes níveis de chumbo. Esta pesquisa deverá classificar as crianças, de acordo com os níveis

⁴³ O PDU de Santo Amaro foi a primeira tentativa de avaliar o solo contaminado de toda a cidade. Por meio de 10 amostras de solo coletadas em diferentes ruas foram analisadas as concentrações de chumbo total e seus resultados comparados com as concentrações utilizadas na Europa para multifuncionalidade do solo. Estes resultados foram retirados do PDU pela Câmara de Vereadores do Município de Santo Amaro.

sanguíneos de ferro, em 3 grupos: anêmica; deficiente em ferro; e adequada, identificando os respectivos níveis de chumbo (RONDÓ et al. 2000).

Quadro 6.1 – EVOLUÇÃO DOS ENTENDIMENTOS MANTIDOS ENTRE O CRA E A PLUMBUM, DURANTE O PERÍODO DE 1994 E 1995.

| | |
|----------|--|
| 14/12/93 | A pedido do CRA o CEPED realizou novos testes para caracterização da escória apresentando como resultado resíduo perigoso. |
| 12/01/94 | Realizado o primeiro acordo entre o CRA e a Plumbum, quando a empresa se compromete a realizar quatro medidas corretivas. |
| 24/02/94 | Realizada inspeção na Plumbum e constatado que nenhuma medida foi realizada |
| 15/03/94 | Plumbum solicita novo prazo para entrega do Plano de desativação |
| 13/04/94 | CRA prorroga prazo para entrega do Plano de desativação. |
| 25/05/94 | A Plumbum apresenta Plano e resultado da toxicidade da escória como resíduo inerte. Enquanto, o resultado da mesma amostra realizado pelo CEPED a pedido do CRA caracterizava a escória como resíduo perigoso. |
| 07/07/94 | O CRA não aceita proposta do Plano de desativação. |
| 27/09/94 | A Plumbum apresenta Plano e solicita amostragem conjunta com CRA e envio para laboratórios especializados. |
| 08/11/94 | A Plumbum envia resultados das análises realizadas pela SGS do Brasil (resíduo inerte), enquanto o resultado do CRA realizado pelo CEPED caracterizou as mesmas amostras como resíduo perigoso. |
| 08/03/95 | Reanálise das amostras pela CETESB. |
| 27/09/95 | Inspeção e constatação que nenhuma medida exigida foi realizada. |
| 26/10/95 | CETESB comunica ao CRA ter enviado resultado das análises para Plumbum. |
| 06/11/95 | A Plumbum foi notificada para enviar resultados ao CRA. |
| 16/11/95 | CRA recebe resultado da reanálise da escória caracterizada como resíduo perigoso. |
| 10/11/95 | CRA solicita projeto de Encapsulamento hidráulico do vale da escória ou a Plumbum apresenta proposta de controle que lhe convier, conquanto que atendesse às exigências de controle ambiental. A Plumbum alega falta de recursos para executar as proposições. |

Fonte: SANTOS (1995)

Esta pesquisa foi idealizada, inicialmente, em função da reportagem vinculada a nível nacional, do Jornal Nacional da Rede Globo, do mês de Agosto de 2000, sobre a contaminação da Plumbum em Santo Amaro da Purificação e às pesquisas realizadas pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para avaliação da área.

No mês de abril de 2001, o Poder Judiciário de Santo Amaro confirmou o recebimento de recursos para o projeto de remediação da área contaminada pela escória⁴⁴, seguindo as recomendações do Parecer Técnico nº 055/95-SFA/CRA, que propõe como possível alternativa tecnológica, o encapsulamento.

Neste mesmo ano, foi apresentada pela equipe do PEER uma pesquisa sobre a avaliação de alguns aspectos do passivo ambiental da Plumbum. Esta pesquisa avaliou as concentrações de chumbo e cádmio em diferentes matrizes do sangue bovino e humano, da urina humana, do solo e gramíneas do entorno das dependências da Plumbum. Os resultados mais expressivos foram os que avaliaram que as mulheres residentes nas cercanias da Plumbum que apresentam alterações cromossômicas de 6,5% contra 1,5% da área de controle da pesquisa, sendo que os valores recomendados variam de 1 a 4% (COSTA 2001).

Em 25 de outubro de 2001, foi realizada na Câmara de Deputados em Brasília, a pedido da Comissão de Defesa do Consumidor, Meio Ambiente e Minorias da Câmara de Deputados, uma Audiência Pública para discussão sobre a poluição ambiental causada por escória de chumbo e cádmio no município de Santo Amaro no Estado da Bahia. Neste evento foi apresentado o resultado da pesquisa desenvolvida pela USP, UFBA e as ações desenvolvidas pelo Ministério Público e representantes de entidades civis.

Posteriormente, a comissão de Deputados avaliou “in loco” as denúncias apresentadas em Brasília, concluindo-se pela constituição de uma comissão multipartidária, para avaliar e propor ações para o problema da contaminação ambiental da Plumbum. Em 04 de dezembro de 2002 foi realizada a segunda audiência pública com o objetivo de “colher subsídios à elaboração de planos de remediação dos sítios e pessoas contaminadas por metais pesados na cidade de Santo Amaro da Purificação/BA e de fechamento da mina de chumbo em Boquira/BA”. Esta audiência apresentou as seguintes conclusões:

- Depois de 1 ano de atividade, a Comissão não conseguiu localizar o endereço da Plumbum, pertencentes ao Grupo Trevo, originário do Rio Grande do Sul;
- O grupo francês PENNAROYA se eximiu da culpa, atribuindo que a detentora majoritária do empreendimento era o grupo Brasileiro;

⁴⁴ Os recursos foram oriundos da ação civil pública ambiental contra a Plumbum – Mineração e Metalurgia Ltda, tombada sob o nº 302/97.

- Não foi levantada nenhuma pesquisa sobre a contaminação em Boquira;
- O grupo ambientalista GREENPEACE se propôs a auxiliar na remediação da Plumbum devido à sua experiência em recuperação da área contaminadas, porém desconhecia a problemática de Santo Amaro, tanto que em sua pesquisa sobre “Crimes Ambientais Corporativos no Brasil” apresentado em Joanesburgo, África do Sul durante a Cúpula para o Desenvolvimento Sustentado, em 2002, não consta a contaminação da Plumbum em Santo Amaro;
- Duas alternativas avaliadas em campo e laboratório para remediação da área foram apresentadas a esta Comissão, uma pela UFBA propondo a lixiviação dos metais da escória e sua reutilização como agregado mineral, a segunda pela USP com as pesquisas que constataram a eficiência da zona alagadiça da Plumbum no controle a migração dos metais para o rio Subaé, e
- Uma terceira alternativa, a fitoremediação, foi apresentada por um especialista francês que apresentou espécies vegetais utilizadas na França para remoção de metais no solo e posterior incineração dos metais.

A Comissão concluiu pela continuidade das atividades, inicialmente marcando uma audiência com o Governador do estado da Bahia. Estiveram também presentes os representantes da ANA (Agencia Nacional das Águas), da FUNASA (Fundação Nacional de Saúde), e do IBAMA (Instituto Brasileiro de Meio Ambiente).

É importante frisar que nenhum representante das comunidades de Santo Amaro da Purificação e Boquira foi convidado para a audiência pública, sendo eles os principais e verdadeiros interessados na solução do problema. Outro fato importante e não explicado, é o que motivou o Grupo Trevo a desenvolver um grande projeto de recuperação ambiental nas suas minas e metalurgia de chumbo instaladas no Vale do Ribeira nos Estados de São Paulo e Paraná, enquanto seus empreendimentos no estado da Bahia encontram-se abandonados.

6.3 O processo jurídico que envolveu o recobrimento da escória

No caso da Plumbum, o Centro de Recursos Ambientais nunca exigiu um projeto para remediação ou recuperação do sítio, nem levantamento de seu passivo ambiental. Durante o período de 1994 a 1995, solicitou procedimentos incompletos, nunca cumpridos pela Plumbum, tais como: automonitoramento das águas subterrâneas; plano de disposição final da escória; plano de desativação das bacias de decantação; e transferir

toda a escória espalhada em terreno da indústria para o vale que já estava sendo utilizado para disposição da escória. Além disso, estimulou a instalação de uma fábrica de guardanapos⁴⁵ nas instalações da metalurgia.

A Plumbum, mesmo sem cumprir nenhuma medida exigida pelo CRA, segundo CUNHA e ARAUJO (2001) pg. 83, em 1995, “através de contrato, locou parte de suas instalações para a implantação de uma indústria de confecção de guardanapos que, dentre outras obrigações, deveria cuidar do passivo ambiental. Nenhuma das providências contratadas foi efetivamente adotada”. Esta narrativa reflete o descompromisso da Plumbum em efetuar medidas de recuperação para o sítio abandonado e transferir para outro empreendimento esta responsabilidade.

Entre as medidas exigidas pelo CRA, em 1995 é solicitado o “encapsulamento superficial do vale da escória ou encapsulamento hidráulico dentro dos procedimentos estabelecidos nas Normas NB-1183 e NB-1264” (SANTOS 1995).

Todavia, em nenhum momento a empresa se prontificou a cumprir com tais determinações, abandonando o empreendimento. Posteriormente com o contínuo uso da escória por meio da Prefeitura e do Departamento de Estradas e Rodagem do Estado da Bahia (DERBA), foi instaurado pelo Ministério Público a Ação Civil Pública 302/97, solicitando o cumprimento das recomendações do CRA de “encapsular” a escória.

O “encapsulamento” superficial do vale da escória ou “encapsulamento hidráulico” deveria ser feito respeitando as Normas Técnicas NB-1264 para armazenamento de resíduos não inerte ou a Norma Técnica NB-1183 Armazenamento de resíduos sólidos perigosos, atual NBR-12235 Armazenamento de resíduos perigosos (1992), e tendo como pré-requisito mínimo (SANTOS *op. cit.*): o controle da poluição do solo e das águas, tais como: prever sistema de impermeabilização da base do local de armazenamento; e prever um sistema de retenção de sólidos.

Em 1995, mesmo indicando o “encapsulamento”, foi sugerido à Plumbum a apresentação de proposta de controle que melhor lhe conviesse, desde quando atendesse às exigências de controle ambiental pertinentes. Por não atender a estas exigências a Plumbum

⁴⁵ “Com relação à solicitação feita pela Indústria e Comércio de Guardanapos Boka Loka Ltda, no sentido de utilizar as instalações da Plumbum, visando a implantação de uma unidade de fabricação de papéis e guardanapos, entende-se como um ponto positivo, por eliminar de uma vez a possibilidade da Plumbum retornar com suas atividades, como também da possibilidade da geração de emprego para o Município de Santo Amaro, desde que sejam adotadas as exigências ambientais previstas na Legislação do Estado da Bahia” (SANTOS *op. cit.*).

foi obrigada pela justiça a “encapsular” a escória, além do acompanhamento técnico e fiscalização do perito judicial, do Centro de Recursos Ambientais e do perito do juízo no Processo 264/93.

Todavia, por meio de denúncia ao CRA, o projeto de “encapsulamento” e a proibição de técnicos e professores da UFBA às instalações da Plumbum tornou-se de conhecimento público. Este fato ocorreu por meio de matéria no jornal A Tarde de 24/04/2001 “CRA vai autuar responsável por aterrar chumbo”⁴⁶, em 25/04/2001 “CRA notifica empresa em S. Amaro”⁴⁷.

As obras de “encapsulamento” da escória desenvolvidas pela Plumbum não foram interrompidas e não se teve mais informação sobre o pedido de licença ambiental que a Plumbum deveria ter solicitado.

Desta forma, o projeto foi realizado sem a fiscalização e autorização do CRA. É importante frisar, que não houve representação do Órgão Ambiental na reunião marcada pela Juíza de Santo Amaro⁴⁸, para discussão dos problemas inerentes a área, quando compareceram o Prefeito do Município, os pesquisadores da UFBA e USP, o Promotor Público e Técnicos da Prefeitura.

Além do mais, o projeto de “encapsulamento” foi realizado sem a presença dos peritos no processo 264/93. Este procedimento, ente outros, está sendo questionado pelo Ministério Público por meio do Promotor de Justiça de Santo Amaro. Em ofício de 26 de outubro de 2001, a Promotoria Pública pede esclarecimento ao Dr. Perito Judicial pelo “comentário do

⁴⁶ “O Centro de Recursos Ambientais (CRA) comunicou esta terça-feira que vai advertir e autuar a empresa responsável pelas obras de aterramento da escória de chumbo oriunda das antigas instalações da extinta Companhia Brasileira de Chumbo (Cobrac), no município de Santo Amaro da Purificação. As obras foram iniciadas sem licenciamento ou autorização do órgão estadual de meio ambiente.”

“Parte das 400 mil toneladas da escória de chumbo e cádmio, matérias pesados altamente prejudiciais ao ser humano, que a Plumbum Metalurgia e Mineração deixou em Santo Amaro da Purificação após 44 anos de atividade, estão sendo soterradas desde sexta-feira passada pelo Grupo Trevo, com a utilização de uma técnica chamada encapsulamento. A autorização teria sido dada pela juíza Maria do Carmo Caribé, apesar de a área estar sendo alvo de pesquisa que tem o propósito de encontrar uma solução adequada para o problema.”

“A denúncia foi feita ontem pela professora Virginia Monteiro, ambientalista e ex-vereadora do município. Segundo ela, os trabalhos estão sendo realizados sem qualquer autorização do Centro de Recursos Ambientais (CRA), que em 1998 firmou convênio com a Universidade de São Paulo (USP) e Universidade Federal da Bahia (UFBA).”

⁴⁷ “Para o CRA, a adoção de quaisquer medidas, mesmo aquelas determinadas pela Justiça, que impeçam os riscos de contaminação, devem estar adequadas às normas ambientais e, portanto, carece do devido licenciamento ambiental, explica o biólogo Epaminondas Daltro, coordenador de fiscalização Ambiental do CRA. “Por isso a empresa terá de apresentar o projeto técnico da obra e cópia do mandado judicial anexados ao requerimento para obter o licenciamento ambiental”, explicou Daltro”.

⁴⁸ “A magistrada Maria do Carmo Tamazzi Caribé garantiu que todas as ações de encapsulamento estão sendo fiscalizadas pelos peritos da Justiça de Santo Amaro, e que esta medida foi um pedido da ex-promotora da cidade, datado de 1997, quando ela assumiu a titularidade daquela comarca. “Acatei o pedido do Ministério Público na íntegra por acreditar que é o mais correto a ser feito e farei ainda algo mais, salientou a juíza, sem contudo adiantar o “algo mais”, que espera revelar somente hoje, na audiência que dará para a imprensa.”

Dr. Perito relacionado à falta de acompanhamento por parte dos peritos assistentes da parte autora. Primeiro por impertinente, pois, o acompanhamento trata-se de uma liberalidade e, segundo, por parcialmente inverídica, pois a coleta do material de campo foi acompanhada por este subscritor, frisa-se, inclusive, sem o propalado acompanhamento integral da assistência da parte ré”, além do “laudo judicial apresenta parcialidade que o nulifica, além de incorreções metodológicas e flagrantes contradições que, *data vênia*, necessitam ser comentadas e reparadas: Impõe-se, assim, impugnar o laudo judicial ante a ausência e ratificada falta de capacidade técnica em disciplinas estranhas da área médica” (NETO 2001).

6.4. Caracterização da contaminação no sítio da Plumbum

A Plumbum, desativada em 1993, produziu e depositou indiscriminadamente aproximadamente 490.000t de escória contaminada com metais pesados (Foto 6.1) - sobretudo Chumbo (Pb) e Cádmiio (Cd). Parte da escória foi utilizada pela população do município de Santo Amaro em jardins, pátios de casas, praças e áreas escolares e, até 1998, usada pela Prefeitura para pavimentação de ruas e aterros e por órgãos estaduais para construção de estradas (CRA 1992).



Foto 6.1 – No centro da foto, de cor escura, pode-se observar o barramento de escória contaminada por chumbo e cádmio.

Este resíduo foi depositado a céu aberto, principalmente, no vale entre as edificações da usina metalúrgica e o rio Subaé, sem qualquer medida de prevenção à contaminação do solo, das águas subterrâneas e superficiais.

As principais fontes de contaminação identificadas na COBRAC, quando da perícia do Centro de Recursos Ambientais, em 1992, a pedido do Ministério Público, foram: **i.** material particulado expelido através da chaminé; **ii.** efluentes líquidos despejados diretamente no rio Subaé ou por transbordamento da bacia de rejeito, e **iii.** a escória, considerada inócua pelo empreendedor e utilizada para os mais diversos fins.

Porém, depois do abandono das instalações da metalurgia da Plumbum, a escória se configurou como principal fonte de contaminação do sítio. Para caracterização preliminar da contaminação da área foram utilizados os procedimentos estabelecidos por MARKER *et al.* (1994), POMPEIA (1994) e GLOEDEN *et al.* (1997) utilizando os procedimentos seqüenciais para gerenciamento de sítios contaminados.

As investigações foram realizadas em uma área piloto da Plumbum onde se encontrava depositado, majoritariamente, a escória enriquecida de metais pesados e uma drenagem oriunda do lixiviado da escória e que deságua no rio Subaé.

6.4.1 Composição do minério concentrado de chumbo e outros insumos

O minério concentrado de chumbo utilizado pela Plumbum teve origem nacional, oriundo das minas de Boquira, e importado. Segundo OLIVEIRA (1977) é o seguinte (Quadro 6.2):

Outros insumos utilizados no processo metalúrgico (OLIVERA 1977) são: coque (Carbono fixo 89,35%, Enxofre 0,98%, 9,43% e materiais voláteis 1,22%); cascalho de ostra (CaO 43,40%, SiO₂ 5,74%, MgO 1,05%, Al₂O₃ 0,65% e Fe 0,55%); minério de ferro (Fe 64,74%, SiO₂ 3,53% e Al₂O₃ 2,16%) e diversos (zinco, soda cáustica, sal grosso, salitre, enxofre em flocos e cloreto de cálcio).

6.4.2 Caracterização preliminar da contaminação da área

A primeira etapa da pesquisa foi a caracterização da fonte de poluição, mediante a avaliação do grau de contaminação da escória, por meio de análises químicas quantitativas para lixiviação e solubilização deste resíduo. Constatada sua periculosidade ambiental, buscou-se a caracterização das concentrações dos contaminantes no entorno da fonte (solo e

águas superficiais e subterrâneas), realizada em uma área piloto nas dependências do empreendimento, por meio de técnicas (instalação de poços para coleta de água) e procedimentos normalizados (amostragem de solo, de águas e análises química e física de parâmetros preestabelecidos).

Quadro 6.2 – COMPOSIÇÃO DE MINÉRIOS CONCENTRADOS DE CHUMBO

| Componentes | Minério de Boquira | Minério Importado |
|------------------------------------|--------------------|-------------------|
| Pb | 69,30% | 75,60% |
| Fe | 2,61% | 2,54% |
| Zn | 3,14% | 2,39% |
| CaO | Traços | 0,81% |
| MgO | 2,20% | 0,57% |
| Al₂O₃ | 0,69% | Traços |
| S | 12,94% | 14,75% |
| SiO₂ | 7,27% | 1,00% |
| Ag | 0,0251% | 0,0019% |
| Cu | 0,050% | 0,432% |
| Cd | 0,037 a 0,140% | Traços |

Fonte: OLIVEIRA (1977)

6.4.3 Caracterização da fonte de poluição

Durante toda a fase de produção da Plumbum, a escória contaminada por metais pesados foi depositada aleatoriamente no terreno da indústria. Posteriormente, a pedido do CRA, a escória que se encontrava espalhada nas dependências do empreendimento foi reunida e depositada em um vale, entre as edificações de usina metalúrgica e o rio Subaé, novamente sem qualquer medida de prevenção à contaminação do solo e das águas subterrâneas e superficiais (SANTOS 1995).

Para a caracterização da fonte de poluição, foram coletadas dez amostras (ESC/01 a 10), utilizando os procedimentos da NBR 10.007, distribuídas de forma equidistante na feição longitudinal do corpo do barramento. As amostras foram preparadas e analisadas de acordo com os procedimentos preconizados nas NBRs 10.005 e 10.006. Os parâmetros estabelecidos para análises foram Pb, Cd e pH, utilizando-se o método analítico de Espectrometria de Emissão Atômica com Chama, Geração de Hidretos e Vapor Frio (ANJOS 1998).

Os resultados das análises químicas, apresentados no Quadro 6.3, demonstram inequivocamente que a escória é um resíduo perigoso, conforme NBR 10.004. Esta conclusão é decorrente das concentrações de Pb, nos extratos de lixiviação e solubilização da escória.

Quadro 6.3 - RESULTADOS DAS ANÁLISES DA ESCÓRIA

| Identificação da amostra | Lixiviação ⁽¹⁾ | | Solubilização ⁽²⁾ | | pH | |
|--------------------------|---------------------------|-----------|------------------------------|-----------|---------|-------|
| | Pb (mg/L) | Cd (mg/L) | Pb (mg/L) | Cd (mg/L) | Inicial | Final |
| ESC/01 | 115,8 | 0,22 | 2,98 | 0,16 | 6.3 | 5.1 |
| ESC/02 | 159,0 ⁽³⁾ | 0,30 | 0,96 | 0,26 | 6.3 | 5.1 |
| ESC/03 | 73,2 | 0,13 | 0,38 | 0,07 | 6.5 | 5.1 |
| ESC/04 | 72,5 | 0,12 | 4,95 | 0,10 | 6.3 | 5.1 |
| ESC/05 | 14,6 | 0,05 | 0,52 | 0,28 | 6.3 | 5.0 |
| ESC/06 | 119,1 | 0,04 | 0,50 | 0,28 | 6.3 | 5.2 |
| ESC/07 | 138,2 | 0,19 | 0,12 | 0,01 | 7.0 | 5.2 |
| ESC/08 | 30,6 | 0,12 | 0,29 | 0,03 | 6.4 | 5.2 |
| ESC/09 | 1,8 | 0,05 | 0,09 | 0,005 | 6.4 | 5.2 |
| ESC/10 | 47,2 | 0,05 | 0,73 | 0,03 | 6.0 | 5.1 |

Fonte: ANJOS (1998)

(1) limite para lixiviação: Cd=0,5 mg/L, Pb=5,0 mg/L. Fonte: NBR 10.005

(2) limite para solubilização: Cd=0,005 mg/l, Pb=0,05 mg/l. Fonte: NBR 10.006

(3) valores de Pb e Cd em negrito representam teores acima dos limites da ABNT

6.4.4 Caracterização das águas superficiais

A caracterização das águas superficiais foi decorrente de resultados preliminares realizados pelo CRA (SANTOS 1995) em águas surgentes, imediatamente à jusante da barragem de escória, tendo como indicadores ambientais às concentrações dos metais Pb e Cd, e que apresentaram em algumas amostras concentrações destes metais acima dos limites estabelecidos pela legislação vigente.

Com base nesses resultados, foi realizada amostragem das águas superficiais no sítio da Plumbum. O local escolhido para coleta foi o vale onde se encontra depositada majoritariamente, a escória e, destinou-se à confirmação da contaminação destas águas. Esta drenagem é de caráter intermitente e seu fluxo de água ocorre frequentemente durante os meses de março a dezembro, deve-se, sobretudo, às águas provenientes das precipitações pluviométricas.

A amostragem foi realizada de acordo com os procedimentos do Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Águas (CETESB 1988), e o método analítico para determinação das concentrações dos metais foi Espectrofotometria de Absorção Atômica (Quadro 6.4).

Quadro 6.4 - CONCENTRAÇÕES DE Pb E Cd, E DO pH NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS DA ÁREA PILOTO

| IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA | Pb (mg/L) ⁽¹⁾ | Cd (mg/L) ⁽²⁾ | pH |
|--------------------------|---------------------------------|--------------------------|-----|
| PASP-01 | <0,05 | <0,005 | 9.6 |
| PASP-02 | 3,13 (104.3) | 0,013 (13) | 8.3 |
| PASP-03 | 4,67 (155,6) | 0,069 (69) | 8.0 |
| PASP-04 | 7,81 (260.3) | 0,084 (84) | 6.8 |
| PASP-05 | 0,13 (4.3)⁽³⁾ | 0,070 (70) | 6.8 |
| PASP-06 | <0,05 | <0,005 | 6.7 |
| PASP-07 | <0,05 | <0,005 | 6,5 |
| PASP-08 | <0,05 | <0,005 | 6.5 |
| PASP-09 | <0,05 | <0,005 | 7.5 |
| PASP-10 | <0,05 | <0,005 | 7.5 |

Fonte: ANJOS (1998)

(1 e 2) teores máximos para substâncias potencialmente prejudiciais: Pb = 0,03 mg/LPb e Cd = 0,001 mg/LCd. Resolução CONAMA 20/86 para corpos d'água de classe 2.

(3) número de vezes que a concentração obtida é superior as concentrações máximas permitidas.

A amostragem das águas superficiais no vale do barramento da escória foi concebida com a coleta de dez amostras distribuídas em pontos selecionados por toda a drenagem do vale até o rio Subaé. O objetivo deste procedimento foi conhecer tendências da contaminação do chumbo e cádmio e verificar os valores do pH.

As concentrações para Pb e Cd detectadas nos pontos levantados, demonstram que: a montante do barramento, os níveis dos metais estão próximos dos limites máximos estabelecidos; imediatamente à jusante do barramento, na zona alagadiça, foram encontrados, nos 4 pontos selecionados, valores para Pb e Cd de até, respectivamente, 260 e 84 vezes os valores máximos, ao passo que todos os outros 5 pontos à jusante revelaram concentrações próximas dos valores máximos. Diante destes fatos, estes resultados sugerem que a grande maioria do Pb e Cd lixiviados e/ou solubilizados da

escória ficam retidos na zona alagadiça, em razão do pH básico encontrado na drenagem e dos processos de precipitação, sorção e complexação atuantes neste sistema (ANJOS 1998).

6.4.5 Caracterização das águas subterrâneas

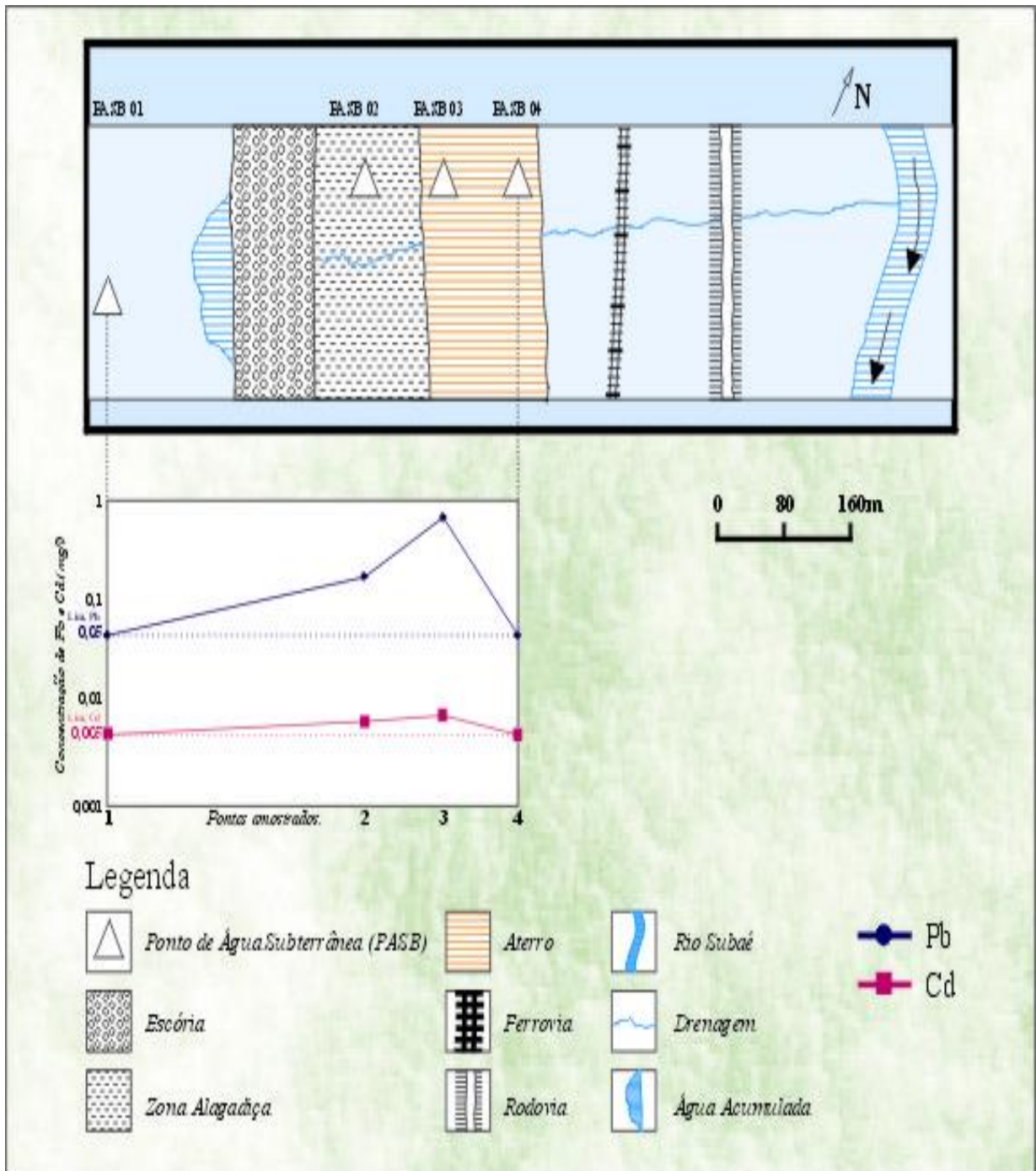
A amostragem da água subterrânea foi realizada na zona saturada a partir de 4 poços (PASB-01 a 04) e teve como objetivo avaliar a contaminação dos metais Pb e Cd. (Figura 6.2) (Quadro 6.5). As instruções para a instalação dos poços e amostragem das águas foram obtidas da norma NBR 13895. Para a caracterização dos metais foram realizadas análises químicas para metal total de Pb e Cd. O método analítico empregado foi Espectrofotometria de Absorção Atômica e Emissão Atômica, atendendo aos procedimentos do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th Edition*.

O pH foi determinado pelo potenciômetro de eletrodos manual, e os valores encontrados variaram entre 7,8 e 8,1. A avaliação dos quatro pontos evidenciou que a montante do barramento, ponto PASB-01, as concentrações de Pb e Cd mostraram-se abaixo dos limites já mencionados. Já os pontos PASB-02 e 03, à jusante do barramento, e inseridos respectivamente na zona alagadiça e de aterro, apresentaram concentrações acima dos padrões, ao passo que o ponto PASB-04, à jusante, apresenta valores abaixo dos limites estabelecidos para Pb e Cd. A análise desses dados torna evidente que existe contaminação por Pb e Cd nas águas subterrâneas na área alagadiça e no início da zona de aterro.

Quadro 6.5 - CONCENTRAÇÕES DE Pb, Cd e pH NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

| Nº DE AMOSTRA | Pb (mg/L) | Cd (mg/L) | pH |
|---------------|-----------|-----------|-----|
| PASB-01 | <0,05 | <0,005 | 8,1 |
| PASB-02 | 0,18 | 0,007 | 7,9 |
| PASB-03 | 0,72 | 0,008 | 8,0 |
| PASB-04 | <0,05 | <0,005 | 8,0 |

Fonte: ANJOS (1998)



Fonte: ANJOS (1998)

Figura 6.2 – Pontos de amostragem e concentração dos metais nas águas subterrâneas

6.4.6 Caracterização do solo

Os solos encontrados no sítio onde se localiza a Plumbum são classificados como vertissolos, ricos em argila montmorilonita (BOYER 1971 e BAHIA 1996). A amostragem do solo na área piloto baseou-se na coleta de pontos superficiais e em perfis de solo. Os perfis do solo foram realizados nas zonas de aterro e alagadiça, e teve como objetivo avaliar a distribuição espacial e o comportamento dos parâmetros - metais pesados, pH, CTC, MO e textura -, complementados pelos pontos superficiais.

As instruções para amostragem do solo foram obtidas por meio da NBR 10.007. Embora esta norma trate de amostragem de resíduos, foi considerada adequada, em razão deste estudo reconhecer os solos contaminados de forma similar aos resíduos. Análises químicas quantitativas para Pb e Cd foram realizadas por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama, enquanto análises para determinação da CTC, pH e MO foi de acordo com as orientações do Manual do método de análise do solo da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). Já, o método para determinação da textura e classificação do solo foi obtido seguindo a Norma NBR 7181.

Os resultados das análises químicas com as concentrações dos metais Pb e Cd e da Capacidade de Troca Catiônica e percentagem de Matéria Orgânica são apresentados no Quadro 6.6. Verifica-se que os Pontos de Perfil de Solo (PPS) - 02-01, 03-01 e 04-01 – apresentam, respectivamente, altas concentrações de metais (1.800; 2.000 e 8.200 $\mu\text{g/g}$ para Pb e 38; 27,9 e 117 $\mu\text{g/g}$ para Cd). Estas concentrações estão, respectivamente, relacionadas com altas CTC (44,3; 32,2 e 47,1 meq/100g), altas percentagens de MO (2,9; 4,5 e 10,9%) e pH alcalino, variando de 7,9 a 8,6. Estes resultados confirmam que não existe uma relação clara que estabelece uma intrínseca relação entre a retenção de metais, com altos valores para a CTC e a MO. Algumas conclusões podem ser estabelecidas por meio dos resultados obtidos na área piloto, destacando-se:

- a) A existência da fonte de poluição foi constatada no sítio da Plumbum, ela é decorrente da deposição inadequada da escória contaminada;
- b) As águas superficiais localizadas na zona alagadiça apresentam concentrações de Pb e Cd acima do estabelecido no Enquadramento do rio Subaé. Este local apresenta concentrações até 260,3 vezes o valor máximo permitido para Pb e 84 vezes permitido para Cd;
- c) As águas subterrâneas encontram-se contaminadas na zona alagadiça, todavia, à montante e à jusante desta zona os teores encontrados para Pb e Cd estão muito próximos dos limites máximos estabelecidos pela legislação vigente;
- d) Sobre o vertissolo da zona alagadiça se depositaram sedimentos hidromórficos contendo matéria orgânica originária da decomposição da vegetação e argilas provenientes da erosão do vertissolo das colinas do vale. Este sedimento, com espessura variando de 10 a 30cm, ocorrem em toda a wetland da Plumbum onde se desenvolve a vegetação classificada como *Typha sp.*

Quadro 6.6 - CONCENTRAÇÕES DE Pb E Cd NO SOLO

| AMOSTRAGEM SUP. (PPS-01, 04 e 05) E PERFIL DO SOLO (PPS-02 e 03) | Profundidade (cm) | Pb (µg/g) | Cd (µg/g) | CTC (Meq/100 g) | MO % | pH |
|---|----------------------|--------------|--------------|--------------------|------|-----|
| PPS-01.01 | 10 cm | 50 | 1,0 | | | |
| PPS-01.02 | 10 – 30 cm | <5,0 | <0,5 | | | |
| PPS-02.01 | 10 cm | 1.800 | 38,0 | 44,3 | 2,9 | 8,0 |
| PPS-02.02 | 10 – 30 cm | 1.300 | 18,1 | 41,0 | 0,7 | 8,1 |
| PPS-02.03 | 30 – 50 cm | 821 | 12,4 | 35,6 | 0,9 | 8,4 |
| PPS-02.04 | 50 – 70 cm | 307 | 3,7 | 38,6 | 1,1 | 8,5 |
| PPS-02.05 | 70 – 90 cm | 175 | 1,7 | 39,0 | 0,9 | 8,6 |
| PPS-02.06 | 90 - 110 cm | <5,0 | <0,5 | 23,7 | 0,4 | 8,6 |
| PPS-02.07 | 110 - 130 cm | <5,0 | <0,5 | 53,0 | 0,9 | 8,4 |
| PPS-02.08 | 130 - 150 cm | <5,0 | <0,5 | 20,0 | 0,3 | 8,7 |
| PPS-02.09 | 150 - 170 cm | 182 | 2,2 | 41,7 | 0,9 | 8,6 |
| PPS-02.10 | 170 - 190 cm | 157 | 2,1 | 40,4 | 0,6 | 8,6 |
| PPS-03.01 | 10 cm | 2.000 | 27,9 | 32,2 | 4,5 | 8,0 |
| PPS-03.02 | 10 – 40 cm | 390 | 5,0 | 37,4 | 1,3 | 8,4 |
| PPS-03.03 | 40 – 70 cm | 89 | 1,3 | 35,6 | 0,8 | 8,6 |
| PPS-03.04 | 70 - 100 cm | 256 | 2,5 | 39,0 | 0,7 | 8,6 |
| PPS-03.05 | 100 - 130 cm | 3.000 | 39,9 | 45,4 | 3,6 | 8,2 |
| PPS-03.06 | 130 - 160 cm | 1.400 | 20,4 | 45,1 | 4,9 | 7,9 |
| PPS-03.07 | 160 - 190 cm | 78 | 1,1 | 46,4 | 4,3 | 8,1 |
| PPS-04.01 | 10 cm | 8.200 | 117,0 | 47,1 | 10,9 | 8,0 |
| PPS-04.02 | 10 – 30 cm | 1.200 | 38,9 | 42,5 | 4,5 | 8,0 |
| PPS-05.01 | 10 cm | <5,0 | <0,5 | | | |

Fonte: ANJOS (1998)

- e) Pb e Cd ficam retidos majoritariamente no sedimento da zona alagadiça, possivelmente, por meio dos processos químicos de precipitação, sorção e complexação. Estes processos são desenvolvidos especialmente em razão do pH básico, que favorece a precipitação dos metais, sua adsorção pelas argilas e a formação de complexos orgânicos metálicos;

- f) Existe o risco de contaminação dos animais que pastam livremente no sítio contaminado, em especial o gado bovino, que utiliza as águas contaminadas da zona alagadiça para sua dessedentação e se alimenta das gramíneas contaminadas, possibilitando a disseminação da contaminação (bioacumulação dos metais) para populações que estão utilizando o leite e a carne destes animais.

6.5 - O recobrimento da escória efetuado pela Plumbum

O projeto técnico desenvolvido no sítio da Plumbum, bem como a execução da obra foi realizada pela empresa MORSA ENGENHARIA Ltda. O projeto desenvolvido pela empresa trata somente de uma “proposta para fornecimento de mão de obra e equipamentos necessários para cobrir com 30 cm (trinta centímetros) de terra, toda a escória existente a céu aberto” (GONÇALVES 2001).

O projeto da empresa MORSA, apresentado ao Ministério Público, consta de 09 páginas e apresenta como “Obrigações da MORSA Engenharia Ltda efetuar os trabalhos de acordo com regulamentos e normas existentes no país” (GONÇALVES *op. cit.*) pg 9.



Fonte: GONÇALVES (2001)

Foto 6.2 – Barramento da escória com sinalizações em vermelho indicando área a ser trabalhada



Fonte: GONÇALVES (2001)

Foto 6.3 – Indicação do rebaixamento do morro e construção do dique.

A proposta desenvolvida pela MORSA apresenta, exclusivamente, um elenco de fotos dos locais no qual o solo deveria ser removido, a espessura do recobrimento e o total de solo removido para cada área. No total, a MORSA movimentou 170.000 m² do solo potencialmente contaminado, tais como:

- na área do barramento da escória, denominada, no projeto, de área superior com encostas, foi proposto o recobrimento com 30 cm do próprio solo da área e a colocação de anteparos de bambu nas encostas para fixação do terreno, no total de 20.000m². pgs. 01 e 02 (GONÇALVES *op. cit.*) (Fotos 6.2), e
- conclusão do rebaixar morro e execução de talude com terra nas dimensões \cong 2m de altura x 5m largura x 250m comprimento, no total de 8.000m². Foi proposto o recobrimento de outros pontos onde houvesse escória no total de 26.000m². O total da área coberta 85.000m² (GONÇALVES *op. cit.*) pgs. 06, 07 e 08 (Foto 6.3).

6.6 Análise do laudo pericial da ação civil nº 302/98

O laudo pericial de quantificação e avaliação da contaminação da contaminação ambiental e populacional por chumbo e cádmio no município de Santo Amaro da Purificação

– Estado da Bahia (CUNHA e ARAUJO 2001) foi um estudo realizado no período de dezembro de 2000 e junho de 2001 em cumprimento à determinação contida nos autos da Ação Civil Pública nº 302/98 do Juízo de Direito Civil da Comarca de Santo Amaro da Purificação.

O laudo pericial, segundo NETO (2001), apresenta parcialidade e contradições metodológicas que o nulificam. Esta contestação do Promotor Público que acompanha a questão é em função da perícia não ter atuado com imparcialidade e isenção necessária, principalmente nas questões técnicas que não são inerentes à sua profissão.

Como o perito e seu assistente são médicos foram constatadas as seguintes contradições metodológicas relacionadas com os aspectos técnicos do “encapsulamento” no laudo pericial contratado pelo poder judiciário de Santo Amaro:

1) “foram iniciados, e estão em fase de conclusão, pela Construtora Morsa Ltda., com custos arcados pela Plumbum, obras sob a responsabilidade do Engenheiro Paulo Roberto Riscado, visando o encapsulamento da escória. Para tanto foram mobilizados milhares de metros cúbicos de terra, da região, propício, por sua constituição geológica, para os fins propostos” pg 89 (CUNHA e ARAUJO *op. cit.*)”.

O projeto de encapsulamento não apresentou estudo sobre as características químicas do solo utilizado para recobrimento da escória, portanto não se pode falar que o solo utilizado seja adequado para esta situação.

O termo “terra” é muito abrangente, não específico para este trabalho, isto em função de que os solos para projetos de encapsulamento devem ter especificações que definam as suas características físicas, tais como a utilização de diferentes tipos de argilas compactadas para a impermeabilização do sistema.

2) “foram construídos, três taludes, visando impedir que as águas contaminadas pudessem chegar ao rio Subaé” pg 89 (CUNHA e ARAUJO *op. cit.*).

Inicialmente, talude significa: superfície inclinada do terreno na base de um morro ou de uma encosta do vale, onde se encontra um depósito de detritos (MOREIRA 1992) ou terreno inclinado, escarpa, rampa, superfície de uma escavação, de um aterro (AURELIO 1986). Enquanto dique significa: estrutura natural ou artificial que controla o nível das águas de um rio, lago ou mar (MOREIRA *op. cit.*), construção sólida, para represar águas correntes, represa, açude ou obstáculo ou barreira (AURELIO *op. cit.*), ou maciços de terra ou paredes de concreto ou outro material adequado, formando uma bacia de contenção (NBR 12235/92).

Diante de tais conceitos fica evidente que o termo talude está sendo usado de forma incorreta. Além disto, os diques não vão impedir a migração das águas superficiais, tendo em vista que elas migram pela tubulação que passa de baixo da construção do dique.

3) “convém ressaltar e reafirmar que as medidas adotadas para o encapsulamento da escória, segundo vários especialistas, eram e são a única solução plausível de ser adotada, que não pode ser rotulada de paliativo” pg 61 (CUNHA e ARAUJO 2001).

Inicialmente o projeto foi executado sem o devido conhecimento do termo “encapsulamento”. Segundo pesquisa desenvolvida por NEDER (1998), encapsulamento tem sido usado no mundo como tecnologia de tratamento de resíduos utilizados nos processos de solidificação e estabilização de poluentes. Ou seja, são mecanismos de macro ou microencapsulamento que aprisionam fisicamente o resíduo dentro de uma matriz maior ou dentro de estrutura cristalina da matriz solidificada (NEDER *op. cit.*).

Todavia, caso o projeto fosse desenvolvido dentro dos procedimentos da norma técnica para armazenamento de resíduo perigoso, que estabelece as formas de armazenamento de resíduos perigosos, poderiam ter sido utilizados vários tipos de projetos de confinamento de resíduo eficientes no controle da poluição. Entretanto isto não aconteceu, o projeto desenvolvido pelo Plumbum trata apenas de um recobrimento superficial sem nenhum procedimento técnico normalizado.

Qualquer projeto de remediação do sítio da Plumbum tem que contemplar a escória e o solo contaminado. Portanto, mesmo o recobrimento superficial teria que avaliar a recuperação deste solo e não removê-lo de forma inadequada. Para isto existem outras técnicas de remediação que poderiam ser realizadas na área, basta ver toda a bibliografia disponível para remediação de sítios, a exemplo de CONSOIL (1998 e 2000), vide Capítulo 5.6 – Tecnologias de Remediação.

O projeto desenvolvido pela MORSA somente vai retardar a solução do problema, mesmo que a escória fosse realmente confinada deveria ser previsto a médio prazo projeto para disponibiliza a escória em aterro industrial, ou tratada e reciclada.

4) “nos idos de mil novecentos e noventa e dois, três anos após a total aquisição da indústria pela Plumbum, a produção começou a declinar em tais níveis que culminaram pelo encerramento das atividades no mês de dezembro do ano seguinte” pg. 82 (CUNHA e ARAUJO 2001).

Toda liga de chumbo produzida pela Plumbum dependia do minério beneficiado das minas de Boquira ou de outros locais. A reserva de uma mina é controlada pelo DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral) e, sua exaustão é prevista com muita

antecedência pelos acionistas. Observe-se o que diz o Perfil analítico do chumbo de 1973: “As reservas da mina de Boquira, em 01/01/73, apresentadas pela Mineração Boquira em relatórios anuais de lavra ao DNPM, permitirão a vida da mina por um período de aproximadamente 6 (seis) anos, no atual ritmo de produção, a exemplo do que ocorreu em 1972, com a retirada de 274.800 t de minérios”, ou seja, vinte anos antes já se tinha estimado a vida útil da mina em seis anos com a produção realizada na época.

Ademais, no ano de 1993, antes do abandono da metalurgia, ocorreram os seguintes eventos: o CRA emitiu uma nova licença de Operação para a metalurgia com dezenas de medidas mitigadoras que nunca foram cumpridas; a ação cautelar nº 180/92 e da ação civil pública nº 264/93 começaram a tramitar na Justiça contra a Plumbum. Houve também a publicação, pela Organização Pan Americana de Saúde, colocando a cidade de Santo Amaro da Purificação como a referência sobre contaminação por chumbo no Brasil.

Portanto, opinar que a produção só começou a declinar em 1992 e que somente este fato tenha levado ao fechamento da metalurgia está em desacordo com os fatos mencionados.

5) “no ano de mil novecentos e noventa e cinco, a Plumbum Mineração e Metalurgia, através contrato, locou parte de suas instalações para a implantação de uma indústria de confecção de guardanapos que, dentre outras obrigações, deveria cuidar do passivo ambiental. Nenhuma das providências contratadas foi efetivamente adotada” pg. 93 (CUNHA e ARAUJO 2001).

A fábrica de guardanapo Boka Loka funcionou irregularmente até o fechamento das suas instalações pelo CRA. Portanto, não era responsável pelo passivo ambiental da Plumbum, já que este não se transfere por contrato temporário de locação, portanto a perícia não tem juízo para afirmar que a Boka Loka é a responsável pela não remediação do sítio.

6) “das análises relativas ao meio ambiente podemos concluir que: a) Existe contaminação ambiental por metais pesados (chumbo e cádmio) nas regiões de deposição da escória, no sítio onde funcionava a Plumbum Mineração e Metalurgia; convém ressaltar que tal contaminação está restrita ao sítio supracitado” pg. 90 (CUNHA e ARAUJO *op. cit.*)

Os autores são incoerentes quando, no próprio texto da perícia, indicam outro local onde ocorre a contaminação dos metais. Na pág. 85 (CUNHA e ARAUJO *op. cit.*) dizem “Nos terrenos em frente ao DERBA, a escória ali irresponsavelmente distribuída, possui, embora em menor quantidade, altos teores de chumbo e cádmio, que pode representar um grave risco para as crianças que descalças brincam naqueles lugares”.

CAPÍTULO 7: RESULTADOS DE CAMPO E DE LABORATÓRIO

7.1 Primeira etapa – Antes do recobrimento da escória

A transferência dos metais na *wetland* da Plumbum está ocorrendo, inicialmente, a partir das águas pluviais que lixiviam e/ou solubilizam a principal fonte de contaminação (barramento de escória) disposta imediatamente à montante da zona alagadiça (Figura 7.1). Em seguida, os metais oriundos da fonte de contaminação são introduzidos na zona alagadiça pelo escoamento superficial e interagem com a água e os sedimentos superficiais, a vegetação macrófita e os microrganismos, até a saída da *wetland* para o rio e estuário do Subaé.

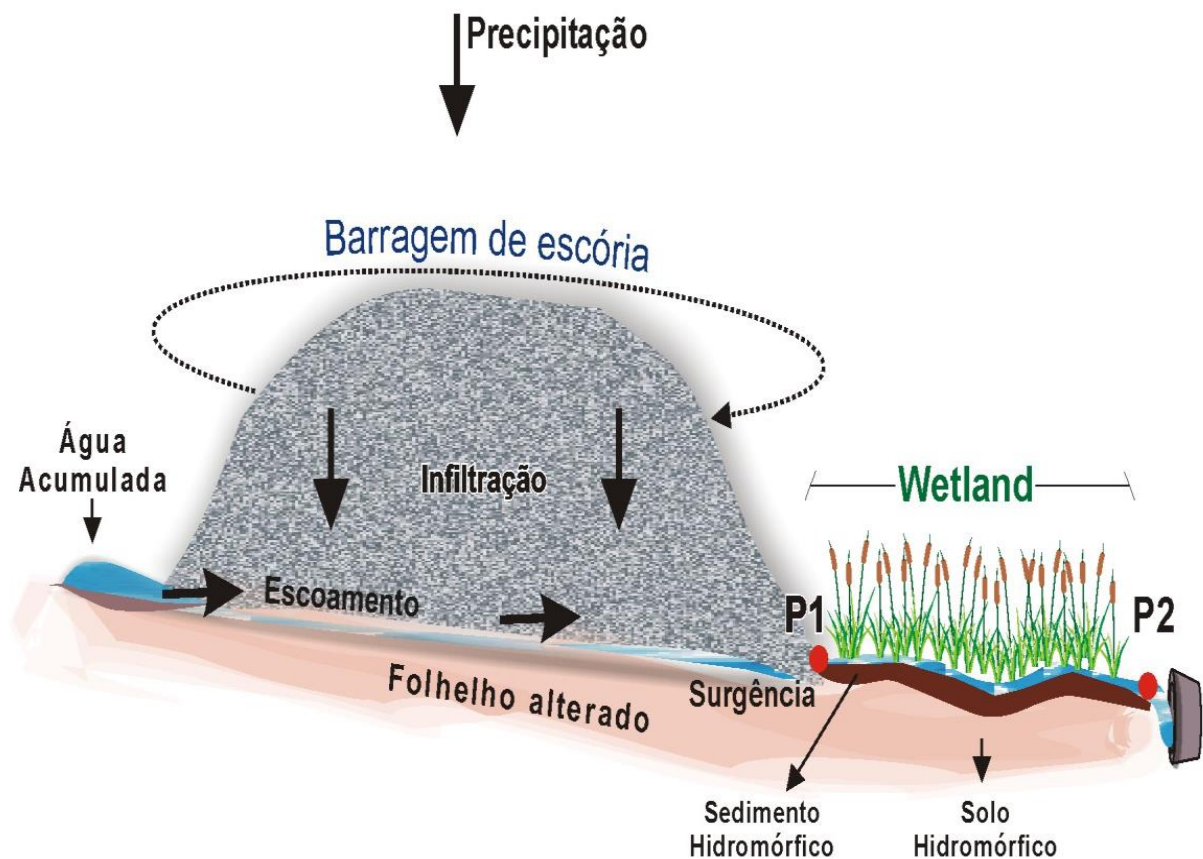


Figura 7.1 – Corte esquemático apresentando o barramento da escória antes recobrimento e os pontos de amostragem 01 e 02.

Os parâmetros levantados foram referentes à precipitação pluviométrica, à fonte de poluição caracterizada pelo barramento da escória, às concentrações dos metais na entrada e saída das águas superficiais da zona alagadiça e os teores dos metais disponíveis nos sedimentos desta zona e do solo.

7.1.1 – Avaliação das águas pluviais

O levantamento semanal do volume de chuva e pH realizado nas proximidades da zona alagadiça da Plumbum durante os 5 (cinco) meses iniciais de 2001 (ANEXO 1) quantificou a precipitação semanal na área. Durante este período (22 semanas) predominaram baixas precipitações semanais, inferiores a 30 mm; porém estes valores estiveram acima de 30mm nas nonas e décima oitava semanas, com valores superiores a 50mm de chuva semanal (Figura 7.2), enquanto nas sétima, décima e décima terceira semanas não ocorreu precipitação.

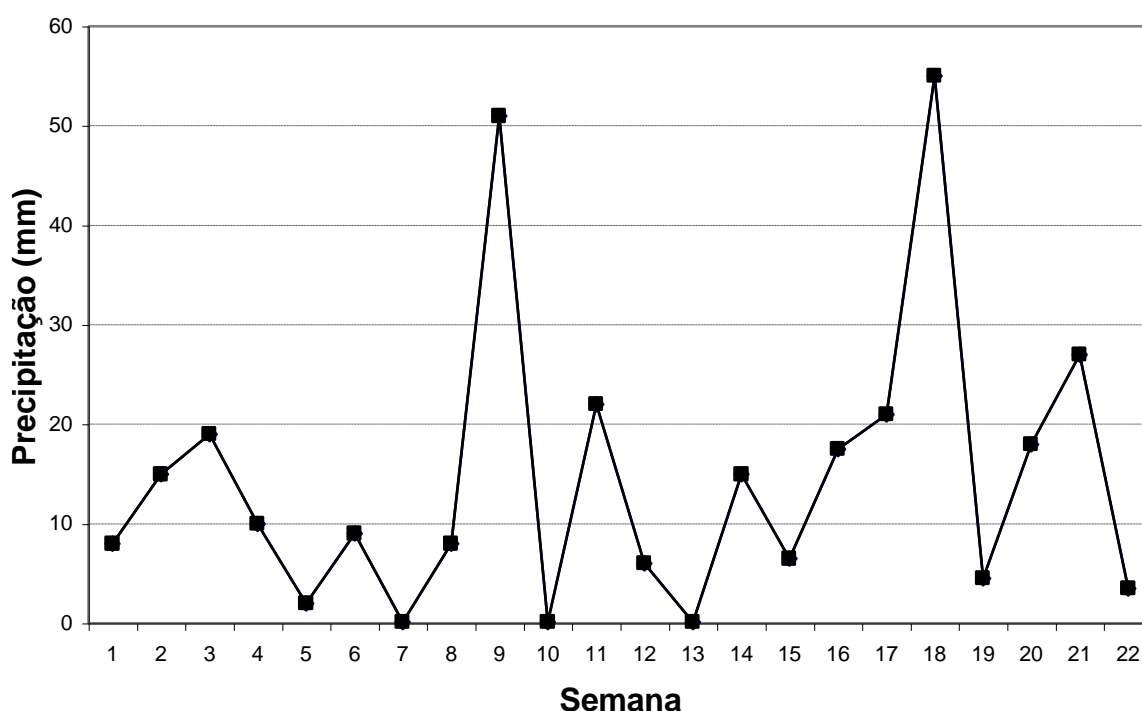


Figura 7.2 – Valores da precipitação semanal das águas pluviais

Quanto ao pH das águas pluviais (Figura 7.3), pode-se observar que na sétima, décima e décima-terceiras semanas os valores não foram medidos em função da inexistência de precipitação nestas semanas. Neste período o pH variou de 5,2 a 8,3 e, até a nona semana podemos observar uma correlação entre pequenos e altos valores de precipitação com pequenos e altos valores do pH.

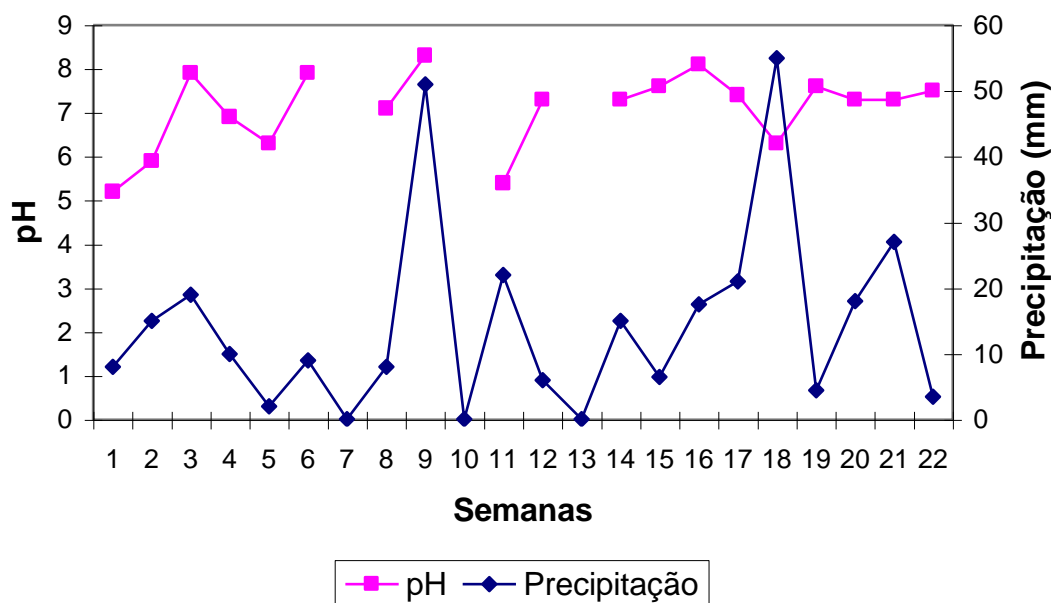


Figura 7.3 – Valores semanais do pH e da precipitação na área da Plumbum.

O volume total das águas pluviais medido durante esta etapa da pesquisa foi de 318mm, enquanto o valor medido durante todo o ano de 2001 foi de 1.270mm. Essas águas funcionam como principal agente no processo de lixiviação e/ou solubilização da escória contaminada por metais. Já os valores de pH encontrados no levantamento variaram de neutro a alcalino e, segundo a vasta bibliográfica sobre o tema, o pH nessas condições dificulta o desencadeamento dos processos de disponibilidade dos metais.

7.1.2 – Caracterização da escória

Foram realizadas análises químicas por Fluorescência de Raio-X em seis amostras para determinação da atual composição química da escória (Quadro 7.1). Como a grande maioria da escória foi depositada e misturada no vale em forma de barramento e por não se dispor de nenhuma informação sobre o ano da sua produção, foi realizada amostragem em dois furos no centro do barramento para se determinar uma média da sua composição química atual.

Pode-se observar elevadas concentrações de MgO, SiO₂, CaO, Fe₂O₃, ZnO e PbO em todas as seis amostras analisadas, porém, nota-se que o cádmio não foi detectado em nenhuma das amostras analisadas nesta pesquisa. Também, foram detectados valores médios para Al₂O₃ e SO₃, e valores muito baixos para MnO, CuO, As₂O₃ e BaO.

Quadro 7.1 – ANÁLISES DA ESCÓRIA POR FLOURESCÊNCIA DE RAIOS-X EM %.

| | Furo 33 AM 02 | Furo 34 AM 02 | Furo 33 AM 03 | Furo 34 AM 04 | Furo 33 AM 06 | Furo 34 AM 07 |
|------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Profundidade (m) | 1 – 1,99 | 1 – 1,99 | 3 – 3,99 | 3 – 3,99 | 6 – 6,99 | 6 – 6,99 |
| MgO | 7,29 | 3,37 | 7,97 | 4,10 | 8,04 | 6,52 |
| Al₂O₃ | 2,18 | 2,60 | 2,16 | 2,53 | 2,28 | 2,58 |
| SiO₂ | 23,70 | 21,5 | 25,5 | 21,8 | 25,1 | 25,1 |
| P₂O₅ | 0,08 | 0,14 | 0,10 | 0,13 | 0,16 | 0,11 |
| SO₃ | 1,41 | 3,09 | 1,07 | 3,72 | 1,41 | 0,81 |
| K₂O | 0,31 | - | 0,37 | 0,42 | 0,42 | 0,36 |
| CaO | 20,5 | 21,3 | 21,2 | 20,4 | 20,2 | 23,2 |
| TiO₂ | 0,26 | 0,30 | 0,26 | 0,28 | 0,23 | 0,24 |
| MnO | 0,67 | 0,91 | 0,48 | 0,89 | 0,58 | 0,39 |
| Fe₂O₃ | 26,6 | 25,4 | 23,3 | 25,4 | 23,3 | 22,6 |
| CuO | 0,15 | 0,51 | 0,11 | 0,61 | 0,08 | 0,19 |
| ZnO | 12,5 | 15,3 | 11,6 | 15,2 | 12,8 | 11,3 |
| As₂O₃ | 0,09 | 0,44 | 0,18 | 0,36 | 0,25 | 0,06 |
| Sb₂O₃ | 0,16 | 0,23 | 0,24 | 0,17 | 0,28 | 0,17 |
| BaO | 0,19 | 0,13 | 0,21 | 0,09 | 1,11 | 0,17 |
| PbO | 3,43 | 3,80 | 4,46 | 3,25 | 3,40 | 5,35 |
| CdO | - | - | - | - | - | - |

7.1.3 – Concentrações dos parâmetros físico-químicos das águas superficiais

Nesta primeira etapa da pesquisa, as águas superficiais foram avaliadas durante 22 semanas, quando os seguintes parâmetros “in situ” foram medidos: pH (Figura 7.4), potencial de oxi-redução (Figura 7.5), Condutividade (Figura 7.6), Oxigênio Dissolvido (Figura 7.7) e Temperatura da água (Figura 7.8) (ANEXO 2).

Potencial Hidrogeniônico (pH)

Os valores de pH encontrados nas águas superficiais da zona alagadiça estão entre 6 e 8 e estabelecem a condição de águas levemente ácida a levemente, com exceção das duas primeiras semanas para o ponto de entrada e décimo primeiro para o ponto de saída.

valores observados na Figura 7.4 mostram que os pontos de entrada (pH-01) apresentam valores de pH mais elevados que os pontos de saída (pH-02) da *wetland*.

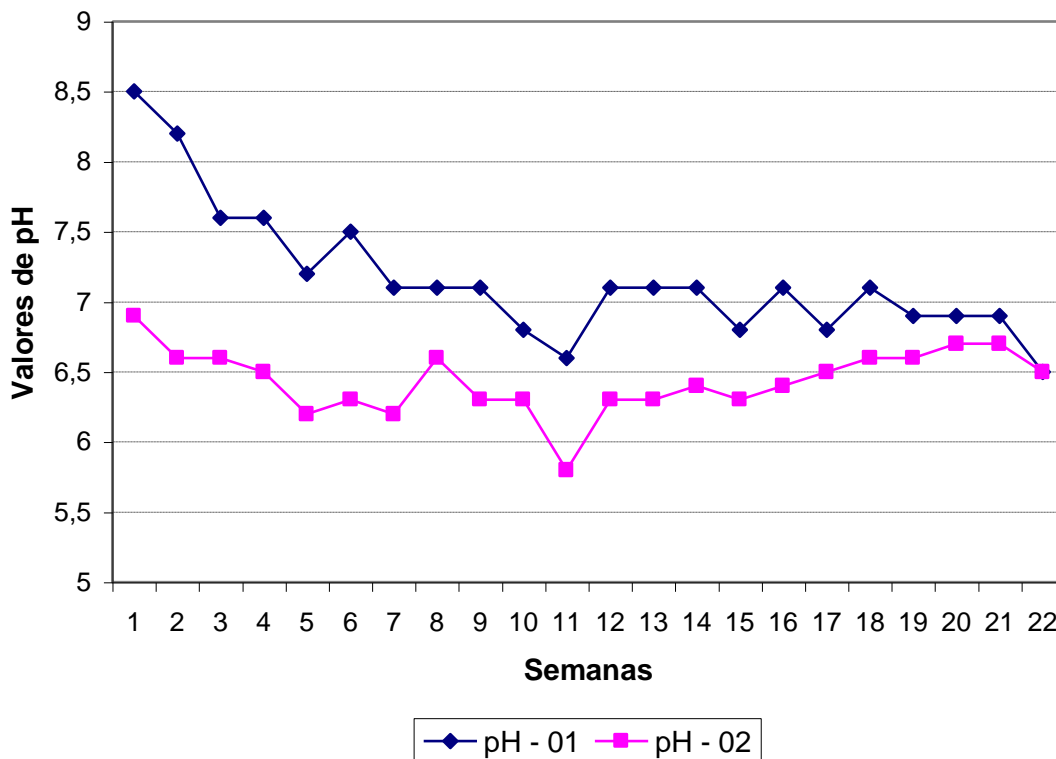


Figura 7.4 – Valores semanais do pH das águas superficiais

Potencial de oxi-redução (Eh)

Os valores de oxi-redução encontrados nas águas superficiais da zona alagadiça da Plumbum na primeira etapa do levantamento (Figura 7.5) apresentam valores concentrados, majoritariamente, entre 50 a 350 mV (zona de oxidação), com exceção das duas últimas semanas, quando foram medidos valores redutores para o sistema.

Os potenciais de oxi-redução medidos no ponto de entrada do sistema (Eh - 01) apresentam concentrações sempre mais elevadas que o ponto de saída (Eh - 02) da zona alagadiça. Esta diferença, entre os valores de Eh na entrada e saída da *wetland* da Plumbum, reflete os processos inerentes ao consumo de oxigênio dentro deste sistema pela vegetação e microrganismos. Nas sétima e oitava semanas não foram levantados o Eh devido à célula que mede este parâmetro se encontrar em revisão.

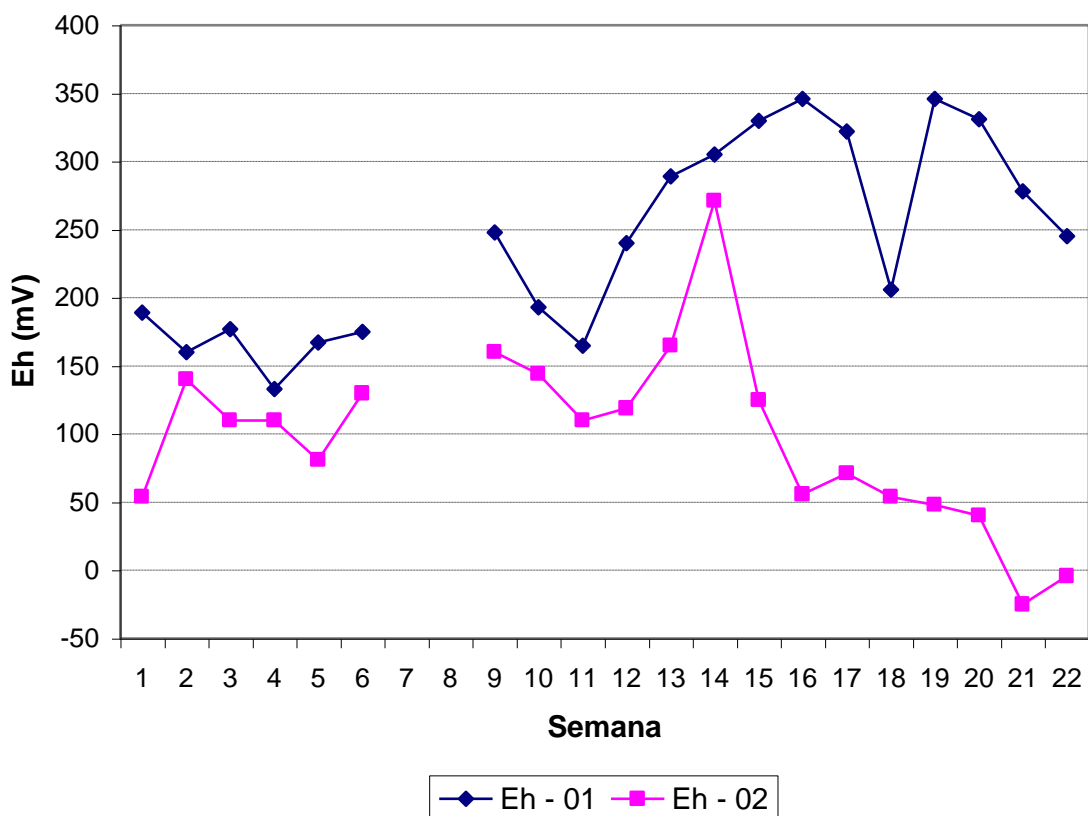


Figura 7.5 – Valores semanais do potencial de oxi-redução nas águas superficiais

Condutividade (CD)

Pode-se observar que as águas superficiais da *wetland* da Plumbum apresentam condutividade variando entre 600 e 1200 $\mu\text{mho/cm}$ (Figura 7.6). O ponto de entrada da zona alagadiça (CD – 01) apresenta valores inferiores aos do ponto de saída (CD – 02), com exceção da oitava semana. Estes altos valores apresentados nas águas da zona alagadiça estão relacionados às altas concentrações dos óxidos de cálcio e magnésio encontradas na composição da escória e nos sedimentos da zona alagadiça (ANJOS e RIBEIRO 1999), além do reduzido volume de água do sistema alagado proporcionar uma maior concentração das espécies condutoras.



Figura 7.6 – Valores da condutividade nas águas superficiais da zona alagadiça

Oxigênio Dissolvido (OD)

As concentrações de oxigênio dissolvido encontrado nas águas superficiais da zona alagadiça da Plumbum apresentam valores inferiores a 2,5 mg/l. Os maiores valores de OD foram encontrados nos pontos de entrada da zona alagadiça (OD – 01) na segunda e nona semana, enquanto a partir da décima primeira semana predominou baixos valores de OD, porém com concentrações maiores no ponto de saída da zona alagadiça (OD – 02) (Figura 7.7).

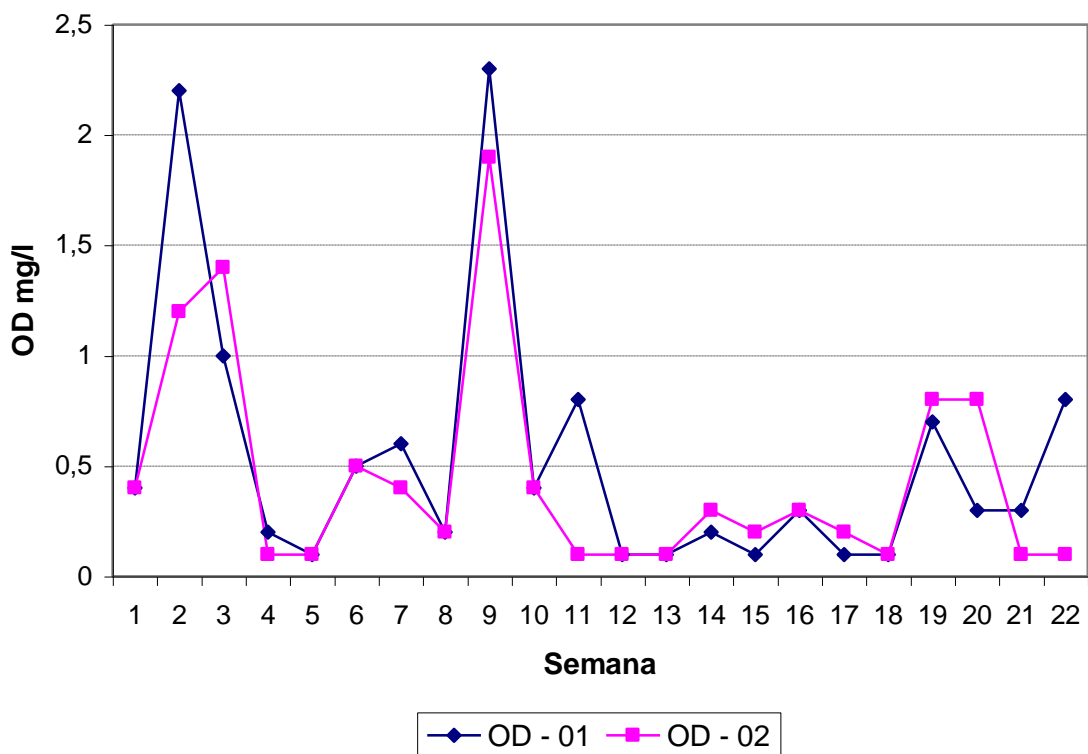


Figura 7.7 – Valores de oxigênio dissolvido nas águas superficiais da zona alagadiça

Temperatura

A temperatura das águas superficiais na zona alagadiça da Plumbum (Figura 7.8) apresenta variação entre 24 a 30 ° C. Os valores medidos no ponto de entrada (T – 01) sempre apresentam valores mais elevados que os pontos de saída do sistema (T – 02). Essas altas temperaturas proporcionam o desenvolvimento de processos biológicos e aceleram as reações bioquímicas.

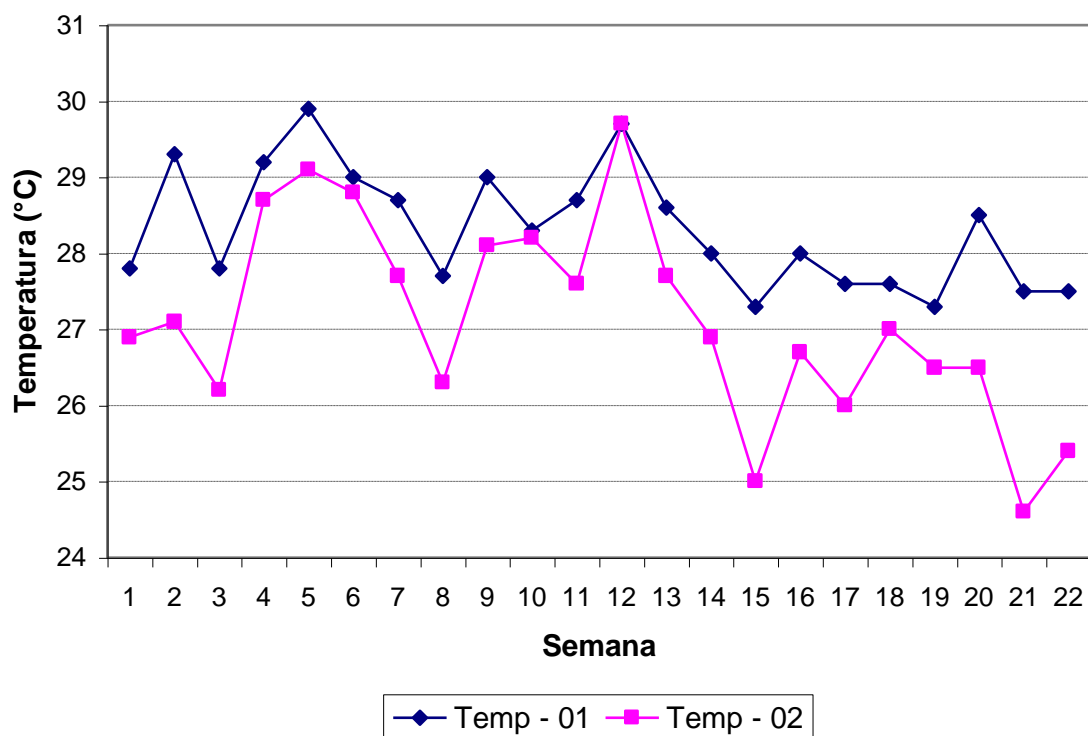


Figura 7.8 – Valores da temperatura nas águas superficiais.

7.1.4 – Concentrações de metais pesados nas águas superficiais

O levantamento das águas superficiais realizadas nos cinco meses iniciais do ano de 2001, antes do recobrimento da escoria, nos pontos de entrada e saída da *wetland*, teve como objetivo avaliar as concentrações de metais que estão sendo introduzidos na zona alagadiça e a quantidade de metais que estão sendo removidos pelo sistema. Os metais pesados que apresentaram resultados significativos foram o cádmio, chumbo, cobre e o zinco, enquanto o cobalto, cromo e níquel não foram detectados nas análises químicas. Também foram avaliados o alumínio, cálcio, ferro, magnésio e manganês (ANEXOS 3).

7.1.4.1 Cádmio

A Figura 7.9 apresenta levantamento semanal para os pontos Cd – 01 (entrada da zona alagadiça) e Cd – 02 (saída da zona alagadiça). Os pontos verdes representam o valor estabelecido pela Resolução CONAMA 01/86, Classe 2 (0,001 mg/L Cd), enquanto a Tabela 7.1 apresenta a percentagem dos pontos que ultrapassaram os limites de tolerância estabelecidos na resolução acima referidos.

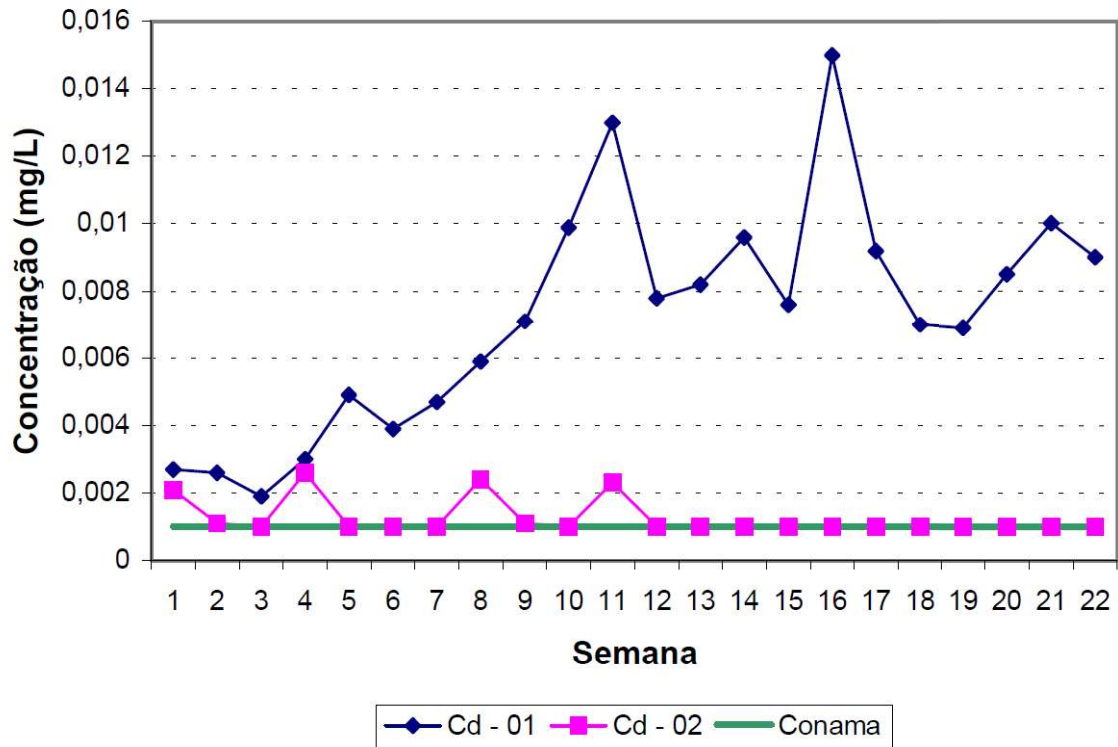


Figura 7.9 – Concentrações de cádmio nas águas superficiais da zona alagadiça

Tabela 7.1 – Percentagem de amostras semanais de cádmio que ultrapassaram o limite CONAMA

| | SIM | NÃO | TOTAL |
|---------|-----------|----------|-----------|
| Cd – 01 | 22 (100%) | 0 (0%) | 22 (100%) |
| Cd – 02 | 6 (27%) | 16 (73%) | 22 (100%) |

Os resultados do cádmio na zona alagadiça da Plumbum revelam que este metal pesado está sendo lixiviado e/ou solubilizado continuamente da escória para as águas superficiais da zona alagadiça (Cd – 01). E que, majoritariamente, está sendo retido no sistema *wetland* por processos geoquímicos e biológicos (Cd – 02). Vale ressaltar que, durante os cinco meses do levantamento, somente em seis semanas, 27% dos pontos avaliados tiveram seus valores na saída da zona alagadiça com concentrações maiores que as estabelecidas pela Resolução CONAMA.

7.1.4.2 Chumbo

A Figura 7.10 apresenta levantamento semanal para os pontos Pb – 01 (entrada da zona alagadiça) e Pb – 02 (saída da zona alagadiça). Os pontos verdes representam o valor

estabelecido pela Resolução CONAMA 01/86, Classe 2 (0,03 mg/L Pb). A Tabela 7.2 apresenta a percentagem dos pontos que ultrapassaram os limites de tolerância estabelecidos na resolução acima referidos.

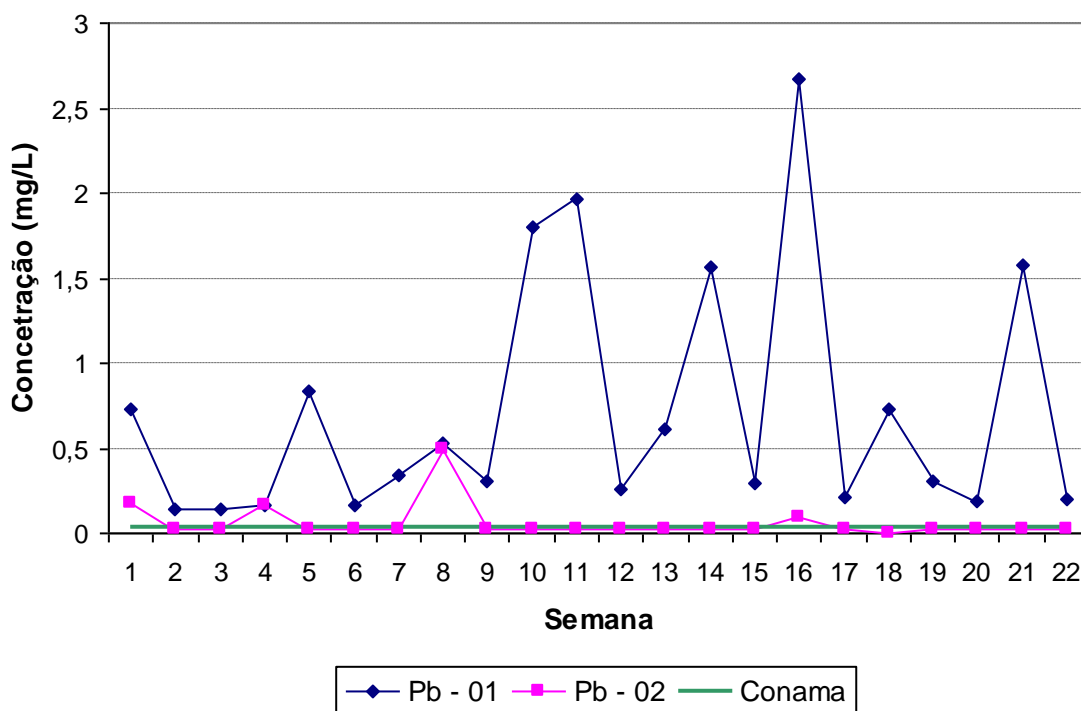


Figura 7.10 – Concentrações de chumbo nas águas superficiais da zona alagadiça

Tabela 7.2 – Percentagem de amostra semanais de chumbo que ultrapassaram o limite CONAMA

| | SIM | NÃO | TOTAL |
|----------------|------------------|-----------------|------------------|
| Pb – 01 | 22 (100%) | 0 (0%) | 22 (100%) |
| Pb – 02 | 4 (18%) | 18 (82%) | 22 (100%) |

A concentração de chumbo nas águas superficiais dos pontos 01 (Pb – 01) mostra uma grande lixiviação e/ou solubilização do metal na fonte de contaminação, enquanto o ponto 02 (Pb – 02) saída da *wetland* demonstra que chumbo esta sendo intensamente retido pela zona alagadiça. No ponto de saída da *wetland* somente em quatro (18%) das vinte e duas semanas suas concentrações ultrapassaram os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA.

7.1.4.3 Cobre

A Figura 7.11 apresenta levantamento semanal para os pontos Cu – 01 (entrada da zona alagadiça) e Cu – 02 (saída da zona alagadiça). Os pontos verdes representam os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA 01/86, Classe 2. (0,02 mg/L Cu), enquanto a Tabela 7.3 apresenta a percentagem dos pontos que ultrapassaram os limites de tolerância estabelecidos na resolução acima referidos.

A concentração de cobre nas águas superficiais dos pontos 01 (Cu – 01) mostra uma grande lixiviação e/ou solubilização da escória contaminada, enquanto o ponto 02 (Cu – 02) na saída da *wetland* demonstra que cobre está sendo totalmente removido pela zona alagadiça. No ponto de entrada 82% das amostras ultrapassaram o limite, enquanto no ponto de saída da *wetland* todas as vinte e duas semanas apresentaram concentrações abaixo dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA.

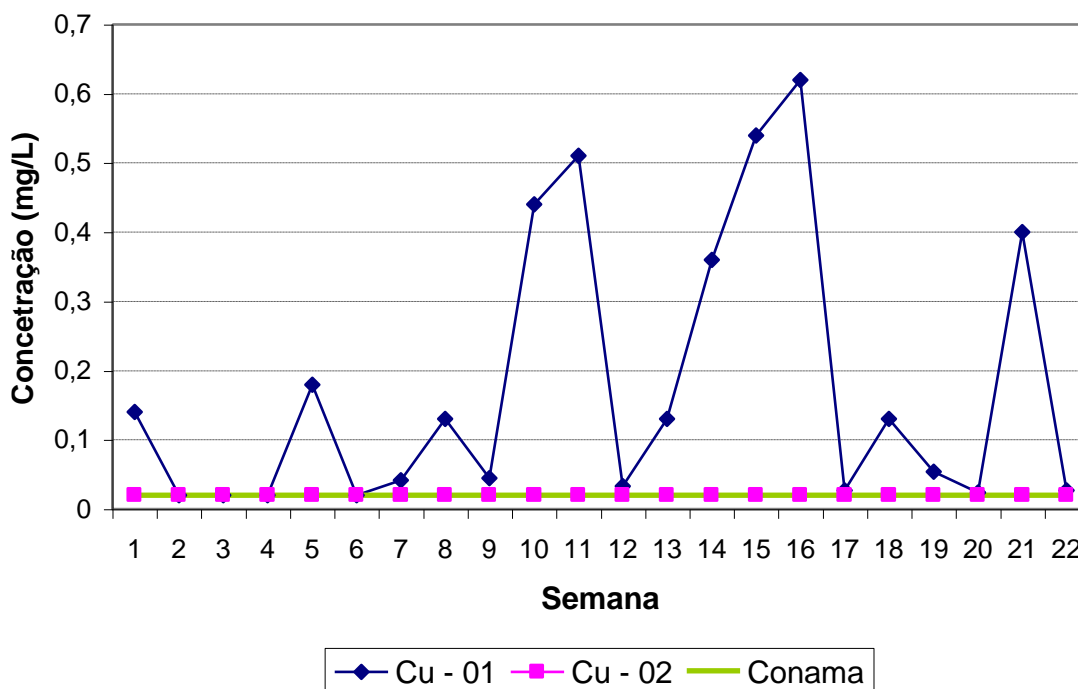


Figura 7.11 - Concentrações de cobre nas águas superficiais da zona alagadiça

Tabela 7.3 – Percentagem de amostras semanais de cobre que ultrapassaram o limite CONAMA

| | SIM | NÃO | TOTAL |
|----------------|------------|------------|--------------|
| Cu – 01 | 18 (82%) | 4 (18%) | 22 (100%) |
| Cu – 02 | 0 (0%) | 22 (100%) | 22 (100%) |

7.1.4.4 Zinco

A Figura 7.12 apresenta levantamento semanal para os pontos Zn – 01 (entrada da zona alagadiça) e Zn – 02 (saída da zona alagadiça). Os pontos verdes representam o valor estabelecido pela Resolução CONAMA 01/86, Classe 2. (0,18 mg/L Zn). A Tabela 7.4 apresenta a percentagem dos pontos que ultrapassaram os limites de tolerância estabelecidos na resolução acima referidos.

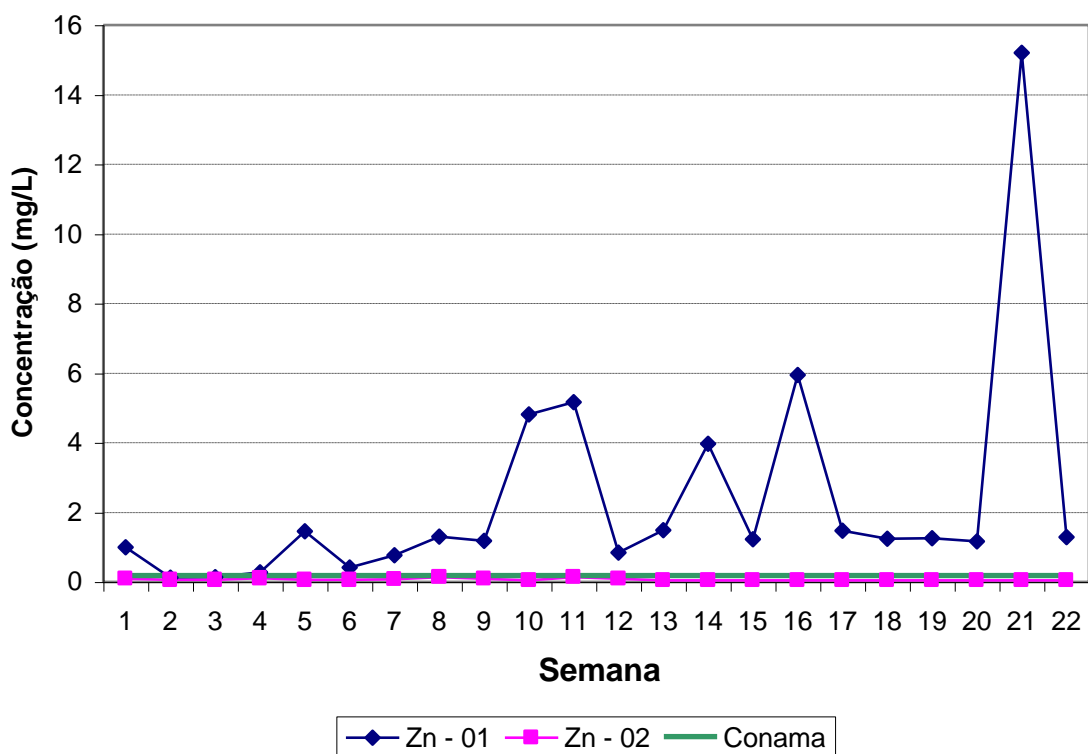


Figura 7.12 – Concentrações de zinco nas águas superficiais da zona alagadiça

Tabela 7.4 – Percentagem de amostras semanais de zinco que ultrapassaram o limite CONAMA

| | SIM | NÃO | TOTAL |
|----------------|------------|------------|--------------|
| Zn – 01 | 20 (91%) | 2 (9%) | 22 (100%) |
| Zn – 02 | 0 (0%) | 22 (100%) | 22 (100%) |

A concentração de zinco nas águas superficiais dos pontos 01 (Zn – 01) mostra uma elevada lixiviação e/ou solubilização, enquanto o ponto 02 (Zn – 02) na saída da *wetland* demonstra que o zinco, assim como o cobre, está sendo totalmente retido pela zona alagadiça. No ponto de entrada 91% das amostras ultrapassaram o limite, enquanto no ponto de saída da *wetland* todas as vinte e duas semanas apresentaram concentrações abaixo dos limites estabelecidos pela resolução CONAMA.

7.1.5 – Concentrações dos elementos de suporte nas águas superficiais

Os elementos de suporte têm sido de grande importância na compreensão dos processos de remoção e disponibilidade dos metais tóxicos no solo e águas. Os principais elementos pesquisados têm sido o alumínio, ferro e manganês, em função da sua ligação a argilominerais e aos óxidos de ferro e manganês. Além destes elementos também foram avaliados o cálcio e o magnésio devido a suas altas concentrações na fonte de contaminação e de fundamental importância na variação do pH.

7.1.5.1 - Alumínio

A Figura 7.13 apresenta levantamento semanal para os pontos Al – 01 (entrada da zona alagadiça) e Al – 02 (saída da zona alagadiça). Os pontos verdes representam o valor estabelecido pela Resolução CONAMA 01/86, Classe 2 (0,1 mg/L de Al).

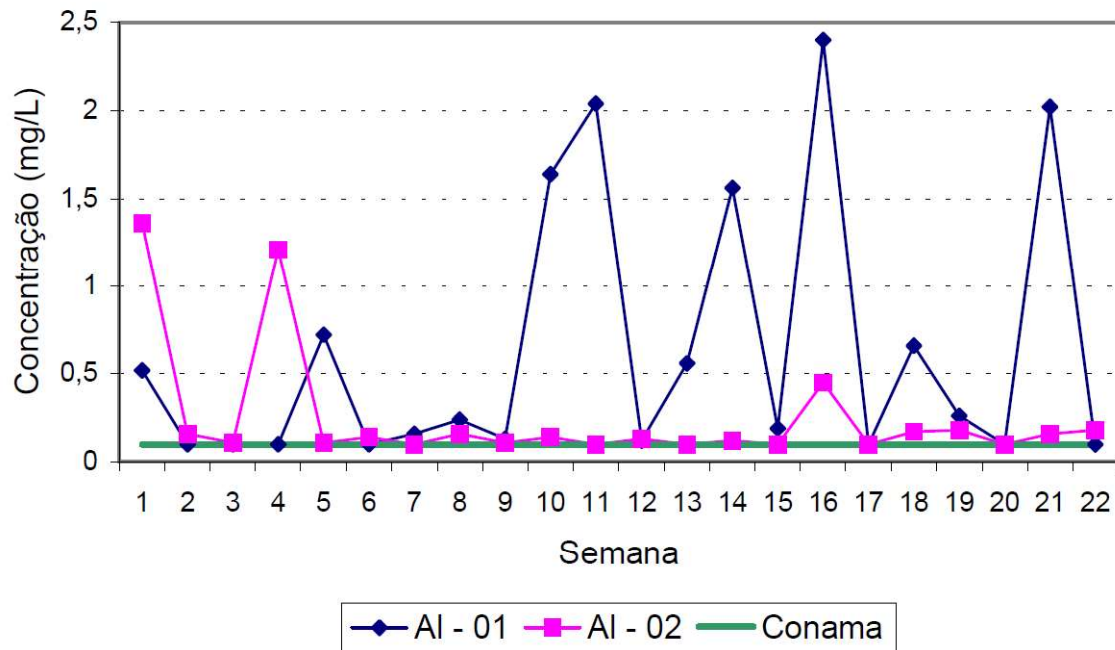


Figura 7.13 – Concentrações de alumínio nas águas superficiais da zona alagadiça

A concentração de alumínio nas águas superficiais dos pontos 01 (Al – 01) mostra uma grande lixiviação e/ou solubilização da escória, com exceção das quatro primeiras semanas onde predominou a disponibilidade do alumínio na zona alagadiça. Enquanto o ponto 02 (Al – 02) na saída da wetland demonstra que alumínio está sendo em parte removido pela zona alagadiça, principalmente, a partir da quinta semana.

7.1.5.2 - Cálcio

A Figura 7.14 apresenta levantamento semanal para os pontos Ca – 01 (entrada da zona alagadiça) e Ca – 02 (saída da zona alagadiça). O cálcio não apresenta nenhuma restrição de uso para as águas superficiais, segundo o CONAMA.

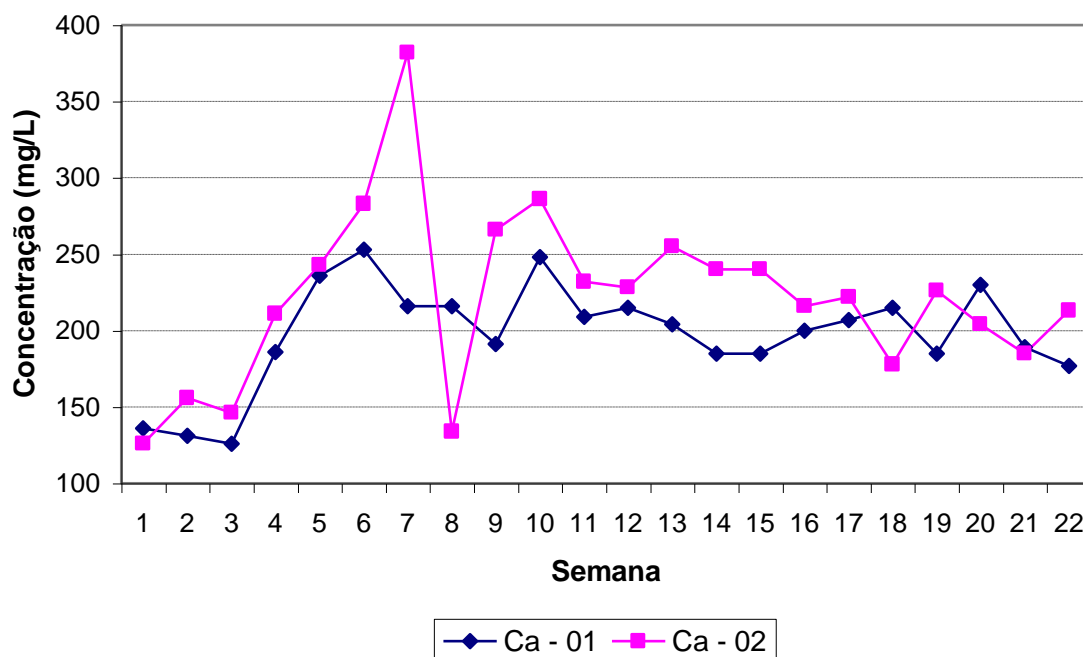


Figura 7.14 – Concentrações de cálcio nas águas superficiais da zona alagadiça

A concentração de cálcio nas águas superficiais dos pontos 01 (Ca – 01) mostra uma grande lixiviação e/ou solubilização da escória, porém com um grande aporte de cálcio na zona alagadiça. Pode-se observar maiores concentrações deste elemento no ponto 02 (Ca – 02) durante as vinte e duas semanas, com exceção da primeira, sétima, décima oitava, vigésima e vigésima-primeira, quando os valores de entrada na zona alagadiça foram maiores que os de saída.

7.1.5.3 - Ferro

A Figura 7.15 apresenta levantamento semanal para os pontos Fe – 01 (entrada da zona alagadiça) e Fe – 02 (saída da zona alagadiça). Os pontos verdes representam o valor estabelecido pela Resolução CONAMA 01/86, Classe 2 (0,3 mg/L de Fe).

A concentração de ferro nas águas superficiais mostra um pequeno predomínio à saída deste elemento, ponto 02 (Fe – 02), onde até a décima quinta semana os valores disponibilizados foram majoritariamente inferiores a 2 mg/L. Enquanto as maiores concentrações do ponto 01 (Fe – 01) encontra-se a partir da nona semana com valores de até 15 mg/L.

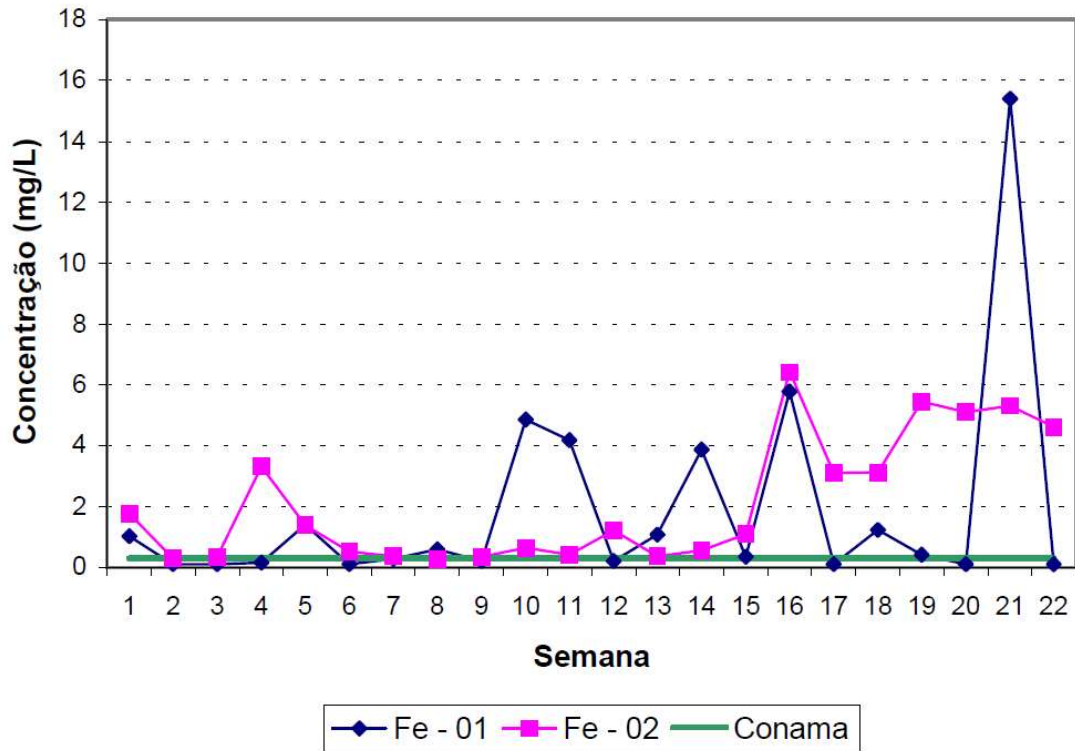


Figura 7.15 - Concentrações de ferro nas águas superficiais da zona alagadiça

7.1.5.4 - Manganês

A Figura 7.16 apresenta levantamento mensal para os pontos Mn – 01 (entrada da zona alagadiça) e Mn – 02 (saída da zona alagadiça). Os pontos verdes representam o valor estabelecido pela Resolução CONAMA 01/86, Classe 2 de. (0,1 mg/L Mn).

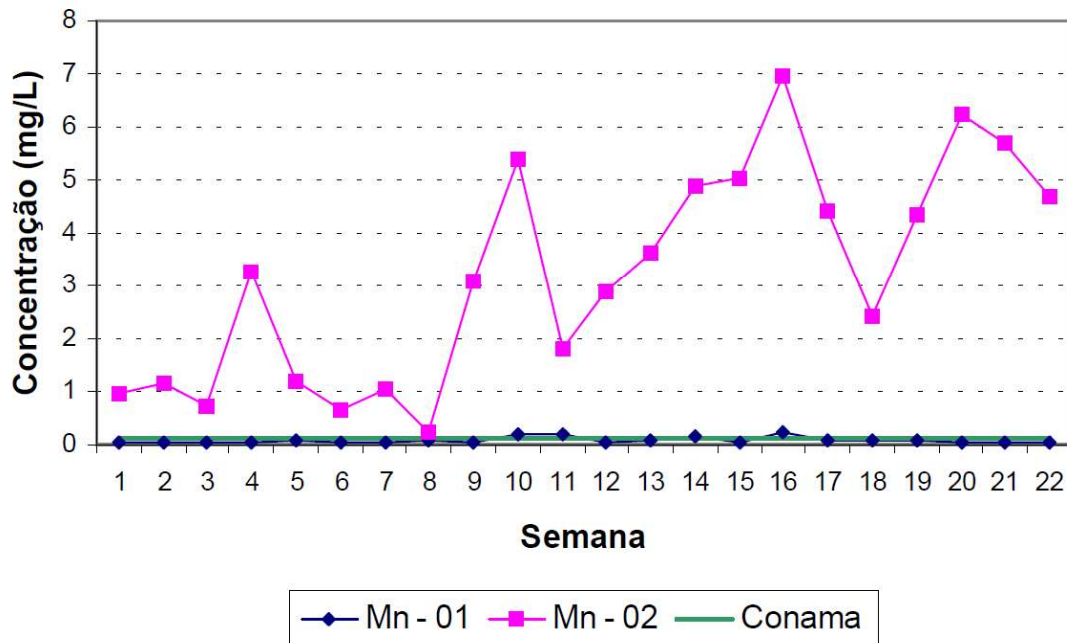


Figura 7.16 – Concentrações de manganês nas águas superficiais da zona alagadiça

Os valores de manganês lixiviados e/ou solubilizados da escória, ponto 01 (Mn – 01), foram predominantemente abaixo dos limites estabelecidos pelo CONAMA, enquanto o ponto 02 (Mn – 02) que ocorre na saída da zona alagadiça demonstra uma elevada disponibilidade de manganês.

7.1.5.5 - Magnésio

A Figura 7.17 apresenta levantamento mensal para os pontos Mg – 01 (entrada da zona alagadiça) e Mg – 02 (saída da zona alagadiça). O magnésio não apresenta nenhuma restrição de uso para as águas superficiais, segundo o CONAMA.

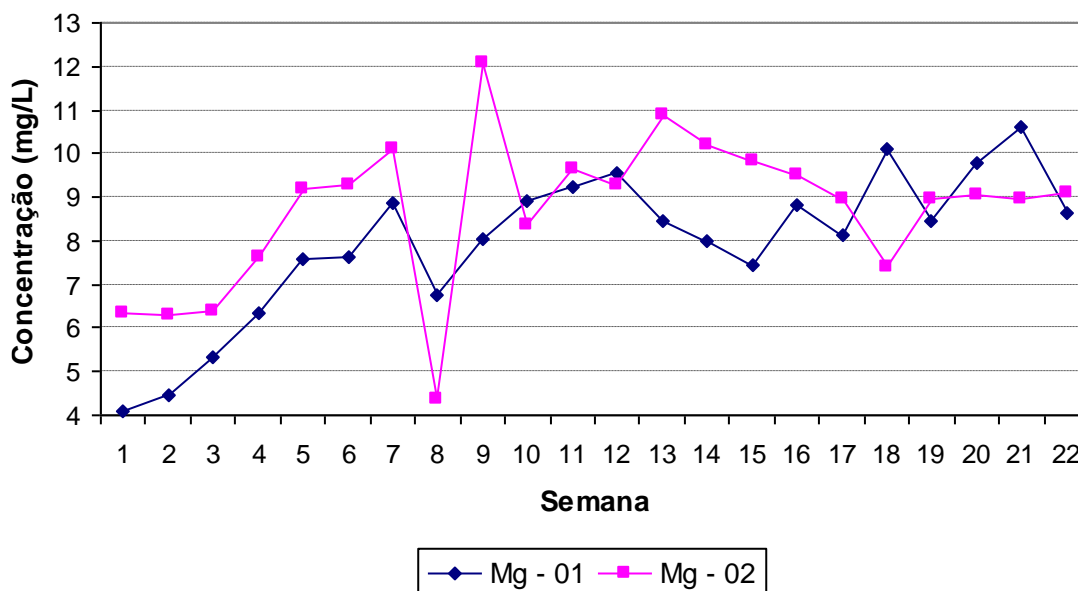


Figura 7.17 – Concentrações de magnésio nas águas superficiais da zona alagadiça

As concentrações de magnésio encontradas na saída da zona alagadiças, ponto 02 (Mg – 02), são majoritariamente superiores aos valores lixiviados e/ou solubilizados da escória, demonstrando estar ocorrendo uma migração do magnésio para o sistema alagado.

7.1.6 – Concentrações de metais pesados no solo e sedimento

Para o desenvolvimento desta pesquisa, foram coletadas 5 amostras do sedimento da *wetland* da Plumbum e uma amostra do solo do seu entorno, além de uma amostra de sedimento de uma zona alagadiça coletada a 7 km da área da pesquisa.

Foram realizadas análises por extração seqüencial dos metais chumbo, cádmio, cobre e zinco. A escolha destes metais se deu em função das concentrações de Zn, Pb e Cu encontradas na composição da escória e Zn, Cd e Pb verificados em estudos anteriores para solo e água no sítio da Plumbum (ANJOS 1998).

O objetivo principal desta análise foi avaliar a quantidade de metais potencialmente disponíveis para o ambiente, além de verificar em que fase geoquímica estes metais encontram-se, preferencialmente, concentrados. Estas análises subsidiarão a elaboração do projeto de remediação para o sítio da Plumbum.

Os resultados obtidos nas fases trocável, carbonática, redutível, oxidável e residual do sedimento e solo foram os seguintes (ANEXO 4):

7.1.6.1. Fase Trocável

As amostras de sedimentos da zona alagadiça da Plumbum (AW1 a AW5) apresentam elevadas percentagens (Figura 7.18) e concentrações (Figura 7.19) para chumbo em todos os pontos levantados, seguido do zinco, enquanto o ponto AW1 próximo à surgência do lixiviado da escória apresenta as maiores concentrações para todos os metais analisados.

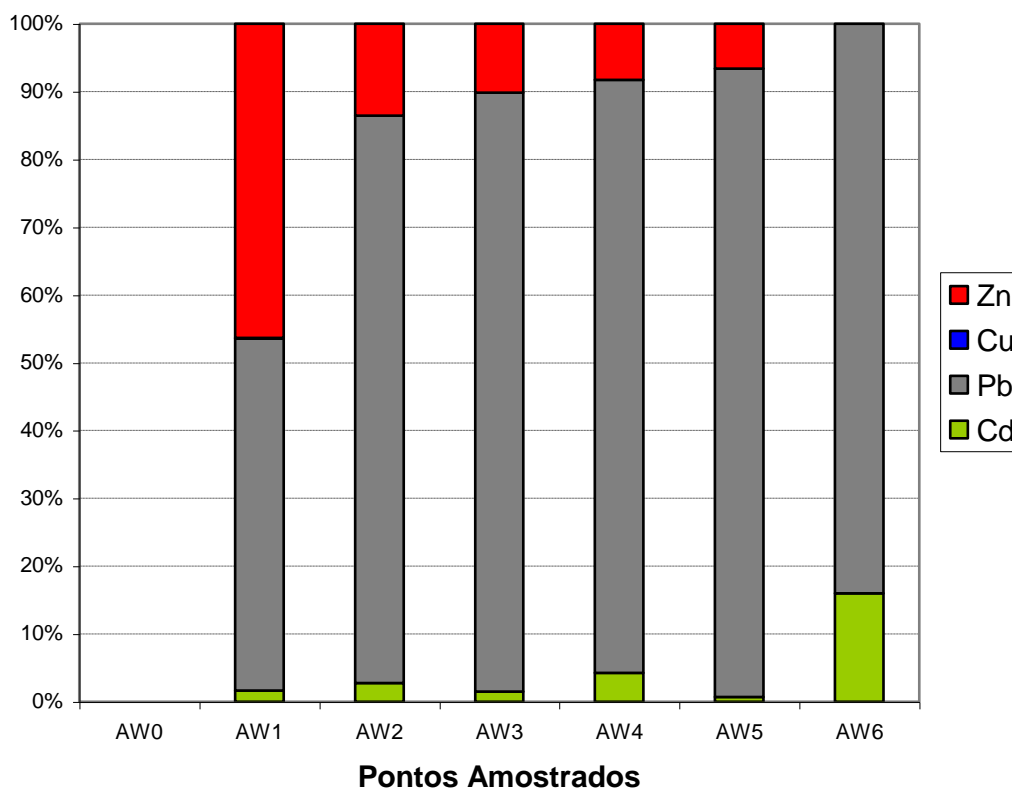


Figura 7.18 – Percentagens dos metais na fase trocável

A amostra de solo (AW6) apresenta concentrações de chumbo e cádmio bem inferiores às amostras de sedimento. Enquanto no ponto de controle AW0 os metais Cd, Pb, Cu e Zn não foram detectados.

7.1.6.2. Fase Carbonática

As amostras de sedimentos e solo (AW1 a AW6) (Figura 7.20 e 21) apresentam elevadas concentrações e percentagem para chumbo e zinco e em menor proporção cádmio, enquanto o ponto AW1 próximo à surgência do lixiviado da escória continua apresentando as maiores concentrações para chumbo, zinco e cobre. O ponto AW0 apresenta somente concentração mensurável para zinco.

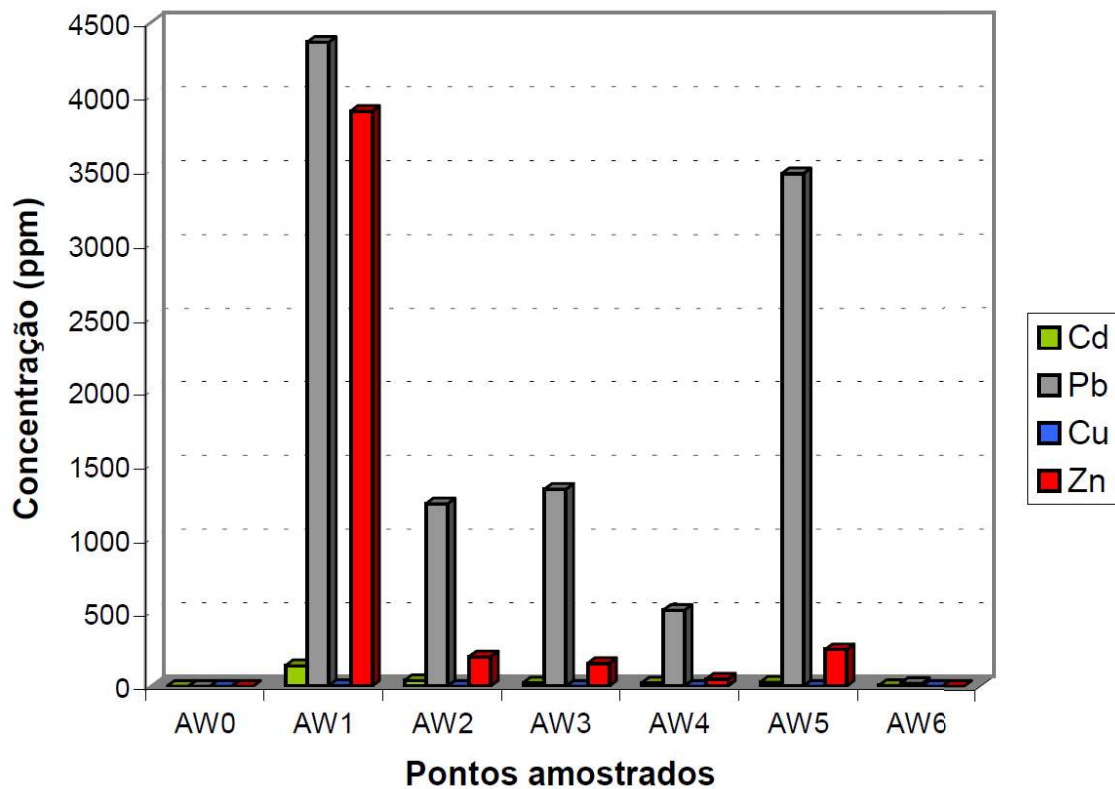


Figura 7.19 – Concentrações dos metais na fase trocável

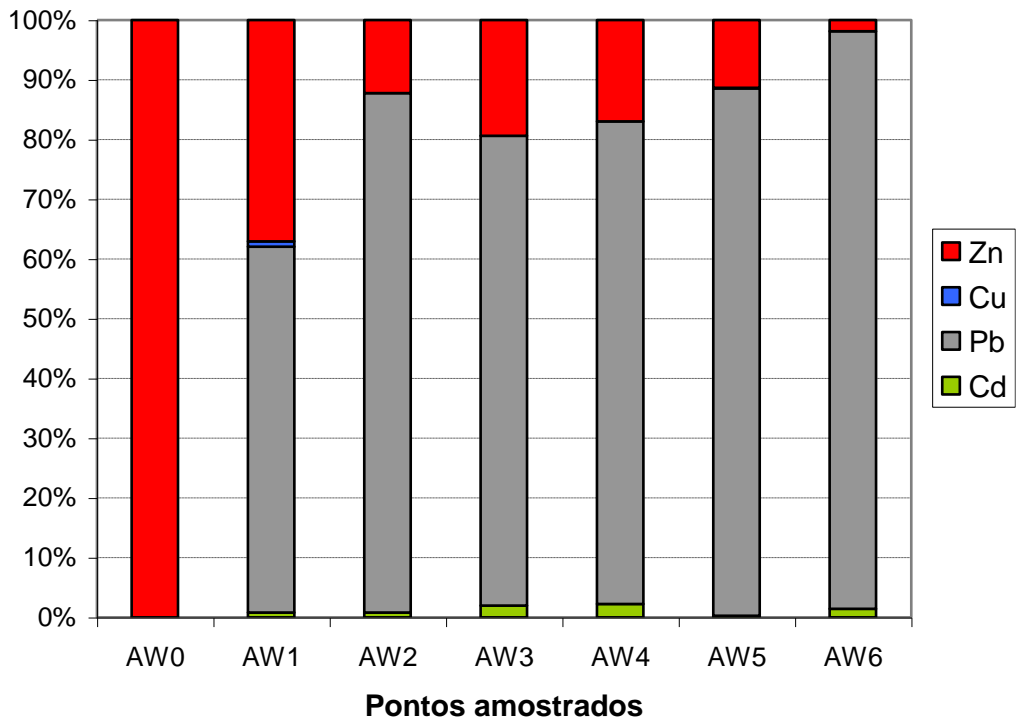


Figura 7.20 – Percentagens dos metais na fase carbonática

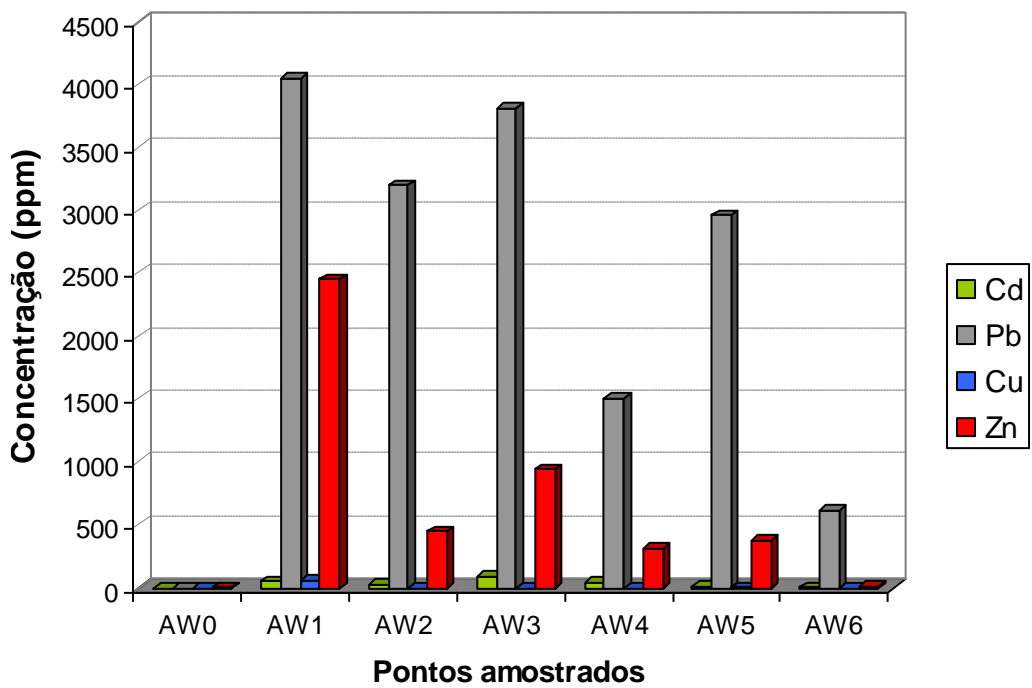


Figura 7.21 – Concentrações dos metais na fase carbonática

7.1.6.3. Fase Redutível

As amostras de sedimentos e solo (AW0 a AW6) (Figura 7.22 e 23) apresentam elevadas percentagens e concentrações para chumbo e em menor proporção zinco. Enquanto o ponto AW1 continua apresentando as maiores concentrações para chumbo, zinco e cobre, e o ponto AW3 apresentando as maiores concentrações para cádmio. Já no ponto AW0 foram detectadas baixas concentrações para chumbo e zinco.

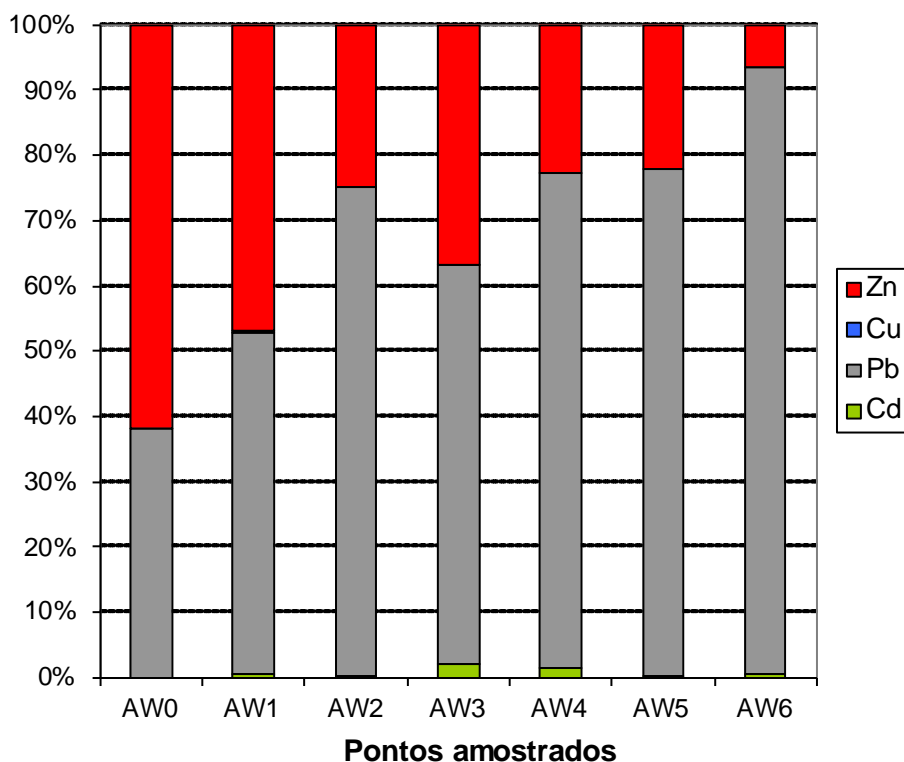


Figura 7. 22 – Percentagens dos metais na fase redutível

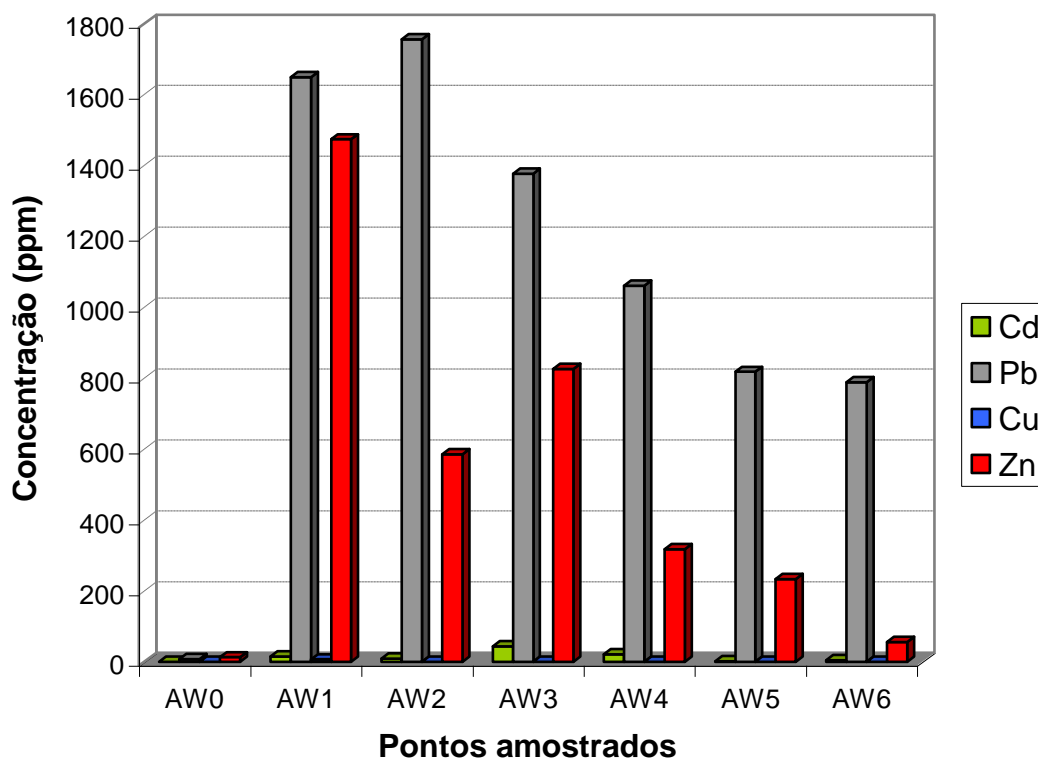


Figura 7. 23 – Concentrações dos metais na fase redutível

7.1.6.4. Fase oxidável

As concentrações de chumbo, cobre e zinco apresentam valores muito próximos no ponto AW1, enquanto em todos os outros pontos do sedimento (AW2 a AW5) as concentrações seguem a ordem $Pb > Zn > Cu > Cd$. O cobre ocorre pela primeira vez em concentrações altas, principalmente no ponto AW1 demonstrando ter uma grande afinidade com a fase da matéria orgânica (Figura 7.24 e 25).

Assim como na fase redutível, o chumbo e o cádmio apresentam baixas concentrações no ponto AW0. Enquanto na amostra do solo (AW6) apresenta concentrações dos quatro metais sempre inferior às dos sedimentos.

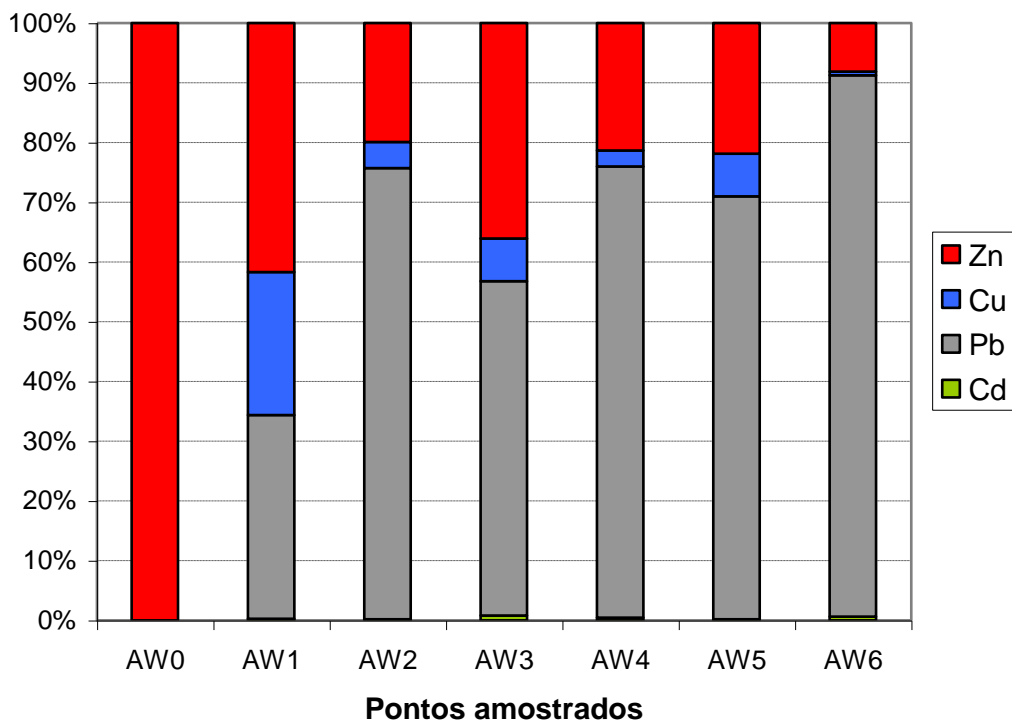


Figura 7.24 – Percentagens dos metais na fase oxidável

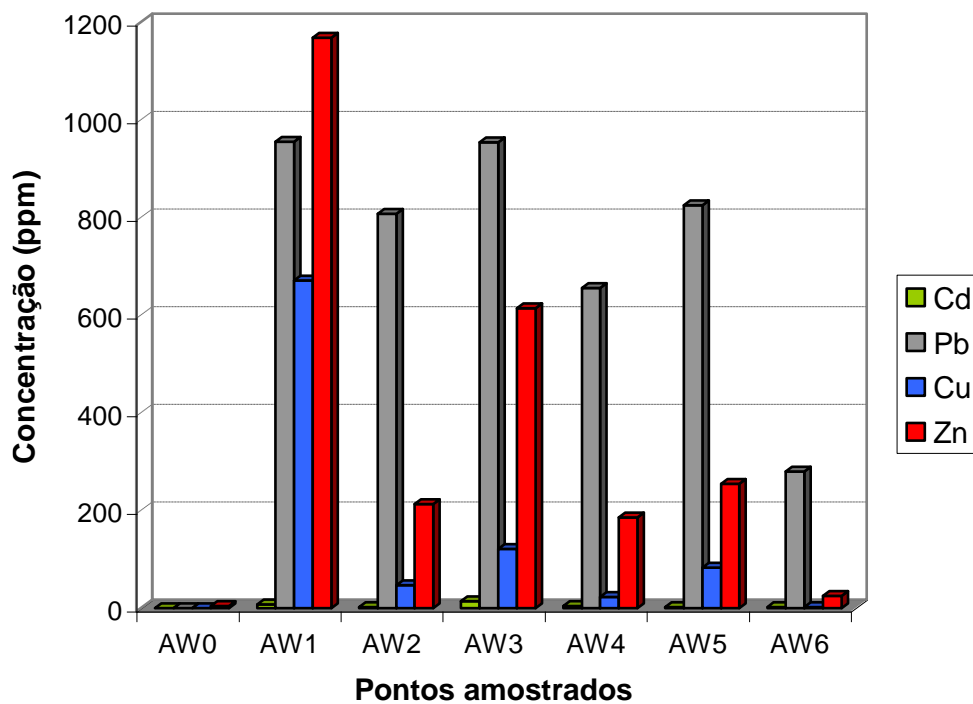


Figura 7.25 – Concentrações dos metais na fase oxidável

7.1.6.5. Fase residual

As percentagens de chumbo nas amostras de sedimento da fase residual também ocorrem em maiores concentrações. Mais uma vez, o ponto AW1 apresenta as maiores concentrações para os metais chumbo, zinco e cobre. As concentrações de cobre em todas as amostras demonstram sua afinidade com esta fase (Figura 7.26 e 27).

O chumbo continua sendo o principal metal a concentrar-se nos sedimentos, com valores superiores à fase oxidada, enquanto o cádmio apresenta as menores concentrações que as fases tocáveis, carbonática, redutível e oxidável.

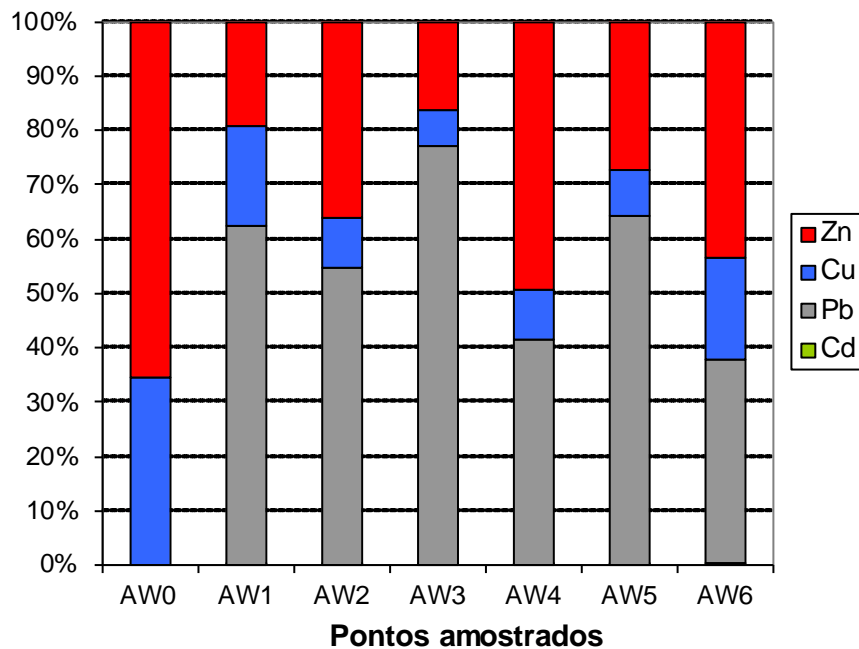


Figura 7.26 – Percentagem dos metais na fase residual

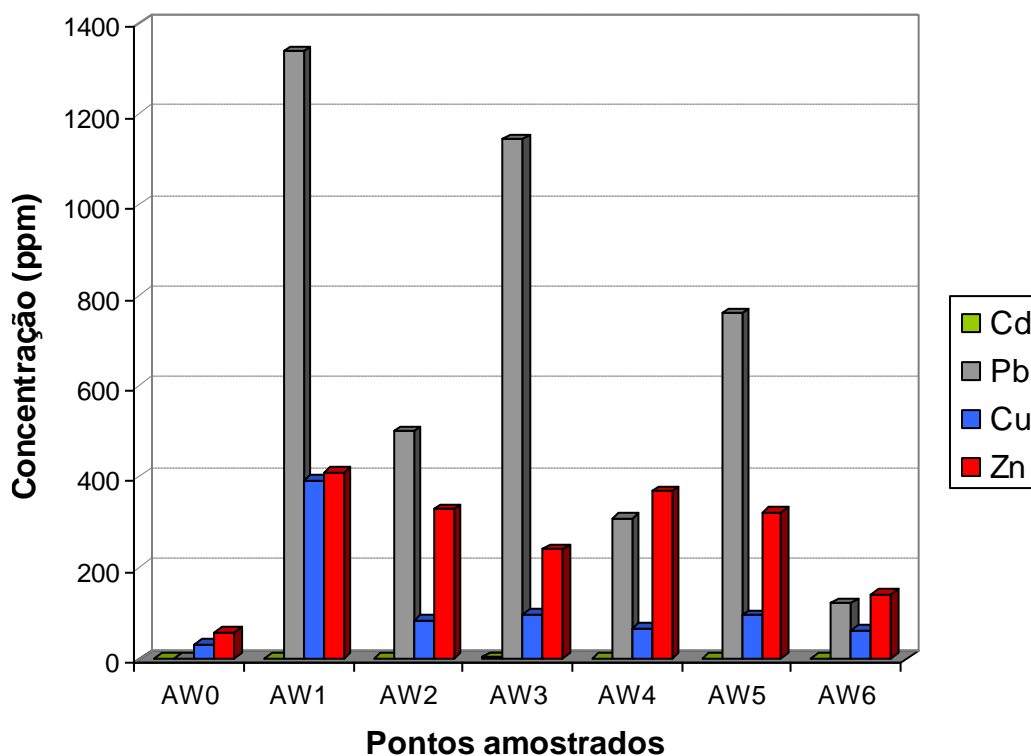


Figura 7.27 – Concentrações dos metais na fase residual

7.2. – Segunda Etapa – Durante o recobrimento da escória

Durante o período de junho a julho de 2001 foi realizado levantamento na zona alagadiça da Plumbum, depois que o recobrimento da escória aterrou o ponto fixo P1 de amostragem das águas de surgência da escória (Figura 7.28). A principal finalidade do projeto desenvolvido pela MORSA não foi cumprida, a de confinar os resíduos para não serem lixiviados e/ou solubilizados pelas águas pluviais, isto devido às águas continuarem a migrar pelo interior barramento da escória. Desta forma, foi possível continuar medindo as águas superficiais no ponto de saída da zona alagadiça (P – 02).

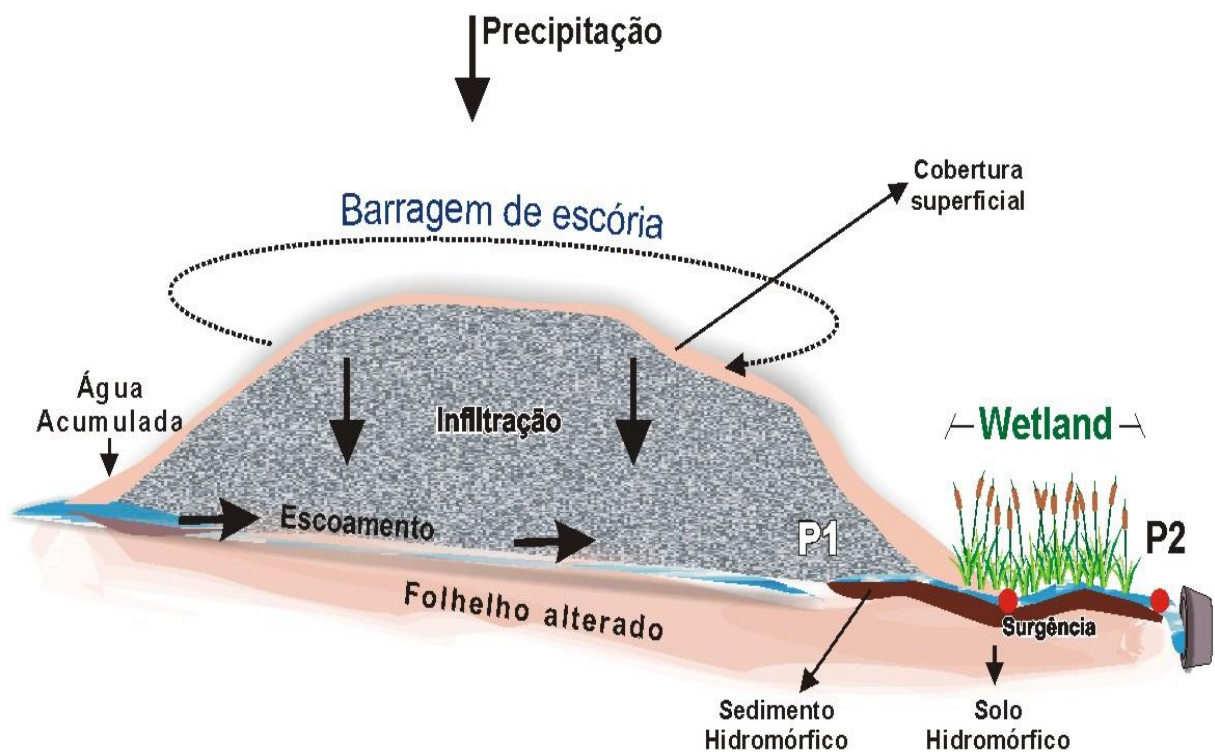


Figura 7.28 – Corte esquemático com o recobrimento do barramento da escória e o aterro do ponto 01

7.2.1 – Concentrações das águas pluviais

O levantamento semanal do volume de chuva e pH realizado nas proximidades da zona alagadiça da Plumbum durante os 2 meses de recobrimento da escória (Junho e julho), quantificou a precipitação e os valores de pH semanal na área (ANEXO 1) (Figura 7.29). Durante este período (8 semanas) predominaram médias precipitações semanais, superior a 50 mm; porém estes valores chegaram até 90mm na vigésima-sétima semana, enquanto na vigésima-oitava e trigésima semanas ocorreram precipitações abaixo de 15 mm. Quanto ao pH verifica-se uma tendência crescente e uma leve variação de 6,9 a 7,4.

No período de recobrimento do barramento da escória o volume total de precipitação foi da ordem de 430mm, muito superior aos 5 meses iniciais quando foram medidos somente 318mm de água da chuva.

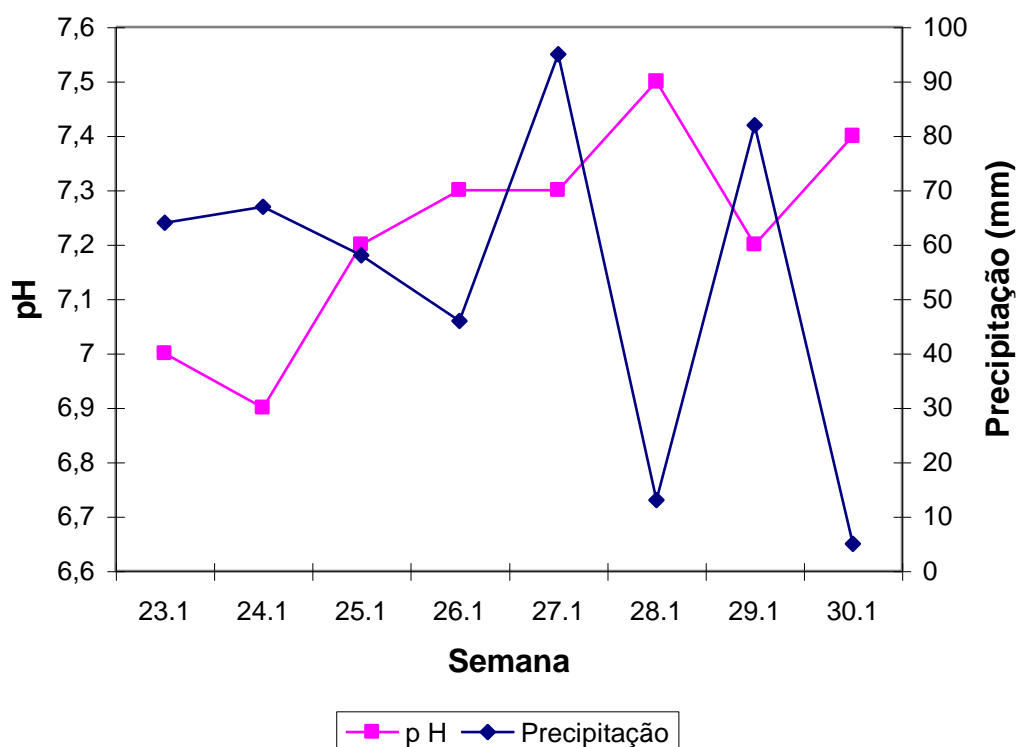


Figura 7.29 – Valores semanais de pH e da precipitação durante o recobrimento

7.2.2 – Concentrações dos parâmetros físico-químicos das águas superficiais

Nesta segunda etapa da pesquisa, as águas superficiais foram avaliadas durante 8 semanas, quando os seguintes parâmetros “in situ” foram medidos: pH, Potencial de oxi-redução, e Temperatura da água (Figura 7.30) (ANEXO 2).

Os valores de pH variaram de 6,7 a 7,6 demonstrando um crescimento da alcalinidade das águas superficiais. O potencial de oxi-redução apresenta valores variando de 88 a 344 mV e também uma tendência crescente a oxidação do sistema, enquanto a temperatura das águas superficiais varia de 23,4 a 26°C. Os três parâmetros avaliados apresentaram uma variação crescente durante este período de recobrimento do barramento da escória.

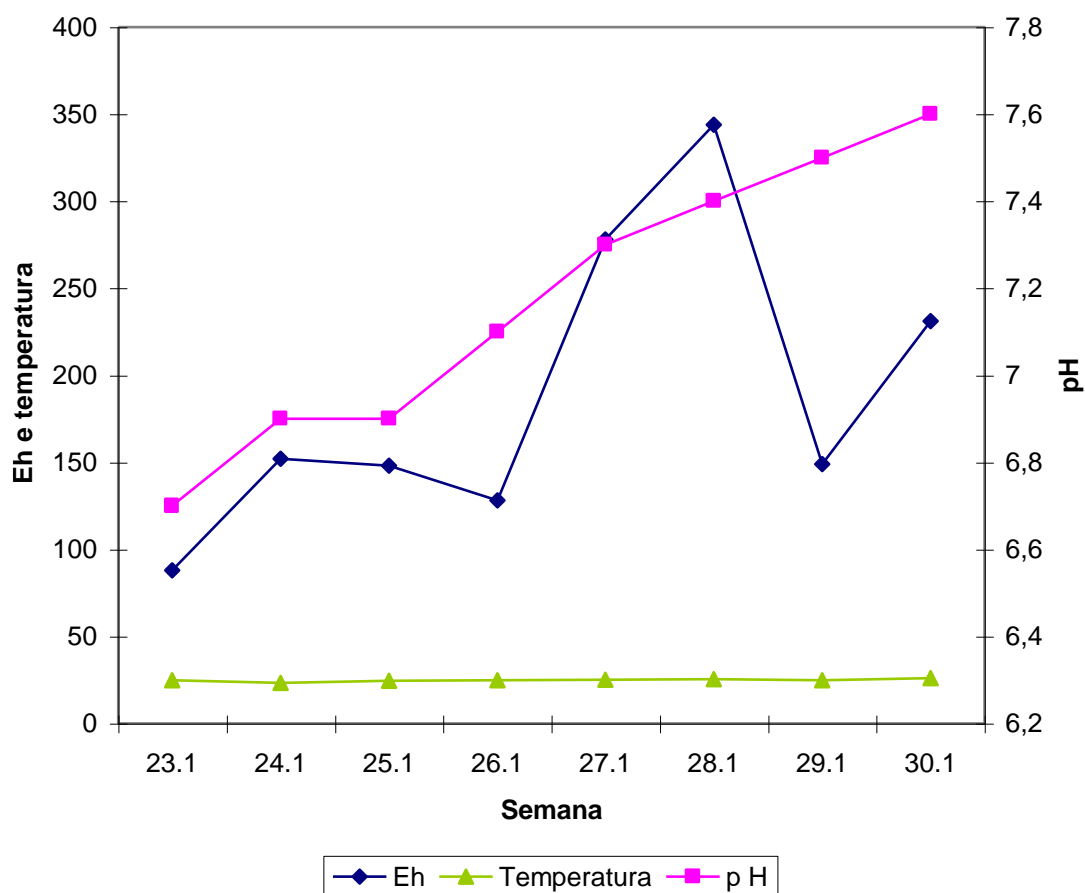


Figura 7.30 – Valores do pH, Eh e Temperatura durante o recobrimento

7.2.3 – Concentrações dos metais pesados e de suporte nas águas superficiais

Os metais pesados e de suporte avaliados (ANEXO 3) continuaram sendo os mesmos da primeira etapa, ou seja, cádmio, chumbo, cobre e zinco e os resultados demonstraram que o Cu e o Zn se encontram abaixo dos limites de detecção, enquanto o cádmio e chumbo apresentam pequenos valores acima da Resolução CONAMA, respectivamente nas semanas 27 e 29 e na semana 30 (Figura 7.31).

Os metais de suporte Al, Ca, Fe, Mg, e Mn continuaram sendo detectados enquanto os metais pesados Cobalto, Níquel, Prata e Vanádio não alcançaram os limites de detecção (Figura 7.32). Os valores do alumínio variaram de <0,1 a 0,22 mg/L durante esta fase, enquanto o cálcio continuou obtendo altos valores de 208 a 353 mg/L. Já o ferro, o magnésio e o manganês apresentaram valores, respectivamente, de 0,24 a 3,28 mg/L de ferro, de 9,19 a 32,5mg/L de magnésio e 0,19 a 2,82mg/L de manganês.

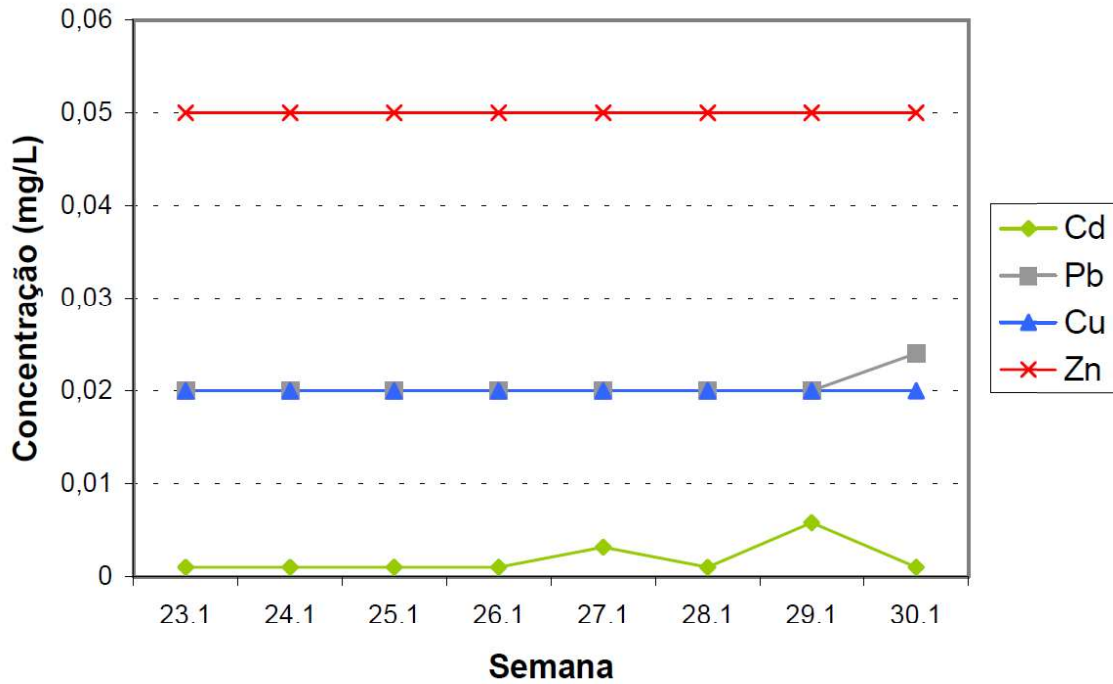


Figura 7.31 – Metais pesados no ponto de saída da zona alagadiça. CONAMA 01/86, Classe 2: Cd = 0,001; Pb = 0,03; Cu = 0,02; e Zn = 0,18

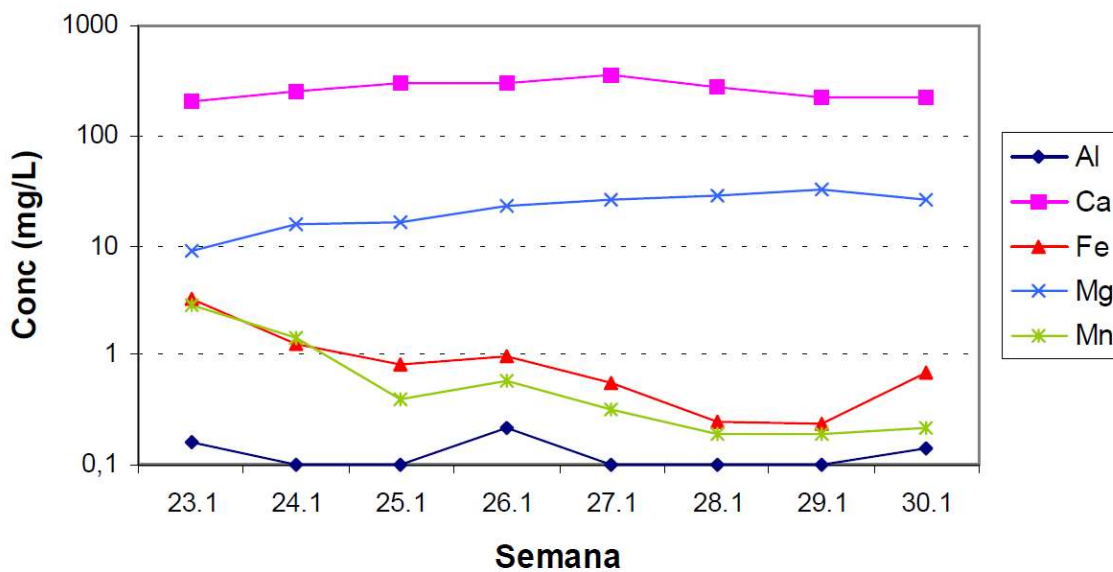


Figura 7.32 – Metais de suporte encontrados nas águas superficiais durante o recobrimento da escória.

7.3 Terceira Etapa – Depois do recobrimento da escória

Após o recobrimento superficial da escória buscou-se avaliar o projeto implantado e suas consequências na zona alagadiça. Como o projeto da Plumbum não contemplava um cronograma de atividades, pressupõe-se o final das atividades quando do término da

mobilização de tratores e solo, ou seja, após o recobrimento total da escória efetuado pela empresa Morsa.

Durante esta fase foi notado o efeito da chuva no recobrimento superficial, por meio do desenvolvimento de processo erosivo (Figura 7.33). Isto levou a empresa a refazer algumas áreas que sofreram intensamente este processo. Foi realizado o levantamento dos metais e parâmetros de suporte nas águas superficiais no ponto P - 02 na saída da zona alagadiça e um novo ponto P – 03 na confluência da drenagem com o rio Subaé, que continuavam migrando, agora do barramento recoberto com o solo.

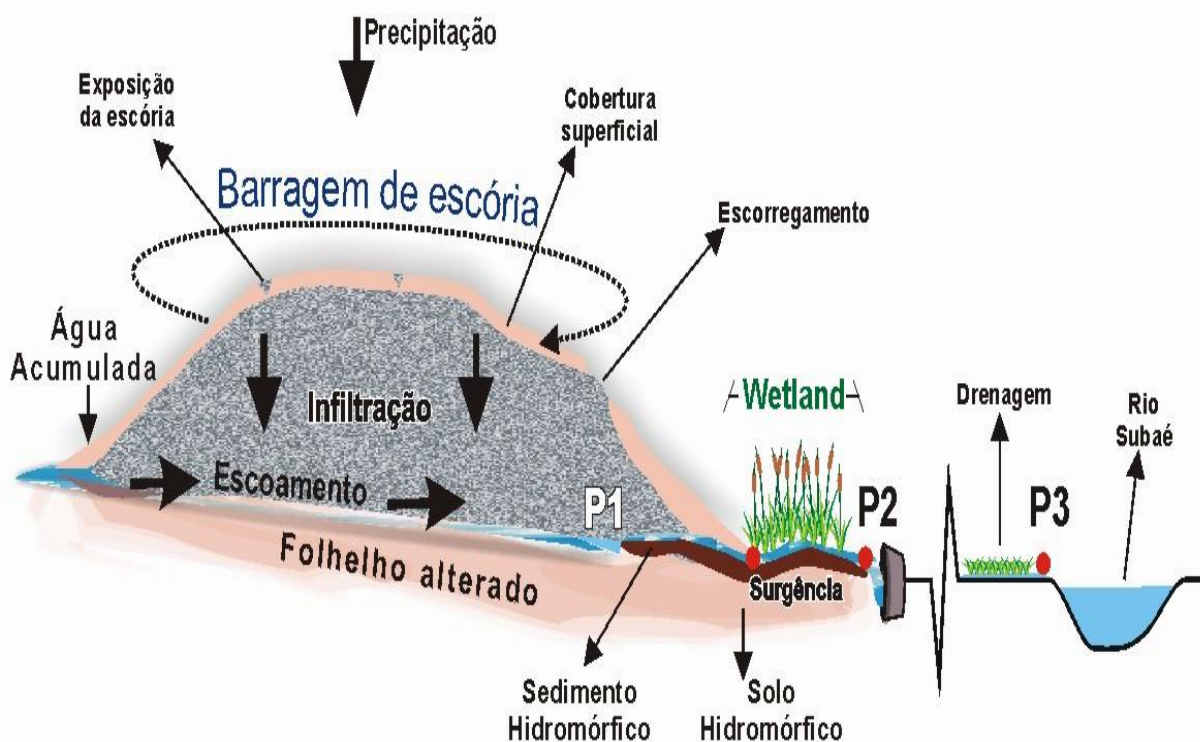


Figura 7.33 – Corte esquemático apresentando a área do recobrimento superficial do barramento da escória e os pontos de amostragem 02 e 03.

Em função da inexistência de um plano de monitoramento⁴⁹ no projeto executado pela Plumbum, estabelecemos um levantamento de parâmetros, até o final do ano de 2001, com o intuito de avaliar o comportamento dos metais após o recobrimento superficial,

⁴⁹ O termo monitoramento ambiental segundo LEAL FILHO (1994), significa um conjunto de normas e procedimentos utilizados sistematicamente para o controle do impacto gerado por atividades humanas. Todavia, os ingleses estabelecem diferenças básicas entre dois tipos de monitoramento ambiental, o termo monitoramento está associado a medida ao longo do tempo (pré-operacional, no momento e pós-operacional), enquanto o termo “Survey” sem tradução no Brasil, estaria associado a medidas de natureza imediata de seus objetivos. Entretanto, neste trabalho vamos seguir o termo monitoramento de acordo com o Manual de áreas Contaminadas, que estabelece o seguinte, o termo monitoramento significa a “medida continua ou periódica da qualidade ou características de um meio” (CETESB 1999).

compreendendo medições dos metais no ponto de saída da zona alagadiça e, mais um novo ponto, imediatamente nas proximidades do rio Subaé.

7.3.1 – Monitoramento dos parâmetros de suporte e metais pesados.

Foram levantados o pH e o volume da água da chuva (Figura 7.34) (ANEXO 01) e os metais chumbo, cádmio, cobre e zinco (ANEXO 3).

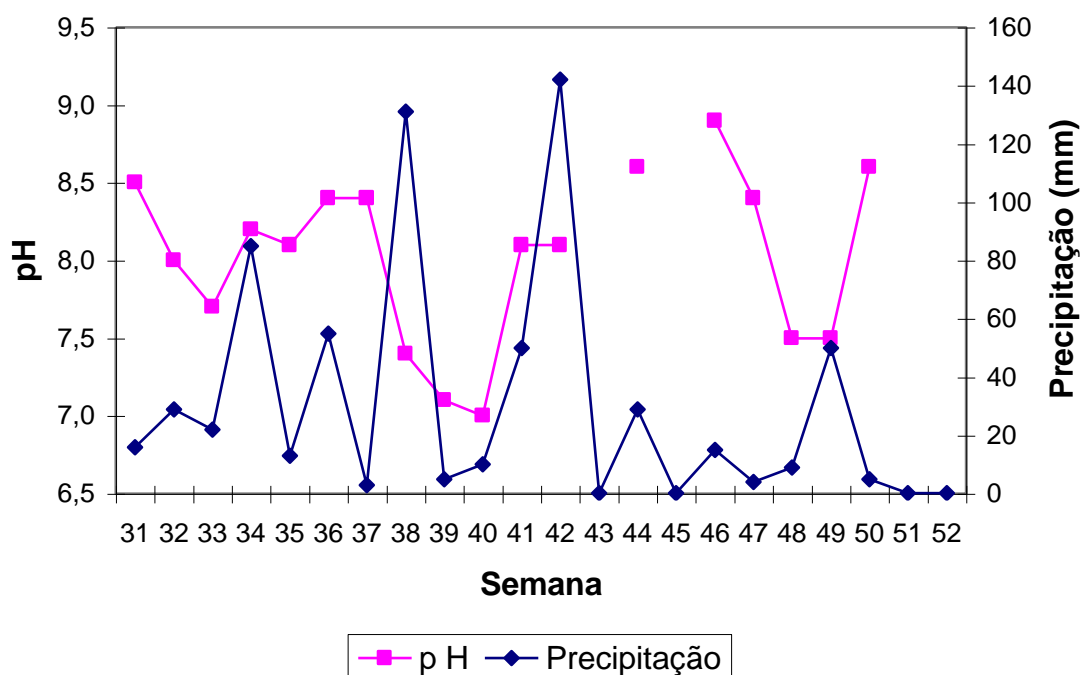


Figura 7.34 – Volume e pH da precipitação

Os valores de pH para esta fase variaram de 7 até 8,9, o seja as águas se tornaram mais alcalinas, enquanto o volume da chuva foi de zero (43^a, 45^a, 51^a e 52^a semanas) a 142mm na 42^a semana. Porém, somente nos meses de agosto, setembro e outubro ocorreu um total de 590mm de precipitação dos 673mm registrados nesta etapa.

Cádmio

Os valores do cádmio no ponto Cd-2 (na saída da zona alagadiça), apresenta a partir da 36^a, até 47^a semana valores sempre acima do estabelecido pela resolução Conama, enquanto o ponto Cd-3, próximo ao rio Subaé, apresenta valores acima da resolução Conama, somente na 33^a e 41^a semanas (Figura 7-35).

Chumbo

Os valores do chumbo no ponto Pb-2 na saída da zona alagadiça, excedem os valores da resolução Conama nas 40^a, 46^a e 52^a semanas enquanto o ponto Pb-3 somente na 33^a semana (Figura 7-36).

Cobre

Os valores do cobre no ponto Cu-2 na saída da zona alagadiça, excede os valores da resolução Conama na 46^a semana, enquanto o ponto Cu-3 não apresenta migração de chumbo nas águas superficiais. (Figura 7-37).

Zinco

Os valores do zinco no ponto Zn-2 na saída da zona alagadiça e Zn-3 próximo ao rio Subaé não apresentaram concentrações que excederam o valor da resolução Conama. (Figura 7-38).

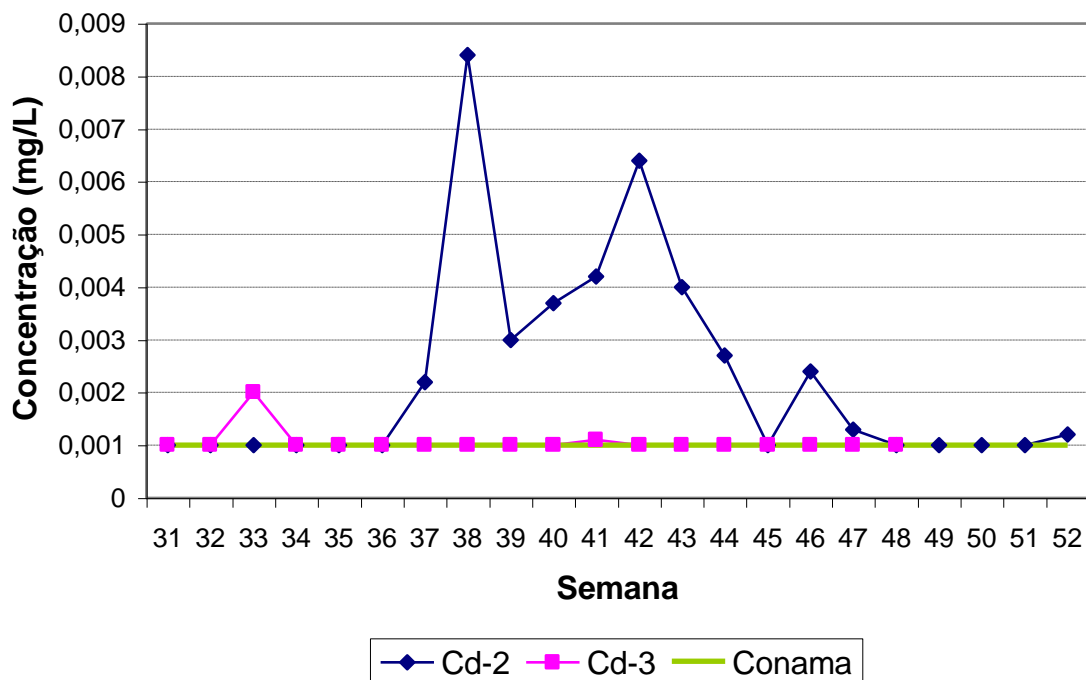


Figura 7.35 – Concentrações de cádmio na saída da *wetland* (Cd-2) e próximo ao rio Subaé (Cd-3)

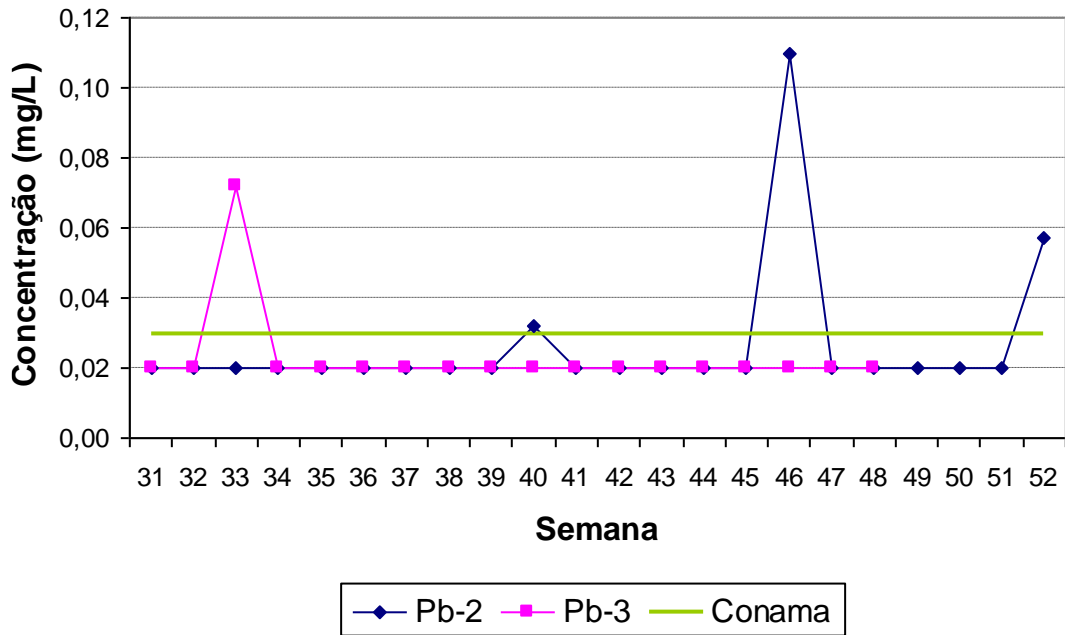


Figura 7.36 – Concentrações de chumbo na saída da *wetland* (Pb-2) e próximo ao rio Subaé (Pb-3)

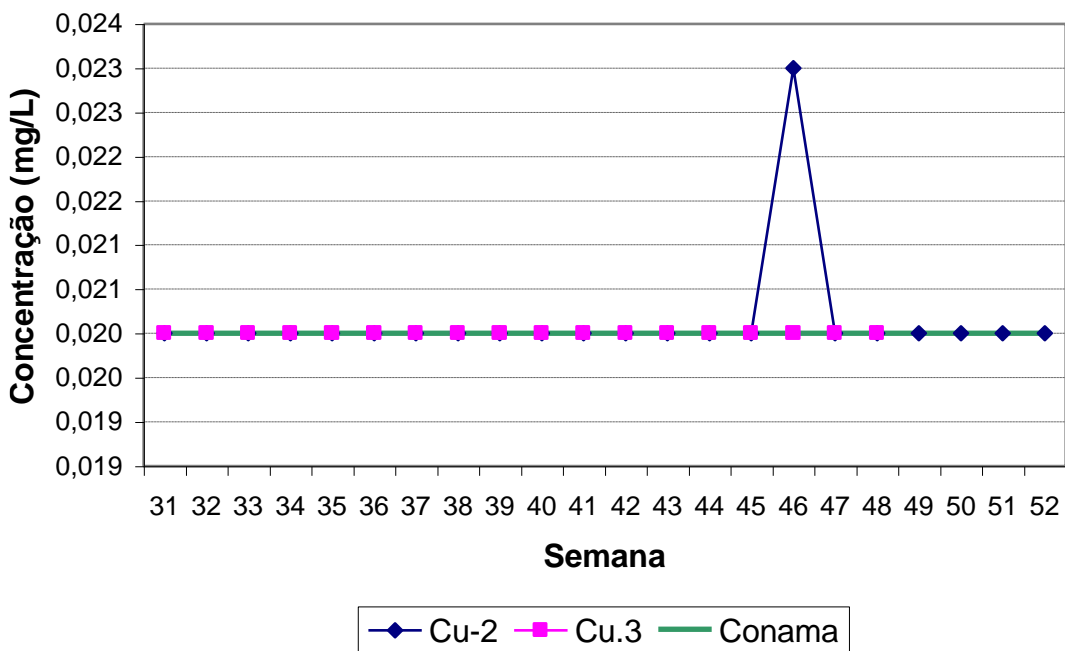


Figura 7.37 – Concentrações de cobre na saída da *wetland* (Cu-2) e próximo ao rio Subaé (Cu-3)

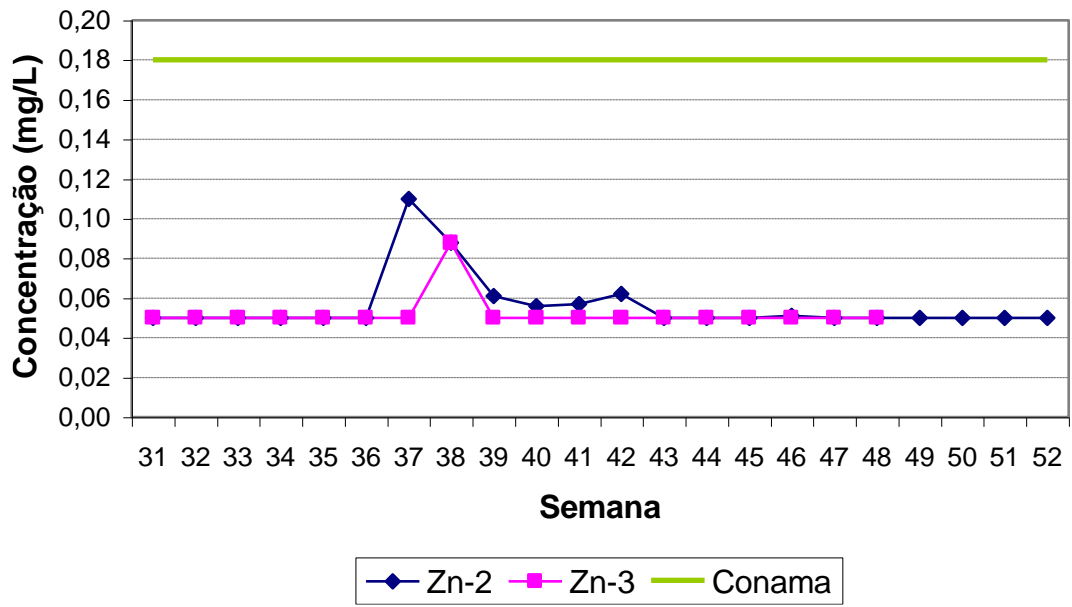


Figura 7.38 – Concentrações de cobre na saída da *Wetland* (Zn-2) e próximo ao rio Subaé (Zn-3)

CAPÍTULO 8: ANÁLISES E DISCUSSÃO

8.1 - Primeira etapa – Antes do recobrimento da escória

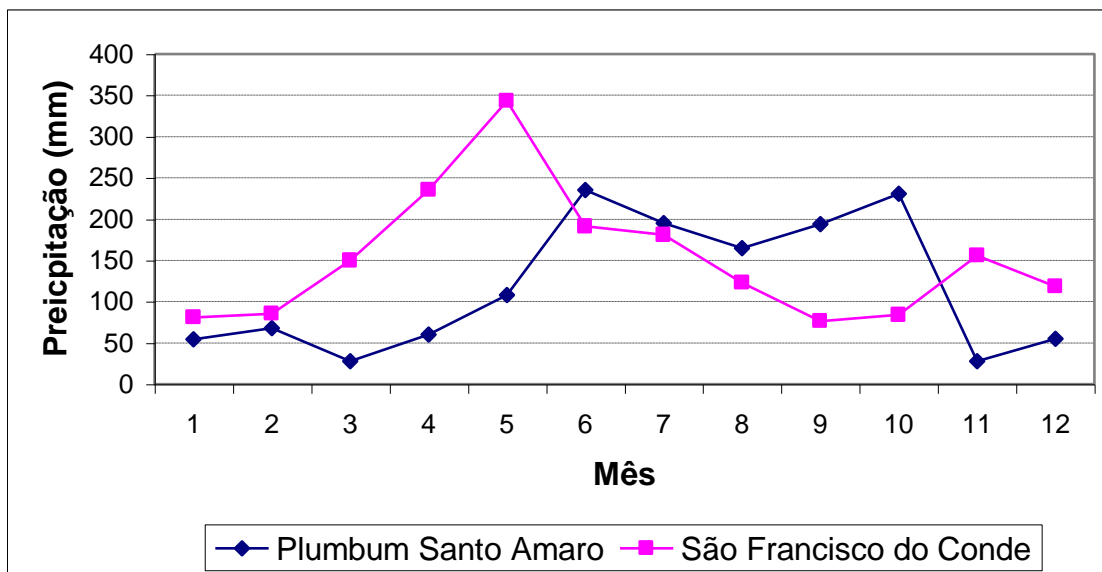
8.1.1 – As águas pluviais e sua interferência na lixiviação e/ou solubilização da escória.

O pH da água da chuva medido nas 22 semanas antes do recobrimento da escória (Figura 7.3), predominantemente alcalino, caracteriza este parâmetro como principal mecanismo de controle natural de lixiviação e/ou solubilização da escória contaminada (SOLOMONS 1995, KABATA-PENDIAS 1995 e BORBA *et al.* 1996). Esta condição de alcalinidade do sistema lixivia de forma branda os metais Pb, Cd, Cu, Zn, Al, Mn e Fe e solubiliza o Ca e o Mg carregando-os para a zona alagadiça.

Comparando os valores mensais coletados no ano de 2001 pelo pluviômetro da Plumbum (Figura 8.1) com a média pluviométrica medida durante o período de 1913-1985 na estação meteorológica operada pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), localizado no Município de São Francisco do Conde, próximo a Santo Amaro, podemos observar que os valores coletados nos cinco primeiros meses e os cinco meses seguintes do ano em Santo Amaro foram, respectivamente, inferiores e superiores à média da região (BAHIA 1996).

O volume pluviométrico para os primeiros cinco meses da primeira etapa corresponde a 318 mm medidos na Plumbum em Santo Amaro e comparado com os 894 mm médios da estação de São Francisco do Conde, demonstra que ocorreu um ano atípico de precipitação pluviométrica. Estes dados são referendados pela grande estiagem que se abateu no Brasil no ano de 2001, provocando o maior programa de controle de energia causado diretamente pelos baixíssimos níveis de água dos reservatórios brasileiros.

O volume de precipitação semanal apresenta valores destacados acima de 50 mm na nona e décima oitava semanas (Figura 8.1), o que poderia contribuir para um processo de maior lixiviação e/ou solubilização da escória. Porém, para os parâmetros de suporte das águas superficiais somente o OD (Figura 7.7) apresenta maior valor na nona semana, justificado pelo maior volume de água no sistema, o mesmo não acontecendo na décima oitava semana quando o OD é extremamente baixo.



Fonte: Modificado de BAHIA (1996)

Figura 8.1 – Valores pluviométricos mensais medidos na Plumbum no ano de 2001 e valores médios mensais para a região próxima a Santo Amaro.

Verificando os valores de pH da água da chuva na primeira e décima primeira semanas (Figura 7.3), quando foram medidos concentrações inferiores a seis, e portanto, induzindo tendência a uma maior remoção dos metais contidos na escória pode-se avaliar que esta correlação direta não é observada na primeira semana. Porém na décima primeira semana as concentrações dos metais Cd, Pb, Cu e Zn (Figuras 7.9; 7.10; 7.11 e 7.12) no ponto de surgência da escória estão entre as três maiores concentrações do período.

Quanto aos elementos de suporte Al, Ca, Fe, Mn e Mg (Figuras 7.13; 7.14; 7.15; 7.16 e 7.17), foi observado que na primeira semana não apresentam nenhuma correlação entre o pH baixo e a maior concentração desses elementos na surgência do barramento da escória, enquanto que para a décima primeira semana, somente o alumínio apresenta concentrações significativas. Já o Ca e o Mg apresentaram elevadas concentrações na entrada das águas superficiais, em função das suas altas percentagens na escória e por ser muito lixiviado e/ou solubilizado mesmo em ambiente neutro a alcalino.

Os quatro metais tóxicos e os metais de suporte avaliados na entrada da zona alagadiça apresentam concentrações baixas na nona e décima oitava semanas, demonstrando a inexistência de correlação direta entre elevados volumes da precipitação (Figura 7.2) e os metais lixiviados da escória.

Os valores médios da composição química da escória (Quadro 7.1) determinados por Fluorescência de Raio-X foram avaliados com a análise apresentada pelo CRA (1992) e OLIVEIRA (1977) (Quadro 8.1):

Quadro 8.1 – COMPOSIÇÃO DA ESCÓRIA DA PLUMBUM

| COMPOSIÇÃO | OLIVEIRA (1977) | CRA (1992) | ANJOS (2003) |
|------------------|-----------------|------------|--------------------------------|
| SiO ₂ | 20 a 25% | 20 a 25% | 21,5 a 25,5% |
| FeO | 28 a 35% | 28 a 35% | 23,3 a 26,6% |
| CaO. | 15 a 20% | 15 a 20% | 20,4 a 23,2% |
| Pb | 1 a 3% | 1 a 3% | (PbO) 3,25 a 5,35% |
| Zn | 8 a 17% | 8 a 12% | (ZnO) 11,3 a 15,3% |
| S | 1 a 3% | 1 a 3% | (SO ₃) 1,7 a 3,72% |
| Cd | | 25 g/t | Não foi detectado |
| Cu | | | (CuO) 0,08 – 0,61% |

Todavia, os pareceres do CRA (1992) e OLIVEIRA (1977) não apresentam referência quanto ao método analítico aplicado para determinação da composição da escória. Daí, não ser possível comparar estes dados em função dos diferentes resultados, possivelmente, estarem correlacionados a diferentes métodos analíticos (Microscópio Eletrônico de Varreduras; Fluorescência de Raio – X, Forno de Grafite; Plasma Ótico e Absorção Atômica por Chama).

A partir dos dados do volume e pH da precipitação foi realizado um levantamento estatístico utilizando os Boxplots (TOLOI et al. 2002) com objetivo de observar possíveis pontos discrepantes no conjunto de dados. A Figura 8.2 mostra que o volume da precipitação não apresentou valores discrepantes nas 22 semanas da primeira etapa, ficando os pontos discrepantes para valores ocorridos nos meses de julho, setembro e outubro do mesmo ano, enquanto na Figura 8.3 verifica-se um valor discrepante muito baixo para o pH da precipitação na primeira semana de janeiro.

Utilizando o gráfico de séries suavizadas⁵⁰, verifica-se que o ano de 2001 foi atípico em relação ao volume de precipitação, pois, à média da região (Figura 8.1) no período chuvoso vai do mês de abril a julho, enquanto pelo gráfico de suavização vê-se claramente que o período chuvoso vai de junho a outubro (Figura 8.4). Já o gráfico de suavização do pH da precipitação demonstra que a água da chuva está passando de levemente ácida a alcalina (Figura 8.5).

⁵⁰ A suavização é obtida tirando-se a média aritmética de cada quatro observações consecutivas e, seu objetivo é verificar uma tendência na série, através da diminuição da variabilidade dos dados (TOLOI et al. 2002).

Todavia, já que não se tem nas proximidades da cidade de Santo Amaro emissão de particulados atmosféricos que interfiram no pH da água da chuva, pode-se mensurar que este fato pode estar relacionado à direção dos ventos (leste-oeste) e às emissões da Refinaria Landulfo Alves e da Siderúrgica do Brasil, localizadas a norte da Baía de Todos os Santos e que no verão devido à pequena condensação de nuvens, pode concentrar principalmente o enxofre interferindo no pH das águas pluviais da região.

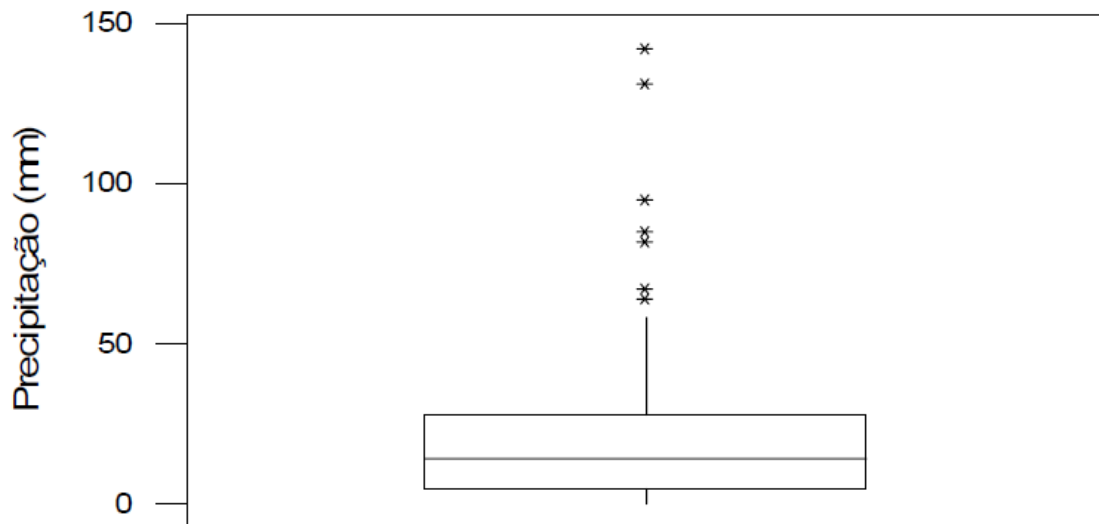


Figura 8.2 - *BoxPlot* do volume da precipitação

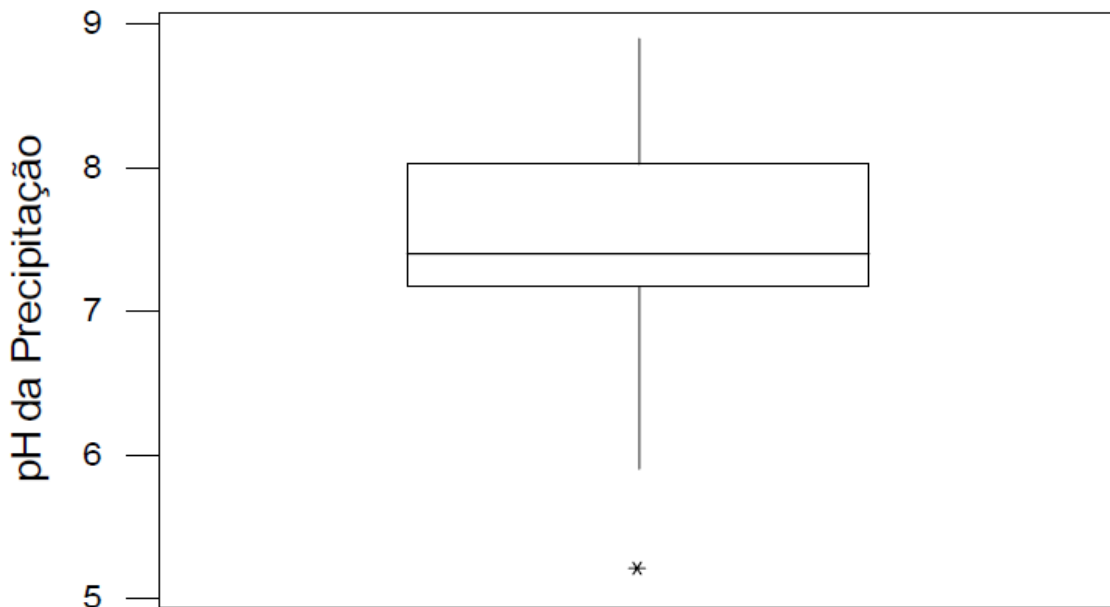


Figura 8.3 - *BoxPlot* do pH da precipitação

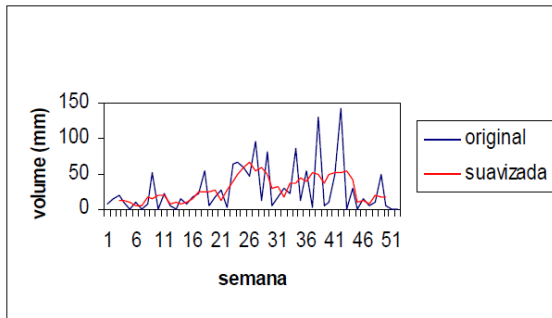


Figura 8.4. - Volume da precipitação

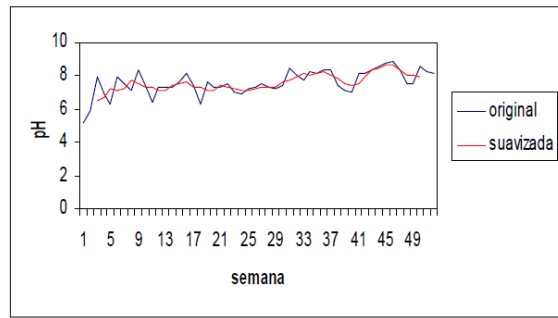


Figura 8.5. - pH da precipitação

8.1.2 – Comportamento dos metais nas águas superficiais na entra e saída da zona alagadiça

As águas superficiais no sítio da Plumbum se comportam como o principal vetor de transporte dos metais. O entendimento da forma como os metais estão sendo lixiviados e/ou solubilizados da escória para a zona alagada determina os principais mecanismos e condições para a remoção e potencial disponibilidade dos elementos pesquisados.

A medida das concentrações dos metais e de parâmetros de suporte na entrada e saída da zona alagada permite avaliar a eficiência deste sistema úmido como ambiente propício à remoção dos metais e à possível interferência dos parâmetros de suporte na precipitação e/ou solubilização dos metais.

As concentrações dos metais Cd, Pb, Cu e Zn representadas nas Figuras 7.9; 7.10; 7.11 e 7.12 apresentam sempre níveis destes elementos mais elevados na entrada da zona alagadiça do que na saída. Neste caso é possível observar (Figura 8.6) que existe uma forte correlação entre as concentrações de chumbo, cobre e zinco e, em menor proporção o cádmio. Este fato pode ser decorrente da alta solubilidade que o cádmio apresenta quando se encontra em águas com pH entre 6 e 9 (SMITH et al. 1995), como no caso da wetland da Plumbum (Figura 7.4), enquanto para o Pb, Cu e o Zn, o pH encontrado na entrada da zona alagadiça favorece a precipitação destes metais.

Quanto aos metais pesados no ponto de saída da zona alagadiça suas concentrações estão fortemente correlacionadas com aos processos biogeoquímicos que ocorrem nas águas superficiais e sedimentos tais como: precipitação, sorção, complexação e oxi-redução (BOURG e LOCH 1995).

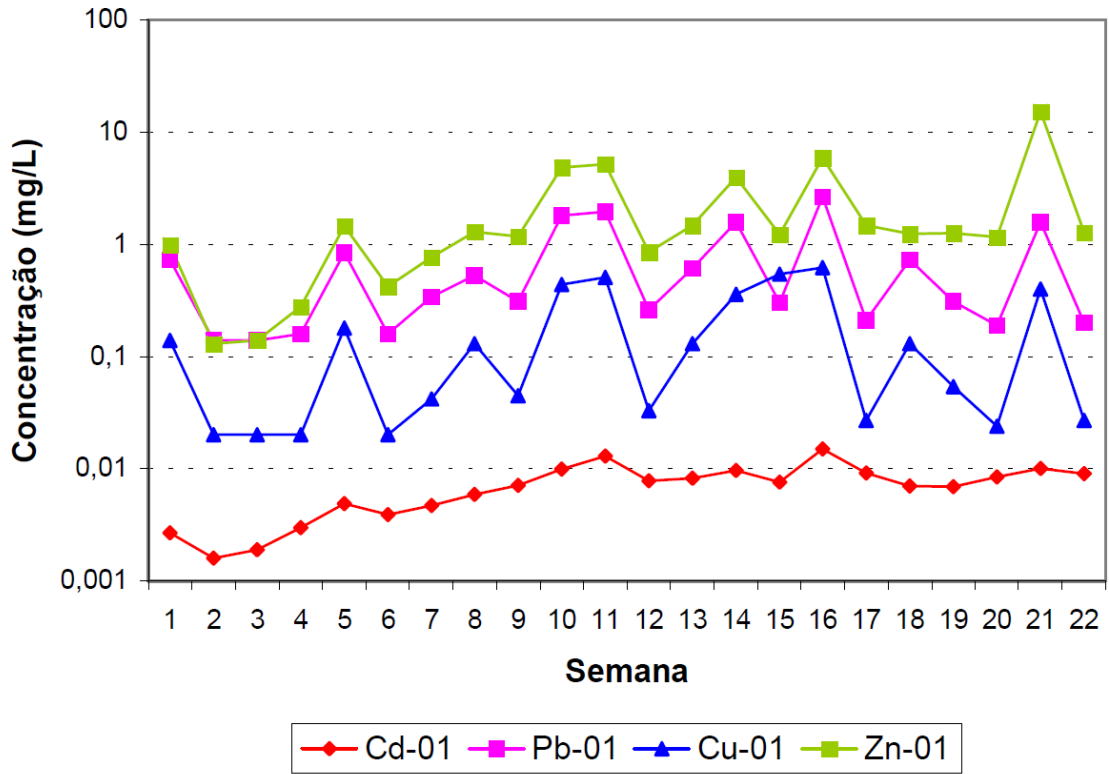


Figura 8.6 – Correlação das concentrações dos metais na entrada da zona alagadiça

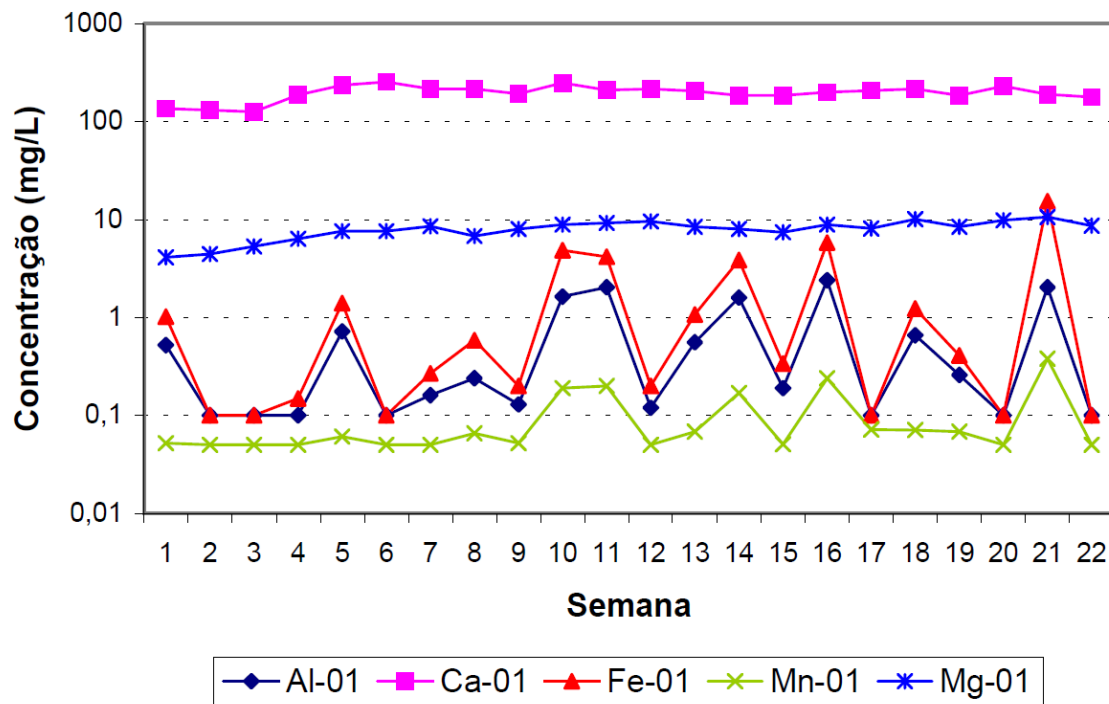
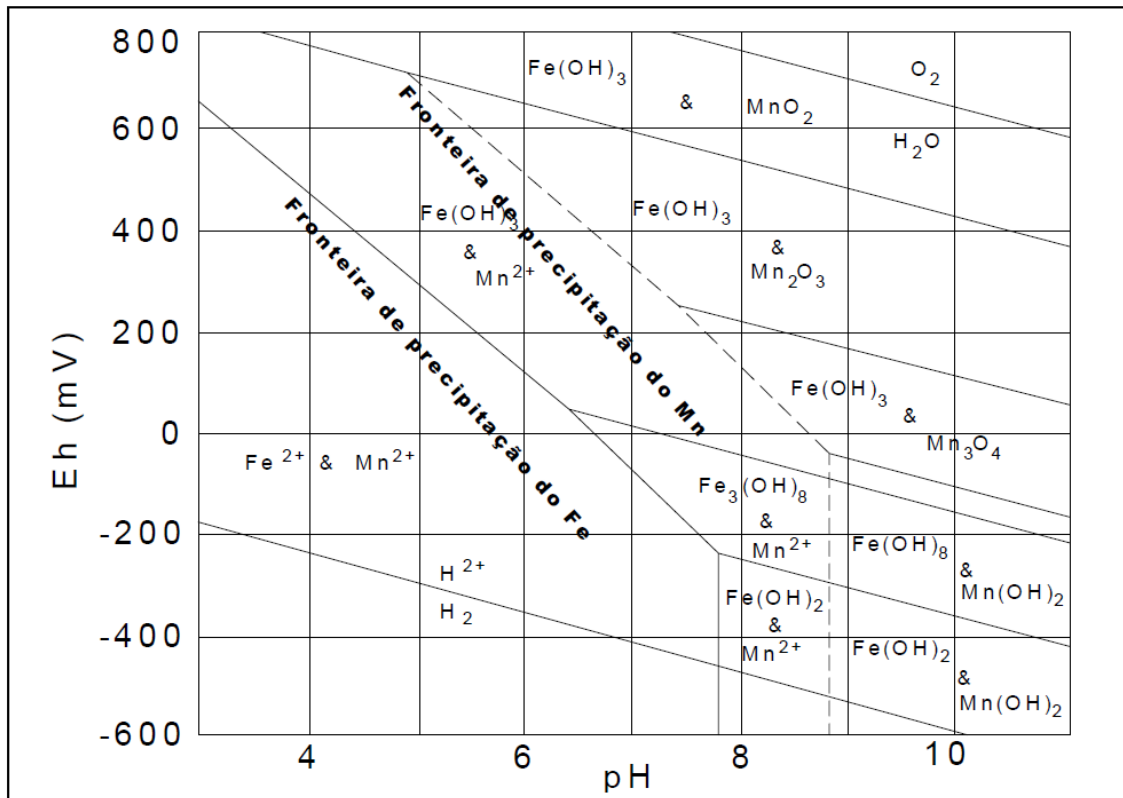


Figura 8.7 – Correlação entre os elementos de suporte na entrada da zona alagadiça



Fonte: Adaptado de FAULKNER e RICHARDSON (1990) apud SENGUPTA (1993)

Figura 8.8 - Diagrama de estabilidade do ferro e do manganês em função do pH e do Eh.

A avaliação dos metais pesados - chumbo, cádmio, cobre e zinco - nas águas superficiais da zona alagadiça da Plumbum mostrou as seguintes peculiaridades:

- O chumbo e o cádmio apresentam no ponto de entrada (P1) da zona alagadiça 100% das amostras acima dos limites estabelecidos pela resolução Conama, enquanto para o zinco e cobre há, respectivamente, 91% e 82% de ultrapassagens;
- O cobre e o zinco estão sendo removidos 100%, enquanto o chumbo está sendo retido 82% e o cádmio 73%;
- A seletividade dos metais na saída da zona alagadiça é: Cu e $Zn > Pb > Cd$. Esta seletividade está de acordo com SOUZA et al. (2000), que estabelece que o Cu e o Zn tem maior facilidade de formar compostos de baixa solubilidade, como hidróxidos, carbonatos e sulfetos, explicando, em parte, a diminuição na concentração desses elementos nas águas superficiais; e
- O cádmio foi o menos seletivo dos metais pesados (27%). Este fato vem a comprovar que o Cd é o mais solúvel dos metais pesquisados; e
- As concentrações de chumbo ainda estiveram acima do padrão da Resolução Conama em 18% das amostras.

Uma avaliação estatística dos metais Pb, Cu, Zn e Cd nos pontos de entrada e saída da zona alagadiça por meio de Boxplots demonstrou que: o cádmio (Figura 8.9) e o cobre (Figura 8.11) não apresentam nenhum ponto discrepante em relação aos demais, tanto no ponto 01 quando no 02. Na Figura 8.10 observa-se que, para chumbo no ponto 01 houve uma concentração bem acima das demais, que corresponde à observação da 16a semana, enquanto no ponto 02, apareceram três valores discrepantes. Para o zinco (Figura 8.12), no ponto 01 também há um valor alto em relação aos demais, correspondente à última semana de maio e, no ponto 02, todas as concentrações foram muito baixas, ou seja, o chumbo e o zinco apresentam valores discrepantes muito maiores que os valores médios encontrados.

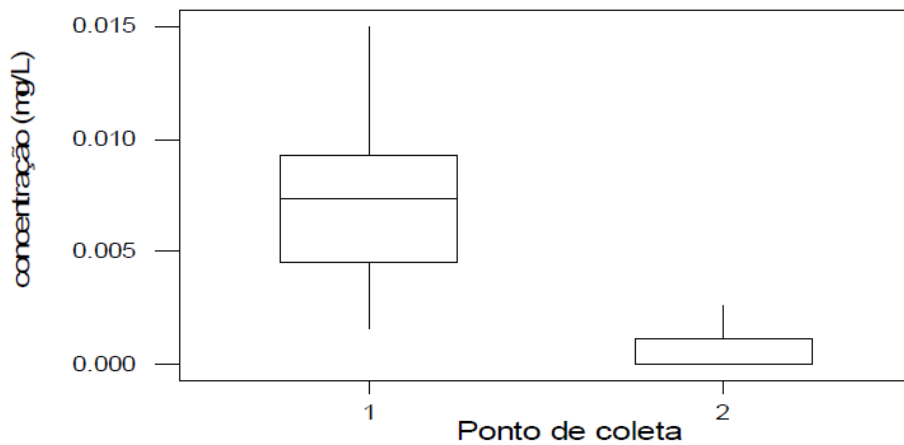


Figura 8.9 - BoxPlot da concentração de cádmio



Figura 8.10 - BoxPlot da concentração de chumbo

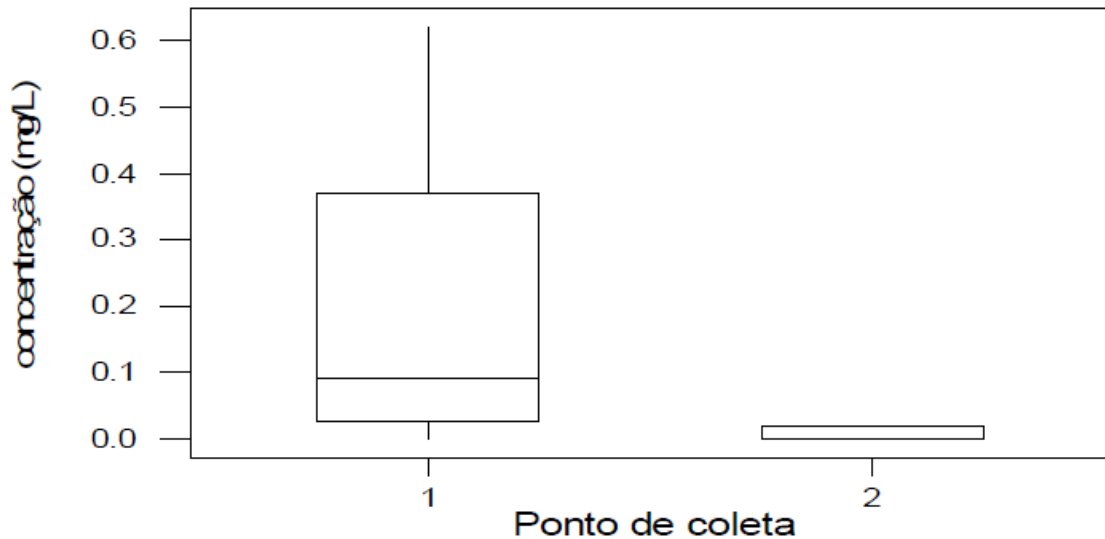


Figura 8.11 - *BoxPlot* da concentração de cpbre

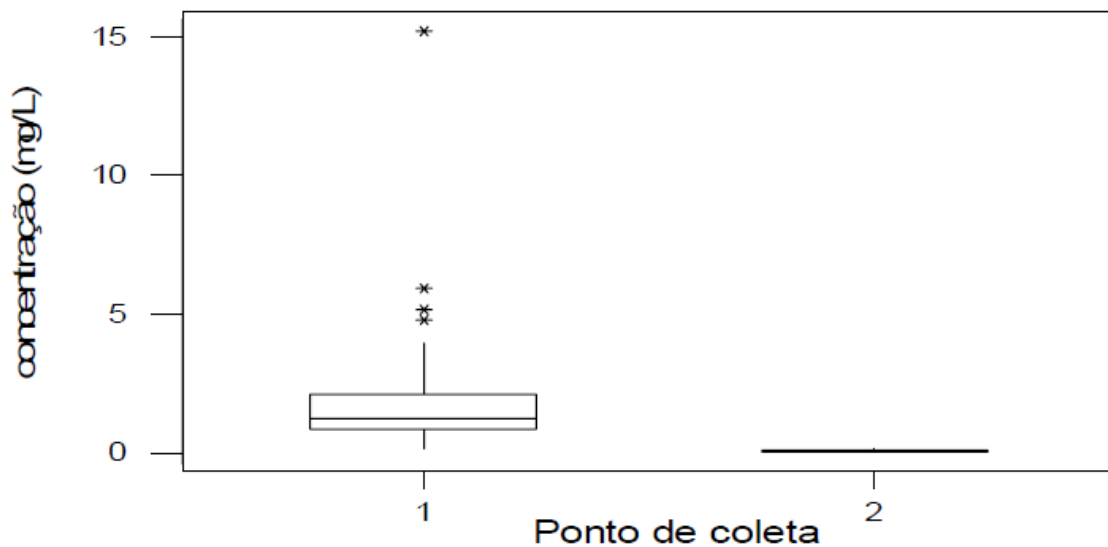


Figura 8.12 - *BoxPlot* da concentração de zinco

Os gráficos da série suavizada foram realizados para os metais cádmio (Figura 8.13 e 8.14) e chumbo (Figuras 8.15 e 8.16) para os pontos de entrada e saída da zona alagadiça, enquanto para os metais cobre e zinco (Figuras 8.17 e 8.18) foram realizados gráficos somente para o ponto de entrada, em função de todos os valores encontrados na saída da zona alagadiça estarem abaixo dos limites estabelecidos pelo CONAMA e também abaixo do limite de detecção da análise química.

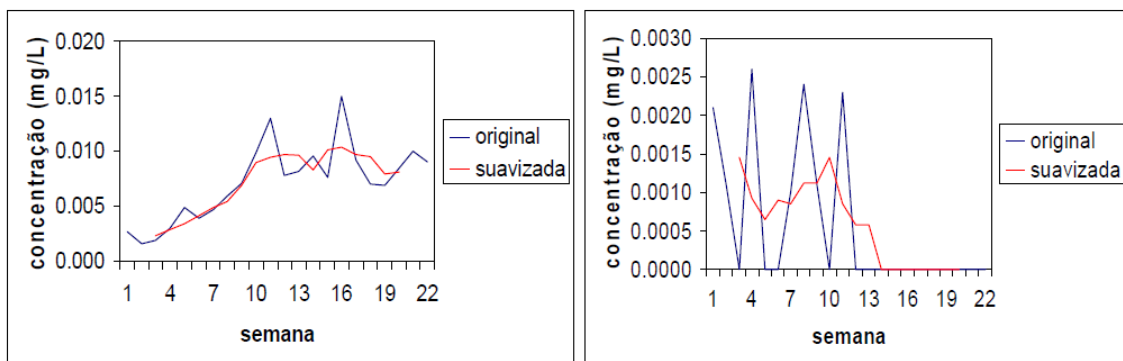
Os gráficos dos pontos 01 de cádmio, chumbo, cobre e zinco apresentam uma tendência de aumentos destes elementos, mais especificamente entre a oitava e décima

nona semanas, enquanto os pontos de saída para o cádmio e o chumbo apresentam uma tendência de diminuição destes metais com o decorrer do tempo.

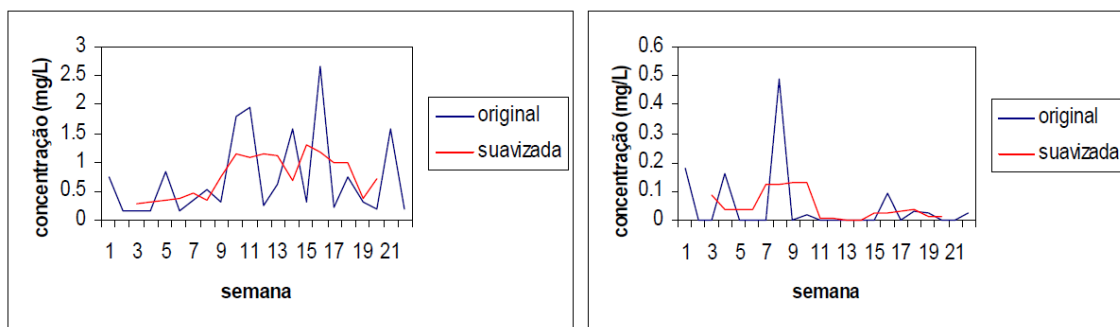
Este fato pode estar relacionado ao aumento do volume de água precipitada, o que proporciona o aumento da lixiviação e solubilização dos metais, culminando com o aumento do oxigênio dissolvido nas águas superficiais e propiciando, juntamente com o pH alcalino a precipitação e remoção dos metais no sistema alagado.

Para verificar a existência de uma correlação entre as concentrações dos metais nos pontos 01 e 02 e o volume e pH da precipitação foram realizadas duas análises estatísticas. A primeira denominada Matriz de correlações de Pearson (Tabela 8.1) que teve como objetivo verificar se existe relação linear entre: Volume da precipitação e seu pH; pH da precipitação e concentração dos metais no ponto 01; volume da precipitação e concentração dos metais no ponto 01; e concentração dos metais nos pontos 01 e 02. São salientados em **negrito** os coeficientes de correlação acima de 0,5.

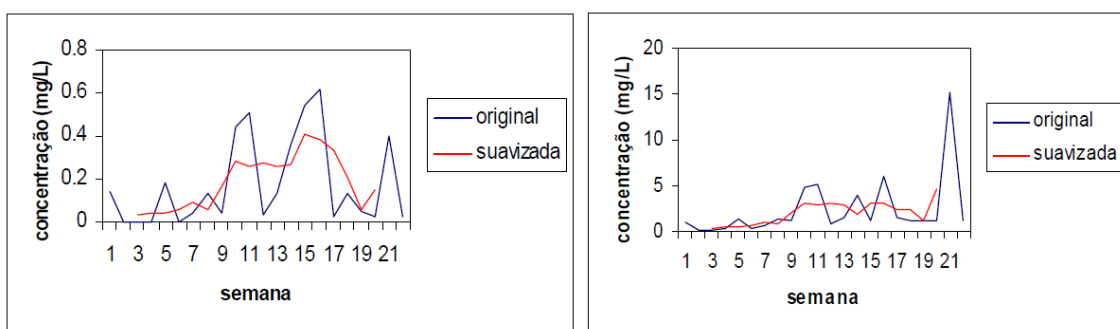
Pode-se verificar que não existe correlação estatisticamente válida entre o volume da precipitação e seu pH, entre o pH da precipitação e as concentrações nos pontos 01 e 02 e, entre o volume da precipitação e a concentração dos metais nos pontos 01 e 02. Porém, para as concentrações dos metais nos pontos 01 e 02 pode-se verificar que o zinco no ponto 01 apresentou correlação positiva para todos os outros metais pesados ($Pb1 > Cu1 > Cd1$), assim como o $Cu1/Pb1$ e o $Pb1/Cd1$ apresentam respectivamente, as maiores correlações positivas entre os metais, ou seja, é possível que os processos de lixiviação e/ou solubilização que ocorrem no barramento da escória e que carregam os metais para o ponto de surgência, estejam ocorrendo, simultaneamente, sem muitas alterações físico-químicas significantes.



Figuras 8.13 e 8.14 - respectivamente cádmio nos pontos 01 e 02



Figuras 8.15 e 8.16 - respectivamente chumbo nos pontos 01 e 02



Figuras 8.17 e 8.18 - respectivamente cobre no ponto 01 e zinco no ponto 01

Tabela 8.1 – Matriz de correlações de Pearson

| Variáveis | Cd1 | Cd2 | Pb1 | Pb2 | Cu1 | Cu2 | Zn1 | Zn2 | Volume |
|---------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------|--------|--------|
| Cd2 | -0,272 | | | | | | | | |
| Pb1 | 0,730 | -0,032 | | | | | | | |
| Pb2 | -0,158 | 0,630 | 0,000 | | | | | | |
| Cu1 | 0,703 | -0,081 | 0,853 | -0,038 | | | | | |
| Cu2 | 0,320 | -0,476 | 0,087 | -0,172 | 0,167 | | | | |
| Zn1 | 0,574 | -0,147 | 0,693 | -0,103 | 0,624 | 0,210 | | | |
| Zn2 | -0,084 | 0,084 | 0,024 | -0,614 | -0,020 | -0,563 | -0,106 | | |
| Volume | 0,137 | 0,013 | 0,077 | -0,126 | -0,002 | 0,077 | 0,172 | 0,048 | |
| pH | 0,330 | -0,453 | -0,010 | -0,201 | -0,056 | 0,091 | 0,090 | -0,303 | 0,039 |

Já para os pontos de saída da zona alagadiça existe somente uma boa correlação positiva entre o Pb2 e o Cd2 e uma correlação negativa alta entre o Zn2 com o Pb2 e o Cu2.

A segunda análise estatística entre os metais foi realizada para verificar a relação linear entre as concentrações dos metais nos pontos 01 e 02 e, entre o volume e o pH da precipitação, utilizando a análise de causalidade⁵¹ (CUNHA 1997). Para avaliar a causalidade entre os parâmetros pesquisados foi utilizado o modelo de causalidade em séries temporais de CUNHA (op. cit.).

A análise de causalidade é realizada, inicialmente, determinando se alguma das séries apresentam alguma correlação significativa entre as funções de autocorrelação e autocorrelação parcial; em seguida, é feito o ajuste de modelos de séries temporais utilizando o modelo autorregressivo de médias móveis (BOX et al. 1994); e finalizando com a determinação da correlação cruzada.

As funções de autocorrelação e autocorrelação parcial para volume e pH da precipitação (n=22 e 52 semanas) e concentração de metais nos pontos 01 e 02 (n=22 semanas) (ANEXO 05), demonstra que existe uma autocorrelação (Figura 8.19) e autocorrelação parcial para o volume de precipitação, quando n=52 semanas, no “lag” 4. Esta autocorrelação significa que existe uma correlação entre o volume de chuva de uma semana e o que choveu havia quatro semanas. Esta autocorrelação significa que existe uma correlação entre o volume de chuva de uma semana e o que choveu há quatro semanas.

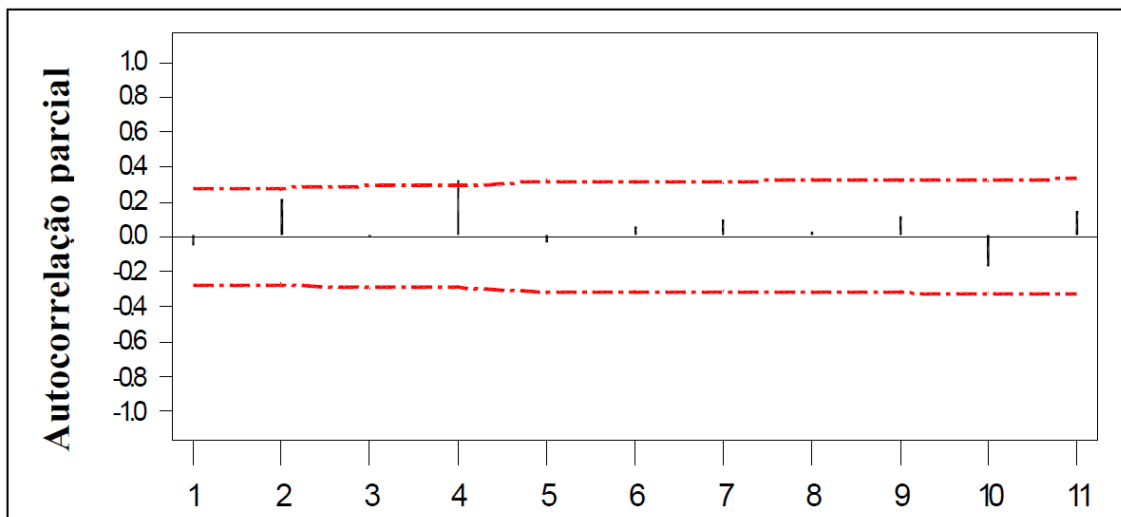


Figura 8.19 - Autocorrelação entre volume da precipitação para n = 52 semanas

⁵¹ Segundo TOLOI et al. (2002), o conceito de causalidade consiste em: sendo X_t e Y_t duas séries temporais, diz-se que X_t causa Y_t se o presente Y_t pode ser mais bem previsto usando-se valores passados de X_t , do que não utilizando esta informação, ou seja, a correlação entre duas variáveis não implica que haja relações de causa e efeito entre elas, porque pode haver associação dessas duas variáveis com uma terceira variável.

Para $n = 22$ semanas não foi possível identificar uma autocorrelação e autocorrelação parcial para o volume da precipitação.

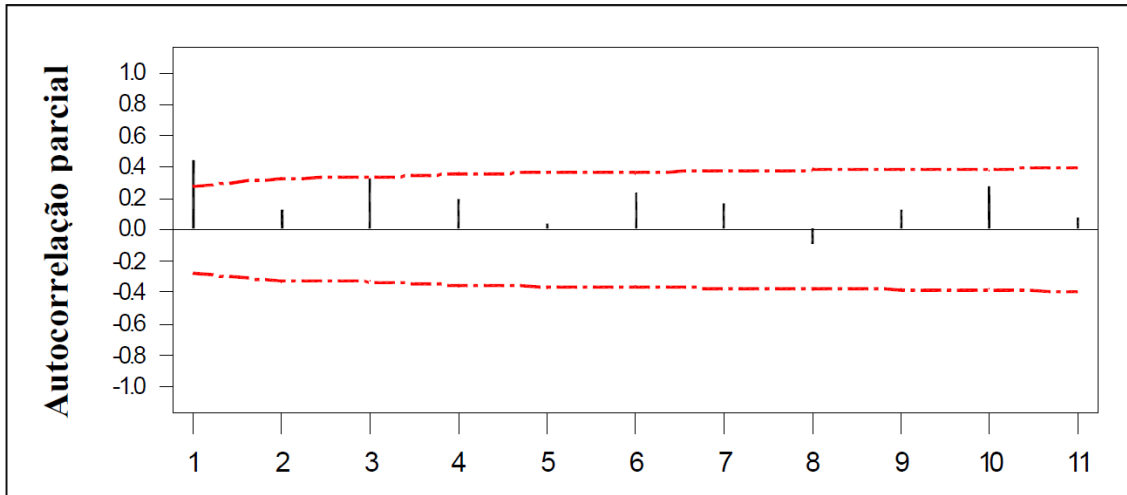


Figura 8.20 - Autocorrelação entre o pH da precipitação para $n=52$ semanas

Quanto ao pH da precipitação para $n=52$ semanas, a autocorrelação (Figura 8.19) e a autocorrelação parcial pôde identificar uma autocorrelação significativa no “lag” 1 e “lag” 3. Estes resultados indicam a existência de uma autocorrelação e autocorrelação parcial entre o pH da precipitação de uma semana e o pH da semana anterior, e com o pH de três semanas atrás. Não houve autocorrelação para o pH da precipitação quando $n=22$ semanas.

As funções de autocorrelação e autocorrelação parcial também foram realizadas para os metais pesados para $n=22$ semanas e apresentaram valores significativos para o Cd no ponto 01 (Figura 8.21 e 8.22) e Cu no ponto 02 (Figura 8.23 e 8.24) no “lag” 1.

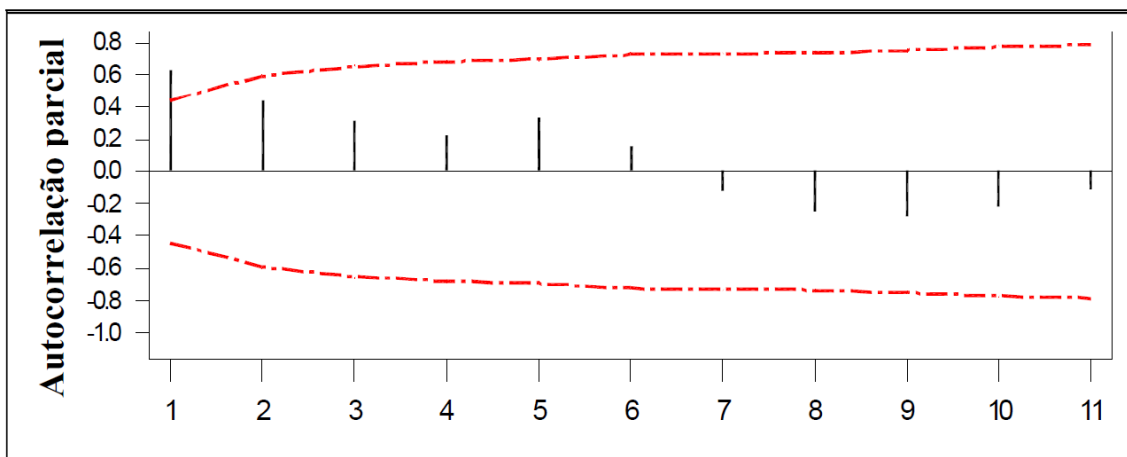


Figura 8.21 - Autocorrelação de Cd no ponto 01

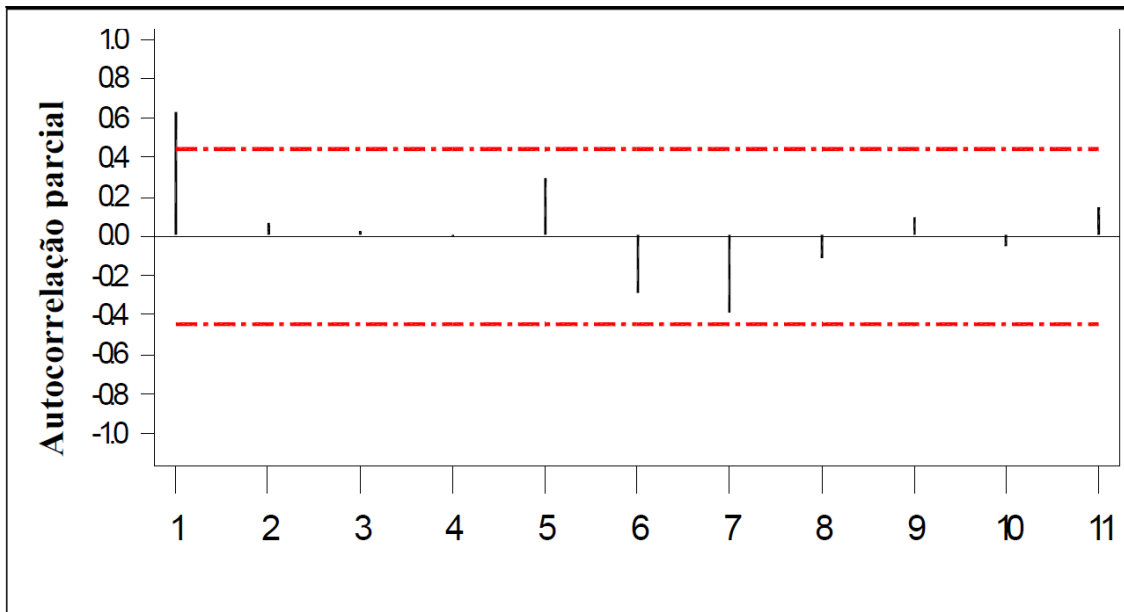


Figura 8.22- Autocorrelação parcial do Cd no ponto 01

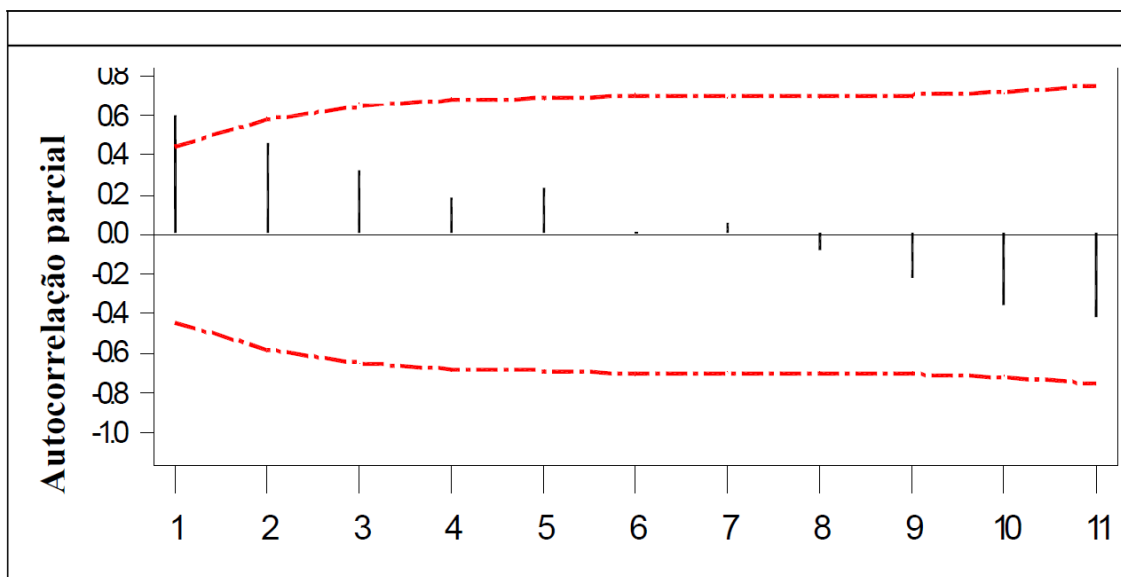


Figura 8.23 - Autocorrelação de Cu no ponto 02

As funções de autocorrelação e autocorrelação parcial para o cádmio no ponto 01 e o cobre no ponto 02, que apresentaram valores significativos no “lag” 1, indicam que a concentração de cada um desses metais, observada em uma semana, está correlacionada com a concentração na semana anterior. Para chumbo e zinco nos pontos 01 e 02, cádmio no ponto 02 e cobre no ponto 01 não foi observado nenhuma autocorrelação significativa.

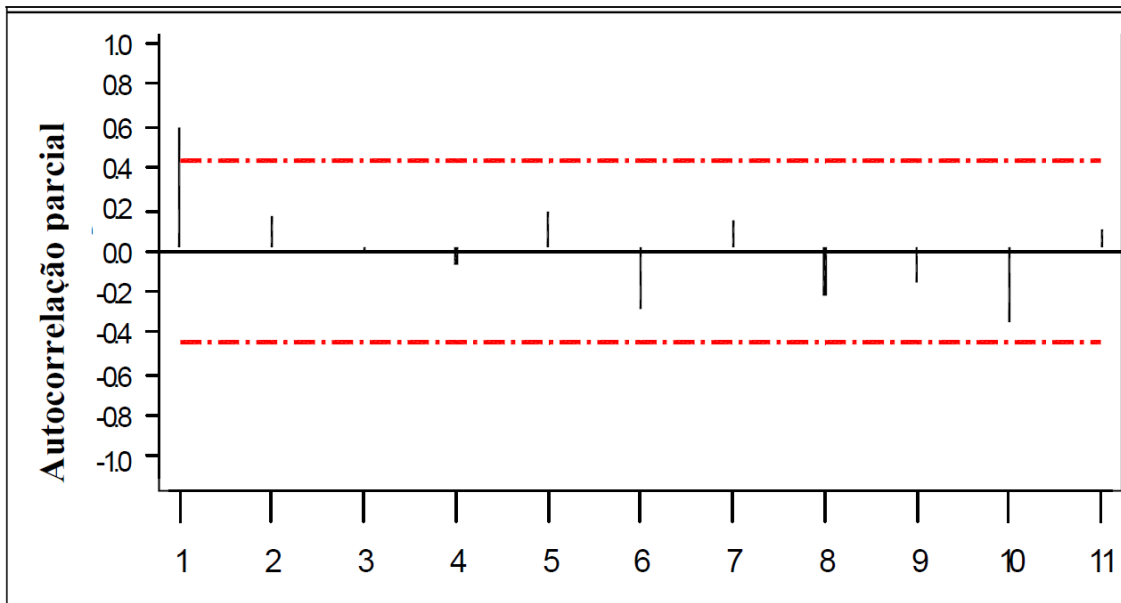


Figura 8.24 - Autocorrelação parcial do Cu no ponto 02

As funções de autocorrelação e autocorrelação parcial para o cádmio no ponto 01 e o cobre no ponto 02, que apresentaram valores significativos no “lag” 1, indicam que a concentração de cada um desses metais, observada em uma semana, está correlacionada com a concentração na semana anterior. Para chumbo e zinco nos pontos 01 e 02, cádmio no ponto 02 e cobre no ponto 01 não foi observado nenhuma autocorrelação significativa.

A segunda etapa da análise de causalidade é feita por meio do ajuste dos modelos e das funções de autocorrelações e autocorrelação parcial significativa. O resultado do ajuste obtido por meio de modelagem demonstra que as autocorrelações significantes foram excluídas, o que significa que os modelos estão bem ajustados (TOLOI et al. 2002).

A terceira etapa da análise de causalidade é obtida após o ajuste do modelo e o cálculo das correlações cruzadas de interesse da pesquisa. As conclusões são:

- correlação cruzada entre o volume da precipitação e cada um dos metais no ponto de entrada da zona alagadiça, para verificar se a concentração do metal no ponto 01 depende do volume da precipitação. As figuras 8.25, 8.26 e 8.27 denotam que a concentração dos metais no ponto 01 não possuem relação linear com o volume da precipitação, pois nenhuma causalidade foi detectada;
- correlação cruzada entre o pH da precipitação e cada um dos metais no ponto de entrada da zona alagadiça, para verificar se a concentração do metal no ponto 01 depende do pH da precipitação. Analisando as Figuras 8.25, 8.26 e 8.27 verifica-se que há causalidade entre o pH da precipitação e os metais cádmio, chumbo e cobre no ponto 01, por meio de uma correlação no “lag”1, o que indica que a concentração desses metais no “lag”1 é

influenciada linearmente pelo pH da precipitação da semana anterior, ou quanto maior o valor do pH da água da chuva, maior a concentração destes três metais o que esta em contradição com o esperado, pois a solubilidade destes metais é maior em pH ácido. As concentrações de zinco não apresentaram dependência linear com pH da precipitação.

- correlação cruzada entre mesmo tipo de metal no ponto 01 e 02, nota-se que nenhuma casualidade foi detectada, portanto a concentração de um metal no ponto 01 não possui dependência linear, positiva ou negativa com a concentração no ponto 02, e
- correlação cruzada entre volume e pH da precipitação (22 e 52 semanas), para verificar se o pH da precipitação depende do volume da precipitação. As correlações obtidas demonstram não existir correlação linear entre o volume e o pH da precipitação.

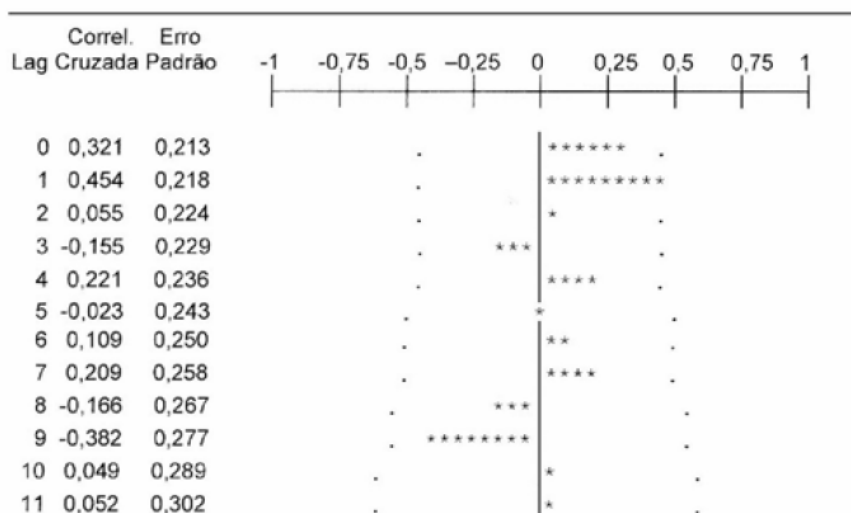


Figura 8.25 - Correlação Cruzada entre pH da Precipitação e concentração de Cádmio (mg/L) no Ponto 1

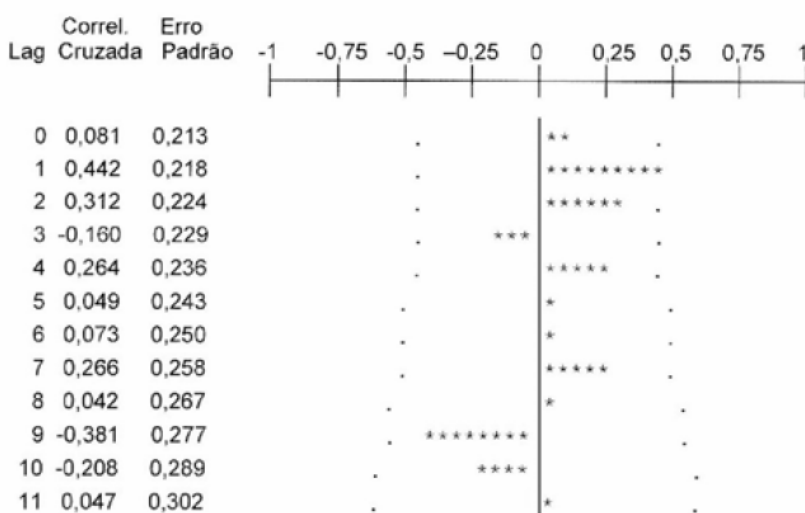


Figura 8.26 - Correlação Cruzada entre pH da Precipitação e concentração de Chumbo (mg/L) no Ponto 1

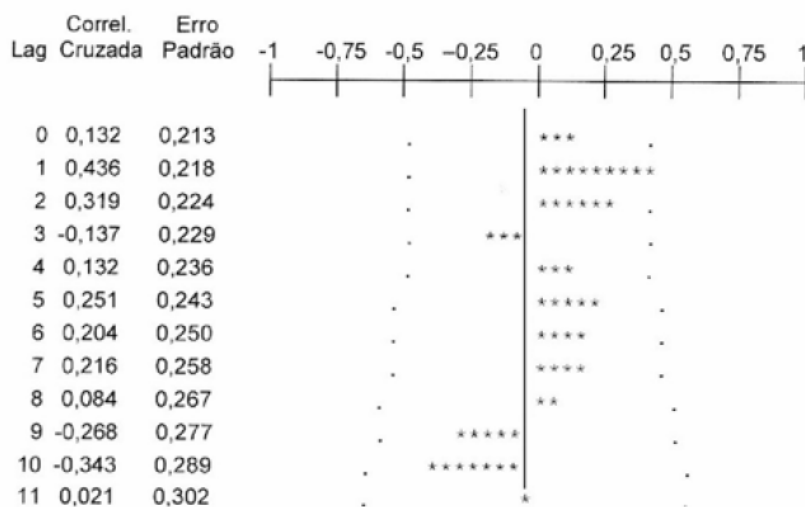


Figura 8.27 - Correlação Cruzada entre pH da Precipitação e concentração de Cobre (mg/L) no Ponto 1

8.1.3 – Avaliação da remoção e potencial disponibilidade dos metais no solo e sedimento da zona alagadiça

Os metais lixiviados e/ou solubilizados da escória contaminada são carregados para a zona alagadiça e, em função do pH alcalino e Eh oxidante das águas superficiais da zona alagadiça da Plumbum são oxidados e precipitados sob o sedimento hidromórfico.

Este processo ocorre com as reações de oxidação, predominantemente ocorrendo a oxidação do Fe^{2+} e Mn^{2+} , que, segundo SCHACHELFORD (2000), são responsáveis pela precipitação de alguns metais pesados tais como o Pb, Cd, Cu e Zn, ou a solubilização de outras espécies como o Urânio (U), Molibdênio (Mo), Selênio (Se) e Arsênio (As).

A estimativa da percentagem de metais Potencialmente Disponíveis (PD) para o meio ambiente tornou-se ferramenta essencial para o planejamento da recuperação dos sítios contaminados. A depender da toxicidade dos metais e suas vias de contaminação do sítio em estudo, o desenvolvimento do projeto terá que observar o comportamento dos metais envolvidos e seu potencial de risco a saúde pública e bens a proteger.

Os metais PD são a somatória das fases trocável, carbonática, redutível e oxidável, enquanto a fase Residual (R) é considerada como a fase não disponível. Na Plumbum foi caracterizado o potencial de disponibilidade dos metais Cd, Pb, Cu e Zn.

O cádmio, pelo seu alto poder de solubilidade, representa o metal com maior percentagem de disponibilidade entre os quatro metais avaliados (Figura 8.28), de 95 a 97%, variando nos sedimentos da zona alagadiça (AW1 a AW5) e solo (AW6) com concentrações de 20 a 177 $\mu\text{g/g}$ (Figura 8.29). Estas concentrações estão muito superiores aos valores orientativos da CETESB (2001) para solo, que apresenta como valor de intervenção para cádmio no solo de áreas industriais 40 mg/kg ($\text{mg/kg} = \mu\text{g/g}$).

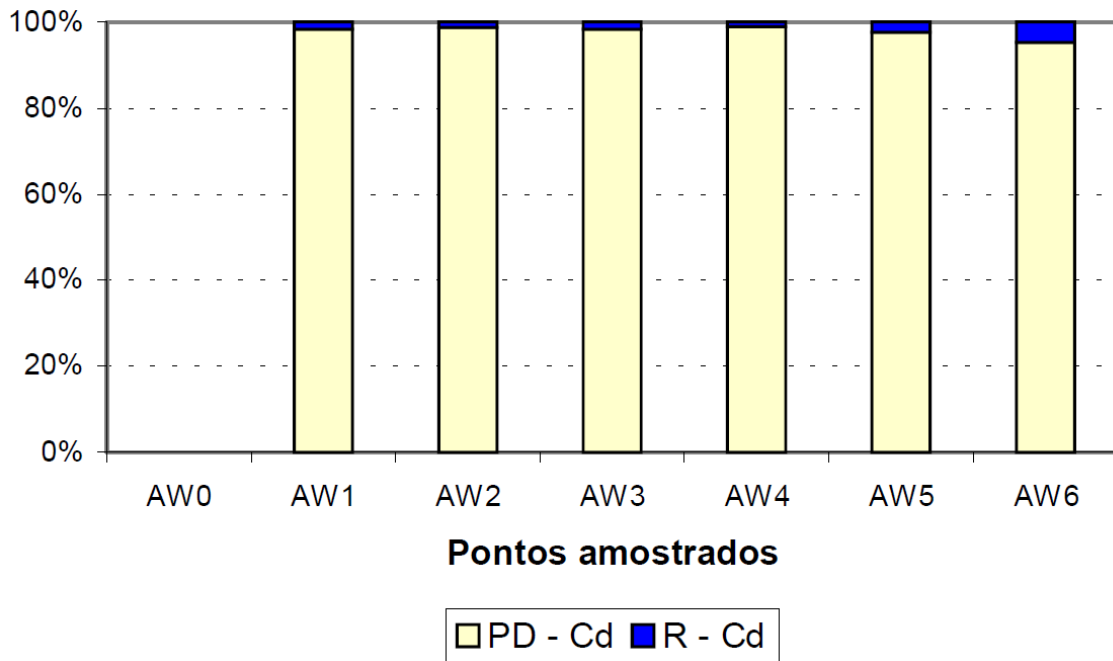


Figura 8.28 – Cádmió potencialmente disponível

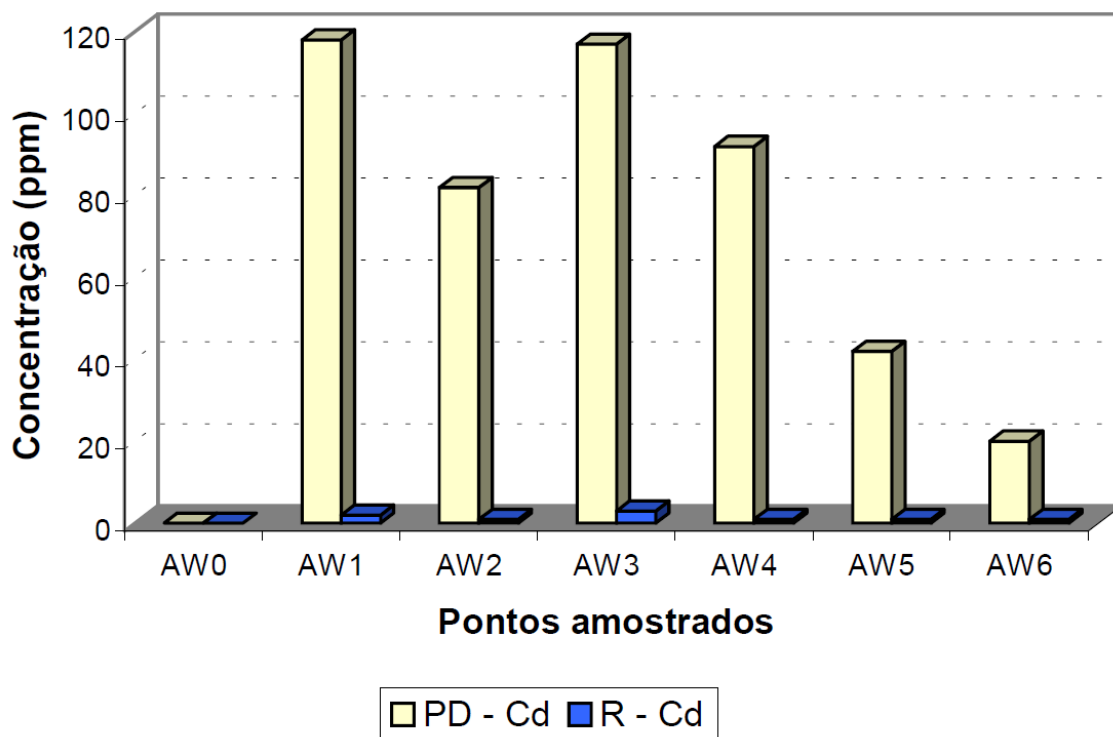


Figura 8.29 – Concentração de cádmio Potencialmente Disponível

O potencial de disponibilidade para o chumbo é extremamente alto, embora menor que o cádmio (Figura 8.30). Inicialmente em função das concentrações encontradas nos sedimentos e solo, com valores variando de 1.709 a 11.084 $\mu\text{g/g}$ de chumbo (Figura 8.31), e por representar em quase todas as amostras percentagens acima de 85% de potencial de disponibilidade.

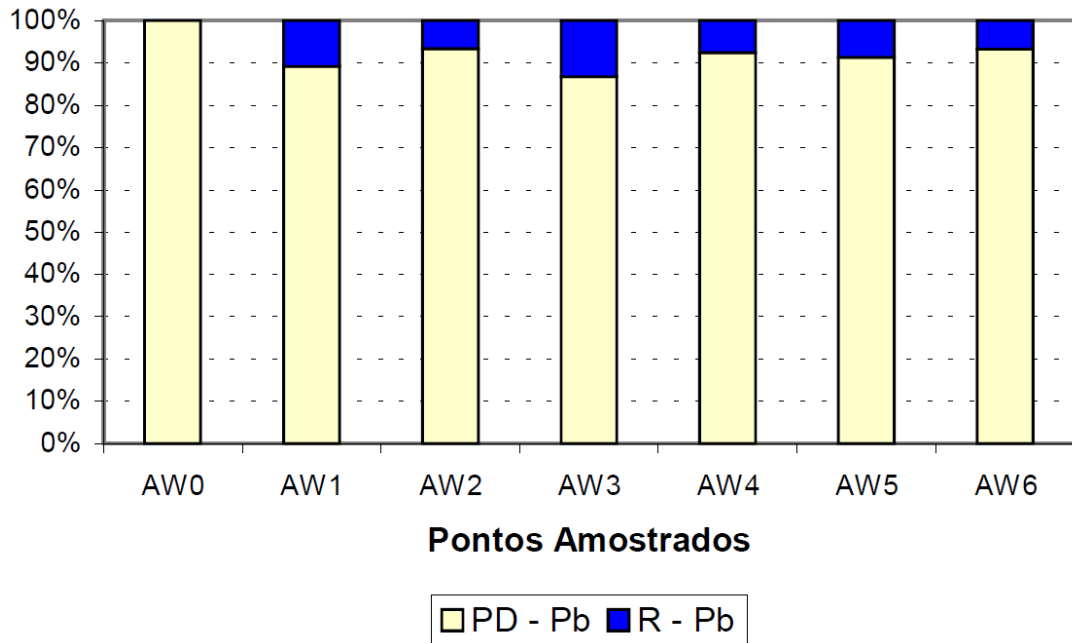


Figura 8.30 – Chumbo potencialmente disponível

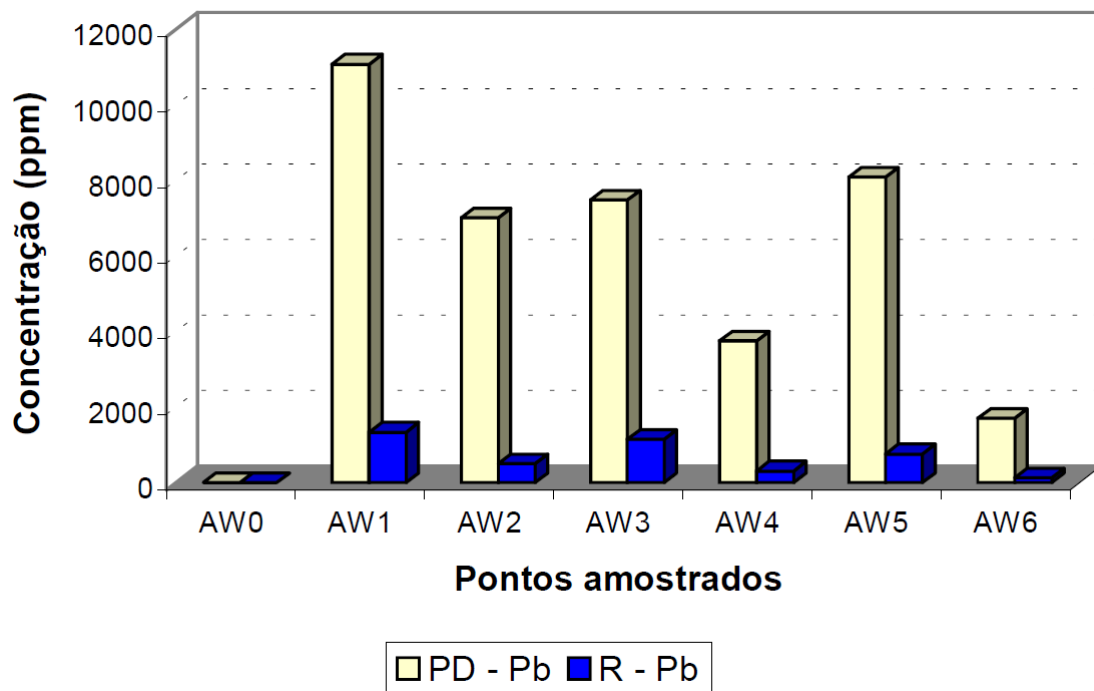


Figura 8.31 – Concentração de chumbo potencialmente disponível

O valor de referência para solos contaminados com chumbo é de 15 mg/kg, enquanto os valores orientativos para intervenção nas áreas agrícolas, residenciais e industriais são, respectivamente 200, 350 e 1200 mg/kg. Ou seja, os valores encontrados no sítio da Plumbum têm concentrações 10 vezes maiores que a exigida para remediação. O potencial de disponibilidade do chumbo varia de 85 a 92%, e depois do cádmio e o metal que apresenta o maior percentual de disponibilidade.

O cobre apresenta níveis de potencial disponibilidade variando de 70 a 30% nas amostras de sedimento (Figura 8.32), sendo que as maiores concentrações estão na amostra AW1, que apresenta valor superior ao estabelecido pela CETESB (2001) para intervenção na indústria (700 mg/kg), enquanto no sedimento foi encontrado potencialmente disponível 742 µg/g (Figura 8.33).

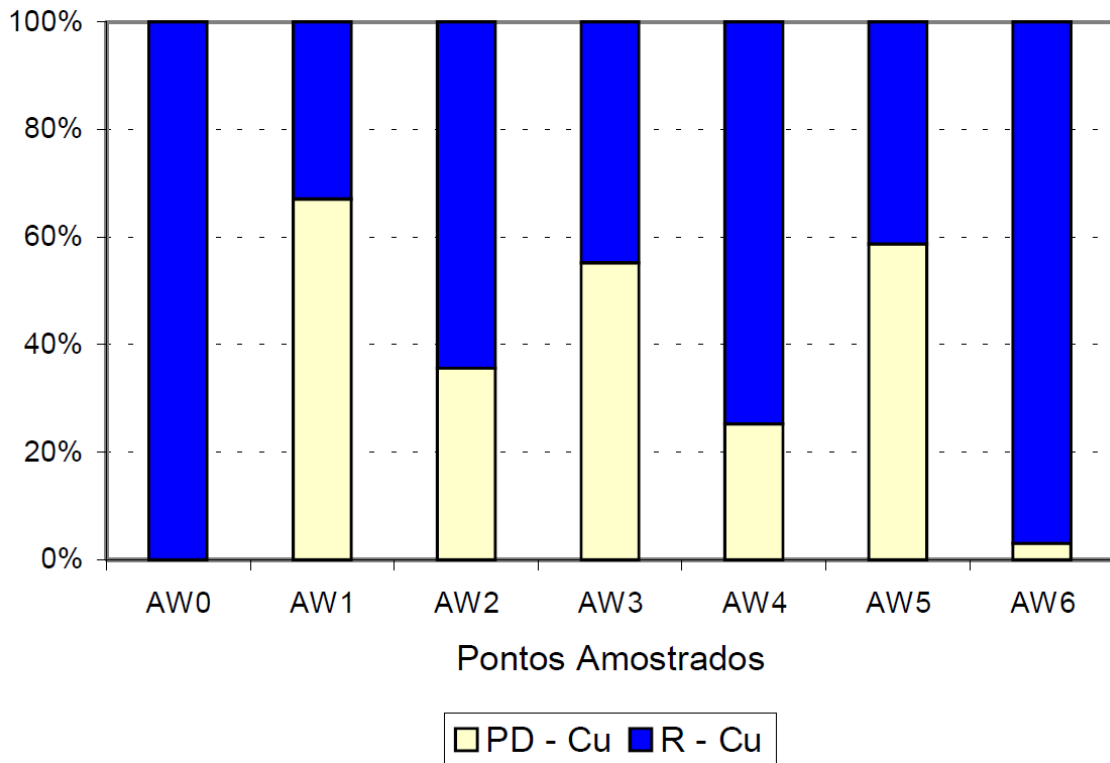


Figura 8.32 – Cobre potencialmente disponível

O cobre apresenta nos pontos de amostragem AW2, AW4 e AW6 concentrações do metal residual maior que os valores potencialmente disponíveis, ou seja, a maior parte do metal não está sendo disponibilizado para a cadeia alimentar.

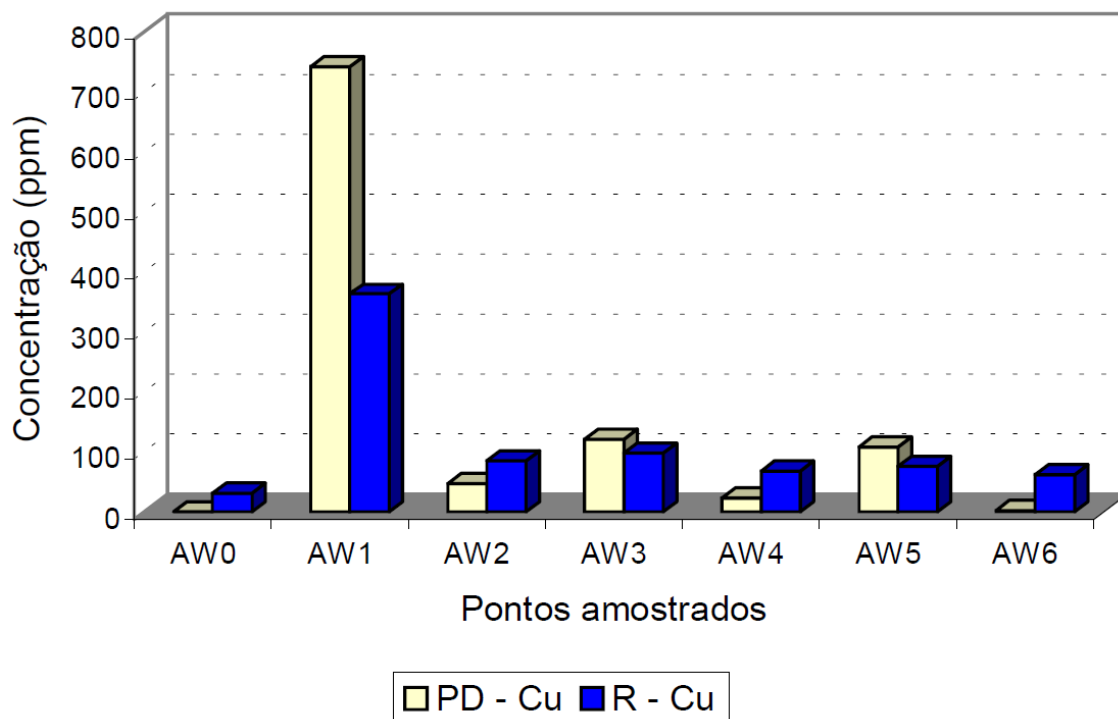


Figura 8.33 – Concentração de cobre potencialmente disponível

O zinco apresenta variação de 95 a 70% de potencial de disponibilidade nas amostras de sedimento, enquanto o solo apresenta valor um acima de 40% (Figura 8.34).

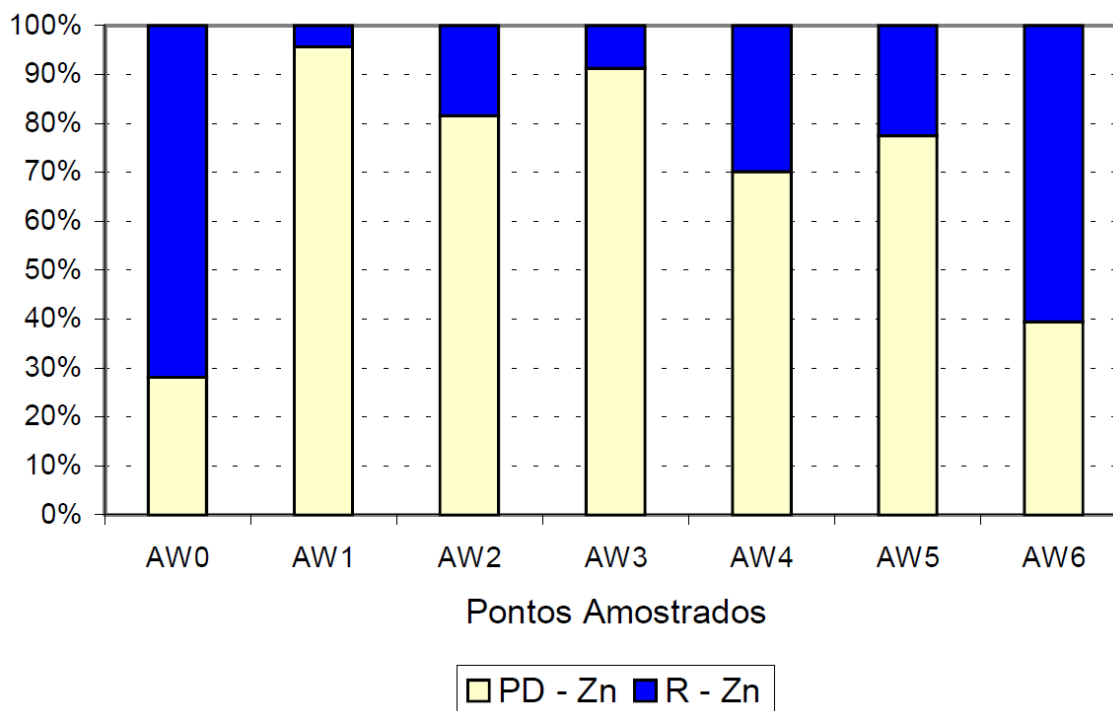


Figura 8.34 – Zinco potencialmente disponível

Os valores de sedimento variam de 840 a 8.995 $\mu\text{g/g}$, enquanto o valor de referência para a área industrial, segunda CETEB (2001) é de 1.500 mg/kg (Figura 8.35). Tanto nos pontos amostrados do sedimento AW1 e solo AW6 os valores PD são menores que as concentrações para a fase residual.

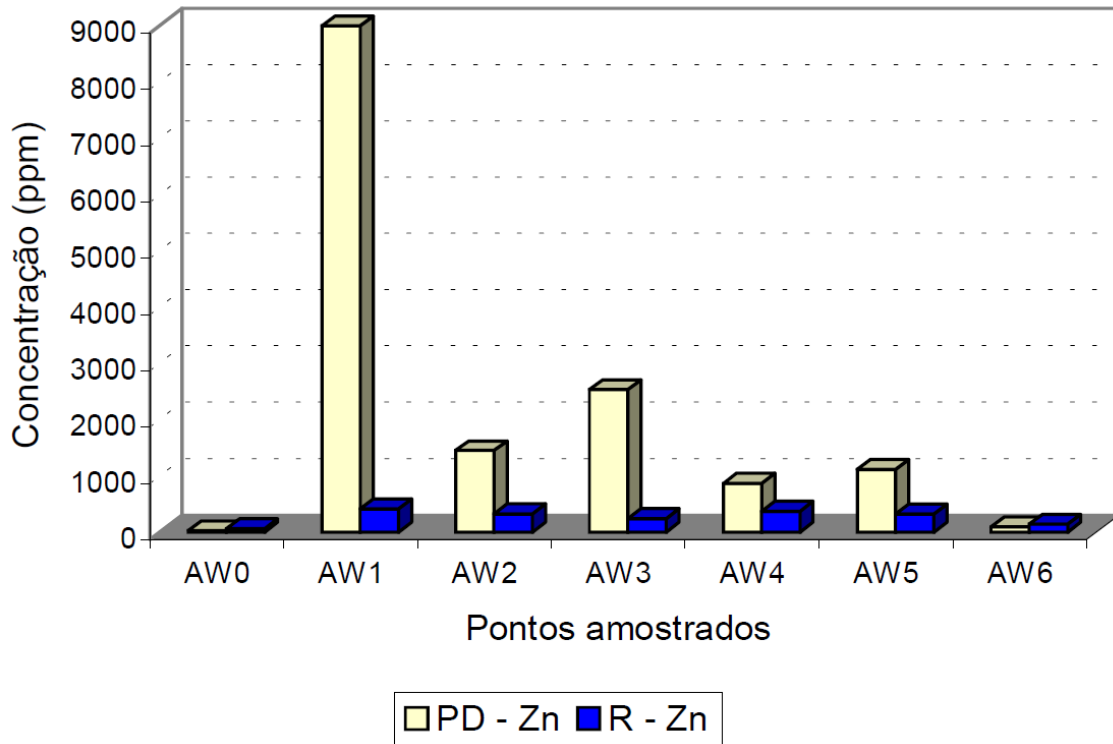


Figura 8.35 – Concentração do zinco potencialmente disponível

8.2 - Segunda etapa – Durante o recobrimento da escória

8.2.1 – Análise e discussão sobre o recobrimento da escória

O projeto de recobrimento da escória apresentado pela Plumbum foi desenvolvido e executado pela MORSA ENGENHARIA Ltda. Este projeto não atendeu ao Parecer Técnico nº 55/95 – SFA/CRA, a Ação Civil Pública n 302/97 e ao Laudo pericial, que estabelecem a implantação do “encapsulamento superficial do vale de escória ou encapsulamento hidráulico” como técnica de remediação para a área.

O projeto elaborado e executado pela MORSA apresenta as seguintes incorreções:

- 1) Com relação ao Projeto Técnico, a Plumbum deveria apresentar projeto conforme procedimentos estabelecidos pelas normas NBRs – 1183 Armazenamento de resíduos

perigosos (atual NBR 12235) e 1264 Armazenamento de resíduos não inertes. A NBR 12235, de abril de 1992, é de conhecimento público, anterior ao próprio Parecer Técnico do CRA.

Com a caracterização da escória como resíduo perigoso (SANTOS 1995 e ANJOS e SÁNCHEZ 1997), a norma a ser aplicada na área é a NBR 12235/92.

A NBR 12235/92 – Armazenamento de resíduos sólidos perigosos tem como objetivo fixar as condições exigíveis para o armazenamento de resíduos sólidos de forma a proteger a saúde pública e o meio ambiente. A aplicação da norma é indicada para resíduos Classe I – Perigosos.

O armazenamento de resíduos, especificado na NBR 12235/92, deve ser realizado como contenção temporária de resíduos, em área autorizada pelo órgão ambiental, à espera de reciclagem, recuperação, tratamento ou disposição final adequada, desde que atenda às condições básicas de segurança.

Nesta norma é estabelecido que para acondicionamento de resíduo perigoso, como é o caso da escória, deve ser realizado em armazenamento a granel “em construções devidamente impermeabilizadas”. Ainda de acordo com a norma, “é aceitável o armazenamento em montes sobre o solo, em grandes quantidades, desde que devidamente autorizado pelo órgão ambiental”.

Esta premissa está facultada no parecer técnico do CRA, que determina como pré-requisitos mínimos para armazenamento da escória o “controle da poluição do solo e das águas, tais como: prever sistema de impermeabilização da base do local de armazenamento e prever sistema de retenção de sólidos”.

Segundo a NBR 12235/92, o armazenamento de resíduos a granel dever ter um sistema de contenção e/ou impermeabilização projetado, construído e instalado de forma a prevenir qualquer migração de componentes dos resíduos para a atmosfera, para o solo subsuperficial adjacente ou para águas superficiais e subterrâneas durante a operação no local e no período de fechamento.

Como documentação complementar na aplicação da NBR 12235/92 no sitio da Plumbum é necessário consultar as normas NBR 10004 – Resíduos sólidos – Classificação e NBR 10157 – Aterros de resíduos perigosos – Critérios para projetos, construções e operação – Procedimentos.

2) A Plumbum atendeu de forma parcial a determinação do CRA de coletar toda a escória dispersa no terreno da metalurgia e dispor no vale, onde já existia grande quantidade da escória (Fotos 8.1);

- 3) O projeto da Plumbum não qualificou nem quantificou o solo contaminado, principalmente, aquele que se encontrava imediatamente abaixo da escória e que fora removido, misturado e colocado como camada de 30 cm (Foto 8.2) e que posteriormente, devido ao processo de erosão, redescobriria a escória (Foto 8.3). O solo contaminado deve ser tratado como resíduo, por isto existem dezenas de tecnologias de remediação, para contenção, controle ou lavagem do solo, além dos valores orientadores para intervenção estabelecidos pela CETESB (2000);
- 4) Foi construído um dique em torno dos vales com a finalidade de impedir o carreamento da escória para fora das dependências da Plumbum. Esta proposição é tecnicamente infundada para a área, em virtude do fluxo das águas superficiais do vale estarem direcionadas em uma tubulação que passa abaixo do dique construído (Foto 8.4).
- 5) O projeto não contemplou toda a escória que se encontra depositada em frente ao dique construído, deixando a escória localizada entre a ferrovia e a estrada e nas bordas do rio Subaé;
- 6) A empresa não teceu comentários sobre as águas subterrâneas, nem apresentou projeto de monitoramento para a área, tampouco instalou sinalização de segurança e de identificação dos resíduos ali armazenados.



Foto 8.1 – Escória depositada no entorno da Plumbum e que deveria ter sido removida



Fotos 8.2 e 8.3 – Acima, solo contaminado (feição avermelhada com resíduo da escória) e **Foto 8.3** (abaixo) apresentando processo erosivo redescobrimdo a escória no barramento.



Foto 8.4 - Surgência das águas provenientes da tubulação (noroeste da foto) que passa abaixo da ferrovia e são oriundas da pluviosidade e águas acumuladas a montante do barramento da escória.

8.2.2 – Análise dos metais e parâmetros de suporte

O pH e a precipitação medidos na segunda etapa da pesquisa, comparados com o pH e a precipitação medidas na primeira etapa mostraram um aumento expressivo do volume de chuva semanal, provocando a lixiviação do solo superficial e sua erosão, enquanto o pH se manteve na faixa de alcalino.

Quanto aos metais avaliados na saída da zona alagadiça podemos constatar que o cádmio (Figura 8.37) apresenta suas maiores concentrações no mês de julho. Correlacionando estes dados com os valores da precipitação semanal na segunda etapa (Figura 8.36) é possível que a disponibilidade do cádmio do sistema *wetland* esteja relacionada ao elevado volume de chuva verificado nesta fase, em função do solo se encontrar removido e facilmente erodido e carregado para a zona alagadiça.

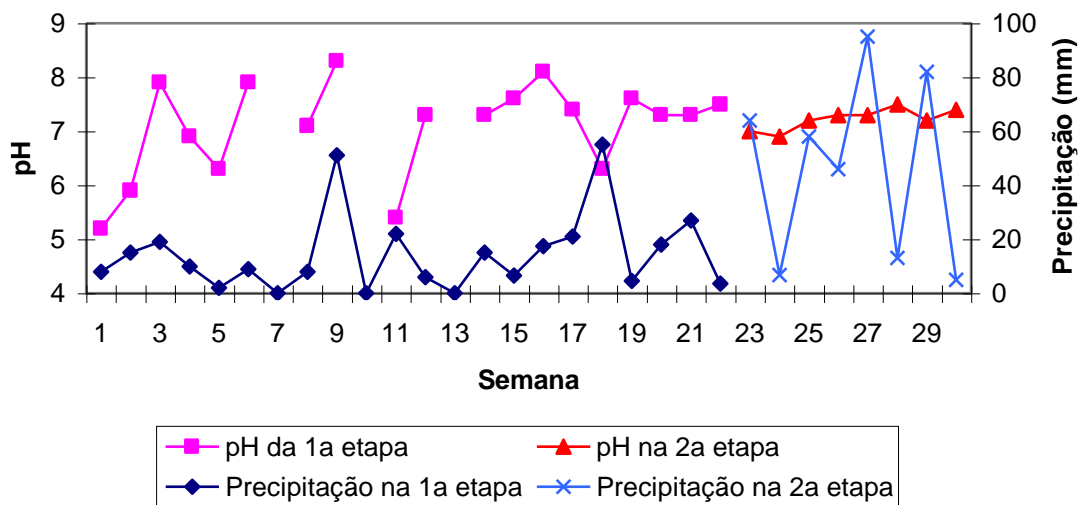


Figura 8.36 – pH e precipitação pluviométrica na primeira e segunda etapas

Quanto às concentrações de chumbo, no ponto 02 da segunda etapa, pode-se avaliar que ele (Figura 8.38) continua apresentando concentrações abaixo do limite de detecção analítico na saída da zona alagadiça, e mesmo com um grande volume de chuva verificado nesta etapa o sistema alagadiço manteve a remoção total do chumbo, cobre e zinco. Esta condição coloca a zona alagadiça com excelente retentora destes metais, mesmo com volumes elevados de precipitação.

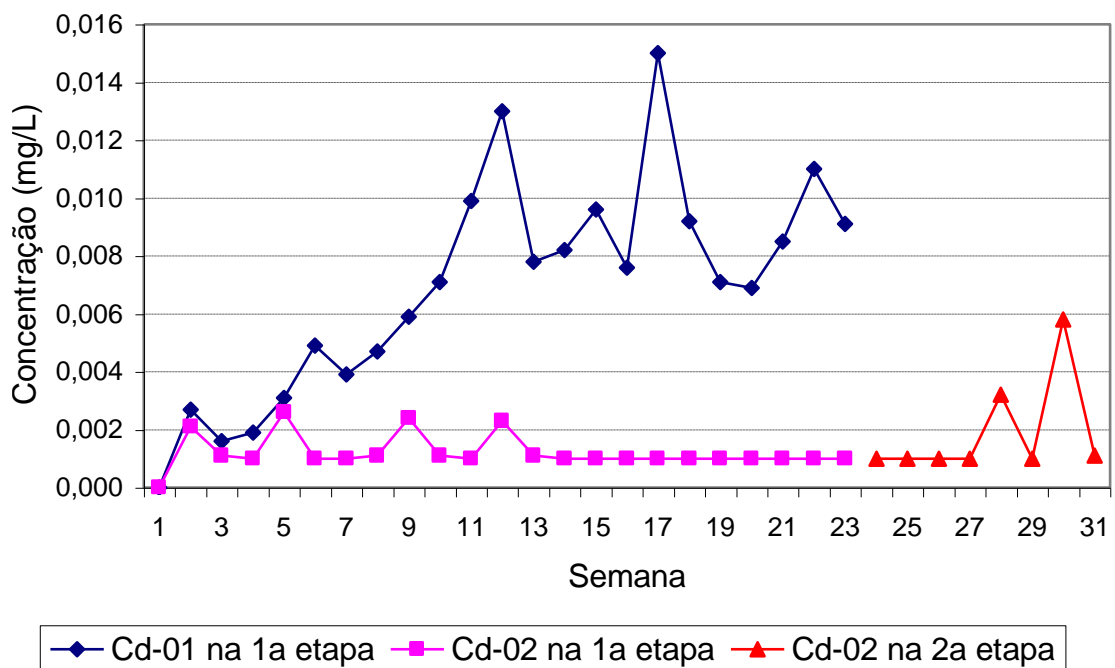


Figura 8.37 – Concentrações do cádmio na primeira e segunda fase

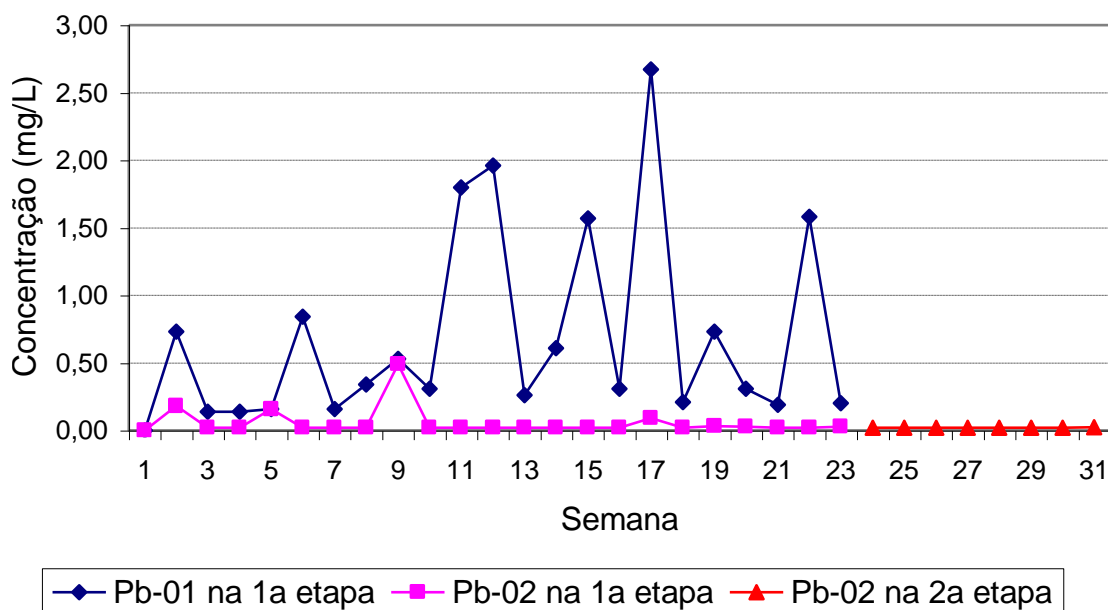


Figura 8.38 – Concentrações de chumbo no ponto 02 da segunda etapa

8.3 – Terceira etapa – Após o recobrimento

8.3.1 – Processo erosivo e migração dos metais após o recobrimento superficial

O processo erosivo se instalou desde o início desta etapa, principalmente, em função dos altos índices pluviométricos ocorridos nos meses de junho a outubro (Figura 8.39) e do solo se encontrar removido e descompactado.

Finalizado o processo de recobrimento superficial, se verificou que as águas continuavam migrando para a zona alagadiça, este fato é decorrente de dois fatores: que embora a escória tenha sido recoberta, não houve confinamento nem encapsulamento; e o segundo é que após a conclusão dos trabalhos continuaram as altas precipitações, lixiviando os sedimentos superficiais e infiltrando no barramento de escória agora recoberto.

As chuvas provocaram a erosão em toda a área recoberta com o solo descompactado, este processo se acentuou, em função dos vertissolos serem solos “problemáticos” (TINER 1999) e necessitarem de condições especiais para serem compactados, principalmente, com a declividade acentuada encontrada nas áreas de vale.

O processo da erosão superficial foi também acelerado, em função do projeto de recobrimento superficial não ter estabelecido procedimentos técnicos para revegetação

adequada do solo, como “por exemplo”, a falta da camada orgânica superficial para desenvolvimento das espécies plantadas.

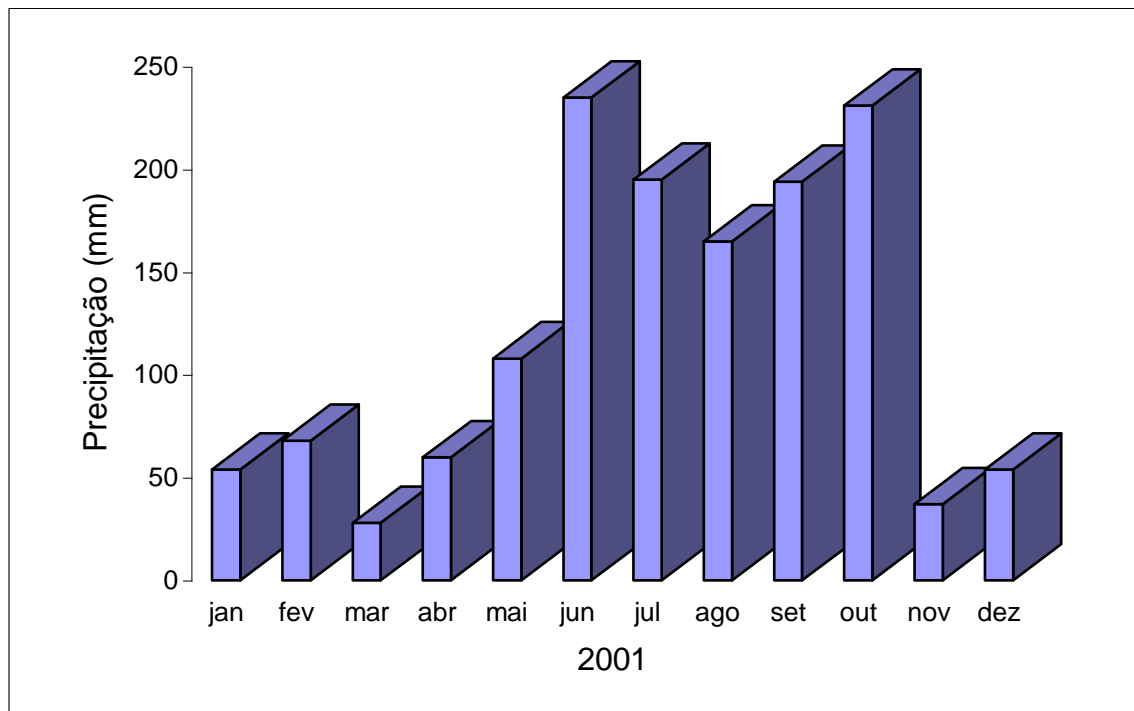


Figura 8.39 – Pluviometria média mensal para o ano de 2001

Todavia, o maior problema geotécnico ocorrido na área foi o rompimento do talude do morro da zona alagadiça que faz divisor de águas com o vale da bacia de rejeito. Este rompimento ocupa uma grande extensão longitudinal da encosta e expôs a escória removida para as partes baixas do talude (Fotos 8.5 e 8.6). Antes do rompimento, o morro era recoberto por uma pequena camada de escória. Os processos erosivos - colapso de talude e ravinas - colaboraram com a lixiviação e migração dos metais do solo e escória contaminados para a zona alagadiça.

Esta etapa foi caracterizada pela elevada disponibilidade do cádmio (Figura 8.40) na saída da zona alagadiça (Cd-2 3a etapa) depois do recobrimento superficial. Esta migração de metais foi devido à exposição do solo contaminado que se encontrava estratigraficamente abaixo da escória ou na superfície do terreno da indústria, e que foi remobilizado no processo de recobrimento da escória. Todo este processo de migração dos metais foi condicionado aos altos índices pluviométricos, carreando o cádmio para a zona alagadiça, solubilizado e disponibilizado da zona alagadiça da Plumbum.

Quanto ao chumbo (Figura 8.41) somente nas primeiras semanas ocorrem pequenas concentrações nas saídas da zona alagadiça, enquanto após o recobrimento, mesmo com o grande carregamento de particulados para a zona alagadiça, predominantemente não ocorreu à

migração do chumbo do sistema dentro do sistema alagado. Quanto ao cobre e o zinco não ocorrem concentrações acima dos valores estabelecidos pela resolução Conama, nos pontos de saída da zona alagadiça.

Porém, do ponto 02 na saída da zona alagadiça, até ponto 03 do sistema de drenagem, após a tubulação, todos os metais disponibilizados da zona alagadiça foram retidos, demonstrando que continuam os processos biogeoquímicos de remoção dos metais na drenagem que deságua no rio Subaé.



Fotos 8.5 e 8.6 – O rompimento do talude nas proximidades da zona alagadiça alcançou grande área e (em detalhe) expôs a escória que deveria encontrar recoberta pelo solo.

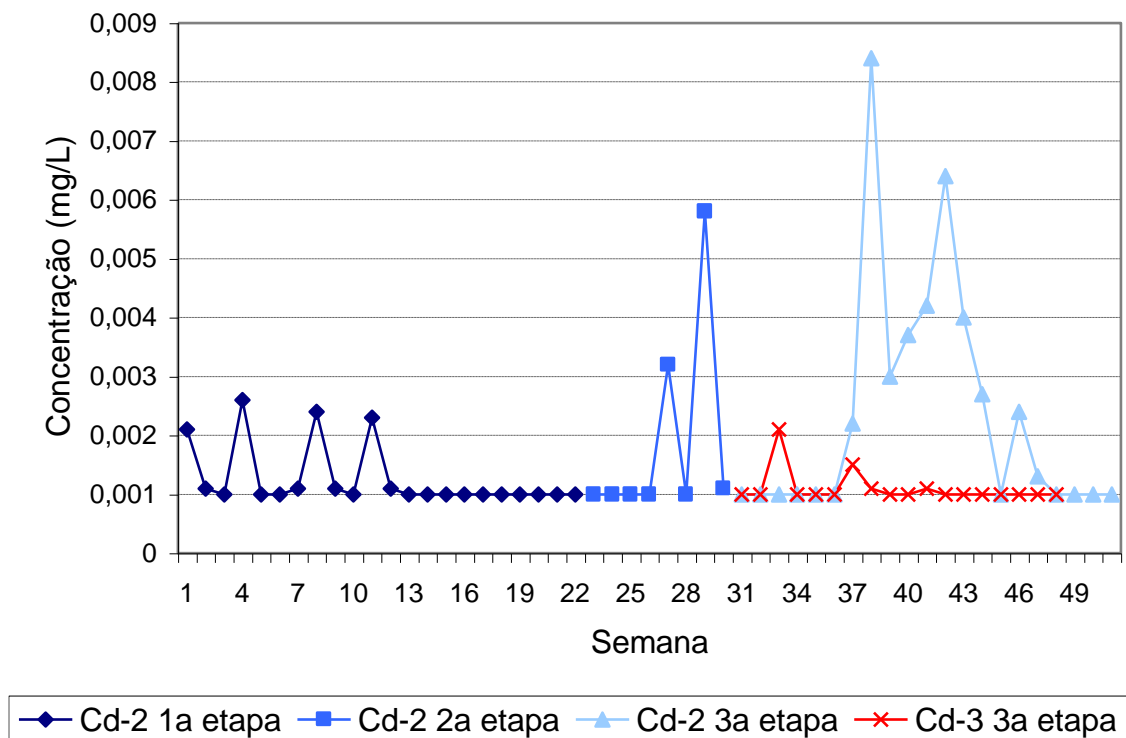


Figura 8.40 – Concentrações de Cd-2 na primeira, segunda e terceira etapas.

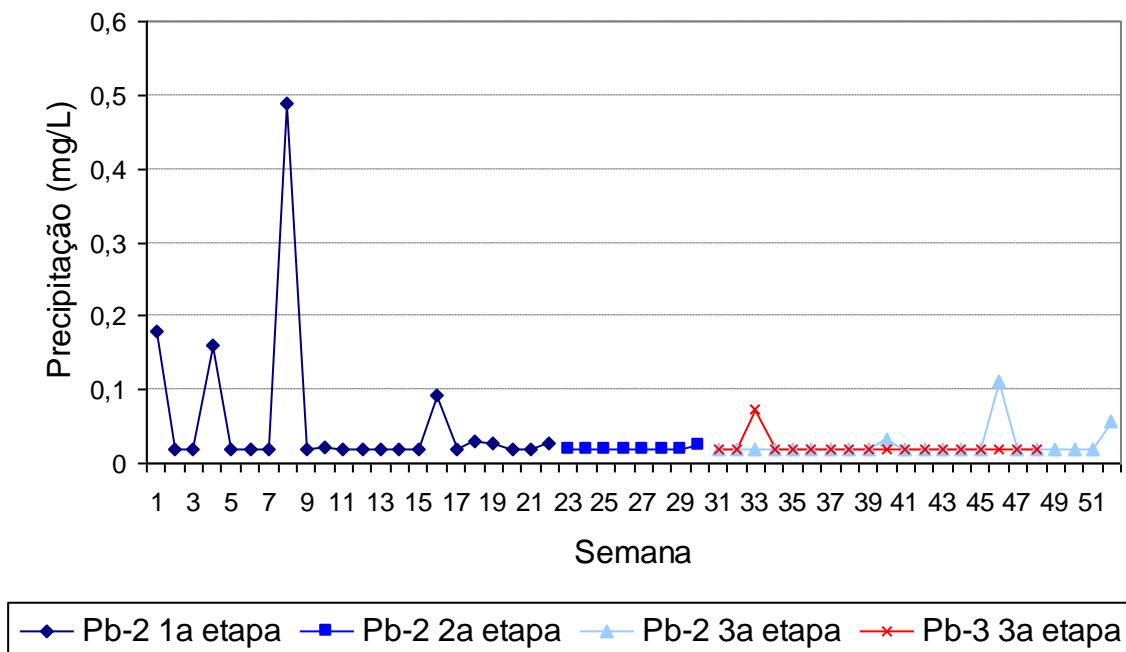
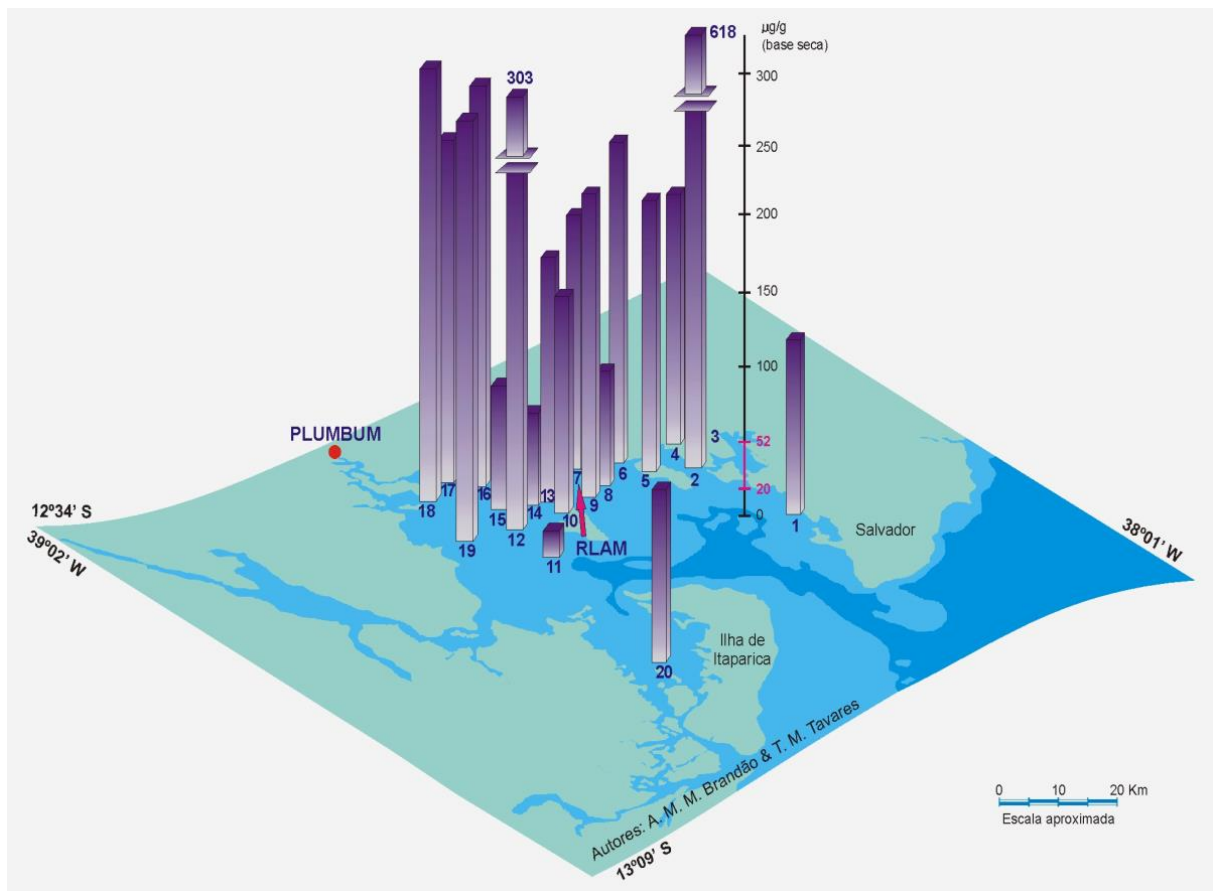


Figura 8.41 – Concentrações de Pb-2 na primeira, segunda e terceira etapas

CAPÍTULO 9: PROPOSIÇÕES PARA REMEDIAÇÃO



Fonte: TAVARES (1996)

Figura 9.1 – Alcance da contaminação de chumbo na BTS, indicado pelas barras de concentração de chumbo nos sedimentos da baía.

A estratégia para a recuperação da área afetada pela Plumbum deve alcançar toda a área contaminada em ações que contemplem intervenções imediatas, a médio e em longo prazo. O planejamento e ações sequenciadas para recuperação do sítio deverão contemplar medidas de intervenção desde as instalações industriais da Plumbum, até a área contaminada da Baía de Todos os Santos (BTS) (Figura 9.1).

Como estratégia inicial de ação foi avaliada a extensão da contaminação por meio da análise de todos os dados disponíveis sobre a área. Nesta averiguação foram delimitadas três áreas distintas para intervenção: a primeira representada pela metalurgia e seu entorno imediato; a segunda compreendendo as áreas de aterros de escória (sub-base de calcamento das ruas de Santo Amaro e aterros em vias públicas na zona urbana e rural do município) e; a terceira reunindo o rio Subaé, seu estuário e a Baía de Todos os Santos.

Todavia, a implementação de medidas de remediação para o sítio da Plumbum depende do grau de recuperação que se deseja alcançar na área, o que está relacionado com seu uso futuro. Esta condição está subordinada a valores de intervenção do solo estabelecido pela CETESB (2001), e ao aporte de recursos a ser disponibilizados para o Plano de Recuperação Ambiental, que envolve diretamente os custos para implementação das tecnologias de controle e, principalmente, a remediação do solo.

De acordo com estas premissas foram levantadas as principais etapas a serem desenvolvidas para formulação do Plano de Recuperação Ambiental no sítio da Plumbum, que são as seguintes:

1. **Delimitação das áreas de abrangência da contaminação:** foram delimitadas as seguintes áreas (Figura 9.2):
 - a área de influência direta e fonte principal de contaminação é delimitada pelas instalações da Plumbum e seu entorno imediato (ANJOS 1998);
 - a área de influência indireta, compreendendo as fontes secundárias de contaminação situadas na zona urbana da cidade, que ocorreram por meio da deposição inadequada, em forma de aterros, da escória, em ruas sem calcamento e disposição de escória nas sub-base de estradas calçadas ou asfaltadas, além dos contaminantes carreados para os sedimentos do rio Subaé (ANJOS 1998 e COSTA 2001), e
 - a área de influência aqui denominada regional é composta pelo entorno da cidade de Santo Amaro, o estuário do rio Subaé e a baía de Todos os Santos (TAVARES 1990 e 1996) e SANTOS (2002).
2. **Delimitação da área emergencial de intervenção:** por se tratar da principal fonte de contaminação, a área industrial da Plumbum e seu entorno deverão sofrer intervenções, em curto prazo, por meio de um Plano de Recuperação Ambiental para o sítio industrial;
3. **Avaliação da fonte de contaminação do solo e das águas subterrâneas na área industrial:** desenvolvido por ANJOS (1998) e COSTA (2001), que teve como objetivo determinar a extensão e o grau de comprometimento da fonte de contaminação, do solo superficial e sub-superficial e das águas subterrâneas;

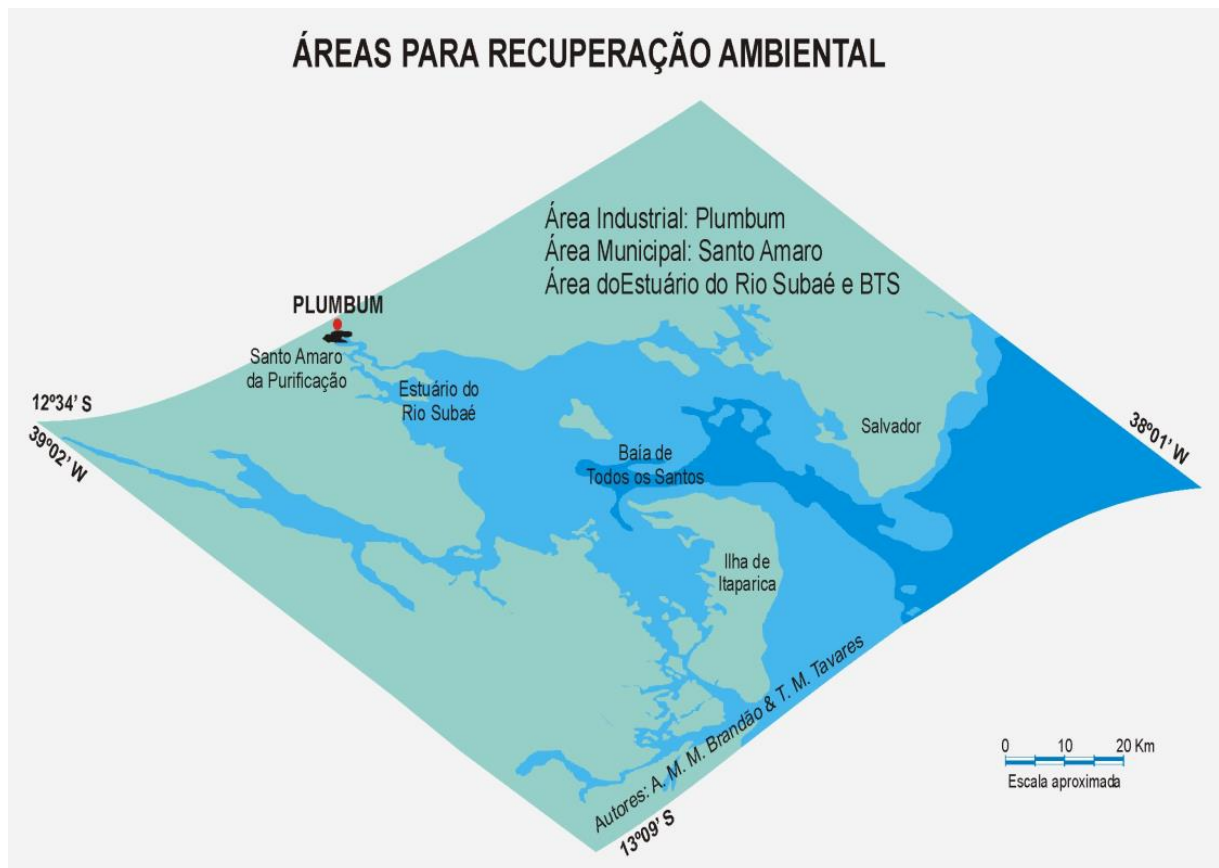


Figura 9.2 – Áreas propostas para recuperação ambiental

4. **Avaliação da contaminação do ambiente aquático na área industrial:** pesquisado por ANJOS (1998), tem como objetivo avaliar as águas superficiais, os sedimentos para determinar a extensão e o grau de comprometimento decorrente do aporte de poluentes para o ambiente aquático;
5. **Avaliação de risco ambiental:** não foi realizado nas pesquisas desenvolvidas por TAVAVES (1990 e 1996), ANJOS (1998), COSTA (2001) e SANTOS (2002) que estabelecerem o grau de contaminação do meio físico e da população do entorno da metalurgia e do estuário do Subaé, assim como os mariscos e as leguminosas consumidas pela população. É oportuno frisar que a Plumbum foi escolhida pela Fundação Nacional de Saúde (FUNASA) como uma das seis áreas modelo no Brasil para desenvolvimento da avaliação de risco a saúde conforme a metodologia da *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)*; e
6. **Plano de Recuperação da Área Degradada (PRAD):** proposições apresentadas nesta pesquisa, a seguir.

As etapas de 1 a 5 foram desenvolvidas em estudos anteriores nesta tese.

9.1 – Premissas para o PRAD do sítio da Plumbum

As primeiras propostas efetivas para recuperação do sítio da Plumbum foram realizadas pelo Plano Diretor de Desenvolvimento Urbano para a cidade de Santo Amaro da Purificação (BAHIA 1999). Neste trabalho foi realizada medida de concentração de chumbo em solo de várias ruas e do sedimento do rio Subaé, e propostas medidas de intervenção imediatas. Todavia, o projeto desenvolvido não foi acatado pela Câmara de Vereadores do Município de Santo Amaro indeferindo a proposta para recuperação ambiental.

A área definida para o PRAD compreende as instalações da Plumbum e seu entorno imediato. Algumas ações para recuperação da área foram implementadas pela Plumbum e seu arrendatário, a empresa Guardanapos Boka Loka. Resumidamente, doando da escória pela Boka Loka para sub-base da rodovia que liga a rua Ruy Barbosa à fábrica Bacraft aumentou a área de influência da contaminação, além de iniciar de forma aleatória o recobrimento da escória com o solo contaminado procedente das obras nas ruas de Santo Amaro pelo projeto Baía Azul.

As ações para recuperação ambiental desenvolvidas pela Plumbum já foram discutidas no Capítulo 8. Estas intervenções foram realizadas descumprindo os procedimentos técnicos especificados pelas Normas ABNT pertinentes, contribuindo para o aumento do “*background*” dos contaminantes na área e o seu carreamento para as drenagens que convergem para o rio Subaé.

As proposições para o PRAD na área industrial da Plumbum contemplam as seguintes atividades:

- Definição da estratégia de recuperação;
- Proposição para remoção e destinação dos resíduos;
- Proposição para controle das rotas de contaminação;
- Proposição para os processos de dinâmica superficial;
- Proposição para recuperação e ocupação das edificações, e
- Plano de Monitoramento Ambiental.

9.1.1 – Estratégia para recuperação da área

A estratégia para definição do Plano de Recuperação proposta para a área pautou-se nos seguintes critérios:

- a definição da área de influência direta compreendida pelas instalações da Plumbum e seu entorno imediato;
- a determinação da escória e resíduos finos encontrados nas instalações industriais como principais fontes ativas de contaminação do solo e águas superficiais;
- a avaliação do risco à saúde humana se constitui no principal parâmetro para a decisão para a remediação da área;
- a constatação que esta rota de contaminação proveniente do barramento da escória, atualmente, não apresenta risco de contaminação à saúde humana, pois os metais ficam retidos nos sedimentos da zona alagadiça dentro das instalações da Plumbum e por não ser constatada pluma de contaminação que esteja contaminando poços, cacimbas e o rio Subaé;
- a estratégia para recuperação da área passa pelo real conhecimento dos metais tóxicos contidos na fonte de contaminação e dos processos de remoção e disponibilização que ocorrem na superfície do solo e sedimentos;
- as rotas do arsênio, bismuto e mercúrio introduzidos no processo de sinter-redução para produção das ligas de chumbo devem ser avaliadas para constatação do seu risco de contaminação a saúde humana;
- a escória encontrada nas dependências da Plumbum não representa risco imediato a saúde, em função do seu lixiviado e/ou solubilizado com os metais ficarem retidos nas zonas alagadas existentes na drenagem que percola até o rio Subaé;
- o solo contaminado, depois de revolvido e misturado à escória, representa a principal via de contaminação;
- propor alternativas tecnologicamente eficientes e economicamente viáveis para o controle da migração dos metais pesados para o rio Subaé e seu estuário;
- o projeto de recuperação ambiental deverá ser financiado, elaborado e executado pelas empresas detentoras do passivo ambiental, a Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda, assim como foi realizado para os PRADs das minas e metalurgia existente nos estados do Paraná e São Paulo e que se encontram em fase de análises pelos respectivos estados;
- reduzir o risco de exposição humana e dos recursos naturais aos poluentes e tornar os níveis de contaminação superficial compatíveis com os valores de referência (CETESB 2001) para uso futuro;

- aplicar o Plano de Recuperação para Áreas Degradadas de acordo com as novas condições impostas pelo projeto de recobrimento da escória desenvolvido pela Plumbum, e
- aplicar tecnologias de remediação eficientes na remoção e economicamente viável para a limpeza da escória e solo contaminado.

De acordo com estas premissas, a área industrial da Plumbum e seu entorno foi subdividida em quatro compartimentos para melhor entendimento das proposições aqui apresentada (Figura 9.3): o primeiro que contempla toda a edificação do empreendimento que ocorrem fora dos dois vales (Área I); o segundo compreende o vale-01 que representa, respectivamente, a área onde se encontram os antigos fornos de redução, lavadores úmidos, exaustores de gases; tanques de decantação, panelões da refinaria e a bacia de rejeito (Área II); o terceiro compartimento compreende o vale-02 onde se localiza o barramento de escória recoberto e a zona alagadiça (Área III); e o quarto compartimento compreendendo a área entre a via férrea e o rio Subaé (Área IV).

Dentre as ações imediatas estabelecidas para a área com objetivo de controlar o contato direto com a fonte de contaminação, compreende não utilizar a escória para aterros e sub-base de ruas e estradas, além de cercar toda a área para acesso de animais e da população (SANTOS 1995 e ANJOS 1998). Estes procedimentos foram implementados quando do cumprimento da ação Civil Pública 302/97.

9.2 – Proposta desenvolvida pelo Projeto Purifica

Como medida para remoção e destinação dos resíduos do sítio da Plumbum MACHADO (2001) apresentou alternativa de contenção passiva denominada encapsulamento. Este projeto teve o objetivo de orientar o Poder Judiciário na execução do recobrimento da escória. Este projeto para confinamento da escória consta de cinco etapas que permitiriam a contenção dos metais pesados lixiviados da escória e que se encontram dentro das edificações da Plumbum, assim descritos (Figura 9.4):

Primeira etapa – **Isolamento da área** – Se caracteriza pela construção de cerca em todo domínio da Plumbum e que tem como objetivo impedir o acesso de pessoas e animais na área contaminada.

Segunda etapa – **Deslocamento e aterramento da escória** – Esta fase corresponde ao serviço de terraplanagem para deslocamento da escória que se encontra no entorno da fábrica

e disposição da mesma no vale onde grande quantidade de escória já se encontra em forma de um barramento. A execução desta etapa tem como objetivo dispor os 57.160 m³ de escória de forma adequada até a cota 115 e um deslocamento até 53m em direção a zona alagadiça estudada.

Terceira etapa – Sistema de impermeabilização – Esta etapa tem como objetivo a execução do sistema de impermeabilização do topo e laterais do barramento da escória, com o intuito de evitar a lixiviação da escória. O sistema de impermeabilização do topo do barramento é composto por camadas superpostas de solo vegetal, material drenante e uma barreira hidráulica composta por argila compactada (espessura mínima de 0,6, grau de compactação superior a 95%, teor de umidade dentro da faixa de ± 2% e permeabilidade inferior a 10⁻⁷ cm/s) intercalada por uma geomembrana de polietileno com espessura de 1mm. Complementando o sistema foi prevista a impermeabilização do fundo da lagoa com camadas de argila compactada de 0,3m e uma geomembrana de 1mm de espessura e uma alvenaria de pedra com fundação situada a 2m de profundidade da superfície e topo na cota 108.

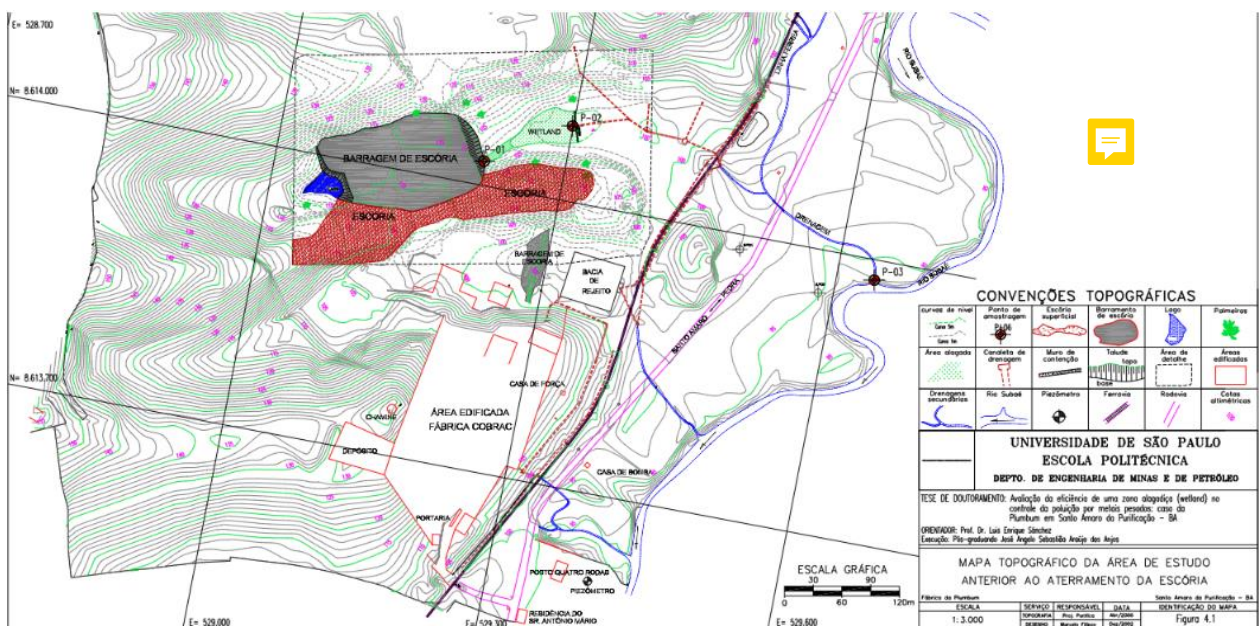
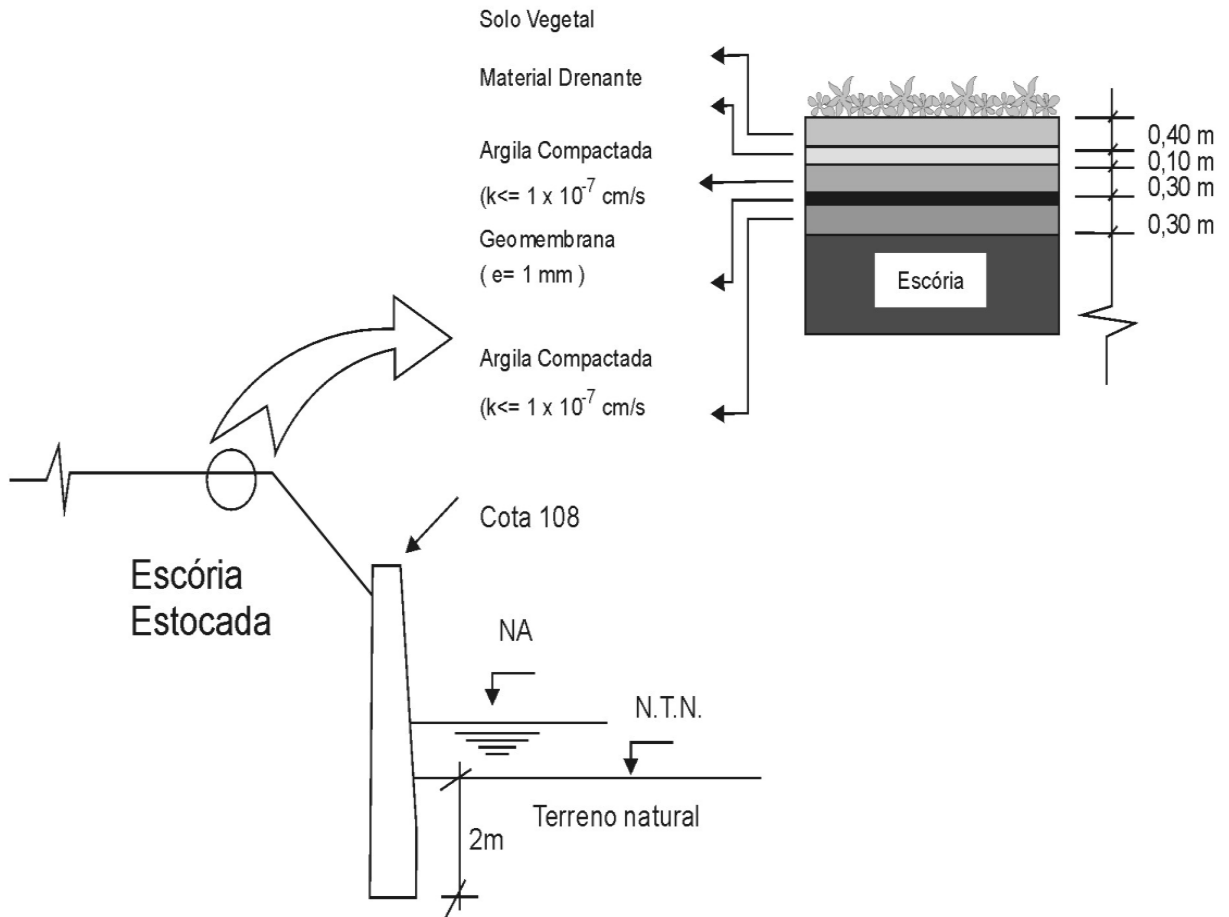


Figura 9.3 – Mapa com área industrial

Quarta etapa – Sistema de drenagem – Nesta etapa foram dimensionados os elementos de drenagem superficial composto por canaletas e bermas com o objetivo de interceptar e desviar o escoamento das águas pluviais para fora da área do barramento e evitar o aparecimento de erosão, além de sugerir uma galeria para a remoção e condução das águas acumuladas a montante do barramento da escória.

Quinta etapa – Sistema de contenção – Se refere à construção de um muro de gravidade com cerca de 4m de altura total, incluindo a altura da base (2m), que tem como objetivo evitar a percolação da água da lagoa.



Fonte: MACHADO (2001)

Figura 9.4 – Esquema do sistema de impermeabilização

As vantagens e desvantagens deste sistema de encapsulamento para o sítio da Plumbum são resumidos no Quadro 9.1, abaixo:

Quadro 9.1 – VANTAGENS E DESVANTAGENS DO ENCAPSULAMENTO DA ESCÓRIA.

| | |
|---------------------|---|
| VANTAGENS | <ul style="list-style-type: none"> • Evita a lixiviação e/ou solubilização dos metais da escória • Diminui o impacto visual da área • Controla a erosão quando bem executado |
| DESVANTAGENS | <ul style="list-style-type: none"> • O projeto só contempla a escória como fonte de contaminação • Elevado custo para implantação • Projetos de reutilização da escória teria como custo adicional a desmobilização do encapsulamento • Não apresenta programa de monitoramento e manutenção • Destrói a zona alagadiça existente o que certamente proporcionar a disponibilidade e o carreamento das elevadas concentrações dos metais retidos neste sistema • Aumenta o risco de contaminação a saúde • Não propõe alternativa para remediação do solo contaminado |

9.3 - Proposições para o PRAD da área industrial e seu entorno imediato

A partir das estratégias propostas para a área industrial da Plumbum foram desenvolvidas proposições para a recuperação ambiental da área. As alternativas propostas para o PRAD tiveram como foco principal a avaliação do risco à saúde como principal tomada de decisão para proposição da remediação do sítio. Dentro deste contexto são propostos procedimentos para remoção e destino final dos resíduos contaminados (escória e solo), controle das rotas de migração dos contaminantes, reutilização das instalações da Plumbum e seu entorno imediato e plano de monitoramento, por meio das seguintes ações:

1. Estabilizar o solo contaminado por meio de revegetação e contenção dos taludes;
2. Delimitar todas as áreas onde foi depositada escória em forma de aterro e remover todo o solo contaminado existente, transportando-a para as instalações da Plumbum;
3. Recuperar as edificações existentes e reutilizá-las como empreendimento industrial. Avaliar as concentrações dos metais nas paredes das edificações e definir o seu uso como empreendimento industrial. Esta alternativa tem como objetivo recuperar

- empregos para a região e devido aos níveis de referência serem mais fáceis de serem atingido (CETESB 2001);
4. Avaliar a real contaminação do vale-01, local onde se encontram antigos fornos, exaustores e a refinaria do chumbo, incluindo solo e paredes das edificações, além da escória misturada com o solo contaminado e atualmente recoberta;
 5. Como medida de controle para as águas superficiais propõe-se a instalação de uma nova zona alagadiça na antiga bacia de rejeito, a ser construída com o solo do talude lateral e revegetada com a *Typha sp* encontrada no vale-02. Outra alternativa seria a remoção para o vale-02 de todo o solo contaminado e misturado com a escória, além dos escombros das edificações eventualmente demolidas;
 6. Transformar o vale-02 em outra área de aterro industrial controlado, local para recebimento da escória e solo contaminado das ruas e aterros existentes na região de Santo Amaro e da própria área industrial da Plumbum. A sugestão para transformar o vale-02 em aterro industrial controlado decorre do eficiente sistema de controle dos metais pesados exercida pela zona alagadiça existente (Figura 9.3);
 7. Este vale funcionará como uma combinação de técnicas de contenção (por meio de disposição controlada da escória e do solo contaminado) e controle por meio de *wetland* para remoção dos metais que migram do solo e resíduo tóxico (Figuras 9.5 e 9.6);
 8. Nestes vales deverão instalados poços para monitoramento das águas subterrâneas e as duas *wetlands* construídas deverão ser monitorados, analisando vazão de entrada e saída de cada célula, metais nas águas de entrada e saída do sistema, pH da água da chuva e pluviometria.
 9. Na área entre a ferrovia e o rio Subaé deverão ser avaliados os vegetais e frutas produzidas na pequena roça instalada na frente da fábrica. A cerca viva utilizada pelo proprietário poderá ser aplicada pela Plumbum como alternativa para diminuir o impacto visual; e
 10. Toda escória pura ou misturada com o solo deve ser disposta no vale-02.
 11. As vantagens e desvantagens para o desenvolvimento do sistema misto de disposição e controle com *wetland* na vale-02 do sítio da Plumbum são resumidos na Quadro 9.2.

Quadro 9.2. – VANTAGENS E DESVANTAGENS PARA DISPOSIÇÃO CONTROLADA E UTILIZAÇÃO DE ZONA ALAGADIÇA.

| | |
|---------------------|---|
| VANTAGENS | <ul style="list-style-type: none"> • O projeto contempla o controle dos lixiviados da escória e do solo contaminado • Caso a escória possa ser reutilizada estará em um único local e disposição fáceis de serem removidos • O projeto apresenta programa de monitoramento das águas superficiais e subterrâneas adequado • O projeto contempla toda escória e solo contaminado dispostos nas ruas e aterros que venha a ser descoberto na região • Os custos efetivos para sua adequação são baixos |
| DESVANTAGENS | <ul style="list-style-type: none"> • Não evita a lixiviação/solubilização da escória e do solo contaminado • Não controla a erosão do solo contaminado |

A escolha da zona de aterro para localização da zona alagadiça construída se deu em função dos seguintes aspectos: proximidade da atual zona alagadiça; pela constituição do mesmo tipo de solo com alta capacidade de atenuação física (condutividade hidráulica do solo igual a 10^{-9} cm/s) (MACHADO, 2001) e atenuação química dada pela alta capacidade de troca catiônica da montmorilonita e matéria orgânica; por ser um terreno plano e de fácil adaptação às obras da *wetland*; e por estar dentro das instalações e controle da Plumbum.

As pesquisas com *wetlands* construídas para controle de metais pesados são incipientes e ainda não estabeleceram critérios para padronização de células. Diante deste fato, o projeto atual para a nova zona alagadiça da Plumbum tem como base as propriedades geoquímicas levantadas nesta pesquisa.

A escolha de seis células alternadas proporcionará uma maior tempo de residência das águas superficiais no sistema alagado em relação à *wetland* atual e desta forma aumentará a capacidade de remoção dos metais. As células terão o mesmo gradiente hidráulico da tubulação existente nesta área e que, atualmente, controla as águas superficiais oriundas da atual zona alagadiça.

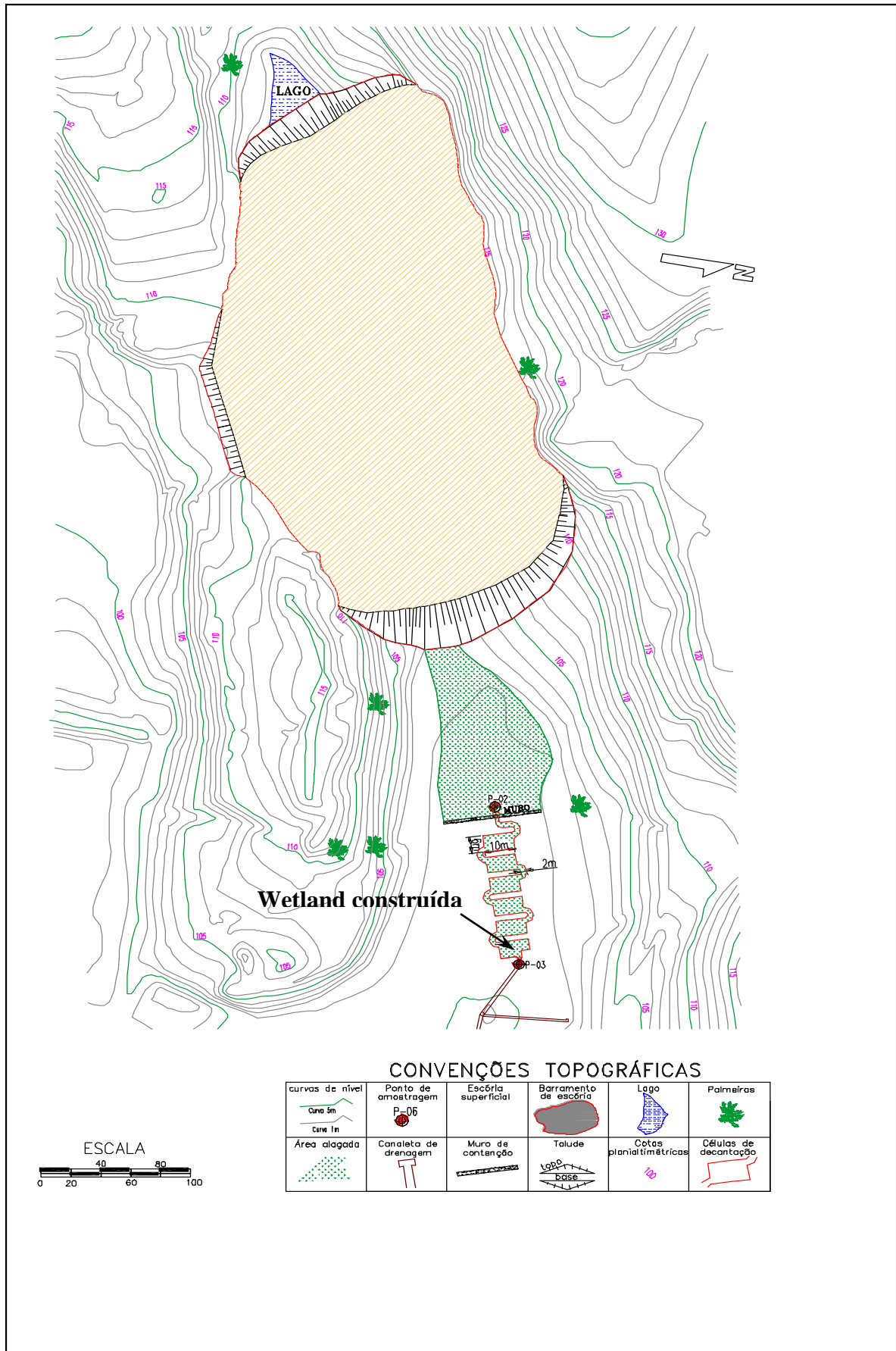


Figura 9.5 – Wetland construída na zona de aterro do vale 2

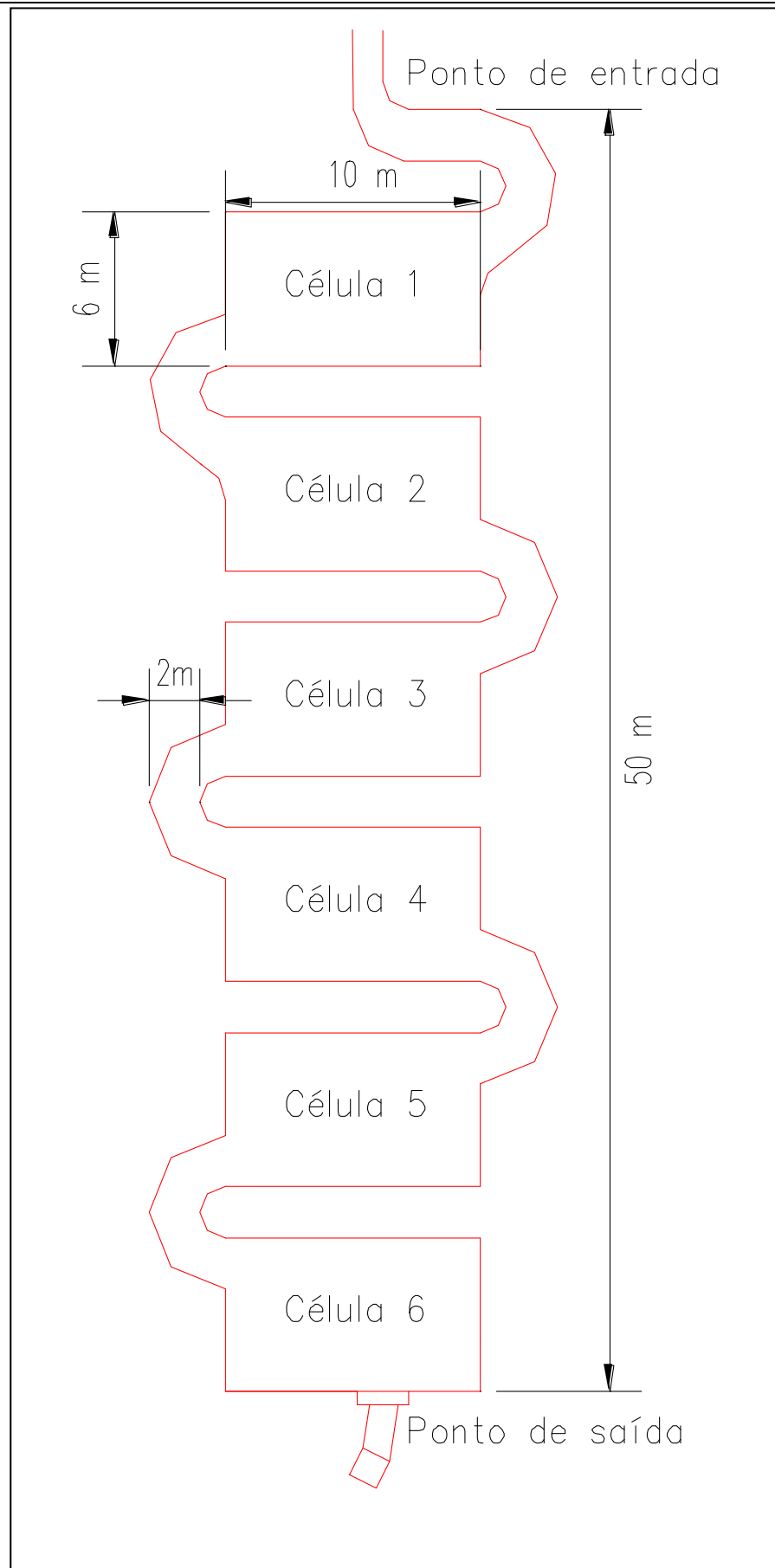


Figura 9.6 – Detalhe das células da *wetland* proposta

CAPÍTULO 10 – CONCLUSÕES

A zona alagadiça da Plumbum, provavelmente, não existia anteriormente à instalação da planta industrial. Surgiu devido a obras de engenharia na área e sem a intenção de se transformar em um sistema de controle da poluição, daí não se tratar de uma zona alagadiça natural, nem tão pouco construída ou adaptada. Esta conclusão fundamenta-se nas seguintes constatações:

- a) a topografia da área é representada por uma elevação onde foi edificada grande parte das instalações da Plumbum e por dois pequenos vales paralelos, com drenagem intermitente, perpendiculares ao rio Subaé;
- b) antes da instalação da metalúrgica já existia uma estrada de rodagem margeando o rio Subaé e, entre as edificações da Plumbum e esta estrada, foi construída uma via férrea para o transporte do minério de chumbo lavrado em Boquira;
- c) no primeiro vale foram instaladas edificações tais como os fornos, exaustores, tanques e o refino do chumbo, além de uma bacia de decantação. Nesta área também foi depositada a grande maioria da escória em forma de pequenas pilhas até 1993, quando o empreendimento foi abandonado;
- d) no segundo vale foi construído um pequeno aterro, com tubulação submersa, para escoamento das águas provenientes da precipitação pluviométrica no vale, tendo como objetivo o direcionamento das águas que passariam por tubulações debaixo das vias férrea e rodoviária, posteriormente desaguando no rio Subaé;
- e) no ano de 1995, a pedido do CRA, a escória, que se encontrava espalhada por todas as dependências da Plumbum, foi depositada em grande parte, sem nenhum procedimento normalizado, no segundo vale, nas proximidades da zona de aterro onde já se encontrava escória em quantidade significativa, sob a forma de um barramento. A intenção do órgão ambiental foi dispor a escória em um único local, tendo em vista o grande impacto visual proporcionado pelas pilhas de escória;
- f) entre o barramento de escória e a zona de aterro se instalou uma zona alagadiça, topograficamente mais baixa que a zona de aterro, agora alimentada não só pelas águas pluviais que incidem diretamente em todo o vale, mas, também, pelas águas pluviais que se acumulam a montante do barramento, e migram lentamente,

alimentando a zona alagadiça com o resíduo lixiviado e/ou solubilizado da escória contaminada, e

g) nesta zona alagadiça se acumulou um sedimento hidromórfico, rico em argila montmorilonítica, proveniente do vertissolo, e em matéria orgânica, originária da decomposição da vegetação macrófita adaptada à área. Este sistema alagado apresenta fluxo superficial e proporciona o desenvolvimento de processos físico-químicos e biológicos que vêm ocasionando a remoção dos elementos químicos introduzidos no sistema.

O entendimento da evolução do sistema alagadiço, aliado a levantamentos realizados por ANJOS (1998), indicou esta zona alagada como uma barreira biogeoquímica e física natural no controle da contaminação das águas superficiais e subterrâneas. Porém, a elucidação de algumas questões é necessária para a avaliação da zona alagadiça como sistema efetivo de controle da poluição. Isto balizou o desenvolvimento desta pesquisa.

As principais questões levantadas foram: qual a relação entre a água da chuva e a lixiviação e/ou solubilização do resíduo tóxico em direção ao rio Subaé? Quais parâmetros físico-químicos podem influenciar a remoção e disponibilidade dos contaminantes? Qual a atual capacidade de remoção dos metais pelo sistema alagado?

Diante destas questões, se desenvolveu uma estratégia para avaliar o comportamento de parâmetros físico-químicos e suas interações e interferências com a migração e retenção dos metais nas águas superficiais e no sedimento hidromórfico.

Uma adaptação da estratégia de pesquisa foi necessária, em função da implementação de certas medidas, por determinação judicial. Diante da nova estratégia para a pesquisa da área, as principais conclusões obtidas durante as três etapas do levantamento foram as seguintes.

1. Para os dados avaliados antes do recobrimento da escória podemos concluir que:
2. não existe correlação entre o volume da água da chuva e as concentrações dos metais medidos semanalmente na zona alagadiça da Plumbum, porém, mesmo em pH neutro a alcalino ocorrem os processos de lixiviação e/ou solubilização dos metais contidos no barramento da escória;
3. os metais pesados cádmio, chumbo, cobre e zinco estão sendo retidos pela zona alagadiça e este sistema foi eficiente em 100% na remoção para cobre e zinco, 82% para o chumbo e 73% para o cádmio;
4. a menor remoção do cádmio deve-se à sua alta solubilidade, porém as cargas que estão sendo liberadas pelo sistema alagado, com concentração máxima de 0,003 mg/L Cd,

- são pequenas em relação aos valores máximos estabelecidos pelo Conama para Classe 2 (0,001 mg/L Cd);
5. a retenção do chumbo apresentou 82% de eficiência, porém este valor torna-se extremamente relevante se considerarmos o pequeno tamanho da zona alagadiça e as elevadas concentrações dos metais contidos na escória e, principalmente, retidos no sedimento hidromórfico da zona alagadiça;
 6. as condições de pH neutro a alcalino e do Eh predominantemente oxidante favorecem a precipitação e remoção dos metais nos sedimentos superficiais da zona alagadiça, comportando-se realmente como parâmetros controladores dos processos de remoção dos metais;
 7. as concentrações dos metais durante o levantamento demonstraram uma forte correlação entre os metais chumbo, cobre e zinco e, a baixa correlação para o cádmio, que deve esta correlacionada à sua alta solubilidade;
 8. os metais de suporte estão sendo de grande importância nos processos que envolvem a remoção dos metais pesados, em especial a capacidade de troca catiônica com a montmorilonita, retendo os metais pesados e liberando o alumínio;
 9. o pH da água da chuva apresentou valores levemente ácidos no mês de janeiro, este fato é preocupante, tendo em vista que a acidez do pH proporcionará a solubilização dos metais e facilitará sua entrada na cadeia alimentar;
 10. os gráficos *BoxPlot* mostraram claramente as diferentes concentrações dos metais pesados na entrada e saída da zona alagadiça, além dos pontos discrepantes acontecerem para o chumbo no ponto 02 e para o zinco no ponto 01;
 11. os gráficos de suavização para os metais pesados mostraram tendências nem sempre muito claras, especialmente, quando realizadas nos pontos de saída da zona alagadiça;
 12. a matriz de correlação de *Pearson* demonstrou claramente a correlação entre as concentrações do zinco com o chumbo e o cobre, e em menores proporções com o cádmio no ponto de entrada da zona alagadiça;
 13. a análise de casualidade para séries temporais demonstrou que a análise para 22 amostras semanais não é possível obter resultados significativos, e para 52 semanas, poucos foram os resultados que apresentaram correlação, e quando apresentaram não sendo possível estabelecer uma relação de causa e efeito entre os parâmetros analisados;

14. as análises químicas para metais pesados no solo e em sedimentos demonstraram que os sedimentos hidromórficos estão retendo concentrações muito elevadas principalmente do chumbo, cádmio e zinco;
15. as análises por extração sequencial no solo e sedimentos demonstraram que o chumbo, o cádmio e o zinco estão fortemente ligados em todas as fases, especialmente, nas fases trocável, carbonática e redutora, enquanto o cobre está ligado às fases oxidável e residual;
16. os ácidos utilizados na extração sequencial demonstraram que todos os metais podem ser removidos do solo e sedimento contaminado, e podem servir de exemplos na proposição de técnicas de limpeza do solo;
17. o sedimento do ponto de entrada da zona alagadiça apresenta as maiores concentrações para os metais chumbo, zinco e cobre, enquanto o cádmio apresenta elevadas concentrações no ponto localizado no meio da zona alagadiça, e
18. o cádmio é o metal pesado que apresenta maior potencial de disponibilidade, seguido do chumbo, zinco e cobre.

A segunda etapa do levantamento, realizada durante o recobrimento do barramento da escória, apresentou as seguintes conclusões:

1. a empresa MORSA não efetuou o encapsulamento da escória previsto no parecer do CRA e da Ação Civil Pública, além de não recolher a escória disposta no entorno da Plumbum;
2. o parecer dos peritos contratados pelo Poder Judiciário de Santo Amaro da Purificação apresenta incorreções e desconhecimento dos procedimentos e análises dos parâmetros relacionados ao meio físico, especialmente água superficial e solo;
3. o procedimento de recobrimento não observou que o solo contaminado também é considerado como um resíduo perigoso e, portanto, não poderia ser descompactado e disposto sobre a escória;
4. o projeto de recobrimento não apresentou proposta para monitoramento da área, imprescindível para avaliar os efeitos produzidos pelo projeto de recuperação da área;
5. o projeto de recobrimento da área aterrou o ponto da entrada da zona alagadiça, interrompendo um processo de avaliação da eficiência deste sistema como medida de controle das águas lixiviadas e/ou solubilizadas da escória, este procedimento modificou radicalmente o processo de avaliação da área deixando de ser realizada um levantamento anual que serviria como parâmetros de “*background*” para entendimento

da migração dos metais durante todo o ano e, para proposições de novas avaliações e monitoramento, e

6. as análises realizadas no ponto de saída da zona alagadiça demonstraram que só ocorreu pequena disponibilidade do cádmio nesta fase, enquanto os outros metais pesados ficaram retidos nos sedimentos da zona alagadiça.

A terceira e última etapa do levantamento foi realizada após o recobrimento da escória e apresentou as seguintes conclusões:

1. os altos índices pluviométricos registrados nesta etapa foram responsáveis pela lixiviação dos metais retidos no solo e sedimento contaminado que se encontram dispostos inadequadamente sobre a escória;
2. o recobrimento realizado fora dos procedimentos preconizados pelas normas técnicas da ABNT provocou intenso processo erosivo na área e o rompimento do talude, ocasionando o aparecimento e erosão da escória;
3. o processo de recobrimento superficial efetuado pela Plumbum, sem um recobrimento vegetal adequado, acelerou a desagregação das partículas do solo e o transporte pelo escoamento superficial, provocando erosão laminar em superfície, rastejos provenientes da ruptura entre o solo superficial e a escória depositada em sub-superfície, além de escorregamento de solo disposto no talude do barramento da escória;
4. este recobrimento provocou a disponibilidade do cádmio na zona alagadiça por mais de dez semanas, demonstrando o potencial de risco a saúde quando da intervenção em área contaminada sem conhecimento específico;
5. para controle dos processos erosivos faz-se necessário um projeto que contemple o desvio das águas superficiais por drenagens pluviais, a regularização e proteção dos taludes e uma maior revegetação do solo exposto por espécies adaptadas à área;
6. o cádmio disponibilizado da zona alagadiça foi retido pelos sedimentos da drenagem que deságua no rio Subaé, demonstrando uma elevada eficiência dos processos que estão dando suporte ao sistema água superficial e sedimento;
7. a espessura da camada de sedimento hidromórfico, acima de 30cm, e a compacta vegetação da espécie *Typha* sp., são indicadores que a zona alagadiça da Plumbum é um sistema de fluxo superficial que se encontra em um estágio maduro na evolução das *wetlands*;

8. é possível que o processo erosivo esteja provocando a rápida sedimentação da pequena *wetland* da Plumbum e modificando sua dinâmica e equilíbrio existente entre os parâmetros de suporte das águas superficiais e os processos de remoção e disponibilidade dos metais. Daí, como medida de controle a disponibilidade dos metais que não ficam retidos na zona alagadiça da Plumbum é recomendada a instalação de uma zona alagadiça construída, como medida efetiva de controle dos metais que migram para o rio Subaé;
9. a contaminação existente atualmente nos sedimentos finos do rio Subaé, seu estuário e a Baía de Todos os Santos foram provenientes, principalmente, dos efluentes lançados diretamente no rio Subaé antes do abandono da metalúrgica;
10. de acordo com os dados levantados, a escória depositada dentro das instalações da metalúrgica não apresenta risco à saúde, este fato é devido ao pequeno “*input*” de contaminantes para o rio Subaé, como foi demonstrando no levantamento semanal, quando não foram registradas grandes saídas de metais da zona alagadiça, com exceção do cádmio durante e após o recobrimento da escória;
11. é necessário um grande sistema de monitoramento para todo o sítio da Plumbum, dentre eles deve-se instalar uma base pluviométrica para medida do volume da chuva e parâmetros de suporte, enquanto para as águas superficiais deverá ser dada continuidade ao levantamento realizado nesta pesquisa para a zona alagadiça da Plumbum;
12. para as duas *wetlands* propostas, uma em cada vale, deverá ser realizado monitoramento dos metais (chumbo, cádmio, zinco, cobre, arsênio e bismuto) e principais parâmetros de suporte (pH e Eh);
13. para as águas subterrâneas deverá ser realizado monitoramento para metais pesados utilizando os poços instalados pelo Projeto Purifica. O levantamento deverá ser semestral com o intuito de verificar indícios dos elementos traços nas águas subterrâneas, e
14. é sugerida a instalação de um aterro industrial controlado no vale-01, para recebimento de todo o solo contaminado e escória existente no município de Santo Amaro da Purificação.

Os resultados contidos nesta pesquisa demonstraram que as zonas alagadiças se comportam como barreiras geoquímicas, físicas e biológicas no controle da contaminação existente na área.

Este levantamento desenvolvido durante o ano de 2001, embora com todas as modificações realizadas, representou a primeira grande avaliação para as águas superficiais, principal rota de contaminação proveniente da escória depositada nas instalações da Plumbum. Estes resultados contribuirão efetivamente para o desenvolvimento das proposições e estratégias para a recuperação ambiental de todo o sítio contaminado da Plumbum.

As modificações provocadas pelo recobrimento da escória mostraram que o solo contaminado representa o principal risco à saúde, em função do fácil transporte provocado pelas águas pluviais, merecendo este fato bastante atenção, em função da grande quantidade de aterros realizados em ruas sem calçamento das zonas urbanas e rurais de Santo Amaro da Purificação e seus distritos.

A escória depositada nessas ruas, após alguns anos, contamina o solo, e pode estar mantendo os altos níveis de metais no ambiente e em receptores humanos, principalmente, em crianças que brincam nessas áreas e mantêm contato direto com o solo.

O procedimento de recobrimento da escória dificultará a remoção tanto do solo contaminado ou misturado com a escória, como também da própria escória para futuro tratamento. Isto em função da escória no vale-01 já se encontrar misturada ao solo e receber para o seu recobrimento o solo contaminado da encosta e, no vale-02 a escória ter sido lançada dentro da zona alagadiça, misturada e recoberta com o próprio solo contaminado.

Antes do recobrimento seria possível retirar a escória depositada sobre o solo e posteriormente o próprio solo contaminado para tratamento separado. Agora se trata de uma mistura de solo contaminado com a escória, o que dificultará e encarecerá a aplicação de técnicas de descontaminação. Qualquer projeto que for desenvolvido para diminuição da toxidez da escória não pode estar dissociado da limpeza do solo.

É importante frisar que nenhuma avaliação sobre a contaminação por arsênio, antimônio, bismuto e mercúrio (metais introduzidos quando da produção das ligas metálicas de chumbo) ainda não foram desenvolvidas por nenhuma das universidades que realiza pesquisa na área. Estas pesquisas são altamente onerosas e dificultada devido à amostragem ser extremamente seletiva, e dos métodos analíticos nem sempre permitirem níveis de detecção que possam avaliar as concentrações existentes nas amostras de água e solo.

Conclui-se que a *wetland* da Plumbum se constituiu, mesmo involuntariamente, em uma barreira de controle dos contaminantes provenientes da escória. Esta técnica deve ser monitorada para um maior conhecimento da sua eficiência e servir de modelo para controle imediato de grandes áreas contaminadas, a exemplo das áreas degradadas pela mineração.

REFERÊNCIAS BIBLIGRÁFICAS

- ALLAN, R. J. Impact of Mining Activities on the Terrestrial and Aquatic Environment with Emphasis on Mitigation and Remedial Measures. In: SOLOMONS, W.; FORSTNER, U. **Heavy Metals: Problems and Solutions**. Berlin, Springer, 1995. p. 119 - 140.
- ANDERSON, W. C. **Innovative Site Remediation Technology**: Chemical treatment. Washington, USEPA, Springer, 1994a. v. 2, p. 1.1 - 1.7.
- _____. **Innovative Site Remediation Technology**: Soil washing/soil flushing, Washington, USEPA, Springer, 1994b. v. 3, p. 1.1 - 1.6.
- _____. **Innovative Site Remediation Technology**: Stabilization/solidification, Washington, USEPA, Springer, 1994c. v. 4, p. 1.1 - 1.5.
- _____. **Innovative Site Remediation Technology**: Thermal desorption, Washington, USEPA, Springer, 1994d. v. 6, p. 1.1 - 1.6.
- _____. **Innovative Site Remediation Technology**: Thermal destruction, Washington, USEPA, Springer, 1994e. v. 7, p. 1.1 - 1.8.
- _____. **Innovative Site Remediation Technology**: Vacuum vapor extraction, Washington, USEPA, Springer, 1994f. v. 8, p. 1.1 - 1.6.
- AMARAL SOBRINHO, N. M.; VELLOSO, A. C. X.; OLIVEIRA, C. **Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico**. In: Campinas, 1997. v. 21, p. 9 - 16.
- AMARANTE, A. **Comportamento geoquímico de metais pesados em sedimentos argilosos da Bacia de São Paulo, Suzano-SP**. São Paulo, 1997. 98p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- ANJOS, J. A. S. A. **Estratégias para remediação de um sítio contaminado por metais pesados - estudo de caso**. São Paulo, 1998. 157p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- ANJOS, J. A. S. A.; SÁNCHEZ, L. E. Caracterização da Escória como Fonte Poluidora - Estudo de Caso da Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda., Santo Amaro da Purificação, BA. In: **I WORKSHOP SOBRE ÁREAS CONTAMINADAS**. São Paulo, 1997. Resumos Expandidos, Cetesb/GTZ/USP, p. 39 - 42.
- _____. Remediation of a lead and cadmium contaminated site through a wetland. In: **SEVENTH INTERNATIONAL FZK/TNO CONFERENCE**. Leipzig, Thomas Telford, v. 1, p. 658 - 661, 2000.
- ANJOS, J. A. S. A.; RIBEIRO, L. P. Contaminação de solos por chumbo e cádmio: Estudos do caso da Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda - Santo Amaro da Purificação/Ba. In: **V Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa & VII Congresso Brasileiro de Geoquímica**. Porto Seguro, 1999. Anais. p. 14 - 16.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos - classificação- NBR 10.004**. Rio de Janeiro, 1987a.
- _____. **Lixiviação de resíduos - NBR 10.005**. Rio de Janeiro, 1987b.
- _____. **Solubilização de resíduos - NBR 10.006**. Rio de Janeiro, 1987c.

- _____. **Amostragem de resíduos - procedimentos- NBR 10.007**. Rio de Janeiro, 1987d.
- _____. **Armazenamento de resíduos sólidos perigosos - NBR 12235**. Rio de Janeiro, 1992.
- BANDEIRA, M. **Aplicação de planejamento multivariado na otimização de fatores para determinação de metais por ICP-OES utilizando o ítrio como padrão**. Salvador, 2002. 128p, Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.
- BAHIA. **Proposta de enquadramento da Bacia Hidrográfica do rio Subaé**. Salvador, Secretaria do Planejamento Ciências e Tecnologia/Centro de Recursos Ambientais, 1995. 29p.
- _____. **Plano diretor de recursos hídricos: Bacias do Recôncavo Norte e Inhambupe**. Salvador, Secretaria de Recursos Hídricos Saneamento e Habitação/Superintendência de Recursos Hídricos, 1996. Tomo I, v. 1.
- _____. **Plano diretor de desenvolvimento urbano de Santo Amaro da Purificação**. Santo Amaro da Purificação. TEUBA Arquitetura e Urbanismo Ltda. 1999. CD-ROM, (Relatório Final).
- BARTENFELDER, D. Stabilization: a strategy for RCRA corrective action. In: **RCRA CORRECTIVE ACTION STABILIZATION TECHNOLOGIES**. Proceedings. Washington: USEPA, 1992. p. 1 - 9.
- BERTO, R. M. V. S.; NOKANO, D. N. Métodos de pesquisa na Engenharia de Produção. In: **ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**. Anais. Niterói: UFF/ABEPRO, 1998. (CD-ROM)
- BERNARDES JUNIOR, C. **Avaliação de risco de longo prazo, em casos de contaminação de águas subterrâneas como instrumento de gerenciamento de remediação**. São Paulo, 1995. 192p, Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- BAVOR, H. J.; SCHULZ, T. J. Sustainable Suspended Solids and Nutrient Removal in Large-Scale, Solid Matrix, Constructed Wetland Systems: In: MOSHIRI, G.A. **Constructed Wetlands for Water Quality Improvement**. Pensacola, Lewis Publishers, 1993. p. 219 - 226.
- BITAR, O. Y. **Avaliação da recuperação de áreas degradadas por mineração na Região Metropolitana de São Paulo**. São Paulo, 1997. 185p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- BOHNEN, H; MEURER, E. J; BISSANI, C. A. Solos ácidos e solos afetados por sais. In: MEURER, E. J. **Fundamentos de Química do Solo**. Porto Alegre, Genesis, 2000. p. 109 - 122.
- BORBA, R. P. **Arsênio em ambiente superficial: Processos geoquímicos naturais e antropogênicos em uma área de mineração aurífera**. Campinas, 2002. 115p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de Campinas.
- BORMA, L. S.; EHRLÍCH, M.; BARBOSA, M. C.; COSTA, F. J.C. Estudo sobre a mobilidade de metais pesados em solos argilosos. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA DE ENGENHARIA**, 8., Rio de Janeiro, 1996. Anais. SBG, v. 1, p. 611 - 22.

- BOULDING, J. R. **Practical handbook of soil, vadose zone, and ground-water contamination: assessment, prevention and remediation**. New York, CRC Press, 1995. Cap. 3. p. 118 - 156.
- BOURG, A. C. M. Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility: In: SOLOMONS, W. at al. **Heavy metals: problems and solutions**. Berlin, Springer, 1995. p. 19 - 31.
- BOURG, A. C. M.; LOCH, J. P. G. Mobilization of Heavy Metals as affected by pH and Redox conditions. In: SOLOMONS, W; STIGLIANI, W. M. **Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments - Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses**. Berlin, Springer, 1995. p. 87 - 100.
- BOX, G. E. P.; JENKINS, G. M.; REINSEL, G. C. **Time Series Analysis: forecasting and control**. Englewood, Prentice Hall, 1994. 598p.
- BOYER, J. **Propriedades dos solos e fertilizantes**. Salvador, Universidade Federal da Bahia, 1971. 196p.
- BRANCO, S. M. A água e o Homem. In: PORTO, R.L., org. **Hidrologia ambiental**. São Paulo. EPUSP/ABRH, 1991. p. 3 - 25.
- BRIX, H. Wastewater treatment in constructed wetlands: system desing, removal processes, and treatment performance. In: **PENSACOLA CONFERENCE ON CONSTRUCTED WETLANDS FOR WATER QUALITY IMPROVEMENT**, Pensacola, 1993. Constructed wetlands for water quality improvement. Proceedings, Boca Raton, Lewis, 1993. part 1, p. 9-22.
- _____. How “Green” are Constructed Wetland Treatment Systems? In: 6th INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL. Águas de São Pedro, 1998. **Proceedings. IAWQ**, p 1 - 10.
- CARVALHO, F. M.; SIVANY-NETO, A. M.; TAVARES, T. M.; COSTA, A. C. A. CHAVES, C. D.; NASCIMENTO, L. D.; REIS, M. A. A persistência de níveis elevados de chumbo no sangue de crianças de Santo Amaro da Purificação. In: **SEMINÁRIO CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS EM SANTO AMARO DA PURIFICAÇÃO**. Trabalhos apresentados. Editora da UFBA, Santo Amaro, 2001. p. 37 - 51.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEMANTO AMBIENTAL. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo; 1988.
- _____. **Gerenciamento da Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas**. São Paulo, 1996. (Relatório Parcial)
- _____. **Estabelecimento de padrões de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo; 1997. (Relatório Parcial)
- _____. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. São Paulo, 1999. - Estabelecimento de valores de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrânea no estado de São Paulo. São Paulo, 92p. 2001. (Relatório Final. Série Documentos Ambientais)
- CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R.; LLICHTING, J. Qualidade de medições em química analítica, estudo de caso: determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, v 24, n 3, p. 374 - 380, 2001.
- CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução do CONAMA: 1984/91**. 4.ed. Brasília, IBAMA, 1992. p. 78 - 95.

- COOPER, P.; GRIFFIN, P.; HUMPHRIES, S.; POUND, A. Design of a Hybrid Reed Bed System to Achieve Complete Nitrification and Denitrification of Domestic Sewage. In: **6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL**, Águas de São Pedro, 1998. Proceedings. IAWQ, p. 243 - 252.
- COSTA, A. C. A. **Avaliação de alguns aspectos do passivo ambiental de uma metalurgia de chumbo em Santo Amaro, Bahia**. Salvador, 2001. 123p, Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química - Universidade Federal da Bahia.
- CENTRO DE RECURSOS AMBIENTAIS (Ba). **Respostas aos quesitos do Ministério Público**. Salvador. 1992. 7p.
- CROZERA, E. H. **Identificação das áreas contaminadas no município de Ribeirão Pires - São Paulo**. São Paulo, 2002. 189p, Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências -Universidade de São Paulo.
- CRUMPTON, W. G.; ISENHART, T. M.; FISHER, S. W. Fate of Non-point Source Nitrate Loads in Freshwater Wetlands: In: MOSHIRI, G.A. **Constructed Wetlands for Water Quality Improvement**. Pensacola, Lewis Publishers, 1993. p. 283 - 292.
- CUNHA, R. C. A. **Avaliação de risco em áreas contaminadas por fontes industriais desativadas - estudo de caso**. São Paulo, 1997. 152p, Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- CUNHA, P. S. P.; ARAÚJO, P. S. P. **Laudo pericial de avaliação e quantificação da contaminação ambiental e populacional por chumbo e cádmio no município de Santo Amaro da Purificação - Estado da Bahia**. 2001. 94p + Anexo, Gráfico e Tabelas.
- DAVIES, T. H.; COTTINGHAM, P. D. Phosphorus Removal from Wastewater in a Constructed Wetland: In: MOSHIRI, G.A. **Constructed Wetlands for Water Quality Improvement**. Pensacola, Lewis Publishers, 1993. p. 315 - 320.
- DELGADO, C. W. W. Mecanismos de transporte de metais pesados. In: **SEMINÁRIO CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS EM SANTO AMARO DA PURIFICAÇÃO**. Trabalhos apresentados, Editora da UFBA, Santo Amaro. 2001. p. 109 - 139.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Perfil analítico do chumbo**. Rio de Janeiro, 1973. Boletim n 8, p. 29.
- ELEUTÉRIO, L. **Diagnóstico da situação ambiental da cabeceira da Bacia do rio Doce, MG, no âmbito das contaminações por metais pesados em sedimentos de fundo**. Ouro Preto, 1977. 137p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto.
- EGER, P.; MELCHERT, D.; ANTONSON, D.; WAGNER, J. The use of wetland treatment to remove trace metals from mine drainage. In: MOSHIRI, G. A. **Constructed Wetlands for Water Quality Improvement**. Pensacola Lewis Publishers. 1993. p. 171 - 198.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 2a ed. 1997. 221p.
- ESPOURTEILLE. F.; FLEISCHER. B. A Mina de Boquirá. In: INDA. H. A. V.; DUARTE. F. B. **Geologia e recursos minerais do estado da Bahia: textos básicos**. Salvador. 1980. v. 3, p. 104 - 124.

- ESTEVES, F. A.; PETRUCIO, M. M. The Influence of Salinity on the Uptake of Nitrogen and Phosphorus in the Water by *Eichhornia crassipes* and *Salvinia auriculata*. In: **6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL**, Águas de São Pedro, 1998. Proceedings. IAWQ, p. 524 - 534.
- FORSTNER, U. Contaminated Aquatic Sediments and Waste Sites: Geochemical Engineering Solutions. In: SOLOMONS, W.; FORSTNER, U. **Heavy Metals: Problems and Solutions**. Berlin. Springer, 1995. p. 237 - 256.
- FIGUEIREDO, B. R. **Minerais e ambiente**. Campinas, ABDR, 2000. p. 117 - 125
- FUGITA, M.; MORI, K.; KODERA, T. Nutrient Removal and Starch Production by Aquatic Plant *Wolffia arrhiza* In: **6TH INTERNACIONAL CONFERENCE ON WATER POLLUTION CONTROL**, Águas de São Pedro, 1998. Proceedings. IAWQ, p 269 - 276.
- FURTADO, M. R. **Controle ambiental chega ao subsolo**. Química e Derivados. 1997. p. 8-22.
- GATTI, L. V. **Distribuição de metais em testemunhos de sedimentos de duas lagoas marginais do rio Moji-Guaçu - SP**. São Carlos. 1997. 146p. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.
- GARDOLINSK, P. C. F. C. **Extração sequencial de metais em sedimentos e determinação por espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICPMS), utilizando o método da diluição isotópica**. Piracicaba. 1998. 74p. Dissertação (Mestrado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.
- GEARY, P. M.; MOORE, J. A. Sustainability of a Treatment Wetland Receiving High. In: **6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL**, Águas de São Pedro, 1998. Proceedings. IAWQ, p. 737 - 747.
- GEIGER, S.; LUZIER, J.; JACKSON, J. Nitrogen and Phosphorus Reduction in Secondary Effluent Using a 15/Acre, Multiple-Celled Reed Canarygrass Wetlands: In: MOSHIRI, G.A. **Constructed Wetlands for Water Quality Improvement**. Pensacola, Lewis Publishers, 1993. p. 321 - 330.
- GLOEDEN, E.; GUTIERREZ, A.; CUNHA, R. C.; AQUINO, W.; AQUINO NETO, V.; ALMEIDA, N. A.; FRACAROLLI, M. J.; GUNTHER, M. A.; MARKER, A. Gerenciamento de áreas contaminadas. In: **WORKSHOP SOBRE ÁREAS CONTAMINADAS**, São Paulo, 1997. Resumos Expandidos. Cetesb/GTZ/USP p. 7 - 9. - Gerenciamento de Áreas Contaminadas na Bacia Hidrográfica do Reservatório Guarapiranga. São Paulo, 1999. 225p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- GOMES, P .C.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MENDONÇA, E. S. Extração fracionada de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira da Ciências do Solo**. Viçosa, 1997. v. 21, p. 543 - 551.
- GRIFFIN Jr. D. M.; BHATTARAI, R. R.; XIANG, H. The effect of temperature on biochemical oxygen demand removal in a subsurface flow wetland. **Water Environment Research**. Water Environmental Research, London, v. 71, n. 4, p. 475 - 482, 1999.
- GONCALVES, O. **Depósito de Escória**. Salvador, 2001. 9p.

- HASSUDA, S. **Critérios para a gestão de áreas suspeitas ou contaminadas por resíduos sólidos - estudos de caso na região metropolitana de São Paulo**. São Paulo, 1997. 142p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- HILLERT, M. What is a metal and what is a heavy metal? (Disponível <http://www.ICME.com>) **International Council on Metals and the Environment**. Newsletter, v. 5, n. 4, p. 7, 1997.
- HUNT, P. G.; POACH, M. E. State of the art for animal wastewater treatment in constructed wetlands. **Water Science & Technology**, London. v. 44, n 11/12, p. 19 - 26. 2001.
- JAAGUMAGI, R. Canadian Sediment Quality Guidelines and their Application to Sediment Remediation. In: **SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DO SEDIMENTO NA BAIXADA SANTISTA**. São Paulo, 2002. 9p.
- JARDIM, W. F. Novas tendências analíticas na avaliação ambiental de metais em sedimentos. In: **VII Congresso Brasileiro de Geoquímica e V Congresso de Geoquímica dos Países da Língua Portuguesa**. Porto Seguro, 1999. p 29 - 30.
- JORDÃO, C. P.; PEREIRA, J. L.; GOUVEIA, L. C.; PEREIRA, J. C.; BRUNE, W. **Contaminação de sedimentos fluviais por metais pesados nas proximidades de uma indústria metalúrgica em Minas Gerais**. Química Brasil. 1990. v 4, p. 9 - 15.
- LACERDA, L. D. **Biogeoquímica de Metais Pesados em ecossistemas de manguezal**. Niterói, 1994, 68p. Tese (Concurso para Professor Titular) - Departamento de Química, Universidade Federal Fluminense.
- LACERDA, L. D.; HUERTAS, R.; MORESCO, H. F.; CARRASCO, G.; VIANA, F.; LUCAS, R.; PESSI, M. Trace metal concentrations and geochemical partitioning in Arroyo Carrasco wetlands, Montevideo, Uruguay. **Geochemica Brasiliensis**. v 12, p. 63 - 74, 1998.
- LAUTENSCHLAGER, S. R. Modelagem do desempenho de wetlands construídas. 2001. 90p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- LAYBAUER, L. **Análise das transferências de metais pesados em águas e sedimentos fluviais na região das minas do Camaquã, RS**. Porto Alegre, 1995. 163p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- LEITE, C. B. B.; GOUVEIA, S. A.; CONSONI, A. J.; GIMENEZ FILHO, A.; NAKANDAKARA, K. C.; ALBUQUERQUE FILHO, J. L.; VASCONCELOS, M. M. T.; RONDINELI, D.; TOLEDO, L. A. A. Aspectos metodológicos no estudo e caracterização de contaminação de solo e água. In: **WORKSHOP SOBRE ÁREAS CONTAMINADAS**. São Paulo, 1997. Resumos Expandidos. CETESB/GTZ/USP, p. 35 - 6.
- LEAL FILHO, L.S. **Pesquisa de metodologias de monitoramento de efluentes de usinas de tratamento de minérios**. São Paulo, 1994. 170p. Relatório Final de Projeto de Pesquisa (Pós-Doutoramento) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- LEWIS, M. A.; MAYER, F. L.; POWELL, R. L.; NESON, M. K.; KLAINE, S. J.; HENRY, M. G.; DICKSON, G. W. Ecological functions of wetlands in the landscape. In: **Ecotoxicology and Risk Assessment for Wetland**. Pensacola, SETAC, 1999. p. 1 - 19.

- LIMPITLAW, D. Sediments as indicators of wetland efficacy in ameliorating acid mine drainage. **The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy**. Bmore, 1996. Dezembro, p. 309 - 316.
- LINHARES, P. S. **Poluição dos recursos hídricos**. Salvador, SBG/UFBa, 1997. 53p.
- LINHARES, P. S.; MESTRINHO, S. S. P.; LUIS, J. A. G. Chemical speciation of heavy metals in bottom sediments from Jacuípe river - Bahia, Brasil. In: **INTERNATIONAL SIMPOSIUM GEOCHEMISTRY IN TROPICAL COUNTRIES**. Cartagena, 1996. Anais, (In CD ROM).
- LUCA, S. J. Alternativas de controle de poluição. In: PORTO, R.L., org. **Hidrologia ambiental**. São Paulo, EPUSP/ABRH, 1991. p. 299 - 347.
- KABATA-PENDIAS, A. Agricultural problems related to excessive trace metal contents of soils. In: SOLOMONS, W. at al. **Heavy metals: problems and solutions**. Berlin, Springer, 1995. p. 3 - 18.
- KADLEC, R. H. Chemical, Physical and Biological Cycles in Treatment Wetlands. In: **6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL**. Águas de São Pedro, 1998. Proceedings. IAWQ, p. 42 - 53.
- KADLEC, R. H.; KNIGHT, R. L. **Treatment Wetlands**. Boca Raton, Lewis Publishers, 1996. 893p.
- KANTAWANICHKUL, S.; ANH, L. T. V. Ni and Cr Removal by Aquatic Plants. In: **6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL**. Águas de São Pedro, 1998. Proceedings. IAWQ, p. 504 - 511.
- KARPISCAK, M. M.; SANCHEZ, L. R.; FREITAS, R. J.; GERBA, C. P. Removal of bacterial indicators and pathogens from dairy wastewater by a multi-component treatment system. **Water Science & Technology**, London. v. 44, n. 11/12, p. 183 - 190, 2001.
- KLAMT, E.; MEURER, E. J. Composição da fase sólida mineral do solo. In: MEURER, E. J. **Fundamentos de Química do Solo**. Porto Alegre, Genesis, 2000. p. 23 - 42.
- KNIGHT, R. L ; KADLEC, R. H. Constructed treatment wetlands - a global technology. In: **Water 21 - Magazine of International Water Association**. London, IWA p. 57 - 58, 2000.
- KOLESNILOVES, C. **Custos para recuperação de aquíferos freáticos**. Meio Ambiente Industrial. São Paulo, Editora Tocalino, 2000. n. 26, Setembro/Outubro, p. 112 - 118.
- KONTOPOULOS, A; THEODORATOS. P. Stabilization of highly polluted soils. In: **SIXTH INTERNATIONAL FZK/TNO CONFERENCE**. Edinburgh, Thomas Telford, v. 2. p. 1115 - 1116, 1998.
- MACHADO, S. L. **Projeto preliminar de atividade de confinamento da escória no entorno da área da antiga fábrica da Plumbum**. Salvador, Universidade Federal da Bahia, 2001. 10p.
- MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo, Produquímica, 1994. 153p.
- MARKER, A.; CUNHA, R. C. A.; GUNTHER, M. A. **Avaliação das águas contaminadas na RMSp**. Saneamento Ambiental, São Paulo, n. 25, p. 36 - 9, 1994.

- MANFRINATO, E. S.; SALATI FILHO, E.; SALATI, E. Water Supply System Utilizing the Edaphic-Phytodepuration Technique: In: MOSHIRI, G.A. **Constructed Wetlands for Water Quality Improvement**. Pensacola, Lewis Publishers, 1993. p. 331 - 342.
- MARSEILLE, F.; TIFFREAU, C.; LABOUDIGUE, A.; PECOMTE, P. Impact of vegetation on the mobility and bioavailability of trace elements in a dredged sediment deposit: two scales of investigation, the pilot deposit and the greenhouse. In: **SEVENTH INTERNATIONAL FZK/TNO CONFERENCE ON CONTAMINATED SOIL**. Leipzig, Thomas Telford, 2000, v. 2, p. 697 - 704.
- MEANS, J. L.; e HINCHEE, R. E. **Wetlands & Remediation**. In: International Conference. Salt Lake City, Hardcover, 143p, 1999.
- MELO FILHO, A. C.; BEHRENS, A. C.; CARDOSO, C. R.; SANTOS, D. A. R.; SILVA, E. R.; LEAL, V. R. **Análise do sistema wetland**. Salvador, 2002. 14p. Monografia (Disciplina Poluição-Gestão e Controle) - Universidade Contemporânea, Salvador.
- MEURER, E. J.; BASSANI, C. A.; SELBACH, P. A. Poluentes do Solo e do Ambiente. In: MEURER, E. J. **Fundamentos de Química do Solo**. Porto Alegre, Genesis, 2000. p. 151 - 174.
- MESTRINHO, S. S. P. **Contaminação das águas subterrâneas**. Salvador, SBG/UFBa, 1997. 63p.
- MESTRINHO, S. S. P. **Estudo do comportamento geoquímico dos metais pesados nos sedimentos da região estuarina do rio Paraguaçu - BA**. São Paulo, 1988, 158p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- MITSCH, W. J.; GOSSELINK, J. G. **Wetlands**. New York, Van Nostrand Reinhold, 1993. 2a Edição. 772p.
- MOZETO, A. A. **Caracterização do estoque de metais pesados, compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis e nutrientes do sedimentos e do particulado das Represas de Guarapiranga e Billings, RMS**. São Carlos, 1997. 30p (Relatório Final).
- NASCIMENTO, J. G. C. **Plano de recuperação de áreas degradadas: Mineração Boquira S.A.** Salvador, ECOPLAM, 1989. v. 1, 46p.
- NASCIMENTO, F.; FENZL, N. Geoquímica de metais pesados em sedimentos do rio Guamá e dos principais canais de drenagem de Belém, Para, Brasil. In: **Acta Amazonica**, 1997. v. 27, p. 257 - 268.
- NETO, A. F. V. B. **Petição de esclarecimentos**. Santo Amaro, 2001. 5p.
- NOGUEIRA, V. P. Q. Qualidade da água em lagos e reservatórios. In: PORTO, R.L., Org. **Hidrologia ambiental**. São Paulo, EPUSP/ABRH, 1991. p. 165 - 208.
- NEDER, L.T.C. **Tratamento de resíduos industriais perigosos: tecnologia de encapsulamento por complexo argilominerais - CAMS**. São Paulo, 1998, 101 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo.
- NEMCOVA, M.; CADELLI, D.; RADOUX, M. Role of Terrestrial Ecosystems Planted with Ligneous Species in M.H.E.A. System Receiving Urban Wastewater. In: **6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL**. Águas de São Pedro, 1998. Proceedings. IAWQ, p. 577 - 587.

- NOVOTNH, V. Diffuse Sources of Pollution by Toxic Metals and Impact on Receiving Water. In: SOLOMONS, W.; FORSTNER, U. **Heavy Metals: Problems and Solutions**. Berlin. Springer, 1995, 33 - 53.
- OBARSKA-PEMPKOWIAK, H. Retention of selected heavy metals: Cd, Cu, Pb in a hybrid wetland systems. In: **Water Science & Technology**, London. v. 44, n. 11/12, p. 463 - 467, 2001.
- OLIVEIRA, E. R. **Parecer técnico sobre a ampliação da Companhia Brasileira de Chumbo, em Santo Amaro - BA**. Salvador, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento/Secretaria do Planejamento, Ciências e Tecnologia, 1977. 88p.
- OLIVEIRA, O. M. C. **Diagnóstico geoambiental em zonas de manguezal da baía de Camamu - Ba**. Niterói, 2000. 249p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense.
- OLIVEIRA, E. Monitorando a atenuação natural monitorada. **Revista Meio Ambiental Industrial**. São Paulo, 2000. n. 27, Setembro/Outubro, p. 98 - 99.
- PAN AMERICAN CENTER FOR HUMAN ECOLOGY AND HEALTH. **Environmental Epidemiology: a project for Latin America and the Caribbean**. Washington, 1993. p. 118- 119.
- PAPASSIOPI, N; TAMBOURIS, C; SKOUFADIS, C e KONTOPOULOS, A. Integrated leaching processes for the removal of heavy metals from heavily contaminates soils. In: **SIXTH INTERNATIONAL FZK/TNO CONFERENCE**. Edinburgh, Thomas Telford, 1998. v. 1. p. 461 - 470.
- PEDRALLI, G. **Macrófitas Aquáticas: Técnicas e Métodos de Estudo**. Curitiba, 1990. EDUCA, p. 5 - 24. (Estudos de Biologia)
- PETRONI, S.L.G. **Estudos de adsorção de zinco e cádmio em turfa. Potencialidade de utilização de um bioadsorvedor natural em sistemas de tratamento de efluentes**. São Paulo, 1999. 99p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo.
- PIVELI, R. P. **Qualidade das águas**. São Paulo, Escola Politécnica/EPUSP, Universidade de São Paulo, 1998. 217p (Notas de aula, PHD 5010-2/2 - Caracterização da Qualidade da Água).
- PLATZER, C. Design Recommendations for Subsurface Flow Constructed Wetlands for Nitrification and Denitrification. In: **6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL**. Águas de São Pedro, 1998. Proceedings. IAWQ, p. 253 - 263.
- POMPÉIA, S. L. Procedimentos técnicos para recuperação de áreas degradadas por poluição. In: **SIMPÓSIO SUL-AMERICANO, SIMPÓSIO DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS**, Foz do Iguaçu, 1994. Anais. Curitiba, FUPEP, 1994. v. 1, p. 63 - 74.
- POMPEIA, S. L. **Recuperação ambiental de área degradada por mineração de chumbo à margem do ribeirão Furnas Iporanga - SP**. Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda/Consultoria Paulistas de Estudos Ambientais. São Paulo, v. 2, p. 1 - 30, 2002.
- QUINÁGLIA, G. A. **Estabelecimento de um protocolo analítico de preparação de amostras de solo para determinação de metais e sua aplicação em um estudo de caso**. São Paulo, 2001. 164p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo.

- RIBEIRO, L. P. **Caracterização pedobiogeoquímica de vertissolos ácidos do Recôncavo Baiano**. Salvador, 1985. 118p. Tese (Professor Titular) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia.
- REBOUÇAS, A. C. Água Doce no Mundo e no Brasil: In: REBOUÇAS, A.C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J.G. **Água doces no Brasil: Capital Ecológico, Uso e Conservação**. São Paulo, Escrituras, 1999. p. 01 - 37.
- REDDY, K. R.; KADLEC, R.H. Wetland Systems for Water Pollution Control 2000. **Water Science & Technology**, London. v. 44, n. 11/12, 427p, 2001.
- RICHARDSON, C. J. Wetlands. In: **Water Resources Handbook**. McGraw-Hill, 1996. p. 13.1 - 13.39.
- RICHARDSON, C. J.; CRAFT, C. B. Efficient Phosphorus Retention in Wetlands: Fact or Fiction?: In: MOSHIRI, G.A. **Constructed Wetlands for Water Quality Improvement**. Pensacola, Lewis Publishers, 1993. p. 271 - 292.
- ROEHRIG, J; SINGER, E. M. Técnicas de remediação de sítios contaminados. **Revista Saneamento Ambiental**, São Paulo, 1996. v. 7, n. 37, p. 19 27.
- RODGERS Jr., J. H.; DICKSON, G. W.; DILLON, T.; DORN, P. B.; FARMER, J. E.; GEARHEART, R. A.; HALL, J. F.;McFARLAND, B.; NESLON, M. K.; NIX, P.; RICHARDSON, C. J; TIERNEY, D. P. Workgroup V Synopsis: Constructed Wetlands as a Risk Mitigation Alternative. In: **ECOTOXICOLOGY AND RISK ASSESSMENT FOR WETLAND**. Anaconda, 1999. Proceedings. p. 315 - 342.
- RONDÓ, P.H.C. **O impacto da suplementação com ferro e vitamina C nos níveis sanguíneos de chumbo, em crianças expostas a diferentes níveis de chumbo em Santo Amaro da Purificação, Ba**. São Paulo, 2000. 21p (Projeto de Pesquisa).
- ROQUETE PINTO, C. L.; PALADINO, L.T.; TEOBALDO, J.M. Utilization of Water Hyacinth for zinc Removal and Environmental Monitoring of Natural Waters. In: **6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL**, Águas de São Pedro, 1998. Proceedings. IAWQ, p. 206 - 210.
- SALATI, E.; SALATI, E.; SALATI FILHO, E. Project of wetlands developed in Brasil. In: **6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL**. Águas de São Pedro, 1998. Proceedings. IAWQ, p. 39 - 74.
- SALATI. E.; LEMOS. H. M.; SALATI. E. Água e o Desenvolvimento Sustentável: In: REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Águas Doces no Brasil: Capital Ecológica, Uso e Conservação**. São Paulo, Escrituras, 1999. p 01 - 37.
- SÁNCHEZ, L.E. Gerenciamento ambiental e a indústria de mineração. **Revista de Administração**, São Paulo, 1994. v. 29, n. 1, Jan/mar, p. 67-75.
- _____. **Recuperação de áreas degradadas**. São Paulo, Escola Politécnica/Epusp, Universidade de São Paulo, 1995. (Notas de aulas, PMI - 504: Recuperação de áreas degradadas).
- _____. **Desengenharia: o passivo ambiental na desativação de empreendimentos industriais**, São Paulo, EDUSP, 2001. p. 116 - 121.
- SANTOS, J.F. **Parecer técnico sobre análise da situação do enquadramento da escória e forma de disposição final**. Salvador, Centro de Recursos Ambientais/Secretaria do Planejamento, Ciências e Tecnologia, 1995. (Parecer Técnico n 055/95 - SFA).

- SANTOS, J. B. **Estudos geoquímicos em substrato lamoso de zonas de manguezal da região de São Francisco do Conde - Recôncavo Baiano**: subsidio a um programa de diagnóstico e monitoramento ambiental para regiões de manguezal influenciadas por atividade petrolíferas. Salvador, 2002. 152p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia.
- SCHIANETZ, B. **Passivos ambientais**: levantamento histórico: avaliação da periculosidade: ações de recuperação. Curitiba, Editora Santa Mônica, 1999. 205p.
- SCHULIN, G.; GEIGER, G; FURRER, G. Heavy metal retention by soil organic matter under changing environmental conditions. In: SOLOMONS, W.; STIGLIANI, W. M. **Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments: risk assessment of delayed and nonlinear responses**. Berlim, Springer, 1995. p. 53-85.
- SENGUPTA, M. Wetlands. In: **Environmental Impacts of Mining - Monitoring, Restoration, and Control**. Boca Raton, Lewis, 1993. Cap. 8, p. 325 - 423.
- SHUTES, R. B.; ELLIS, J.B.; REVITT, D. M.; ZHANG, T. T. The Use of *Typha latifolia* for Heavy Metal Pollution Control in Urban Wetlands: In: MOSHIRI, G.A. **Constructed Wetlands for Water Quality Improvement**. Pensacola, Lewis Publishers, 1993. p. 407 - 414.
- SIGG, L. Redox Potencial Measurements in Natural Waters: Significance, Concepts and Problems. In: SCHURING, J. et al., **Redox: Fundamentals, Processes and Applications**. Berlim, Springer, 2000. p. 01 - 11.
- SÍGOLO, J. B. Resíduos de origem industrial, os metais pesados e o solo: estudo de casos. In: **WORKSHOP SOBRE ÁREAS CONTAMINADAS**, São Paulo, 1997. Resumos Expandidos. Cetesb/GTZ/USP, p.25-8.
- SILVA, C. O. F.; SANTOS, R. F. Landscape Scales, Water Sustainability and Wetlands in the São Paulo Metropolitan Region. In: **5TH International Symposium on Environmental Geotechnology and Global Sustainable Development**. Minas Gerais, 2000. Proceedings. p. 162
- SILVA, A. L. B. **Caracterização ambiental e estudo do comportamento do chumbo, zinco e boro em áreas degradadas por indústrias cerâmicas região dos lagos de Santa Gertrudes, SP**. São Paulo, 2001. 157p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- SILVA, F A.N. **Avaliação ambiental preliminar de antigas áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos do município de São Paulo**. São Paulo, 2001. 104p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- SINGH, B.R. Soil Pollution and Contamination. In: **METHODS for assessment of soil degradation**. Boca Raton, CRC, 1997. p. 297 - 299.
- SMITH, L. A.; MEANS, J. L.; CHEN, A.; ALLEMAN, B.; CHAPMAN, C. C.; TIXIER, Jr, J. S.; BRAUNING, S. E.; GAVASKAR, A. R.; ROYER, M. D. **Remedial options for metals-contaminated sites**. New York, CRC Press, 1995. p. 17-33.
- SALOMONS, W. Long-term strategies for handling contaminated sites and large-scale areas. In: SALOMONS, W. et al. **Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments: risk assesmente of delayed and non-linear responses**. Berlim, Springer, 1995. p. 1 - 52.
- SOUZA, V. P. **Formação de barreira geoquímica para abatimento de drenagem ácida de pilhas de estéril piritoso**. São Paulo, 2001. 143p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

- SOUZA, R. O.; CAMARGO, F. A. O.; VAHL, L. C. Solos Alagados. In: MEURER, E. **J. Fundamentos de Química do Solo**. Porto Alegre, Genesis, 2000, p. 127 - 149.
- TAVARES, T. M. **Avaliação de efeitos das emissões de Cádmi e Chumbo em Santo Amaro da Purificação - BA**. São Paulo, 1990. 271p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- _____. **Distribuição espacial de metais pesados e hidrocarbonetos, em programa de monitoramento dos ecossistemas ao norte da baía de Todos os Santos**. Salvador, UFBA, 1996. 85p. (Relatório final).
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. In: **Analytical Chemistry**. 1979. v 51, n 7, June. p. 844 - 851.
- TERRA, P.; LADISLAU, W. Césio 137. In: **Ecologia e desenvolvimento**. Rio de Janeiro, 1991. Ano 1, n. 9, Novembro, p. 36 - 41.
- TINER, R. W. **Wetland Indicators: A Guide to Wetland Identification, Delineation, Classification, and Mapping**. Boca Raton, Lewis Publishers, 1999. 392p.
- TOLOI, C. M. C.; MAGALHÃES, M.; PETRI, C.; AGUEMI, R. Relatório de análise estatística sobre o projeto: **Avaliação da eficiência de um “wetland” no controle da poluição dos solos e das águas por metais pesados - O caso da Plumbum no Estado da Bahia**. São Paulo, IME-USP, 2002. 52p.
- TON, S.; DELFINO, J. J. Methods Used for Chemical Analysis of Waters and Sediments. IN: ODUM, H.T. **Heavy Metals in the Environment - Using Wetlands for their Removal**. Boca Raton, Lewis, 2000. p 187 - 192.
- TOREM, M. L.; CUNHA, F. O.; CASQUEIRA, R. G. **Remoção de metais tóxicos e pesados por eletroflotação**. Saneamento ambiental, São Paulo, 2002. n. 85, Mar/abr, p. 46 - 61.
- TOSO JUNIOR, E. **Avaliação da contaminação e do risco associado em áreas de indústria e duas adjacências, em Cotia-SP**. São Paulo, 2001. 130p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M.; ROCHA, O. Liminologia de Águas Interiores. Impactos, Conservação e Recuperação de Ecossistemas Aquáticos: In: REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Águas Doces no Brasil: Capital Ecológica, Uso e Conservação**. São Paulo, Escrituras, 1999. p 195 - 125.
- URE, A. M.; QUEVAUVILLER, P; MUNTAU, H; GRIEPINK, B. **Improvements in the determination of extractable contents of trace metals in soil and sediment prior to certification**. 1993. 78p. (BCR information).
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Constructed wetlands treatment of municipal wastewater**. Washington, EPA-625/R-99/010, 1990.
- _____. **Behavior of metals in soil**. Oklahoma, 1992.
- _____. **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils - method 3051 - SW-846 - On Line**; 1994 - Disponível em: URL <http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/3051.pdf>.
- _____. **Acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils - Method 3050A - SW-846 - On Line**; 1994a. - Disponível em: URL <http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/3050a.pdf>.
- VALENTIM, M. A. A.; ROSTON, D. M. Project of constructed wetland for treating septic tank effluent. In: **6Th INTERNATIONAL CONFERENCE ON**

- WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL**, Águas de São Pedro, 1998. Proceedings. IAWQ, p. 126 - 129.
- VARGAS, M. **Introdução à mecânica dos solos**. São Paulo, Mcgraw-Hill do Brasil, 1977. p. 26-7.
- VYMAZAL, J. Types of constructed wetlands for wastewater treatment. In: **6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL**. Águas de São Pedro, 1998. Proceedings. IAWQ, p 150 - 166.
- ZEMAN, A.; PATTERSON, T. Remediation of Contaminated Sediments in Nearshore Zones of the Great Lakes. In: **5th INTERNATIONAL SYMPOSIUM AND EXHIBITION ON ENVIRONMENTAL CONTAMINATION IN CENTRAL AND EASTERN EUROPE**. Praga, 2000. Proceedings. IAWQ, p. 182 - 184.
- WARD PRYSTAY, K.V.L. Assessment of Constructed Wetlands for the Reduction of Nitrogen and Phosphorus from Greenhouse Wastewaters. In: **6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL**. Águas de São Pedro, 1998. Proceedings. IAWQ, p 101 - 114.
- WATSON, J. T.; DANZING, A. J. Pilot-Scale Nitrification Studies Using Vertical Flow and Shallow Horizontal Flow Constructed Cells: In: MOSHIRI, G.A. **Constructed Wetlands for Water Quality Improvement**. Pensacola, Lewis Publishers, 1993. p. 293 - 300.
- WEBSTER, N. **Webster's new world college dictionary**. 3a ed, 1995.
- WETZEL, R. G. Fundamental processes within natural and constructed wetland ecosystems: short-term versus long-term objectives. In: **Water Science & Technology**, London. v. 44, n. 11/12, p. 1 - 8, 2001.
- WILD, A. **Soils and the environment: an introduction**. New York, Cambridge University, 1993. p 189-210.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental health criteria 165 – Inorganic Lead**. Geneva, 1995. p.25 - 35.
- _____. Environmental Health Criteria 134 - Cadmium. Geneva, 1992. p 17 - 23.
- WOOD, T. S; SHELLY, M. L. A dynamic model of bioavailability of metals in constructed wetland sediments. In: **Ecological Engineering**. Washington, Elsevier Science, 1999. p. 231 - 252.
- YARON, B.; CALVET, R.; PROST, R. **Soil pollution: processes and dynamics**. Berlim, Springer, 1996. p. 57 - 78.
- YONG, R. N.; PHADUNGCHWIT, Y. pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils. **Canadian Geotechnical Journal**. Ottawa, 1993. v. 30, p. 821-833.

ANEXOS

ANEXO 1 - Medidas do pH e precipitação das águas pluviais

| | PH | Precipitação (mm) |
|-----------------------|-----|-------------------|
| JANEIRO | | |
| AMOST. SEMANAL | | |
| PLUV – AW-01 | 5,2 | 08 |
| PLUV – AW-02 | 5,9 | 15 |
| PLUV – AW-03 | 7,9 | 19 |
| PLUV – AW-04 | 6,9 | 10 |
| PLUV – AW-05 | 6,3 | 02 |
| FEVEREIRO | | |
| AMOST. SEMANAL | | |
| PLUV – AW-06 | 7,9 | 09 |
| PLUV – AW-07 | N/M | 0 |
| PLUV – AW-08 | 7,1 | 08 |
| PLUV – AW-09 | 8,3 | 51 |
| MARÇO | | |
| AMOST. SEMANAL | | |
| PLUV – AW-10 | N/M | 0 |
| PLUV – AW-11 | 5,4 | 22 |
| PLUV – AW-12 | 7,3 | 06 |
| PLUV – AW-13 | N/M | 0 |
| ABRIL | | |
| AMOST. SEMANAL | | |
| PLUV – AW-14 | 7,3 | 15 |
| PLUV – AW-15 | 7,6 | 6,5 |
| PLUV – AW-16 | 8,1 | 17,5 |
| PLUV – AW-17 | 7,4 | 21 |
| MAIO | | |
| AMOST. SEMANAL | | |
| PLUV – AW-18 | 6,3 | 55 |
| PLUV – AW-19 | 7,6 | 4,5 |
| PLUV – AW-20 | 7,3 | 18 |
| PLUV – AW-21 | 7,3 | 27 |
| PLUV – AW-22 | 7,5 | 3,5 |
| JUNHO | | |
| AMOST. SEMANAL | | |
| PLUV – AW-23 | 7 | 64 |
| PLUV – AW-24 | 6,9 | 67 |
| PLUV – AW-25 | 7,2 | 58 |
| PLUV – AW-26 | 7,3 | 46 |

N/M (Não Medido)

| | pH | Precipitação (mm) |
|-----------------------|-----|-------------------|
| JULHO | | |
| AMOST. SEMANAL | | |
| PLUV – AW-27 | 7,3 | 95 |
| PLUV – AW-28 | 7,5 | 13 |
| PLUV – AW-29 | 7,2 | 82 |
| PLUV – AW-30 | 7,4 | 05 |
| AGOSTO | | |
| AMOST. SEMANAL | | |
| PLUV – AW-31 | 8,5 | 16 |
| PLUV – AW-32 | 8,0 | 29 |
| PLUV – AW-33 | 7,7 | 22 |
| PLUV – AW-34 | 8,2 | 85 |
| PLUV – AW-35 | 8,1 | 13 |
| SETEMBRO | | |
| AMOST. SEMANAL | | |
| PLUV – AW-36 | 8,4 | 55 |
| PLUV - AW-37 | 8,4 | 03 |
| PLUV - AW-38 | 7,4 | 131 |
| PLUV - AW-39 | 7,1 | 05 |
| OUTUBRO | | |
| AMOST. SEMANAL | | |
| PLUV – AW-40 | 7,0 | 10 |
| PLUV – AW-41 | 8,1 | 50 |
| PLUV – AW-42 | 8,1 | 142 |
| PLUV – AW-43 | N/M | 00 |
| PLUV – AW-44 | 8,6 | 29 |
| NOVEMBRO | | |
| AMOST. SEMANAL | | |
| PLUV – AW-45 | N/M | 00 |
| PLUV – AW-46 | 8,9 | 15 |
| PLUV – AW-47 | 8,4 | 04 |
| PLUV – AW-48 | 7,5 | 09 |
| DEZEMBRO | | |
| AMOST. SEMANAL | | |
| PLUV – AW-49 | 7,5 | 50 |
| PLUV – AW-50 | 8,6 | 05 |
| PLUV – AW-51 | N/M | 00 |
| PLUV – AW-52 | N/M | 00 |

N/M (Não Medido)

Anexo 2 - Parâmetros de qualidade das águas da *wetland* antes do recobrimento da escória realizada pela Plumbum

Parâmetros medidos

| | | pH | Eh | Cond. | O D | T |
|-----------------------|--|-----|-----|-------|------|------|
| JANEIRO | | | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | | MV | μS/cm | mg/L | °C |
| AW-01 | | 8,5 | 189 | 683 | 0,4 | 27,8 |
| AW-01.1 | | 6,9 | 54 | 745 | 0,4 | 26,9 |
| AW-02 | | 8,2 | 160 | 720 | 2,2 | 29,3 |
| AW-02.1 | | 6,6 | 140 | 784 | 1,2 | 27,1 |
| AW-03 | | 7,6 | 177 | 833 | 1,0 | 27,8 |
| AW-03.1 | | 6,6 | 110 | 931 | 1,4 | 26,2 |
| AW-04 | | 7,6 | 133 | 972 | 0,2 | 29,2 |
| AW-04.1 | | 6,5 | 110 | 1068 | 0,1 | 28,7 |
| AW-05 | | 7,2 | 167 | 755 | 0,1 | 29,9 |
| AW-05.1 | | 6,2 | 81 | 927 | 0,1 | 29,1 |

| | | pH | Eh | Cond. | O D | Temp ° C |
|-----------------------|--|-----|-----|-------|------|----------|
| FEVEREIRO | | | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | | MV | μS/cm | mg/L | °C |
| AW-06 | | 7,5 | 175 | 788 | 0,5 | 29,0 |
| AW-06.1 | | 6,3 | 130 | 962 | 0,5 | 28,8 |
| AW-07 | | 7,1 | N/M | 817 | 0,6 | 28,7 |
| AW-07.1 | | 6,2 | N/M | 1093 | 0,4 | 27,7 |
| AW-08 | | 7,1 | N/M | 714 | 0,2 | 27,7 |
| AW-08.1 | | 6,6 | N/M | 571 | 0,2 | 26,3 |
| AW-09 | | 7,1 | 248 | 851 | 2,3 | 29,0 |
| AW-09.1 | | 6,3 | 160 | 940 | 1,9 | 28,1 |

| | | pH | Eh | Cond. | O D | Temp ° C |
|-----------------------|--|-----|-----|-------|------|----------|
| MARÇO | | | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | | MV | μS/cm | mg/L | °C |
| AW-10 | | 6,8 | 193 | 923 | 0,4 | 28,3 |
| AW-10.1 | | 6,3 | 144 | 1050 | 0,4 | 28,2 |
| AW-11 | | 6,6 | 165 | 913 | 0,8 | 28,7 |
| AW-11.1 | | 5,8 | 110 | 1034 | 0,1 | 27,6 |
| AW-12 | | 7,1 | 240 | 841 | 0,1 | 29,4 |
| AW-12.1 | | 6,3 | 119 | 987 | 0,1 | 27,7 |
| AW-13 | | 7,1 | 289 | 808 | 0,1 | 28,6 |
| AW-13.1 | | 6,3 | 165 | 1088 | 0,1 | 27,7 |

| | | pH | Eh | Cond. | O D | Temp ° C |
|-----------------------|--|-----|-----------|--------------|-------------|-----------|
| ABRIL | | | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | | MV | µS/cm | mg/L | °C |
| AW-14 | | 7,1 | 305 | 734 | 0,2 | 28,0 |
| AW-14.1 | | 6,4 | 271 | 1030 | 0,3 | 26,9 |
| AW-15 | | 6,8 | 330 | 785 | 0,1 | 27,3 |
| AW-15.1 | | 6,3 | 125 | 1033 | 0,2 | 25 |
| AW-16 | | 7,1 | 346 | 800 | 0,3 | 28 |
| AW-16.1 | | 6,4 | 56 | 945 | 0,3 | 26,5 |
| AW-17 | | 6,8 | 322 | 803 | 0,1 | 27,6 |
| AW-17.1 | | 6,5 | 71 | 971 | 0,2 | 26 |

| | | pH | Eh | Cond. | O D | Temp ° C |
|-----------------------|--|-----|-----------|--------------|-------------|-----------|
| MAIO | | | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | | MV | µS/cm | mg/L | °C |
| AW-18 | | 7,1 | 206 | 736 | 0,1 | 27,6 |
| AW-18.1 | | 6,6 | 54 | 739 | 0,1 | 27 |
| AW-19 | | 6,9 | 346 | 798 | 0,7 | 27,3 |
| AW-19.1 | | 6,6 | 48 | 951 | 0,8 | 26,5 |
| AW-20 | | 6,9 | 331 | 805 | 0,3 | 28,2 |
| AW-20.1 | | 6,7 | 40 | 942 | 0,8 | 26,5 |
| AW-21 | | 6,9 | 278 | 770 | 0,3 | 27,5 |
| AW-21.1 | | 6,7 | -25 | 850 | 0,1 | 24,6 |
| AW-22 | | 6,5 | 245 | 1121 | 0,8 | 27,5 |
| AW-22.1 | | 6,5 | -4 | 1273 | 0,1 | 25,4 |

Anexo 2 - Parâmetros de qualidade de água da *wetland* durante o recobrimento

| JUNHO | pH | Eh | Temperatura. |
|----------------|-----|-----|--------------|
| AMOST. SEMANAL | | MV | °C |
| AW-23.1 | 6,7 | 88 | 24,7 |
| AW-24.1 | 6,9 | 152 | 23,4 |
| AW-25.1 | 6,9 | 148 | 24,5 |
| AW-26.1 | 7,1 | 128 | 24,9 |
| | | | |
| | | | |
| JULHO | pH | Eh | Temperatura. |
| AMOST. SEMANAL | | MV | °C |
| AW-27.1 | 7,3 | 278 | 25,1 |
| AW-28.1 | 7,4 | 344 | 25,3 |
| AW-29.1 | 7,5 | 149 | 24,9 |
| AW-30.1 | 7,6 | 231 | 26 |

Anexo 2 - Parâmetros de qualidade de água da *wetland* após o recobrimento da escória

| | | pH | Eh | Temperatura. |
|----------------|--|-----|-------|--------------|
| AGOSTO | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | | MV | °C |
| AW-31.1 | | 7,8 | 238 | 26,3 |
| Aw-31.2 | | 8,1 | 257 | 26 |
| AW-32.1 | | 7,9 | 180 | 24,6 |
| AW-32.2 | | 8,2 | 229 | 24,4 |
| AW-33.1 | | 7,9 | 182 | 24,7 |
| AW-33.2 | | 8,4 | 218,5 | 24,4 |
| AW-34.1 | | 7,6 | 245,5 | 27 |
| AW-34.2 | | 8,1 | 258 | 26,1 |
| AW-35.1 | | 8,1 | 171 | 25,6 |
| AW-36.2 | | 8,7 | 153 | 25,3 |

| | | pH | Eh | Temperatura |
|-----------------|--|-----|-------|-------------|
| SETEMBRO | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | | MV | °C |
| AW-36.1 | | 7,9 | 218,7 | 25,6 |
| AW-36.2 | | 8,4 | 216,3 | 25,1 |
| AW-37.1 | | 7,8 | 204 | 26,7 |
| AW-37.2 | | 8,6 | 298,5 | 26,2 |
| AW-38.1 | | 8,1 | 228,3 | 25,1 |
| AW-38.2 | | 8,2 | 270 | 24,4 |
| AW-39.1 | | 8,2 | 221,5 | 27,2 |
| AW-39.2 | | 8,7 | 257 | 26,6 |

| | | pH | Eh | Temperatura |
|----------------|--|-----|-------|-------------|
| OUTUBRO | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | | MV | °C |
| AW-40.1 | | 7,8 | 213,7 | 26 |
| AW-40.2 | | 8,6 | 247,2 | 26,2 |
| AW-41.1 | | 8,2 | 158,6 | 24,2 |
| AW-41.2 | | 8,7 | 223,3 | 24,6 |
| AW-42.1 | | 8,1 | 192,6 | 27 |
| AW-42.2 | | 8,6 | 275,1 | 27 |
| AW-43.1 | | 8,1 | 174,5 | 27 |
| AW-43.2 | | 8,9 | 200,6 | 27 |
| AW-44.1 | | 7,8 | 243,2 | 27,9 |
| AW-44.2 | | 8,8 | 254,4 | 27,3 |

| NOVEMBRO | | pH | Eh | Temperatura |
|-----------------------|--|-----------|-----------|--------------------|
| AMOST. SEMANAL | | | MV | °C |
| AW-45.1 | | 7,8 | 215,6 | 26,1 |
| AW-45.2 | | 8,8 | 282,9 | 26,3 |
| AW-46.1 | | 8,1 | 225,6 | 26,1 |
| AW-46.2 | | 8,9 | 283,4 | 26 |
| AW-47.1 | | 7,9 | 190,4 | 26,3 |
| AW-47.2 | | 8,8 | 283,4 | 26,5 |
| AW-48.1 | | 8,3 | 315,3 | 27 |
| AW-48.2 | | 7,9 | 374,3 | 27,4 |

| DEZEMBRO | | pH | Eh | Temperatura |
|-----------------------|--|-----------|-----------|--------------------|
| AMOST. SEMANAL | | | MV | °C |
| AW-49.1 | | 7,9 | 454,1 | 28 |
| AW-49.2 | | N/M | N/M | N/M |
| AW-50.1 | | 8,3 | 373,1 | 28,1 |
| AW-50.2 | | N/M | N/M | N/M |
| AW-51.1 | | 7,7 | 125,5 | 27,3 |
| AW-51.2 | | N/M | N/M | N/M |
| AW-52.1 | | 7,8 | 258,9 | 27,1 |
| AW-52.2 | | N/M | N/M | N/M |

N/M (Não Medido)

Anexo 3 - Análises de metais em águas superficiais mês de janeiro

Análises químicas

| | | Al | Ca | Cd | Pb | Cu | Fe |
|-----------------------|--|------|------|--------|-------|-------|------|
| JANEIRO | | | | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l |
| AW-01 | | 0,52 | 136 | 0,0027 | 0,73 | 0,14 | 1,02 |
| AW-01.1 | | 1,36 | 126 | 0,0021 | 0,18 | <0,02 | 1,77 |
| AW-02 | | <0,1 | 131 | 0,0016 | 0,14 | <0,02 | <0,1 |
| AW-02.1 | | 0,16 | 156 | 0,0011 | <0,02 | <0,02 | 0,29 |
| AW-03 | | <0,1 | 126 | 0,0019 | 0,14 | <0,02 | <0,1 |
| AW-03.1 | | 0,11 | 146 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,34 |
| AW-04 | | <0,1 | 186 | 0,0030 | 0,16 | <0,02 | 0,15 |
| AW-04.1 | | 1,21 | 211 | 0,0026 | 0,16 | <0,02 | 3,32 |
| AW-05 | | 0,72 | 236 | 0,0049 | 0,84 | 0,18 | 1,41 |
| AW-05.1 | | 0,11 | 243 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 1,38 |

| | | Mg | Zn | Mn | Co | Cr | Ni |
|-----------------------|--|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| JANEIRO | | | | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l |
| AW-01 | | 4,11 | 0,99 | 0,052 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-01.1 | | 6,36 | 0,096 | 0,97 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-02 | | 4,46 | 0,13 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-02.1 | | 6,31 | 0,066 | 1,14 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-03 | | 5,33 | 0,14 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-03.1 | | 6,38 | 0,056 | 0,72 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-04 | | 6,35 | 0,28 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-04.1 | | 7,63 | 0,10 | 3,26 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-05 | | 7,57 | 1,45 | 0,061 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-05.1 | | 9,19 | 0,054 | 1,18 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |

ANEXO 3 - Análises de metais em águas superficiais mês de fevereiro

Análises químicas

| | | Al | Ca | Cd | Pb | Cu | Fe |
|-----------------------|--|------|------|--------|-------|-------|------|
| FEVEREIRO | | | | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l |
| AW-06 | | <0,1 | 253 | 0,0039 | 0,16 | <0,02 | <0,1 |
| AW-06.1 | | 0,14 | 283 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,52 |
| AW-07 | | 0,16 | 216 | 0,0047 | 0,34 | 0,042 | 0,27 |
| AW-07.1 | | <0,1 | 382 | 0,0010 | <0,02 | <0,02 | 0,37 |
| AW-08 | | 0,24 | 216 | 0,0059 | 0,53 | 0,13 | 0,59 |
| AW-08.1 | | 0,16 | 134 | 0,0024 | 0,49 | <0,02 | 0,26 |
| AW-09 | | 0,13 | 191 | 0,0071 | 0,31 | 0,045 | 0,20 |
| AW-09.1 | | 0,11 | 266 | 0,0011 | <0,02 | <0,02 | 0,35 |

| | | Mg | Zn | Mn | Co | Cr | Ni |
|-----------------------|--|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| FEVEREIRO | | | | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l |
| AW-06 | | 7,62 | 0,42 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-06.1 | | 9,28 | 0,056 | 0,66 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-07 | | 8,50 | 0,77 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-07.1 | | 10,1 | 0,071 | 1,04 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-08 | | 6,77 | 1,3 | 0,066 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-08.1 | | 4,37 | 0,14 | 0,23 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-09 | | 8,03 | 1,18 | 0,052 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-09.1 | | 12,1 | 0,092 | 3,09 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |

ANEXO 3 - Análises de metais em águas superficiais mês de março

Análises químicas

| | | Al | Ca | Cd | Pb | Cu | Fe |
|-----------------------|--|------|------|--------|-------|-------|------|
| MARÇO | | | | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l |
| AW-10 | | 1,64 | 248 | 0,0099 | 1,80 | 0,44 | 4,85 |
| AW-10.1 | | 0,14 | 286 | <0,001 | 0,021 | <0,02 | 0,64 |
| AW-11 | | 2,04 | 209 | 0,013 | 1,96 | 0,51 | 4,18 |
| AW-11.1 | | <0,1 | 232 | 0,0023 | <0,02 | <0,02 | 0,41 |
| AW-12 | | 0,12 | 215 | 0,0078 | 0,26 | 0,033 | 0,20 |
| AW-12.1 | | 0,13 | 228 | 0,0010 | <0,02 | <0,02 | 1,22 |
| AW-13 | | 0,56 | 204 | 0,0082 | 0,61 | 0,13 | 1,07 |
| AW-13.1 | | <0,1 | 255 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,37 |

| | | Mg | Zn | Mn | Co | Cr | Ni |
|-----------------------|--|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| MARÇO | | | | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l |
| AW-10 | | 8,92 | 4,81 | 0,19 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-10.1 | | 8,38 | 0,050 | 5,37 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-11 | | 9,25 | 5,17 | 0,20 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-11.1 | | 9,65 | 0,14 | 1,80 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-12 | | 9,57 | 0,85 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-12.1 | | 9,29 | 0,090 | 2,90 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-13 | | 8,45 | 1,48 | 0,068 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-13.1 | | 10,9 | 0,050 | 3,63 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |

ANEXO 3 - Análises de metais em águas superficiais mês de Abril

Análises químicas

| ABRIL | | Al | Ca | Cd | Pb | Cu | Fe |
|-----------------------|--|------|------|--------|-------|-------|------|
| AMOST. SEMANAL | | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l |
| AW-14 | | 1,59 | 185 | 0,0096 | 1,57 | 0,36 | 3,86 |
| AW-14.1 | | 0,12 | 240 | <0.001 | <0,02 | <0,02 | 0,55 |
| AW-15 | | 0,19 | 185 | 0.0076 | 0,30 | 0,54 | 0,34 |
| AW-15.1 | | <0,1 | 240 | <0.001 | <0,02 | <0,02 | 1,10 |
| AW-16 | | 2,40 | 200 | 0,015 | 2,67 | 0,62 | 5,78 |
| AW-16.1 | | 0,45 | 216 | <0.001 | 0,091 | <0,02 | 6,44 |
| AW-17 | | <0,1 | 207 | 0,0092 | 0,21 | 0,027 | <0,1 |
| AW-17.1 | | <0,1 | 222 | <0.001 | <0,02 | <0,02 | 3,10 |

| ABRIL | | Mg | Zn | Mn | Co | Cr | Ni |
|-----------------------|--|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| AMOST. SEMANAL | | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l |
| AW-14 | | 8,01 | 3,97 | 0,17 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-14.1 | | 10,2 | <0,05 | 4,90 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-15 | | 7,45 | 1,22 | 0,051 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-15.1 | | 9,84 | <0,05 | 5,04 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-16 | | 8,81 | 5,95 | 0,24 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-16.1 | | 9,49 | <0,05 | 6,97 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-17 | | 8,14 | 1,47 | 0,072 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-17.1 | | 8,96 | <0,05 | 4,41 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |

ANEXO 3 - Análises de metais em águas superficiais mês de Maio

Análises químicas

| | | Al | Ca | Cd | Pb | Cu | Fe |
|-----------------------|--|------|-------|--------|-------|-------|-------|
| MAIO | | | | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l |
| AW-18 | | 0,66 | 215 | 0,0070 | 0,73 | 0,13 | 1,23 |
| AW-18.1 | | 0,17 | 178 | <0,001 | 0,030 | <0,02 | 3,13 |
| AW-19 | | 0,26 | 185 | 0,0069 | 0,31 | 0,054 | 0,41 |
| AW-19.1 | | 0,18 | 226 | <0,001 | 0,027 | <0,02 | 5,44 |
| AW-20 | | <0,1 | 230 | 0,0085 | 0,19 | 0,024 | <0,1 |
| AW-20.1 | | <0,1 | 204 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 5,10 |
| AW-21 | | 2,02 | 189 | 0,010 | 1,58 | 0,40 | 15,4 |
| AW-21.1 | | 0,16 | 185 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 5,31 |
| AW-22 | | <0,1 | 177 | 0,0090 | 0,20 | 0,027 | <0,1 |
| AW-22.1 | | 0,18 | 213 | <0,001 | 0,026 | <0,02 | 4,62 |
| | | Mg | Zn | Mn | Co | Cr | Ni |
| MAIO | | | | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l |
| AW-18 | | 10,1 | 1,24 | 0,071 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-18.1 | | 7,41 | <0,05 | 2,41 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-19 | | 8,47 | 1,25 | 0,068 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-19.1 | | 8,97 | <0,05 | 4,35 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-20 | | 9,79 | 1,16 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-20.1 | | 9,04 | <0,05 | 6,23 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-21 | | 10,6 | 15,2 | 0,38 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-21.1 | | 8,97 | <0,05 | 5,70 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-22 | | 8,65 | 1,28 | 0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-22.1 | | 9,11 | <0,05 | 4,70 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |

ANEXO 3 - Análise de metais em águas superficiais referente ao mês de Junho

Análises químicas

| | | Al | Ca | Cd | Pb | Cu | Fe |
|-----------------------|--|------|-------|--------|-------|-------|-------|
| JUNHO | | | | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l |
| AW-23.1 | | 0,16 | 208 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 3,28 |
| AW-24.1 | | <0,1 | 256 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 1,23 |
| AW-25.1 | | <0,1 | 303 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,82 |
| AW-26.1 | | 0,22 | 296 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,97 |
| | | Mg | Zn | Mn | Co | Cr | Ni |
| JUNHO | | | | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l |
| AW-23.1 | | 9,16 | <0,05 | 2,82 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-24.1 | | 15,4 | <0,05 | 1,45 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-25.1 | | 16,7 | <0,05 | 0,40 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-26.1 | | 23,1 | <0,05 | 0,57 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |

ANEXO 3 - Análise de metais em águas superficiais referente ao mês de Julho

| | | Al | Ca | Cd | Pb | Cu | Fe |
|-----------------------|--|------|------|--------|--------|-------|------|
| JULHO | | | | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l |
| AW-27.1 | | <0,1 | 353 | 0,0032 | <0,02 | <0,02 | 0,55 |
| AW-28.1 | | <0,1 | 276 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,25 |
| AW-29.1 | | <0,1 | 225 | 0,0058 | <0,02 | <0,02 | 0,24 |
| AW-30.1 | | 0,14 | 219 | 0,0010 | <0,024 | <0,02 | 0,69 |

| | | Mg | Zn | Mn | Co | Cr | Ni |
|-----------------------|--|------|-------|------|-------|-------|-------|
| JULHO | | | | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l |
| AW-27.1 | | 26,5 | <0,05 | 0,32 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-28.1 | | 29 | <0,05 | 0,19 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-29.1 | | 32,5 | <0,05 | 0,19 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-30.1 | | 26,6 | <0,05 | 0,22 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |

ANEXO 3 - Análise de metais em águas superficiais referente ao mês de Agosto

| AGOSTO | | Al | Ca | Cd | Pb | Cu | Fe |
|----------------|--|------|------|--------|--------|-------|------|
| AMOST. SEMANAL | | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l |
| AW-31.1 | | <0,1 | 310 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,16 |
| AW-31.2 | | 1,22 | 13,3 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 2,38 |
| AW-32.1 | | <0,1 | 343 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,12 |
| AW-32.2 | | 1,58 | 10,2 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 3,04 |
| AW-33.1 | | <0,1 | 297 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,10 |
| AW-33.2 | | 0,42 | 310 | 0,0020 | <0,072 | <0,02 | 3,08 |
| AW-34.1 | | <0,1 | 347 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,16 |
| AW-34.2 | | 0,11 | 118 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,40 |
| AW-35.1 | | <0,1 | 357 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,13 |
| AW-35.2 | | 0,15 | 131 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,15 |

| AGOSTO | | Mg | Zn | Mn | Co | Cr | Ni |
|---------|--|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| AW-31.1 | | 23,9 | <0,05 | 0,14 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-31.2 | | 7,16 | <0,05 | 0,091 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-32.1 | | 22,6 | <0,05 | 0,13 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-32.2 | | 7,92 | <0,05 | 0,097 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-33.1 | | 22,5 | <0,05 | 0,075 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-33.2 | | 27 | <0,05 | 0,78 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-34.1 | | 21,1 | <0,05 | 0,10 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-34.2 | | 30 | <0,05 | 0,12 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-35.1 | | 20,3 | <0,05 | 0,060 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-35.2 | | 31,8 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |

ANEXO 3 - Análise de metais em águas superficiais referente ao mês de Setembro

| | | Al | Ca | Cd | Pb | Cu | Fe |
|-----------------------|--|------|------|--------|-------|-------|------|
| SETEMBRO | | | | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l |
| AW-36.1 | | 0,12 | 384 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,13 |
| AW-36.2 | | 0,12 | 145 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | <0,1 |
| AW-37.1 | | 0,18 | 214 | 0,0022 | <0,02 | <0,02 | 0,24 |
| AW-37.2 | | 2,66 | 57,4 | 0,0015 | <0,02 | <0,02 | 2,38 |
| AW-38.1 | | 0,14 | 270 | 0,0084 | <0,02 | <0,02 | 0,24 |
| AW-38.2 | | 0,14 | 151 | 0,0010 | <0,02 | <0,02 | 0,17 |
| AW-39.1 | | 0,14 | 306 | 0,003 | <0,02 | <0,02 | 0,15 |
| AW-39.2 | | 0,15 | 125 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,12 |

| | | Mg | Zn | Mn | Co | Cr | Ni |
|-----------------------|--|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SETEMBRO | | | | | | | |
| AMOST. SEMANAL | | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l |
| AW-36.1 | | 18 | <0,05 | 0,077 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-36.2 | | 36,8 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-37.1 | | 22,5 | 0,11 | 0,071 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-37.2 | | 13,3 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-38.1 | | 22,8 | 0,088 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-38.2 | | 33,9 | 0,088 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-39.1 | | 14,6 | 0,061 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-39.2 | | 36,3 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |

ANEXO 3 - Análise de metais em águas superficiais referente ao mês de Outubro

| OUTUBRO | | Al | Ca | Cd | Pb | Cu | Fe |
|----------------|--|------|------|--------|-------|-------|------|
| AMOST. SEMANAL | | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l |
| AW-40.1 | | 1,18 | 200 | 0,0037 | 0,032 | <0,02 | 1,16 |
| AW-40.2 | | 0,55 | 109 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,48 |
| AW-41.1 | | 0,55 | 214 | 0,0042 | <0,02 | <0,02 | 0,54 |
| AW-41.2 | | 0,16 | 99 | 0,0011 | <0,02 | <0,02 | 0,14 |
| AW-42.1 | | 0,32 | 296 | 0,0064 | <0,02 | <0,02 | 0,36 |
| AW-42.2 | | 0,14 | 131 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,10 |
| AW-43.1 | | 0,13 | 163 | 0,004 | <0,02 | <0,02 | 0,33 |
| AW-43.2 | | 0,10 | 105 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | <0,1 |
| AW-44.1 | | 0,16 | 173 | 0,0027 | <0,02 | <0,02 | 0,26 |
| AW-44.2 | | 0,14 | 123 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | <0,1 |

| OUTUBRO | | Mg | Zn | Mn | Co | Cr | Ni |
|----------------|--|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| AMOST. SEMANAL | | | | | | | |
| AW-40.1 | | 21,6 | 0,056 | 0,31 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-40.2 | | 30,6 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-41.1 | | 14,4 | 0,057 | 0,13 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-41.2 | | 24,2 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-42.1 | | 16,4 | 0,062 | 0,14 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-42.2 | | 36 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-43.1 | | 15,2 | <0,05 | 0,14 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-43.1 | | 37,4 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-44.1 | | 13,6 | <0,05 | 0,10) | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-44.2 | | 37 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |

ANEXO 3 - Análise de metais em águas superficiais referente ao mês de Novembro

| NOVEMBRO | | Al | Ca | Cd | Pb | Cu | Fe |
|----------------|--|------|------|--------|-------|-------|------|
| AMOST. SEMANAL | | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l |
| AW-45.1 | | 0,12 | 200 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | <0,1 |
| AW-45.2 | | 0,10 | 117 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,11 |
| AW-46.1 | | 0,92 | 208 | 0,0024 | 0,11 | <0,02 | 1,84 |
| AW-46.2 | | 0,14 | 103 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,13 |
| AW-47.1 | | 0,35 | 176 | 0,0013 | 0,020 | <0,02 | 0,58 |
| AW-47.2 | | 0,19 | 94,8 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,15 |
| AW-48.1 | | <0,1 | 200 | 0,0010 | <0,02 | <0,02 | 0,42 |
| AW-48.2 | | 0,11 | 98,4 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | <0,1 |

| NOVEMBRO | | Mg | Zn | Mn | Co | Cr | Ni |
|----------------|--|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| AMOST. SEMANAL | | | | | | | |
| AW-45.1 | | 39,2 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-45.2 | | 37,4 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-46.1 | | 16,5 | <0,05 | 0,18 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-46.2 | | 39,6 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-47.1 | | 20,5 | <0,05 | 0,32 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-47.2 | | 37,4 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-48.1 | | 17,1 | <0,05 | 0,25 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-48.2 | | 38,5 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |

ANEXO 3 - Análise de metais em águas superficiais referente ao mês de Dezembro

| DEZEMBRO | | Al | Ca | Cd | Pb | Cu | Fe |
|----------------|--|------|------|--------|--------|-------|------|
| AMOST. SEMANAL | | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l | Mg/l |
| AW-49.1 | | <0,1 | 208 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,38 |
| AW-49.2 | | N/M | N/M | N/M | N/M | N/M | N/M |
| AW-50.1 | | 0,11 | 212 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,35 |
| AW-50.2 | | N/M | N/M | N/M | N/M | N/M | N/M |
| AW-51.1 | | 0,27 | 230 | <0,001 | <0,02 | <0,02 | 0,53 |
| AW-51.2 | | N/M | N/M | N/M | N/M | N/M | N/M |
| AW-52.1 | | 0,45 | 246 | 0,0012 | <0,057 | <0,02 | 2,09 |
| AW-52.2 | | N/M | N/M | N/M | N/M | N/M | N/M |

| DEZEMBRO | | Mg | Zn | Mn | Co | Cr | Ni |
|----------------|--|------|-------|------|-------|-------|-------|
| AMOST. SEMANAL | | | | | | | |
| AW-49.1 | | 18,3 | <0,05 | 0,30 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-49.2 | | N/M | N/M | N/M | N/M | N/M | N/M |
| AW-50.1 | | 17,5 | <0,05 | 0,30 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-50.2 | | N/M | N/M | N/M | N/M | N/M | N/M |
| AW-51.1 | | 19,4 | <0,05 | 0,53 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-51.2 | | N/M | N/M | N/M | N/M | N/M | N/M |
| AW-52.1 | | 14,2 | <0,05 | 0,52 | <0,05 | <0,02 | <0,02 |
| AW-52.2 | | N/M | N/M | N/M | N/M | N/M | N/M |

Amostras de chumbo AW0 e AW1 (Sedimento)

| AMOSTRA | AW0 | | AW1 | |
|------------------|------|-----|--------|--------|
| Fração Analisada | µg/g | % | µg/g | % |
| I - Trocável | 0 | 0 | 4.368 | 35,33 |
| II - Carbonática | 0 | 0 | 4.053 | 32,78 |
| III - Redutível | 8 | 100 | 1.649 | 13,34 |
| IV - Oxidante | 0 | 0 | 954 | 7,72 |
| V - Residual | 0 | 0 | 1.339 | 10,83 |
| Σ (Fração I a V) | 8 | 100 | 12.363 | 100,00 |

Amostras de chumbo AW2 e AW3 (Sedimento)

| AMOSTRA | AW2 | | AW3 | |
|------------------|-------|--------|-------|--------|
| Fração Analisada | µg/g | % | µg/g | % |
| I - Trocável | 1.240 | 16,50 | 1.338 | 15,50 |
| II - Carbonática | 3.209 | 42,71 | 3.818 | 44,24 |
| III - Redutível | 1.756 | 23,37 | 1.377 | 15,95 |
| IV - Oxidante | 807 | 10,74 | 953 | 11,04 |
| V - Residual | 502 | 6,68 | 1.145 | 13,27 |
| Σ (Fração I a V) | 7.514 | 100,00 | 8.631 | 100,00 |

Amostras de chumbo AW4 e AW5 (Sedimento)

| AMOSTRA | AW4 | | AW5 | |
|------------------|-------|--------|-------|--------|
| Fração Analisada | µg/g | % | µg/g | % |
| I - Trocável | 518 | 12,77 | 3.481 | 40,32 |
| II - Carbonática | 1.514 | 37,32 | 2.969 | 33,54 |
| III - Redutível | 1.061 | 26,15 | 818 | 9,24 |
| IV - Oxidante | 655 | 16,15 | 824 | 9,31 |
| V - Residual | 309 | 7,62 | 761 | 8,59 |
| Σ (Fração I a V) | 4.057 | 100,00 | 8.853 | 100,00 |

Amostras de chumbo AW6 (Solo)

| AMOSTRA | AW6 | |
|------------------|-------|--------|
| Fração Analisada | µg/g | % |
| I - Trocável | 518 | 12,77 |
| II - Carbonática | 1.514 | 37,32 |
| III - Redutível | 1.061 | 26,15 |
| IV - Oxidante | 655 | 16,15 |
| V - Residual | 309 | 7,62 |
| Σ (Fração I a V) | 4.057 | 100,00 |

Amostras de cádmio AW0 e AW1 (Sedimento)

| AMOSTRA | AW0 | | AW1 | |
|------------------|------|---|------|--------|
| | µg/g | % | µg/g | % |
| Fração Analisada | | | | |
| I - Trocável | 0 | 0 | 142 | 64,84 |
| II - Carbonática | 0 | 0 | 54 | 24,66 |
| III - Redutível | 0 | 0 | 15 | 6,85 |
| IV - Oxidante | 0 | 0 | 7 | 3,20 |
| V - Residual | 0 | 0 | 1 | 0,46 |
| Σ (Fração I a V) | 0 | 0 | 219 | 100,00 |

Amostras de cádmio AW2 e AW3 (Sedimento)

| AMOSTRA | AW2 | | AW3 | |
|------------------|------|-------|------|--------|
| | µg/g | % | µg/g | % |
| Fração Analisada | | | | |
| I - Trocável | 41 | 49,40 | 23 | 12,78 |
| II - Carbonática | 30 | 36,14 | 96 | 53,33 |
| III - Redutível | 9 | 10,84 | 44 | 24,44 |
| IV - Oxidante | 2 | 2,41 | 14 | 7,78 |
| V - Residual | 1 | 1,20 | 3 | 1,67 |
| Σ (Fração I a V) | 83 | 99,99 | 180 | 100,00 |

Amostras de cádmio AW4 e AW5 (Sedimento)

| AMOSTRA | | AW4 | | AW5 | |
|------------------|--|------|--------|------|--------|
| Fração Analisada | | µg/g | % | µg/g | % |
| I - Trocável | | 25 | 26,88 | 28 | 65,12 |
| II - Carbonática | | 42 | 45,16 | 10 | 23,26 |
| III - Redutível | | 21 | 22,58 | 2 | 4,65 |
| IV - Oxidante | | 4 | 4,30 | 2 | 4,65 |
| V - Residual | | 1 | 1,08 | 1 | 2,33 |
| Σ (Fração I a V) | | 93 | 100,00 | 43 | 100,00 |

Amostras de cádmio AW6 (Solo)

| AMOSTRA | | AW6 | |
|------------------|--|------|--------|
| Fração Analisada | | µg/g | % |
| I - Trocável | | 4 | 19,05 |
| II - Carbonática | | 9 | 42,86 |
| III - Redutível | | 5 | 23,81 |
| IV - Oxidante | | 2 | 9,52 |
| V - Residual | | 1 | 4,76 |
| Σ (Fração I a V) | | 21 | 100,00 |

Amostras de cobre AW0 e AW1 (Sedimento)

| AMOSTRA | AW0 | | AW1 | |
|------------------|------|-----|-------|-------|
| Fração Analisada | µg/g | % | µg/g | % |
| I - Trocável | 0 | 0 | 7 | 0,63 |
| II - Carbonática | 0 | 0 | 58 | 5,25 |
| III - Redutível | 0 | 0 | 7 | 0,63 |
| IV - Oxidante | 0 | 0 | 670 | 60,63 |
| V - Residual | 31 | 100 | 363 | 32,85 |
| Σ (Fração I a V) | 31 | 100 | 1.105 | 99,99 |

Amostras de cobre AW2 e AW3 (Sedimento)

| AMOSTRA | AW2 | | AW3 | |
|------------------|------|--------|------|--------|
| Fração Analisada | µg/g | % | µg/g | % |
| I - Trocável | 0 | 0 | 0 | 0 |
| II - Carbonática | 0 | 0 | 0 | 0 |
| III - Redutível | 0 | 0 | 0 | 0 |
| IV - Oxidante | 47 | 35,61 | 121 | 55,25 |
| V - Residual | 85 | 64,39 | 98 | 44,75 |
| Σ (Fração I a V) | 132 | 100,00 | 219 | 100,00 |

Amostras de cobre AW4 e AW5 (Sedimento)

| AMOSTRA | AW4 | | AW5 | |
|---|-----------------|-----|-----------------|--------|
| | $\mu\text{g/g}$ | % | $\mu\text{g/g}$ | % |
| Fração Analisada | | | | |
| I - Trocável | 0 | 0 | 0 | 0 |
| II - Carbonática | 0 | 0 | 5 | 2,72 |
| III - Redutível | 0 | 0 | 0 | 0 |
| IV - Oxidante | 0 | 0 | 83 | 45,11 |
| V - Residual | 68 | 100 | 96 | 52,17 |
| Σ (Fração I a V) | 68 | 100 | 184 | 100,00 |

Amostras de cobre AW6 (Solo)

| AMOSTRA | AW6 | |
|---|-----------------------------------|----------|
| Fração Analisada | $\mu\text{g/g}$ | % |
| I - Trocável | 0 | 0 |
| II - Carbonática | 0 | 0 |
| III - Redutível | 0 | 0 |
| IV - Oxidante | 2 | 3,13 |
| V - Residual | 62 | 96,87 |
| Σ (Fração I a V) | 64 | 100,00 |

Amostras de zinco AW0 e AW1 (Sedimento)

| AMOSTRA | AW0 | | AW1 | |
|------------------|------|--------|-------|--------|
| Fração Analisada | µg/g | % | µg/g | % |
| I - Trocável | 0 | 0 | 3.900 | 41,47 |
| II - Carbonática | 6 | 7,32 | 2.454 | 26,09 |
| III - Redutível | 13 | 15,85 | 1.474 | 15,67 |
| IV - Oxidante | 4 | 4,88 | 1.167 | 12,41 |
| V - Residual | 59 | 71,95 | 410 | 4,36 |
| Σ (Fração I a V) | 82 | 100,00 | | 100,00 |

Amostras de zinco AW2 e AW3 (Sedimento)

| AMOSTRA | AW2 | | AW3 | |
|------------------|-------|-------|-------|--------|
| Fração Analisada | µg/g | % | µg/g | % |
| I - Trocável | 201 | 11,29 | 154 | 5,55 |
| II - Carbonática | 450 | 25,28 | 941 | 33,89 |
| III - Redutível | 586 | 32,91 | 826 | 29,74 |
| IV - Oxidante | 213 | 11,97 | 614 | 22,11 |
| V - Residual | 330 | 18,64 | 242 | 8,71 |
| Σ (Fração I a V) | 1.780 | 99,99 | 2.777 | 100,00 |

Amostras de zinco AW4 e AW5 (Sedimento)

| AMOSTRA | AW4 | | AW5 | |
|------------------|-------|--------|-------|--------|
| Fração Analisada | µg/g | % | µg/g | % |
| I - Trocável | 49 | 3,95 | 249 | 17,27 |
| II - Carbonática | 318 | 25,65 | 381 | 26,42 |
| III - Redutível | 318 | 25,65 | 234 | 16,23 |
| IV - Oxidante | 185 | 14,92 | 254 | 17,61 |
| V - Residual | 370 | 29,84 | 324 | 22,47 |
| Σ (Fração I a V) | 1.240 | 100,01 | 1.442 | 100,00 |

Amostras de zinco AW6 (Solo)

| AMOSTRA | AW6 | |
|------------------|------|-------|
| Fração Analisada | µg/g | % |
| I - Trocável | 0 | 0 |
| II - Carbonática | 12 | 5,08 |
| III - Redutível | 56 | 23,73 |
| IV - Oxidante | 25 | 10,59 |
| V - Residual | 143 | 60,59 |
| Σ (Fração I a V) | 236 | 99,99 |

ANEXO 5 - Gráficos das Funções de Autocorrelação e Autocorrelação Parcial



Figura A5-1. Autocorrelação e autocorrelação parcial do
Volume da Precipitação (mm), n = 52 semanas

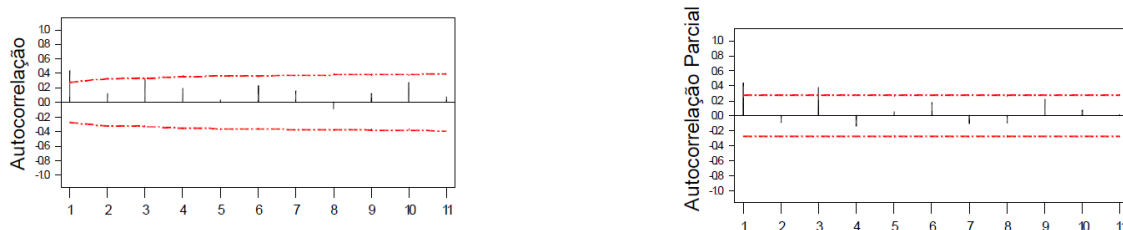


Figura A5-2. Autocorrelação e autocorrelação parcial do
pH da Precipitação, n = 52 semanas

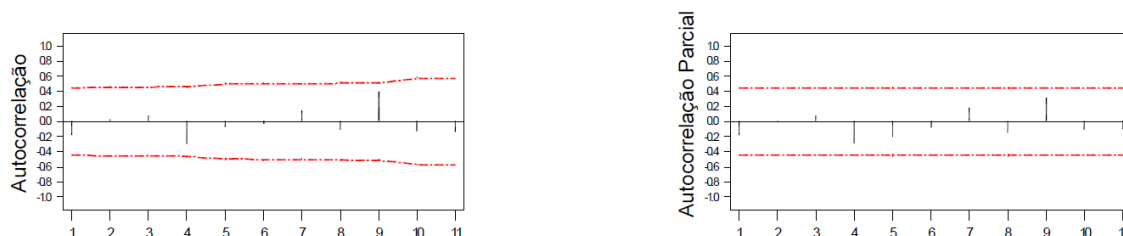


Figura A5-3. Autocorrelação e autocorrelação parcial do
Volume da Precipitação (mm), n = 22 semanas

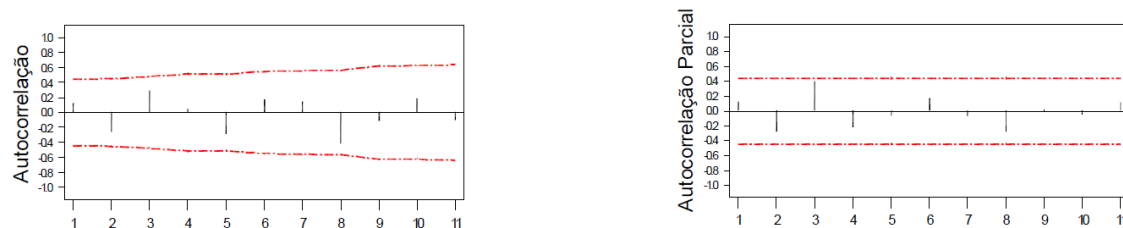


Figura A5-4. Autocorrelação e autocorrelação parcial do
pH da Precipitação, n = 22 semanas

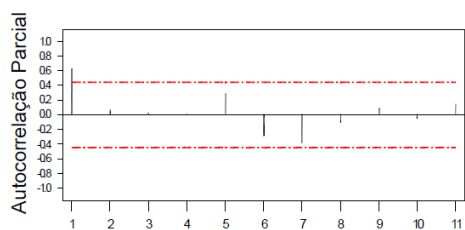
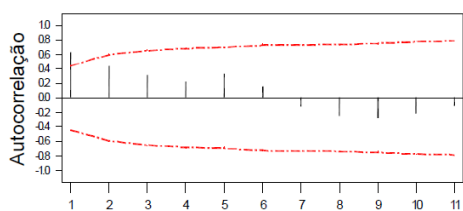


Figura A5-5. Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Cádmió (mg/L) no Ponto 1

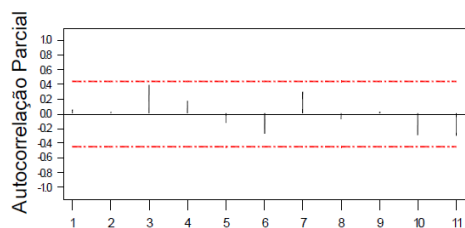
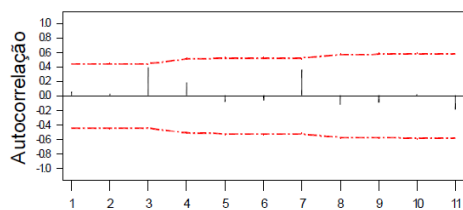


Figura A5-6. Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Cádmió (mg/L) no Ponto 2

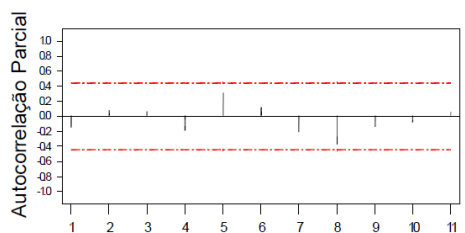
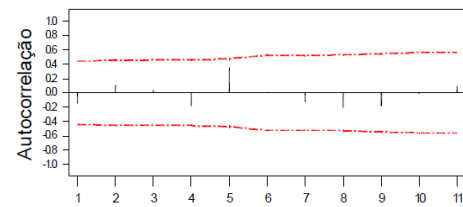


Figura A5-7. Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Chumbo (mg/L) no Ponto 1

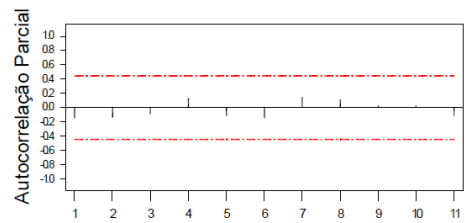
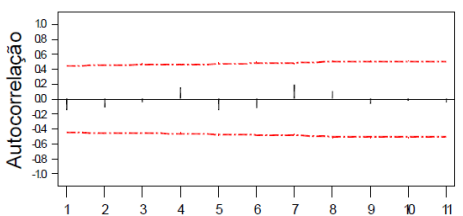


Figura A5-8. Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Chumbo (mg/L) no Ponto 2

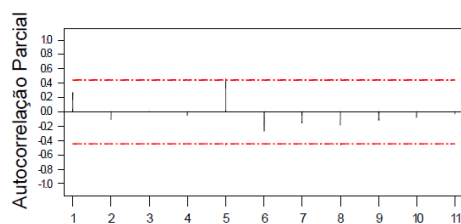
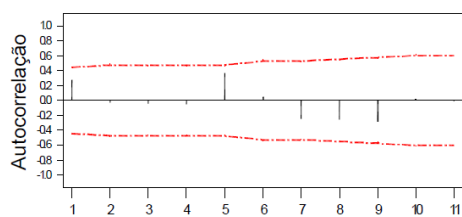


Figura A5-9. Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Cobre (mg/L) no Ponto 1

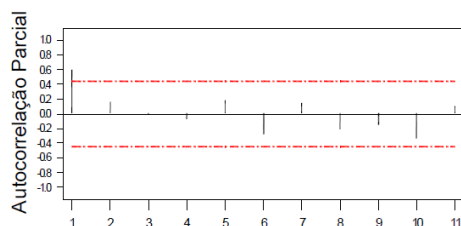
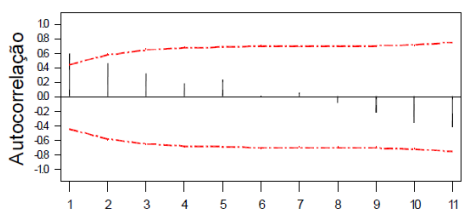


Figura A5-10. Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Cobre (mg/L) no Ponto 2

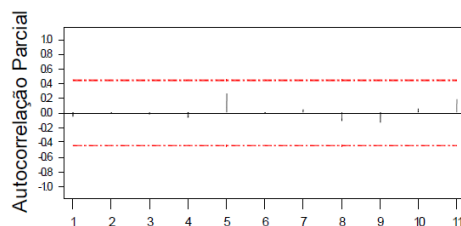
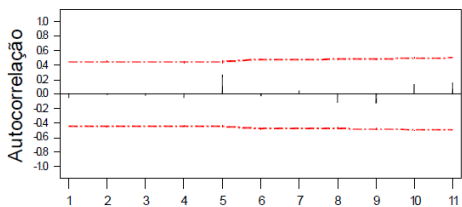


Figura A5-11. Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Zinco (mg/L) no Ponto 1

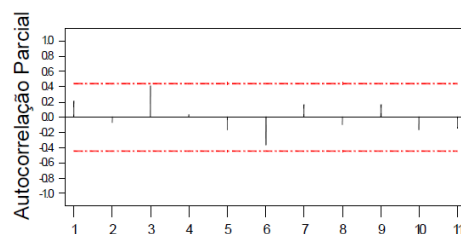
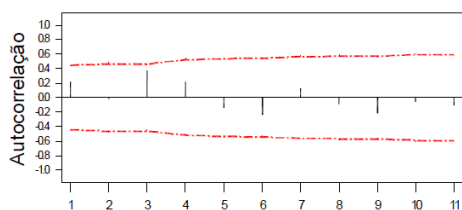


Figura E1A5-12. Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Zinco (mg/L) no Ponto 2

José Ângelo Sebastião Araujo dos Anjos é geólogo, especialista em Avaliação de Impactos Ambientais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), mestre e doutor em Engenharia Mineral pela Universidade de São Paulo (USP), Professor Associado do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia (UFBA), além de Líder do Grupo de Pesquisa Geoquímica das Interfaces, e do Grupo de Pesquisa Geologia Ambiental e Médica do Estado da Bahia.



Luís Enrique Sánchez é professor Titular da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, graduado em Engenharia de Minas e em Geografia, ambos pela USP, e Doutor em Economia dos Recursos Naturais pela Escola de Minas de Paris, França. Foi professor convidado da Universidade de Montreal, Canadá, e pesquisador visitante das universidades Murdoch e de Queensland, Austrália. Atua no ensino, pesquisa e extensão nas áreas de planejamento e gestão ambiental, particularmente em avaliação de impactos ambientais e sociais. É membro ativo e foi diretor e presidente da Associação Internacional de Avaliação de Impactos. É autor de diversos artigos acadêmicos, guias de boas praticas e do livro 'Avaliação de Impacto Ambiental. Conceitos e Métodos', publicado pela editora Oficina de Textos, atualmente em sua terceira edição.

