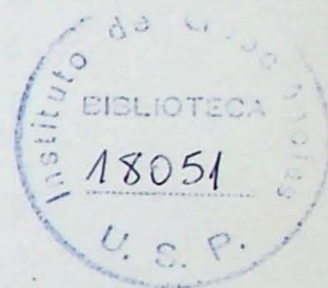


UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Monografia de Trabalho de Formatura
(TF-2002-18)



Remediação de Áreas Contaminadas por Cromo Hexavalente

DEDALUS - Acervo - IGC



30900011782

Aluno : Fernando Faria Roos
Orientador : Prof. Dr. Alberto Pacheco
Co-Orientador : Dr. Elton Gloeden

2002

11
R781
FF.v

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Monografia de Trabalho de Formatura
(T-2003-10)

Remediação de Áreas Contaminadas por Corrosão Industrial

Aluno: Fernando Lima Rosa

Orientador: Prof. Dr. Alvaro Pires

Co-Orientador: Dr. João Guedes

2003

DOAÇÃO IGC-USP
Data: 20, 03, 03

ÍNDICE	Pág.
1 – Identificação	2
2 – Resumo	3
3 – <i>Abstract</i>	4
4 – Introdução	5
5 – Objetivos	8
6 – Metodologia	8
7 – Trabalhos Prévios	9
8 – Estudo de caso	30
9 – Conclusões	38
10 – Referências Bibliográficas	42
11 – Anexos	44

1 – IDENTIFICAÇÃO

Nº do Projeto : 18

Título do Projeto : Remediação de Áreas Contaminadas por Cromo Hexavalente.

Nome do Aluno : Fernando Faria Roos

Nome dos Orientadores : Alberto Pacheco (GSA) – Orientador

Elton Gloeden (CETESB) – Co-Orientador

2 – RESUMO

O presente trabalho visa o estudo dos métodos de remediação de ambientes contaminados por cromo hexavalente disponíveis atualmente, e a possibilidade da aplicação destes em uma área contaminada na cidade de São Paulo, que foi utilizada para o estudo. Foi realizada uma pesquisa bibliográfica a respeito do comportamento do cromo no meio ambiente, e de métodos de remediação do solo e água subterrânea para casos deste tipo. O conhecimento adquirido nesta pesquisa, em conjunto com informações de profissionais consultados, possibilitou a realização de um trabalho que mostra as dificuldades de se recuperar uma área contaminada deste tipo, e quais os aspectos mais importantes que devem ser levados em conta para que um projeto de remediação seja bem sucedido. Visto que métodos tradicionais como bombeamento e tratamento da água contaminada (*pump and treat*) nem sempre são eficazes, seja por dificuldades apresentadas pelo aquífero em relação ao bombeamento, ou pelo tempo necessário para a descontaminação do local, que pode ser muito longo acarretando altos custos que podem inviabilizar o processo. Para o estudo de caso, foi utilizada uma área contaminada por cromo hexavalente na cidade de São Paulo, onde as informações relativas ao caso foram fornecidas pela CETESB. Foram analisados os procedimentos utilizados na remediação do caso, e sugeridas possibilidades de melhorias e tecnologias alternativas para a descontaminação do local.

3 - Abstract

The present work is about the studies of methodologies of contaminated environment and its remedy because of available chromium. An area in the city of São Paulo was used for the study and the possibility of using the product to solve the problem of contamination was analyzed there. A research about the chromium behavior in environment was made. The remedy for soil and underground water in this case was also analyzed. The knowledge acquired in this research and the interviews made with some professionals provided the possibility to show how difficult it is to recover a contaminated area and the most important aspects that must be considered in a successful project. It is known that traditional methods like pump and treat are not a hundred per cent efficient. It can happen because of the aquifer or the long time that decontamination takes. The long period also provides a great cost and it can make the process impracticable. For this study, the information about the contaminated area in São Paulo was provided by CETESB. The used procedures in the remedy were analyzed and some suggestions were made about the possibilities of improvement and alternative technologies to decontaminate the area.

4 – INTRODUÇÃO

O enfoque deste trabalho foi significativamente alterado em relação aos relatórios anteriores, devido a que foi constatado a presença de outro Trabalho de Formatura com tema semelhante, inclusive com o mesmo estudo de caso. Assim, como a aluna que está à frente do outro projeto trabalha na empresa que atua diretamente no local, ela provavelmente terá acesso a uma maior quantidade e qualidade de informações sobre o caso, em comparação com os dados fornecidos pela CETESB utilizados por mim, portanto eu me detive a um estudo mais superficial do caso de estudo, e me aprofundei mais no aspecto geral do assunto, consultando bibliografias, *sítes* na internet e experiências de profissionais da área. Sendo assim, o estudo do caso em questão teve uma abordagem menos detalhada quanto à investigação e caracterização do meio físico do local e da pluma de contaminação, ficando mais voltado à análise do sistema de remediação implantado.

Esta mudança na abordagem do tema me proporcionou um aprendizado mais amplo em relação a sistemas de remediação não só de casos de contaminação por Cr(VI), mas de outros contaminantes com características semelhantes, o que será, e já está sendo de grande utilidade em meu futuro profissional.

E devido a que o tema, remediação de *sítes* contaminados, é relativamente atual e ainda não muito explorado, e que a demanda por este tipo de serviço cresce a cada dia, este trabalho me proporcionou conhecimentos importantes para decidir o tipo de sistema de remediação mais adequado a um determinado caso, os cuidados a serem tomados, a viabilidade econômica, entre outros pontos que serão discutidos mais à frente.

Um dos pontos mais importantes a serem considerados em procedimentos de remediação é a realização de uma caracterização bem feita da pluma de contaminação e do meio físico local, porém apesar disto parecer óbvio, nem sempre a caracterização é bem realizada, prejudicando a escolha ou o desempenho do processo de remediação; ou o que também ocorre, é a realização de uma investigação demasiado detalhada e custosa, não sendo dada a devida importância para a escolha correta do sistema de remediação.

Esta relação entre investigação e remediação é a chave para um bom desempenho do sistema a ser implantado. E como projetos de descontaminação geralmente envolvem altos custos para serem implantados e operados, deve ser realizado um bom planejamento de quanto será gasto de dinheiro e tempo nas diversas etapas de investigação, implantação do sistema e custos operacionais. Esse fator é de grande importância principalmente no Brasil, visto que nem sempre os responsáveis pela contaminação dispõem de recursos suficientes para uma ação corretiva satisfatória para o problema, gerando assim problemas de *sites* que não são remediados como deveriam, devido à falta de recursos para tal. Por isso tentei neste trabalho fazer sempre uma análise crítica às alternativas de remediação que encontrei, pois praticamente todos os casos que estudei se passaram nos EUA, onde a realidade econômica é diferente da brasileira.

Outro ponto importante na realização da investigação de um *site*, é que esta deve ser voltada desde o início para a remediação, ou seja, dependendo do tipo de contaminante presente, os objetivos da investigação podem ser distintos. No caso de contaminação de Cr(VI), é importante o conhecimento dos parâmetros físico-químicos do solo e água subterrânea do local, para saber se o ambiente por si só tem capacidade de interagir com os contaminantes e proporcionar uma atenuação natural, ou mesmo de possibilitar a realização de ações de remediação *in situ*, seja pela injeção de substâncias no subsolo ou qualquer outro procedimento que alterando as condições do ambiente, leve a descontaminação do local.

Deve ser realizada uma boa caracterização do material que forma o aquífero local, se este é permeável o suficiente para a realização de bombeamento, se apresenta descontinuidades, lentes impermeáveis, ou qualquer outra característica que possa causar problemas ao sistema de bombeamento. Este ponto é de grande importância, pois evita que seja instalado um sistema de bombeamento que posteriormente se mostre ineficiente.

Estes pontos mencionados acima mostram que a realização de uma investigação satisfatória não é um procedimento complicado na maioria das vezes, porém exige um bom planejamento, para que não se gaste mais do que o necessário. Por exemplo, a locação dos pontos onde serão feitas sondagens para conhecimento do subsolo local,

delimitação da pluma de contaminação e instalação de poços de monitoramento, deve ser muito bem estudada, para que com o mínimo de sondagens possível, obtenha-se o resultado desejado. Isso mostra a necessidade de profissionais capacitados para que esta etapa do projeto não tenha custos desnecessários, o que pode prejudicar ou até inviabilizar as etapas seguintes.

A escolha do método de remediação é ao meu ver o ponto mais complicado, visto que nem sempre existem exemplos de casos remediados com as mesmas características para ser feita uma comparação ou dependendo do contaminante, as tecnologias são muito recentes e ainda não há estudos suficientes para serem utilizados como guias.

E considerando que os equipamentos, a implantação do sistema e os custos operacionais geralmente envolvem altas cifras, além das incertezas geológicas e hidrogeológicas que podem ocorrer, este passo do processo para a descontaminação de um *site*, deve ser cuidadosamente estudado.

Mais adiante serão abordados os diferentes métodos disponíveis para se remediar uma área contaminada por cromo hexavalente, suas vantagens e desvantagens, e a possibilidade do uso destes métodos no local do caso de estudo.

Em relação ao caso de estudo, o local está sendo remediado com desempenho satisfatório, porém pode ser melhorado. Os níveis de contaminação do lençol freático local diminuíram bastante, pois as concentrações de Cr(VI) antes do início do processo de remediação eram extremamente elevadas, e as pessoas que residem próximo ao local, utilizaram e utilizam até hoje a água subterrânea captada em poços rasos, ficando expostas a sérios riscos de contaminação, devido a que o Cr(VI) é altamente tóxico, podendo ocasionar diversos tipos de enfermidades.

5 – OBJETIVOS

Este trabalho visa o conhecimento das diversas técnicas de remediação de áreas contaminadas por cromo hexavalente, e a possibilidade da aplicação desses métodos em uma área na cidade de São Paulo, que foi utilizada como caso de estudo.

Devido a que todas as alternativas que foram estudadas apresentam vantagens e desvantagens, foi feita uma análise crítica aos métodos de remediação estudados, levando em conta a viabilidade da utilização desses métodos no Brasil.

Quanto ao caso de estudo, foram analisados os trabalhos de investigação realizados e principalmente o desempenho do sistema de remediação que está operando no local. E com base no conhecimento adquirido nas pesquisas realizadas, foi possível sugerir opções de sistemas de remediação que poderiam operar na área, as vantagens e desvantagens de cada um, e as possibilidades de melhorias para o sistema atual.

6 – METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho, foram utilizadas informações provenientes de bibliografias, sites na internet, documentos relativos ao caso de estudo fornecidos pela CETESB, e conhecimentos de profissionais atuantes na área ambiental.

Foram estudadas as características do contaminante em questão, e as tecnologias existentes para remediar o solo e a água subterrânea de uma área contaminada por cromo. Esse conhecimento adquirido foi aplicado na análise do caso estudado, assim possibilitando o aprendizado de como se deve proceder para solucionar um caso de contaminação por cromo hexavalente.

Foram discutidas as tecnologias disponíveis para remediar o local de estudo, e a possível melhoria do sistema que operava no local na data da confecção deste trabalho.

7 – TRABALHOS PRÉVIOS

A contaminação do solo e água subterrânea por substâncias que possam acarretar risco aos seres vivos e ao meio ambiente em geral, sempre existiu, seja pelo uso destas substâncias pelo homem, ou mesmo devido a concentrações naturais elevadas em determinados ambientes. Porém com o intenso desenvolvimento industrial nas últimas décadas, e o descuido no manuseio e disposição de resíduos, as áreas contaminadas se multiplicaram, gerando sérios riscos à vida humana.

O cromo é considerado um metal pesado, sendo que este pode apresentar diferentes estados de oxidação (-2 a +6). As formas mais estáveis no meio ambiente são a trivalente Cr(III) e a hexavalente Cr(VI), porém tais formas provocam efeitos fundamentalmente distintos na saúde humana. O Cr(III) é um nutriente essencial e relativamente não tóxico para humanos e mamíferos quando presente em baixas concentrações. Por outro lado, o Cr(VI) pode ser extremamente tóxico aos seres vivos, devido a este ser um agente carcinogênico, acarretando sérios riscos à saúde humana.

O cromo na Natureza

O cromo é um elemento muito comum na natureza, sendo o décimo sétimo elemento mais abundante na Terra, o décimo elemento no manto terrestre e vigésimo primeiro elemento em maior quantidade na crosta terrestre. O Cr(III) é a forma mais comum na crosta, e a forma hexavalente Cr(VI) raramente tem origens naturais, sendo originada principalmente por atividades antrópicas.

Utilização industrial do cromo

O cromo tem um amplo aproveitamento em diversos processos industriais, sendo que a maior utilização está concentrada na indústria metalúrgica, na produção de ligas de ferro-crômio e em outros processos como a fabricação de aço inoxidável. Também é utilizado

na indústria química, na fabricação de tintas e pigmentos, cerâmicas, indústria de defensivos agrícolas, indústria do couro e em sistemas de refrigeração à água, onde os cromatos são adicionados a água que circula no sistema para controle de corrosão.

Grande parte do cromo consumido nos processos industriais é liberada no meio ambiente ou recebida em estações de tratamento de efluentes; sendo que esses efluentes apresentam concentrações elevadas de cromo, variando de 40 mg/L para as curtidoras, até valores extremos de 50.000 mg/L nas galvanoplastias.

Como resultado desta grande utilização e de que nem sempre os resíduos descartados por estas atividades têm ou tiveram destinação adequada, muitas áreas foram contaminadas, podendo oferecer sérios riscos aos seres vivos que habitam o local.

No Brasil, apenas mais recentemente os órgãos fiscalizadores do governo começaram a se empenhar em identificar e resolver os casos de contaminação presentes no país, o que ainda está longe do ideal, principalmente nos estados menos desenvolvidos. E devido ao grande parque industrial presente no Brasil e à falta de uma cultura de preservação ambiental, muitas áreas contaminadas ainda estão para serem descobertas e remediadas.

Características do cromo

O cromo é um metal pesado que apresenta estados de oxidação variando de -2 a $+6$, sendo que as valências encontradas na natureza são Cr(III) e Cr(VI). O cromo trivalente é a forma mais comum na natureza, porém esta é extremamente imóvel no meio ambiente, e aparece nas águas naturais em quantidades muito pequenas, a menos que as condições de pH sejam extremamente baixas. Em condições altamente oxidantes, o cromo pode aparecer no estado hexavalente (Cr(VI)), formando cromatos que são extremamente solúveis em água, apresentando uma maior mobilidade no meio ambiente. Porém cromatos naturais são raros, e as contaminações constatadas pelo mundo afora geralmente são geradas por resíduos de atividades industriais.

A maior preocupação, no que diz respeito à saúde humana, refere-se ao fato de o Cr(VI) ser um agente carcinogênico, podendo causar câncer de pulmão, danos ao estômago, fígado, rins, e irritação da pele.

A contaminação das águas subterrâneas por metais pesados como o cromo, que tenham sido dispostos no solo seja por resíduos sólidos enterrados, ou infiltração de líquidos contaminados no solo, depende de uma série de fatores como a quantidade de resíduos colocada no solo, a concentração e a solubilidade desses metais nos resíduos, o clima local (precipitação pluvial) e a capacidade de retenção do solo. Ao percolar através do subsolo, o líquido contaminado estará sujeito a mecanismos de atenuação dos poluentes por processos físicos, reações geoquímicas, processos bioquímicos e biofísicos.

Dos processos físicos, destaca-se a dispersão hidrodinâmica, sendo que a principal característica física que influi na reatividade é a superfície específica das partículas do solo; por exemplo, partículas do tamanho da fração argila têm uma superfície específica muito maior do que a das areias, sendo que esta característica do solo é fundamental nos processos de atenuação.

Os principais mecanismos geoquímicos que podem agir como atenuadores da poluição das águas durante o fluxo subsuperficial são: diluição, precipitação do resíduo com água ou com sólidos do local, remoção causada por óxido-redução, filtração mecânica e adsorção.

Especiação do cromo

Nas águas subterrâneas existem diferentes espécies de cromo, sendo estas diferenciadas principalmente pela sua solubilidade e tendência de ser adsorvida pelo solo ou materiais do aquífero.

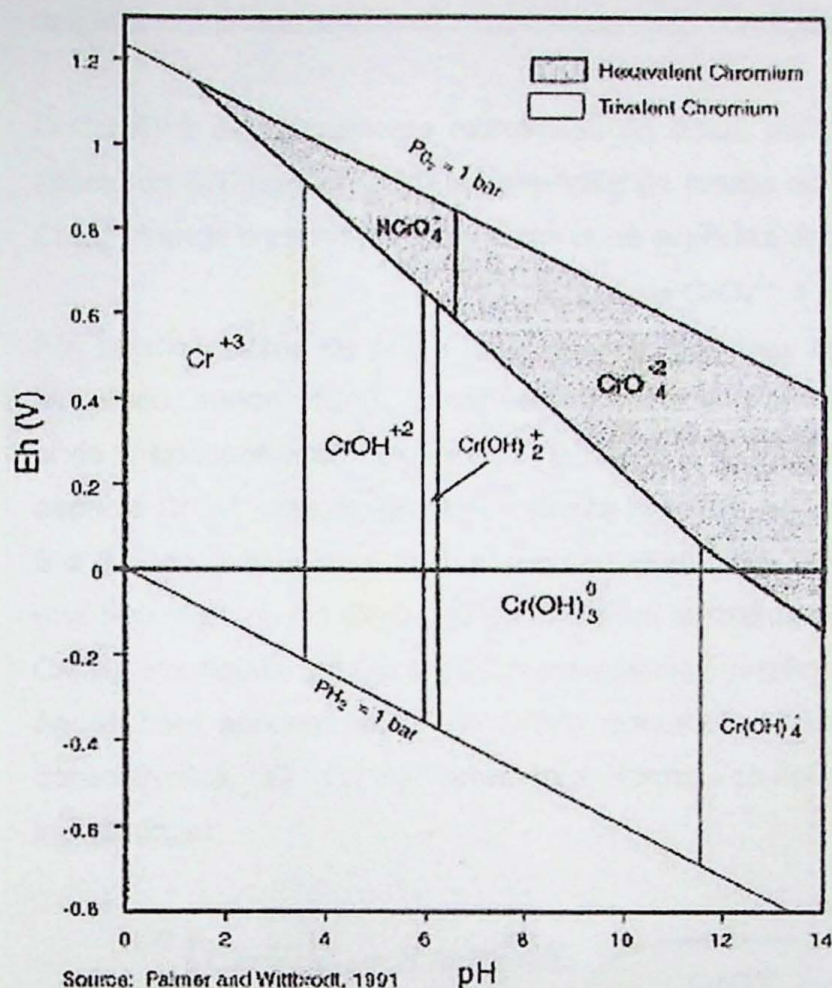


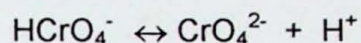
Figura 1 – Áreas de domínio das espécies de cromo (EPA, 2000).

A especiação do cromo nas águas subterrâneas é afetada pelas condições de Eh (redox) e pH apresentadas pelo meio (Figura 1). Concentração, pressão, temperatura, e a presença ou ausência de outros íons na água podem influir na ocorrência das diferentes espécies de cromo que podem estar existir no ambiente. O cromo hexavalente predomina em condições oxidantes (alto redox), enquanto o cromo trivalente predomina sob condições mais redutoras (baixo redox). As condições oxidantes geralmente ocorrem em aquíferos rasos, onde ocorre a reposição do oxigênio proveniente da atmosfera, via zona insaturada.

O oxigênio contido nas águas subterrâneas tende a ser consumido por reações de oxidação hidroquímicas e bioquímicas, geralmente envolvendo matéria orgânica. Em

aquíferos profundos que ficam isolados da atmosfera, não ocorre esta reposição de oxigênio como nos aquíferos rasos, ocorrendo condições redutoras.

O Cr(VI) é extensivamente hidrolisado na água, para uma concentração total de cromo abaixo de 500mg/L (0.01M), as espécies de cromo dominantes são os oxianions HCrO_4^- e CrO_4^{2-} ; sendo o equilíbrio entre estas duas espécies dependente do pH:



Em baixos valores de pH, a concentração dos íons H^+ é alta, e a reação acima tende à esquerda, sendo HCrO_4^- a espécie dominante. Por outro lado, em altos valores de pH, onde a concentração dos íons H^+ é baixa, a reação tende para direita, predominando a espécie CrO_4^{2-} . Nas águas subterrâneas naturais, os valores de pH encontrados são entre 6 e 8, logo a espécie CrO_4^{2-} predomina (Figura 2). Em concentrações de Cr(VI) maiores que 500 mg/L, o íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ predomina em ambientes ácidos; porém as concentrações de Cr(VI) em águas subterrâneas contaminadas geralmente são menores que 50 mg/L. As águas com concentrações de Cr(VI) acima de 10 mg/L, apresentam uma cor amarela característica. O Cr(VI) raramente forma complexos com ligantes orgânicos ou inorgânicos.

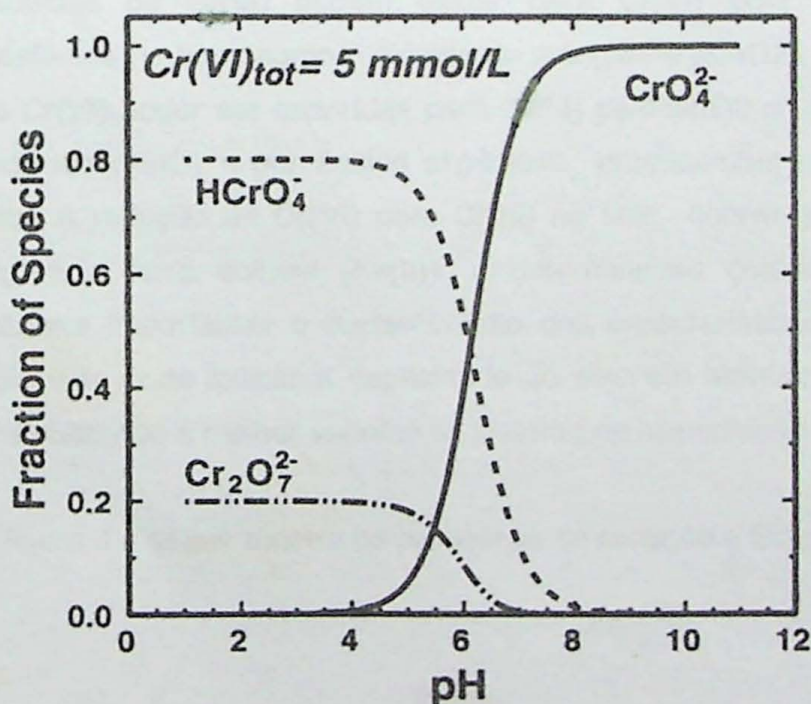
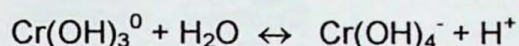
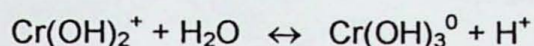
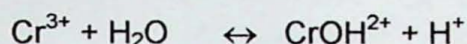


Figura 2 – Distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH (PALMER, C.D. e PULS, R.W.,1994).

As espécies de Cr(III) que predominam nas águas subterrâneas, também são dependentes do pH. As reações são as seguintes:



O Cr(OH)_2^+ é a espécie que predomina nas águas subterrâneas naturais com pH entre 6 e 8. CrOH^{2+} e Cr^{3+} predominam em águas mais ácidas e, Cr(OH)_3^0 e Cr(OH)_4^- são predominantes em águas mais alcalinas. O Cr(III) forma compostos com a maioria dos ligantes orgânicos, tais como fluoreto, amônia, cianeto, oxalato e sulfato.

Solos úmidos e sedimentos em equilíbrio com o oxigênio atmosférico apresentam as condições necessárias para que ocorram reações de oxidação e redução simultâneas. As espécies de Cr(III) podem oxidar para Cr(VI) pela ação de compostos oxidantes existentes no solo, como o dióxido de manganês (MnO_2), e ao mesmo tempo as espécies de Cr(VI) poder ser reduzidas para Cr(III) pelo MnO_2 na presença de óxido de manganês reduzido (MnO) e por ácidos orgânicos provenientes da matéria orgânica presente no solo. A redução de Cr(VI) para Cr(III) no solo ocorre geralmente pela ação da matéria orgânica, ferro solúvel (Fe(II)), e determinados compostos sulfúreos. Portanto é de extrema importância o conhecimento das características do solo do local de interesse, pois este pode indicar a capacidade do solo em atenuar a contaminação ou o contrário, possibilitando a melhor escolha do sistema de remediação a ser implantado no local.

A figura 3 a seguir mostra os processos de redução e fixação do cromo no meio ambiente.

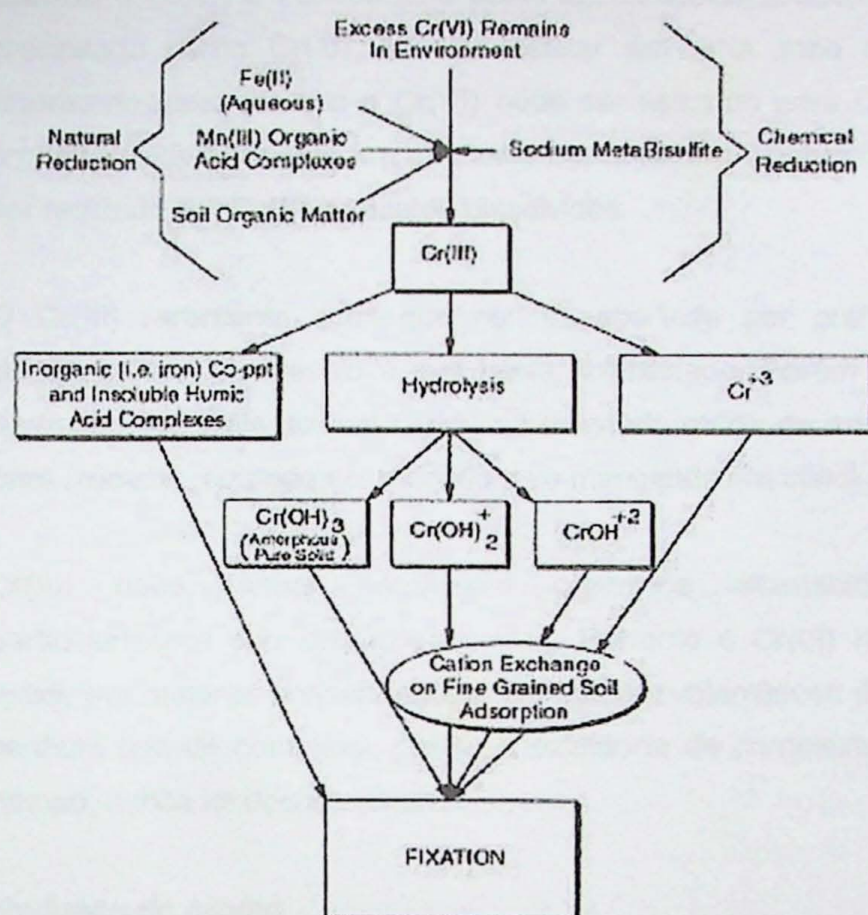


Figura 3 – redução e fixação do cromo (EPA, 2000).

Solubilidade do cromo

O Cr(VI) é totalmente solúvel nas águas subterrâneas, não havendo nenhum impedimento à sua solubilidade. Por outro lado, o Cr(III) é limitado pelo pH, sendo que em valores de pH maiores que 4 ou 5, ocorre precipitação. A baixa solubilidade do Cr(III), nas fases sólidas Cr_2O_3 e Cr(OH)_3 , é o principal motivo de o Cr(III) representar uma pequena porcentagem da concentração total de cromo nas águas subterrâneas naturais ou contaminadas, sendo que raramente ocorrem concentrações que excedam os limites de potabilidade das águas, que é de 0.05 mg/L. Portanto o Cr(III) tende a ser essencialmente imóvel nas águas subterrâneas devido à sua baixa solubilidade.

As soluções de Cr(III) em equilíbrio com Cr_2O_3 apresentam concentrações menores que 0.005 mg/L acima de pH 4, enquanto as concentrações das soluções de Cr(III) em equilíbrio com Cr(OH)_3 variam de aproximadamente 0.05 a 500 mg/L em pH entre 5 e 9.

Quando o Cr(VI) é transportado pelas águas subterrâneas, este pode ser transformado e precipitado como Cr(III), isto se estiver em uma zona de baixo redox. Estudos de laboratório mostram que o Cr(VI) pode ser reduzido para Cr(III) na presença de matéria orgânica, especialmente em ambientes com baixos valores de pH. O Cr(VI) também pode ser reduzido por Fe(II) e sulfetos dissolvidos.

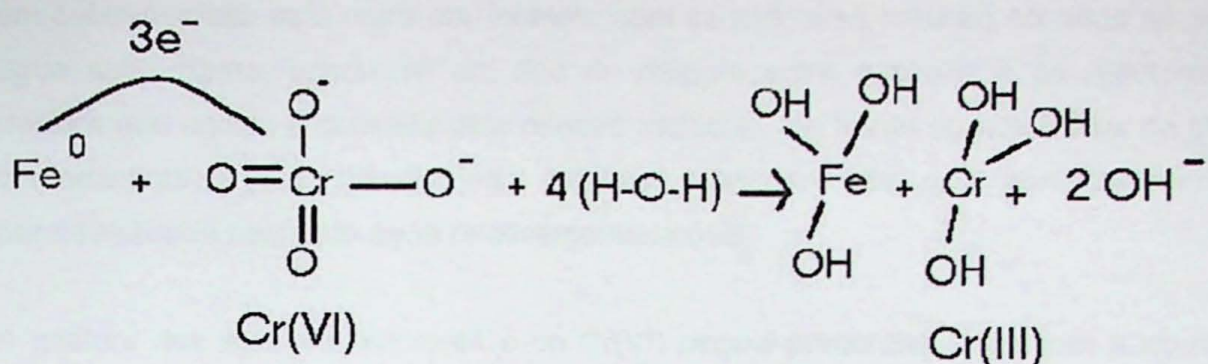
O Cr(III) raramente consegue ser transportado por grandes distâncias pelas águas subterrâneas, isto devido à sua baixa solubilidade. Porém o Cr(III) pode ser convertido para a forma mais solúvel Cr(VI) se o estado redox do ambiente for alterado de redutor para oxidante, ou pode ser oxidado pelo manganês em condições naturais.

Cr(III) pode formar complexos orgânicos altamente solúveis no laboratório, particularmente sob condições ácidas. Portanto o Cr(III) na forma de complexos pode existir em maiores concentrações nas águas subterrâneas do que quando este não forma nenhum tipo de complexo, porém a existência de complexos de Cr(III) em condições de campo, nunca foi documentada.

Redução do cromo

O cromo (VI) pode ser reduzido rapidamente por Fe(II) em solução, sendo que o Ferro pode ser injetado no aquífero para produzir uma zona de reação e assim reduzir o cromo para sua forma menos tóxica, o Cr(III). Essa reação de redução é bastante rápida, sendo assim muito interessante como opção em projetos de remediação de áreas contaminadas.

Outra forma de realizar a redução dos cromatos é por reação com ferro metálico Fe^0 , que doa elétrons necessários para promover a redução e precipitação do cromo, como pode ser vista na reação mostrada abaixo:



A redução de cromatos também pode ser feita em meio ácido por reação com sulfito (NaHSO_3), metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ou pode ser obtida em meio neutro e alcalino por reação com hidrossulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

A vantagem de se usar hidrossulfito torna-se maior quando os despejos apresentarem pH próximo a neutro ou mesmo alcalino, pois dispensa-se a acidificação (e posterior gasto de álcali para neutralização) que seria necessária com o uso do sulfito ou metabissulfito de sódio.

A desvantagem do hidrossulfito está em seu custo mais elevado e em sua menor estabilidade à degradação, principalmente após sua diluição em água.

Atenuação natural do Cr(VI)

Caso o cromo hexavalente possa ser reduzido e imobilizado em subsuperfície por meio de interações com os redutores naturais que possam estar presentes no local, projetos de remediação da área podem não ser necessários em determinados casos. Na natureza existem vários redutores que podem transformar Cr(VI) para Cr(III). Se o pH da pluma de contaminante está entre 5 e 12, Cr(III) precipita na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ou como parte de uma solução sólida com Fe(III). A viabilidade de se utilizar a atenuação natural como opção em casos de contaminação de aquíferos, depende tanto das características do aquífero quanto da pluma de contaminação em estudo.

Os redutores potenciais de Cr(VI) são espécies minerais contidas na água, íons adsorvidos, e matéria orgânica. Quando a pluma de contaminante contendo Cr(VI) migra

em subsuperfície, esta entra em contato com os redutores naturais contidos no solo e na água subterrânea, ocorrendo um tipo de mistura entre a pluma e os redutores. Essa mistura que ocorre é causada pela difusão molecular na frente ou nos limites da pluma de contaminante e por difusão nas regiões subsuperficiais que apresentarem menor permeabilidade contendo água relativamente imóvel.

A mistura dos agentes redutores e do Cr(VI) ocorre primordialmente com a interação da pluma com o solo, sendo que essas interações incluem o desprendimento de redutores como o Fe^{2+} dos minerais constituintes do solo, reações de redox entre o Cr(VI) e as superfícies dos minerais, e a redução por matéria orgânica.

Esta reação da pluma de contaminante com o solo é a mais importante, pois a maior parte das transformações redox do cromo acontece nesta fase, sendo que segundo estudos realizados, a contribuição da água subterrânea com a capacidade de oxidação e redução é menor que 1% (equivalente ao Cr oxidado ou reduzido por grama de solo) sendo que o solo contribui com o restante. Portanto as discussões sobre redução do cromo em meio natural, são focadas no solo e não na água subterrânea.

Se a atenuação natural for considerada uma alternativa aos trabalhos de remediação, ou mesmo um fator adicional a estes, novos trabalhos de caracterização deverão ser feitos, para demonstrar que as expectativas de solução do problema serão atingidas. Não existe um teste que sozinho pode demonstrar que a atenuação natural do Cr(VI) irá ocorrer em determinado caso de contaminação. Diversos testes podem ser utilizados para se estudar o caráter geral da contaminação e as características de transporte do Cr(VI) em subsuperfície, e a partir dos resultados que forem obtidos, pode-se conhecer o potencial da atenuação natural no ambiente estudado.

Os resultados pretendidos por estudos deste tipo devem demonstrar que:

- 1) Existem redutores naturais presentes no aquífero;
- 2) A quantidade de Cr(VI) e outros constituintes reativos não exceda a capacidade do aquífero de reduzi-los;
- 3) O nível de redução de Cr(VI) é maior que o nível de transporte do Cr(VI) dissolvido na água;

- 4) O Cr(III) mantenha-se imóvel;
- 5) Não ocorra a oxidação do Cr(III) para Cr(VI).

Para se obter um nível de proteção adequada para o ambiente pela atenuação natural do Cr(VI), é necessário que o solo tenha a capacidade de reduzir todo o cromo hexavalente na área fonte da contaminação.

A presença de Cr(III) no solo pode ser indicativo de ação redutora no solo, ou pode ser resultado da neutralização de águas ácidas que contém Cr(III) com subsequente precipitação de hidróxidos de cromo. A identificação de alguns redutores potenciais na área em estudo pode ser simples, como por exemplo, a presença de pirita (FeS_2) que pode ser identificada facilmente pelas suas características visuais. Outras fases minerais capazes de reduzir o Cr(VI) podem ser identificados por meio de estudos petrográficos, difração de raios-X, entre outros. O conhecimento dos agentes redutores presentes no aquífero é útil para a determinação da escala de tempo que será necessária para que ocorra as reações de redução do Cr(VI). Os solos que contém sulfetos de ferro ou matéria orgânica tendem a reduzir o Cr(VI) em escalas de tempo menores do que solos que contem silicatos ferrosos.

Além disso, deve ser realizado um procedimento de monitoramento rigoroso para aferir a eficiência do processo de atenuação natural.

Métodos de remediação

Para recuperar uma área contaminada por Cr(VI), existem basicamente duas formas de atacar o problema, retirando a água e o solo contaminado do local natural para serem tratados, ou executar procedimentos diretamente no local contaminado, como por exemplo, a injeção de substâncias no subsolo que causem algum tipo de degradação nos contaminantes presentes. Essas abordagens são denominadas respectivamente, *ex situ* e *in situ*.

No caso da remediação *ex situ*, geralmente é feito o bombeamento da água subterrânea, e o envio desta para uma estação de tratamento, onde o Cr(VI) é reduzido para Cr(III), e a

água tratada ou é descartada, ou pode ser reinjetada no aquífero. Este sistema é denominado *pump-and-treat*, sendo o mais comum, e provavelmente o ~~mais~~ utilizado.

Porém para serem obtidos bons resultados com este tipo de sistema, as características físicas do aquífero devem ser favoráveis, ou seja, o material que forma o aquífero deve ser permeável o suficiente para permitir a ação de bombeamento. Um aquífero formado por sedimentos finos, da fração argila ou silte geralmente não apresentam permeabilidade suficiente para um bombeamento satisfatório, ficando os contaminantes adsorvidos no material do aquífero. Já um aquífero formado por material arenoso, permite o deslocamento da água subterrânea através dos poros do aquífero, e através de um sistema de bombeamento bem dimensionado, pode ser retirado do aquífero grandes volumes de água contaminada.

Porém o que ocorre na natureza, geralmente está longe do ideal e do previsível, e particularmente no Brasil, o clima úmido gera espessas camadas de solos gerados pelo intemperismo das rochas, e estes raramente são homogêneos, misturando sedimentos arenosos, argilosos e siltosos. A maior parte dos casos de contaminação ocorrem justamente nos aquíferos freáticos.

Assim, esses aquíferos nem sempre apresentam características favoráveis ao sistema *pump-and-treat*, e o que muitos vezes ocorre em ações de bombeamento, é que inicialmente a concentração dos contaminantes tem uma grande redução, e posteriormente chega a um ponto que dificilmente reduz, sendo que estas concentrações residuais podem permanecer por muito tempo. Este fenômeno é resultado de vários processos físicos e químicos que podem ocorrer no aquífero, podendo fazer com que os contaminantes fiquem adsorvidos nas porções menos permeáveis do solo, de modo que a ação de bombeamento não consiga uma remoção satisfatória dos contaminantes.

Longos períodos de bombeamento geram grandes volumes de água a serem tratadas, o que exige uma estação de tratamento com capacidade suficiente para tal, além dos custos operacionais ao longo do processo, ou seja, acaba por ser um sistema caro, e as vezes ineficiente.

Quanto à remediação do solo *ex situ*, o procedimento mais comum e eficaz é a remoção do solo contaminado, e o envio deste para um aterro industrial, ou algum outro local adequado. Porém este procedimento nem sempre é economicamente viável, pois quando se trata de uma grande área contaminada, o volume de solo a ser escavado pode ser grande, gerando custos muito altos, nestes casos podem ser utilizados tratamentos *in situ* que serão citados mais adiante. Esta fase do processo de remediação é muito importante, pois para o sucesso de qualquer sistema de remediação, o procedimento inicial deve ser a eliminação da fonte de contaminação, e o solo contaminado é uma fonte de contaminação. Os contaminantes que ficam adsorvidos no solo são levados para o aquífero por processos naturais como a lixiviação por águas pluviais que infiltram no solo, e carregam os contaminantes para o aquífero. Assim mesmo que não existam mais resíduos enterrados, infiltração de efluentes, ou seja, lá qual for a forma de contaminação existente no local, o próprio solo contaminado atua como uma fonte de contaminação do aquífero local. Portanto a remoção ou tratamento do solo deve ser um procedimento a ser realizado com cuidado, para que as etapas seguintes obtenham o sucesso esperado.

A remediação *in situ* pode ser definida em poucas palavras como sendo um procedimento diretamente no local contaminado, geralmente sem remover solo ou a água subterrânea contaminada. O procedimento mais usual é a injeção de substâncias no aquífero que sejam capazes de reduzir o Cr(VI) para Cr(III), que não é tóxico aos seres vivos e é praticamente imóvel nas águas subterrâneas naturais.

Existe a opção de ser implantada uma barreira física de tratamento no local, para que a pluma passe através da barreira, ocorrendo reações químicas que levem à precipitação do cromo. Essas barreiras de tratamento são chamadas de PBRs (barreiras reativas permeáveis).

Uma outra alternativa para a remediação de águas contaminadas por cromo e outros metais, é a aplicação de corrente elétrica na água, fazendo com que através das diferenças de cargas elétricas induzidas, ocorra a migração desses metais em subsuperfície, ficando assim mais fácil a remoção. Essa tecnologia de remediação é denominada *Electrokinetics*.

Para a remediação do solo contaminado *in situ*, existe a opção de se injetar uma solução no solo que seja capaz de mobilizar os contaminantes adsorvidos e leva-los para o aquífero, e um sistema de bombeamento se encarrega de retirar essa água contaminada do local. Nota-se que este sistema apresenta o risco de contaminar ainda mais o aquífero, pois o sistema de bombeamento pode não ser capaz de extrair toda a água contaminada gerada neste processo. Esta opção de remediação recebe na literatura o nome de *soil flushing*, sendo que esta é muito recente e mesmo nas bibliografias mais atuais, não foram encontradas referências a casos reais onde esse processo foi aplicado com sucesso, apenas testes piloto.

A alternativa de remediação mais recente e ainda pouco estudada e aplicada é a fitoremediação, que usa plantas na descontaminação do solo.

Para que um projeto de remediação de uma área contaminada obtenha sucesso, devem ser analisadas todas as opções de tecnologias disponíveis, e uma possível integração entre essas tecnologias, pois todas elas apresentam suas vantagens e desvantagens. Essas alternativas de remediação serão mais bem discutidas a seguir:

Bombeamento e tratamento da água subterrânea (Pump and treat)

Esta tecnologia que, em poucas palavras é a extração da água subterrânea contaminada e o envio desta para uma estação de tratamento, é a primeira opção quando se pensa em remediar um aquífero contaminado, seja por cromo ou qualquer outro tipo de contaminante. Porém o desempenho de um sistema *pump and treat* é intimamente ligado às características físico-químicas do aquífero, como a condutividade hidráulica, capacidade do solo de adsorver os contaminantes, entre outras. Ou seja, por exemplo: um aquífero formado por solos argilosos que apresenta baixa condutividade hidráulica e onde os contaminantes fiquem adsorvidos entre os grãos da matriz do aquífero oferece poucas chances de sucesso para ações de bombeamento, e mesmo que consiga extrair volumes significativos de água, os contaminantes podem ficar presos na matriz do aquífero; assim num primeiro momento, a concentração de cromo na água na região afetada pelo bombeamento reduzirá bruscamente, porém os contaminantes podem ficar adsorvidos no material do aquífero, e assim sendo extraído um grande volume de água que não é capaz de arrastar os contaminantes.

Uma forma de tentar minimizar esse efeito é a realização de um bombeamento não contínuo, ou seja, com pulsos em intervalos determinados, assim quando o bombeamento é interrompido, os contaminantes terão tempo para saírem das zonas menos permeáveis do aquífero para a água, e serem extraídos quando o bombeamento for reiniciado. Com este procedimento pode-se reduzir o volume de água extraída e aumentar a eficiência do sistema, e uma menor quantidade de água a ser tratada implica em redução dos custos operacionais. A figura 5 a seguir mostra um exemplo hipotético do fenômeno citado acima:

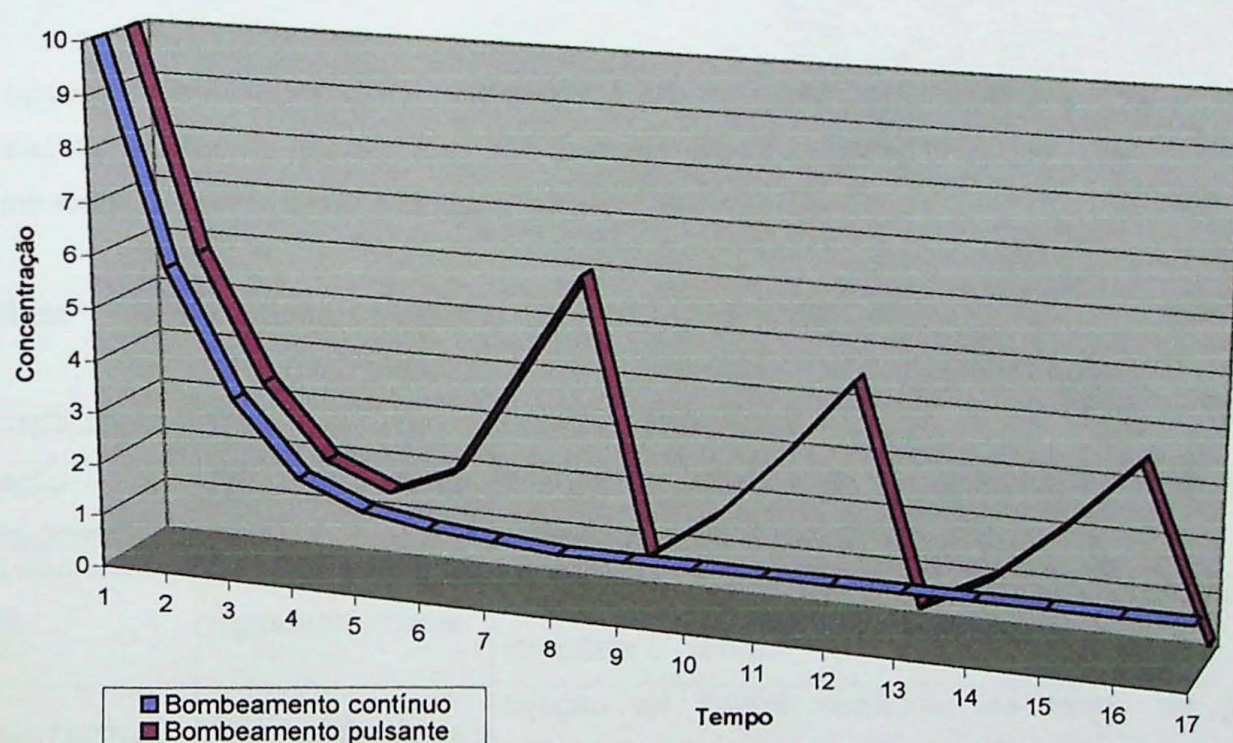


Figura 5 – Comparação entre bombeamento contínuo e bombeamento constante.

Para que um sistema de bombeamento seja eficaz, deve ser realizado um estudo das características hidráulicas do aquífero e da concentração dos contaminantes na água subterrânea, pois deve ser atacada a região mais contaminada da pluma para que a quantidade de água a ser tratada seja a menor possível, reduzindo assim os custos operacionais do sistema. Quanto às características hidráulicas do aquífero, devem ser realizados testes de bombeamento e testes piloto do sistema, para serem estimadas as taxas de bombeamento suportadas pelo aquífero, o número de poços a serem utilizados, a localização mais adequada destes, enfim, para que o sistema a ser implantado seja

bem dimensionado para o ambiente em questão, evitando assim gastos de recursos e de tempo desnecessários.

Outro ponto importante é a construção dos poços de bombeamento, pois não adianta uma boa investigação da pluma e do meio físico local, se os poços de bombeamento não forem bem construídos. Devem ser tomados os devidos cuidados no projeto e principalmente na construção desses poços, para que estes sejam capazes de extrair o volume necessário de água do aquífero.

Remediação in situ

As opções de tecnologias para tratamento *in situ* de áreas contaminadas por Cr(VI) são as seguintes: fixação geoquímica, *soil flushing*, *electrokinetics*, PRB (barreiras reativas permeáveis), zonas reativas e fitoremediação.

A tabela 1 a seguir mostra um resumo das tecnologias disponíveis.

TECNOLOGIA	USO	CARACTERÍSTICAS
Fixação geoquímica	Água subterrânea Solo	Injeção de substâncias que possam reduzir e fixar o cromo na matriz do aquífero.
PRB	Água subterrânea	Barreiras físicas instaladas no caminho da pluma para imobilizar o cromo.
Zonas reativas	Água subterrânea	Injeção de fluidos redutores na frente da pluma, causando a redução e imobilização do cromo.
Soil flushing	Solo	Injeção de fluidos nas áreas mais contaminadas para mobilizar os contaminantes do solo, levando estes para a zona saturada, para a posterior extração.
Electrokinetics	Água subterrânea Solo	Indução de corrente elétrica para deslocar os contaminantes das áreas menos permeáveis e facilitar a remoção.
Fitoremediação	Água subterrânea Solo	Uso de plantas capazes de capturar os metais

Tabela 1 – Tecnologias disponíveis para tratamento *in situ* de contaminação por Cr(VI)

Fixação geoquímica

No tratamento por fixação geoquímica, o objetivo é reduzir o Cr(VI) presente na água subterrânea e solo para Cr(III), sendo que esta forma do metal tende a fixar-se nos sólidos do aquífero. Para isso é realizada a extração da água contaminada e o tratamento desta com a adição de redutores como, por exemplo, o metabissulfito de sódio, e posteriormente a reinjeção desta água no aquífero. A reinjeção pode ser realizada nas regiões mais contaminadas da pluma, a montante da área para que ocorra um incremento no gradiente hidráulico e conseqüentemente um aumento de velocidade de deslocamento da pluma, na frente da pluma para conter o avanço desta, e no solo contaminado, para que o líquido percole no solo e transforme o Cr(VI) em Cr(III), ficando imóvel no solo. Este conceito de remediação pode ser visualizado na figura 6 a seguir.

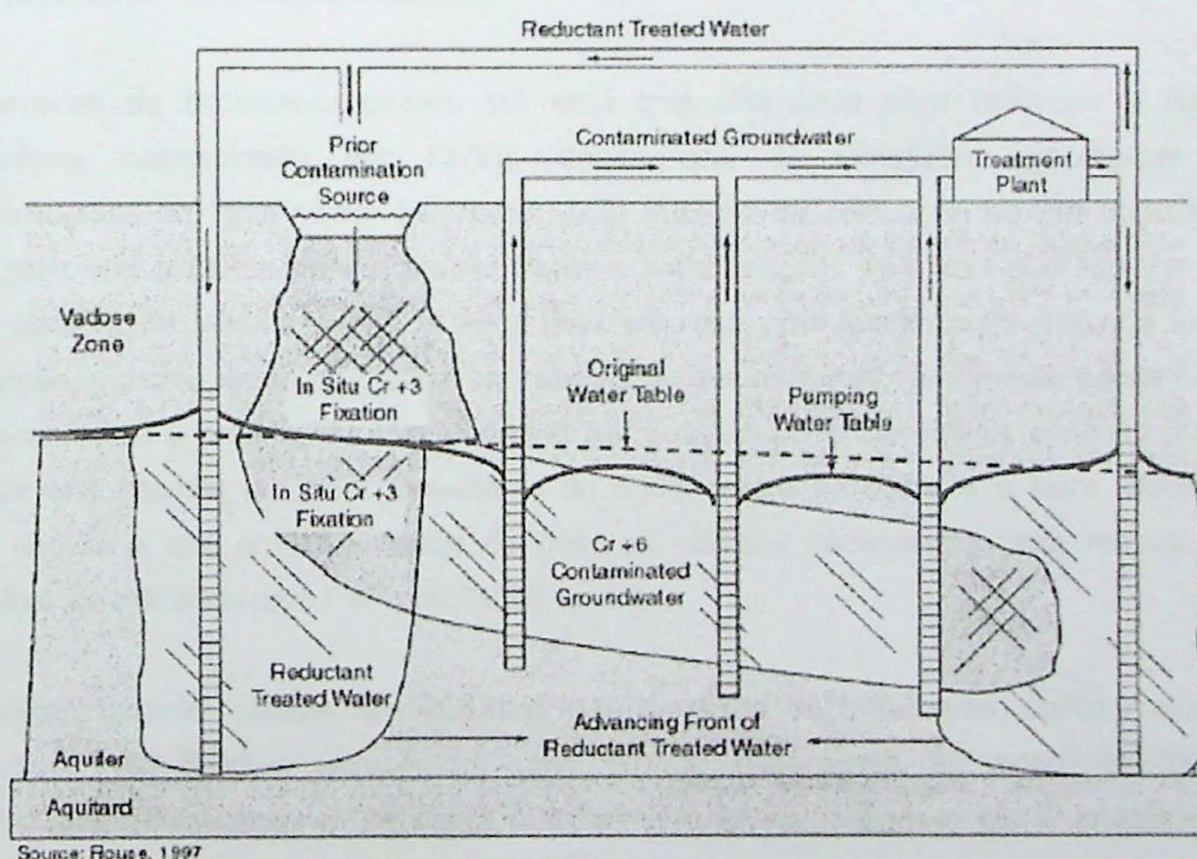


Figura 6 – Esquema de remediação *in situ* (EPA, 2000).

Esta técnica, se bem sucedida, pode reduzir a concentração de Cr(VI) na água subterrânea a níveis abaixo do padrão de potabilidade (0,05 mg/L) em ambientes menos

permeáveis do que seria necessário num sistema pump and treat convencional, além de gerar uma menor quantidade de água a ser descartada. Nota-se que esta técnica é uma integração entre os métodos *pump and treat* e o conceito da criação de zonas reativas em subsuperfície.

O sucesso deste sistema de remediação depende da habilidade do agente redutor aplicado em reduzir o Cr(VI) para Cr(III), e a capacidade deste cromo reduzido em fixar-se nos sólidos do aquífero. A concentração de cromo total no aquífero não será reduzida, mas o cromo ficará imóvel na matriz do aquífero na forma menos tóxica (Cr(III)), não estando disponível na água subterrânea, e logo reduzindo drasticamente o risco de contaminação aos seres vivos. Para a redução do cromo, geralmente é utilizado o metabissulfito de sódio.

PRBs (barreiras reativas permeáveis)

As barreiras de tratamento podem ser uma boa alternativa para remediar a água subterrânea contaminada por Cr(VI), desde que as condições geológicas e hidrogeológicas do local sejam favoráveis, pois trata-se da colocação de um obstáculo físico para que a pluma passe através deste e sofra reações químicas que reduzam o Cr(VI) para Cr(III). Assim o nível da água deve ser raso, pois quanto mais profunda for a escavação, maiores serão os gastos. Na construção das barreiras, geralmente é feita uma trincheira e esta é preenchida com materiais permeáveis como cascalhos, areia ou outro material que permita um bom movimento da água dentro da barreira e ferro metálico (Fe^0), devido a que o Fe^0 é capaz de doar os elétrons necessários para reduzir os cromatos, se oxidando para Fe(II) ou Fe(III).

As zeólitas também podem ser utilizadas nas barreiras de tratamento, como material absorvente. As zeólitas apresentam uma grande capacidade de adsorção, boas características hidráulicas e um custo relativamente baixo, e podem ser utilizadas em conjunto com o Fe^0 , assim combinando os efeitos de adsorção e redução, podendo aumentar a eficiência da barreira.

A construção das barreiras deve ser adequada ao tamanho e profundidade da pluma de Cr(VI), sendo que basicamente pode ser de dois tipos, *funel-and-gate* que é afunilada

forçando a pluma a um local onde está a parte permeável e reativa, e a do tipo contínua que é uma parede uniforme. Os dois tipos podem ser visualizados na figura 7 a seguir.

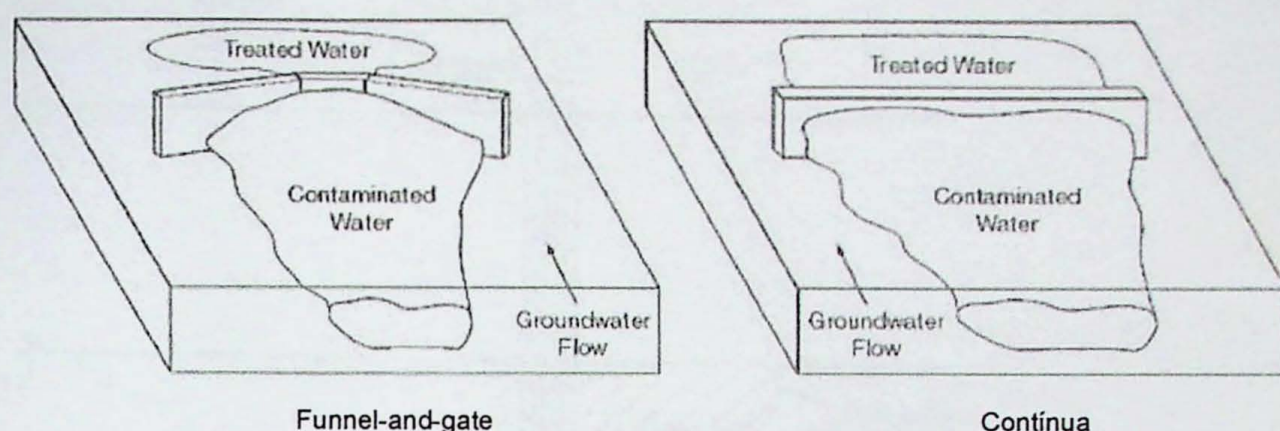


Figura 7 – Tipos de barreiras de tratamento (EPA, 2000)

Zonas reativas

As zonas reativas também funcionam como uma espécie de barreira para a pluma de contaminação, mas sem a construção de uma parede para interceptar a pluma abaixo do solo, e sim pela injeção de líquidos reagentes por meio de poços de injeção. Assim é formada uma pluma redutora que em contato com a água contaminada por Cr(VI), proporciona a redução para Cr(III) e sua conseqüente imobilização. Esse método comparado às PRBs, geralmente apresenta um menor custo de implantação, e como não são necessárias obras de escavação e remoção de solo, apenas a instalação dos poços de injeção, é possível tratar plumas que estejam a maiores profundidades. Porém para que este método obtenha resultados satisfatórios, o aquífero deve permitir o espalhamento do líquido redutor em subsuperfície, para que ocorra o contato com a pluma.

Para que os reagentes consigam atingir as regiões pretendidas em subsuperfície, podem ser utilizados poços multiníveis para que os reagentes sejam espalhados mais uniformemente, e atinjam a profundidade necessária. A injeção do reagente pode ser realizada aplicando pressão no poço de injeção, ou apenas despejando o reagente no poço. Porém a aplicação sem o uso de pressão induzida funciona apenas quando a contaminação está muito rasa e quando o material do aquífero é muito permeável, sendo

que na maioria dos casos o mais indicado é a injeção sob pressão. Na figura 8 abaixo mostra a injeção em poços multinível.

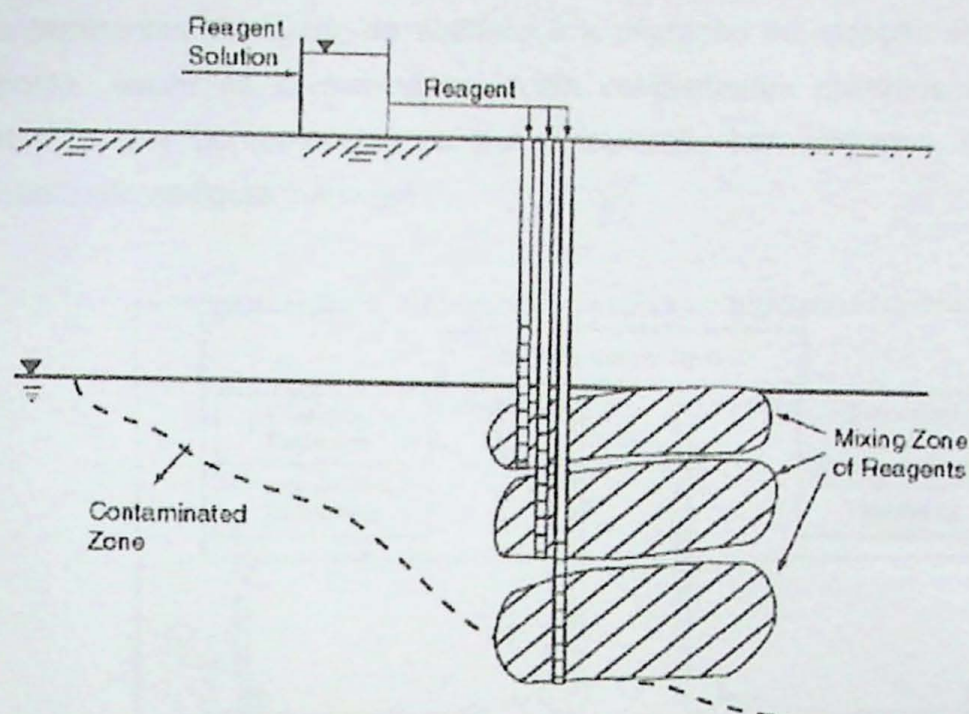


Figura 8 – Injeção múltipla em contaminação mais profunda (EPA, 2000).

Soil flushing

Esta técnica é utilizada para mobilizar os contaminantes presos no solo (zona insaturada) levando estes para a zona saturada do aquífero, e assim serem extraídos por ação de bombeamento, evitando ações de escavação e remoção de solo contaminado. Em poucas palavras, pode ser explicado como sendo uma lavagem do solo contaminado, com a posterior retirada do efluente contaminado. Porém esse processo implica em grandes riscos de aumentar a contaminação do aquífero, pois os próprios líquidos utilizados para mobilizar o cromo do solo, podem agir como contaminantes no aquífero. Esta técnica ainda é recente e na bibliografia é mais aplicada a contaminantes orgânicos do que a metais.

Electrokinetics

Esta técnica de remediação visa separar e extrair os contaminantes presentes em solos saturados e insaturados, com a aplicação de corrente elétrica.

Basicamente o processo é o seguinte, uma série de eletrodos são posicionados na área contaminada, onde é aplicada uma carga de baixa voltagem (50 a 150 volts). Devido à carga elétrica na água e nos contaminantes, deverá ocorrer o desprendimento dos contaminantes da matriz do aquífero e a migração em direção aos eletrodos de carga oposta. Assim os contaminantes ficam concentrados próximos aos eletrodos, e são retirados por bombeamento ou por precipitação nos eletrodos. O processo pode ser visualizado na figura 9 a seguir.

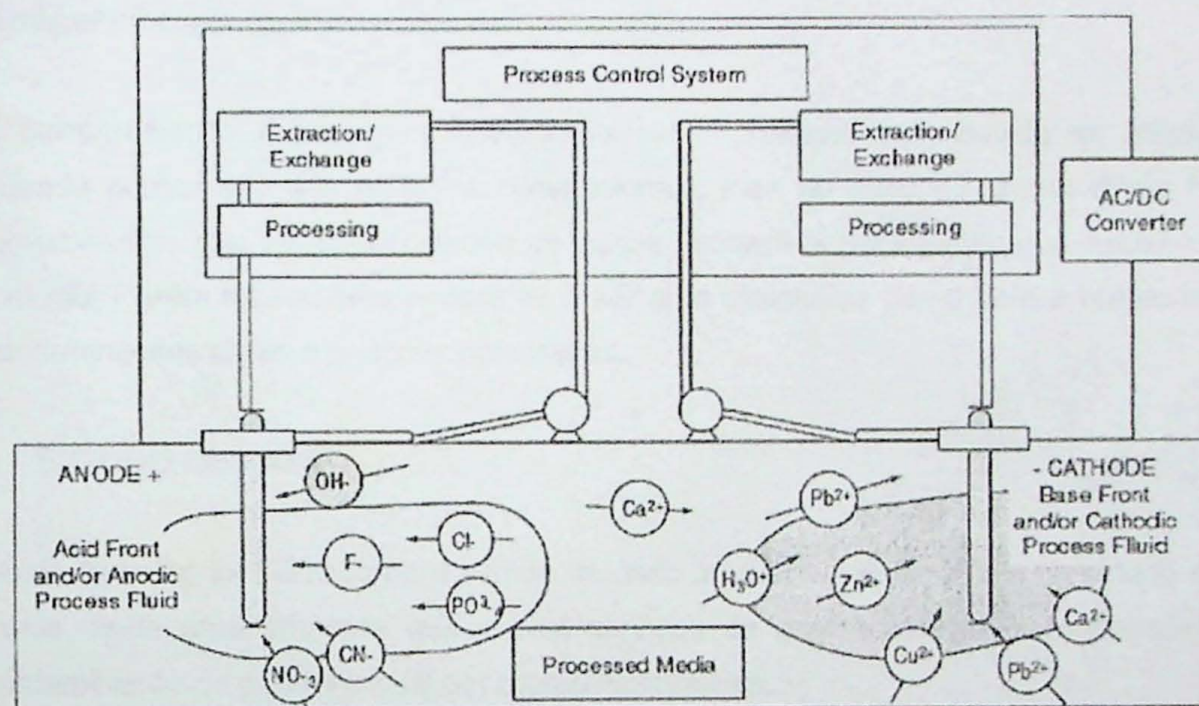


Figura 9 – Remediação por *Electrokinetics* (EPA, 2000).

Este método de remediação pode ser uma boa alternativa para a remediação de aquíferos com baixa permeabilidade ou composto por sedimentos heterogêneos, onde os métodos tradicionais de remediação são pouco eficientes.

Esta tecnologia ainda foi pouco aplicada em casos reais de contaminação, mas tem oferecido bons resultados em testes piloto. E com o desenvolvimento de estudos e aplicações, pode vir a ser uma boa alternativa para remediar áreas contaminadas por metais e vários contaminantes orgânicos em que essa tecnologia pode ser aplicada, principalmente em solos pouco permeáveis.

Fitoremediação

Esta técnica de remediação utiliza as habilidades naturais das plantas de absorver, acumular e/ou degradar compostos orgânicos e inorgânicos. A fitoremediação pode ser utilizada em locais onde a contaminação seja rasa e com baixas concentrações, pois os contaminantes serão extraídos pelas raízes das plantas, também pode ser utilizada no estágio final de uma remediação, quando os níveis de contaminação estão baixos, próximos aos padrões aceitáveis, e os sistemas tradicionais não conseguem mais remover os contaminantes residuais.

A fitoremediação é uma alternativa interessante principalmente devido ao baixo custo quando comparado aos métodos convencionais, mas no caso do cromo ainda é muito experimental, não existindo estudos de casos suficientes para justificar a escolha desse método. Porém futuramente poderá vir a ser uma alternativa viável para a remediação de contaminações rasas e pouco concentradas.

8 – ESTUDO DE CASO

Neste trabalho foi utilizado para estudo de caso uma área contaminada na cidade de São Paulo, onde uma empresa que realiza serviços de galvanoplastia foi responsável pela contaminação do aquífero local por cromo hexavalente.

Os níveis de contaminação nos pontos analisados em dezembro de 2000 exibiam altas concentrações de CR(VI) na água, atingindo o valor de 315 mg/L na área mais contaminada, sendo que o limite de potabilidade para este metal de acordo com a CETESB, é de 0,05 mg/L. Posteriormente a essa investigação, foram iniciados os trabalhos de remediação da área, onde foi instalado um poço de bombeamento justamente no ponto mais contaminado da pluma. Através dos últimos estudos que constam nos arquivos da CETESB até a data da realização desta monografia, pode-se constatar uma grande redução nas concentrações de Cr(VI) na água subterrânea do local, sendo que neste ponto mais contaminado, reduziu de 315 mg/L para 12,50 mg/L de Cr(VI). Nota-se que este ainda é um valor muito alto quando comparado ao valor máximo permitido para potabilidade, porém indica que a ação do sistema de bombeamento instalado no local está sendo eficiente. O sucesso do sistema deve-se principalmente às

características do aquífero local, que apresenta uma condutividade hidráulica alta o suficiente para que um sistema de bombeamento simples obtenha sucesso, mas é justamente quando os níveis de contaminação reduzem a níveis próximos dos padrões desejados, é que a remoção desta contaminação residual fica mais complicada, podendo ser utilizadas as tecnologias de remediação alternativas citadas anteriormente neste trabalho.

O local do estudo pode ser visualizado na figura 10 a seguir, que é parte de uma fotografia aérea de maio de 2000.



Figura 10 – vista geral do local de estudo (CETESB, 2000).

Na região existe o consumo de água subterrânea captada em poços cacimba em algumas residências próximas a área contaminada, sendo que na investigação realizada em dezembro de 2000, foi constatada a contaminação em altos níveis em alguns desses poços, sendo recomendado à população a não utilizar essa água. Porém o consumo de água proveniente de poços cacimba foi muito utilizado pelos moradores locais ao longo do tempo, sendo que a empresa responsável pela contaminação opera no local desde 1972, e as instalações de água da SABESP foram instaladas na região entre agosto de 1978 e dezembro de 1982.

Geologia e hidrogeologia do local

Na área em questão, as rochas presentes no local pertencem à *fácies* Cantareira da Suíte Granítica Sintectônica, que constitui o embasamento paulista. A *fácies* Cantareira apresenta diversos tipos de texturas, composição e mineralogia. O tipo granito-gnáissico é o mais comum, apresentando foliação concordante ao *trend* regional. Possui granulação fina a média, composição granítica a granodiorítica e ocorrência conspícua de megacristais de feldspato potássico oriundos de uma metassomatose tardia, conferindo à rocha caráter porfiróide.

Quanto às características geológicas locais, as sondagens realizadas na região em dezembro de 2000 e abril de 2002, indicaram que o solo é resultado da alteração de rocha granítica, apresentando granulometria que varia desde a fração argila até areia média, porém a maior parte do perfil de solo é silto-arenosa. A granulometria aumenta com a profundidade, sendo que nas partes menos alteradas é possível observar o bandamento gnáissico da rocha. Na área próxima à fonte de contaminação a cerca de 20 metros de profundidade o solo fica impenetrável aos equipamentos de perfuração utilizados.

O aumento da granulometria com a profundidade explica o fato do contaminante ser encontrado sempre nas partes mais profundas do aquífero.

Em dezembro de 2001, foi realizado um teste de bombeamento no poço PB-01, onde foram definidas as características hidráulicas do aquífero. Estas são apresentadas na tabela 2 a seguir.

Parâmetro	Valor	Unidade
Coeficiente de transmissividade – T	11,71	m ² /dia
Coeficiente de armazenamento – S	0,15	-
Raio de influência - R	6,10	m
Condutividade hidráulica – K	1,76x10 ⁻³	cm/s
Velocidade de fluxo - V	11,80	m/ano

Tabela 2 – Parâmetros hidráulicos obtidos a partir do teste de bombeamento (UmWelt consultoria, 2001).

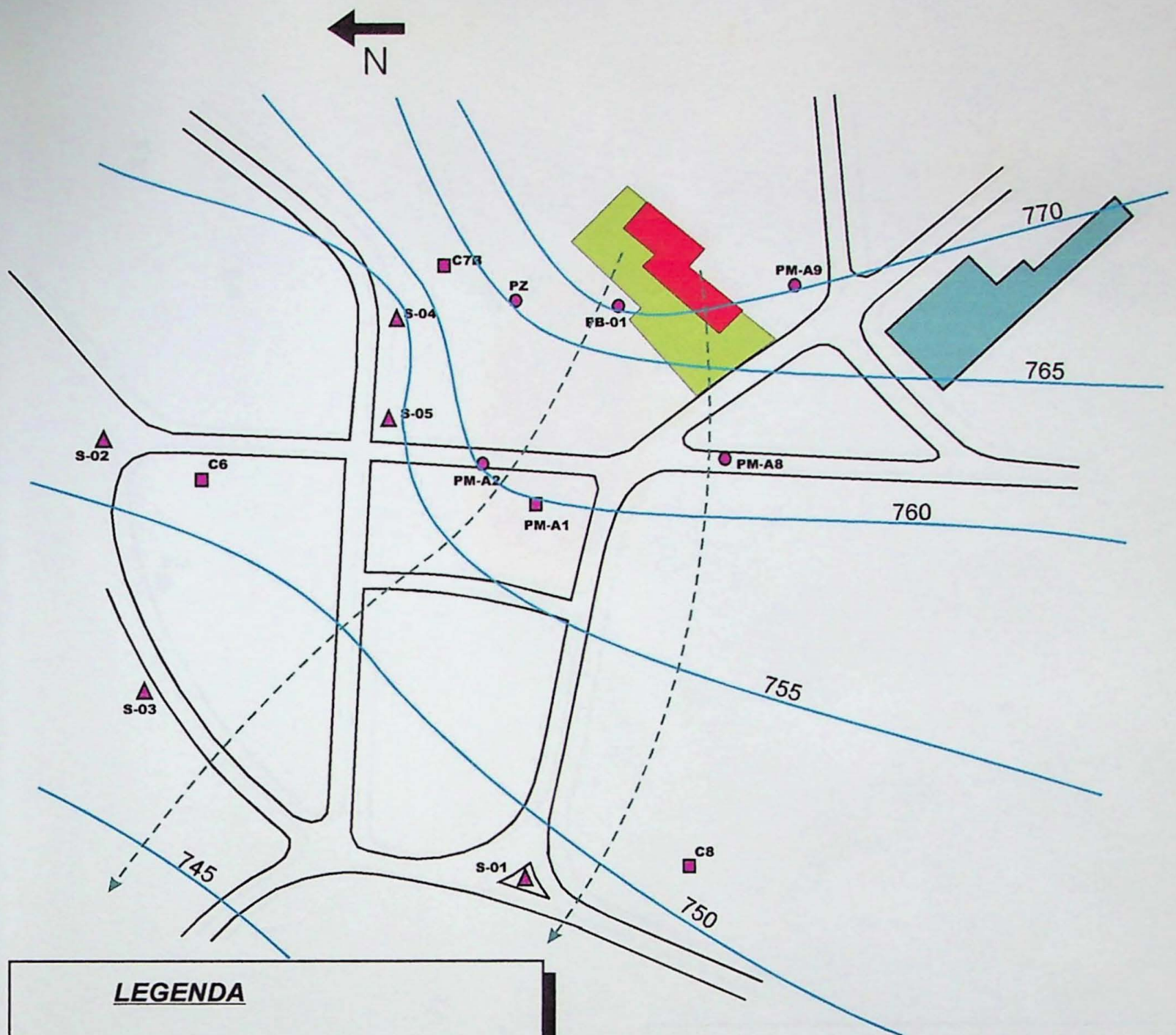
Deve ser salientado que o teste de bombeamento realizado não utilizou poços de observação para uma avaliação mais precisa do rebaixamento efetivamente realizado.

O mapa potenciométrico da área pode ser visualizado na figura 11. No mapa é observado que o sentido do fluxo na área da pluma de Cr(VI) segue preferencialmente para noroeste. Através do mapa, foi calculada a velocidade de migração da água subterrânea no aquífero, que é de aproximadamente $3,68 \times 10^{-4}$ cm/s.









Os dados topográficos e de níveis da água utilizados para a confecção do mapa potenciométrico encontram-se no anexo 1.

Caracterização da contaminação

Através dos dados de concentrações de cromo hexavalente nas duas campanhas de amostragem (dezembro/2000 e abril/2002), foram realizados mapas de isoconcentração de Cr(VI) na água subterrânea nas duas datas, sendo que os dados utilizados constam nos anexos 2 e 3. Os mapas, que podem ser visualizados nas figuras 12 e 13, indicam uma grande redução nas concentrações de Cr(VI) na pluma de contaminantes entre as duas campanhas de amostragem, porém houve aumento na área atingida pela pluma. Em alguns pontos, os níveis de Cr(VI) ainda encontram-se muito acima do limite de potabilidade, e como não se pode garantir que os moradores locais não utilizem os poços para abastecimento, a água subterrânea do local continua sendo uma fonte de risco potencial à população residente nesta área.



LEGENDA

-  Área coberta da indústria fonte da contaminação
-  Pátio da indústria
-  Escola
-  Sondagens realizadas em abril/2002
-  Poços cacimba em residências
-  Poços de monitoramento
-  Linhas equipotenciais
-  Linhas de fluxo da água subterrânea

Para a confecção deste mapa potenciométrico, foram utilizados dados de nível d'água e cotas topográficas levantadas pelo grupo EPA em abril de 2002, sendo que esses dados foram obtidos nos arquivos da CETESB.

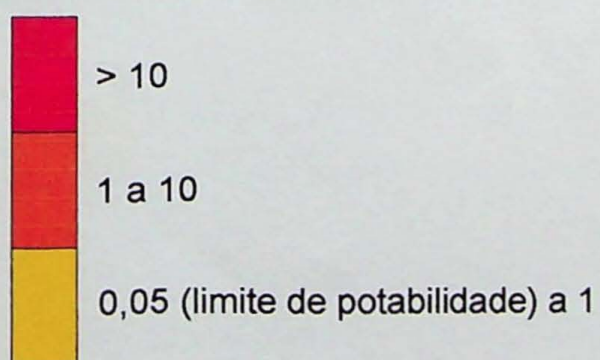
Escala aproximada

0 200 m

Figura 11 - Mapa potenciométrico em abril/2002



Concentração de Cr(VI) na água subterrânea (mg/L)



Escala aproximada



LEGENDA







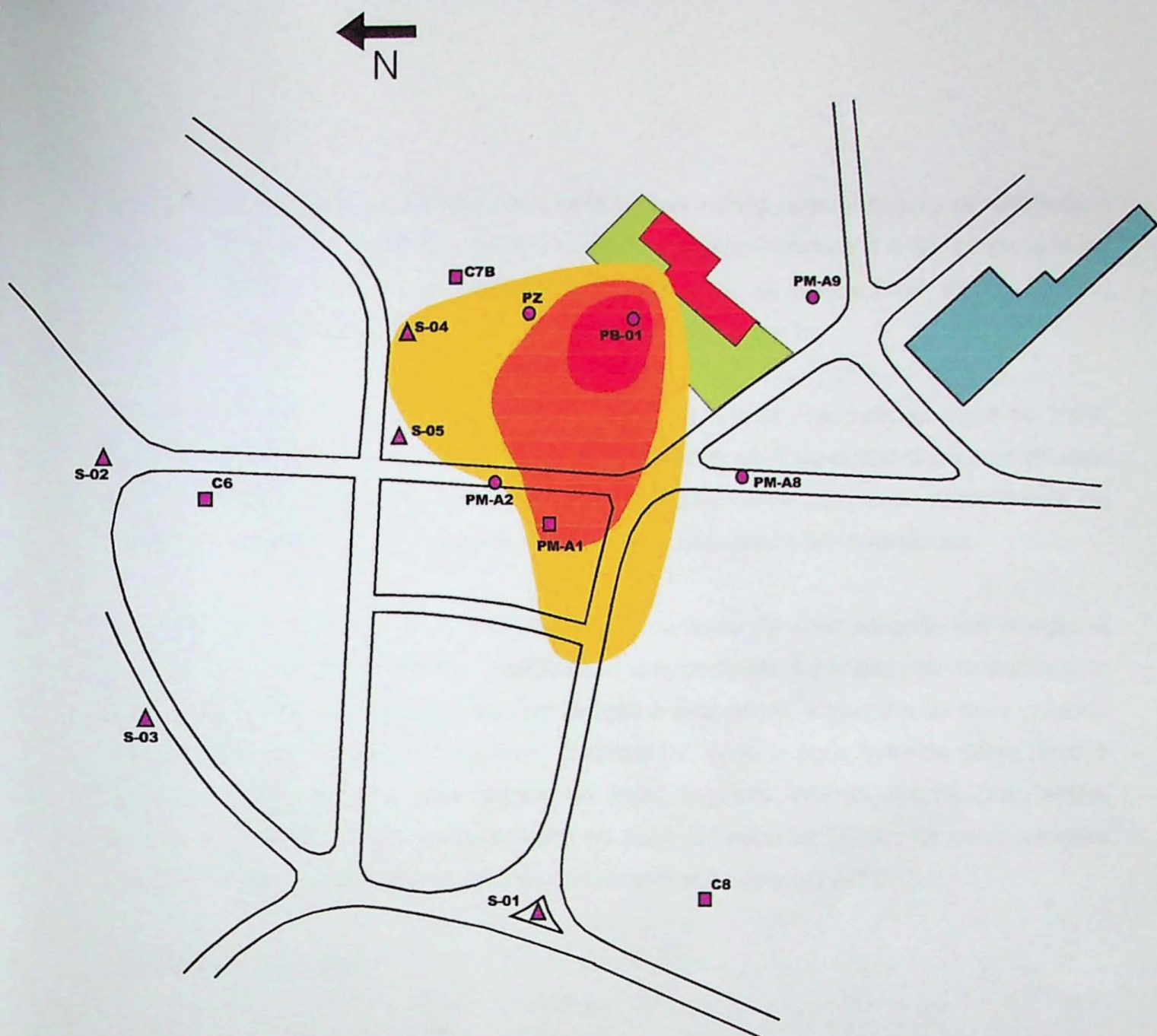
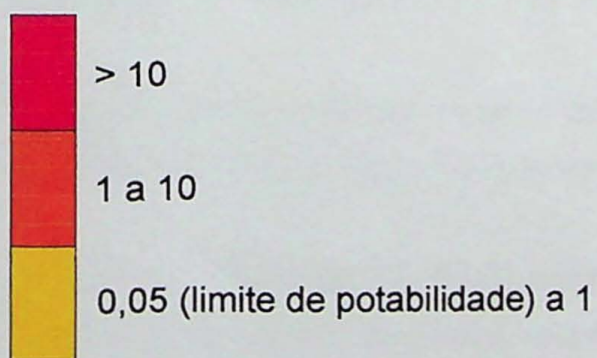
-  Área coberta da indústria fonte da contaminação
-  Pátio da indústria
-  Escola
-  Sondagens realizadas em dez/2000
-  Poços cacimba em residencias
-  Poços de monitoramento

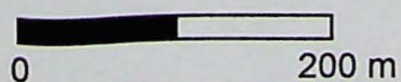
Figura 12 - Pluma de Cr(VI) na água subterrânea em dez/2000



Concentração de Cr(VI) na água subterrânea (mg/L)



Escala aproximada



LEGENDA







-  Área coberta da indústria fonte da contaminação
-  Pátio da indústria
-  Escola
-  Sondagens realizadas em abril/2002
-  Poços cacimba em residencias
-  Poços de monitoramento

Figura 13 - Pluma de Cr(VI) na água subterrânea em abril/2002

As concentrações de Cr(VI) são mais elevadas nas partes mais profundas do aquífero, o que foi constatado nas duas campanhas de amostragem (anexos 2 e 3), sendo que na análise realizada em abril de 2002 pela empresa EPA, os pontos S-04, PB-01, PM-A1, C8 e A-11/PZ apresentaram valores acima dos permitidos por lei.

O aparecimento do contaminante no ponto C8, na análise realizada em abril de 2002, pode ser explicado como sendo resultado da migração da água subterrânea contaminada por caminhos preferenciais, como lentes mais permeáveis ou fraturas na rocha matriz, ou devido a problemas na amostragem, manuseio das amostras e erros analíticos.

O ponto A-11/PZ foi o único que apresentou aumento da contaminação em relação à primeira amostragem realizada (dez/2000), o que pode ser explicado pelo deslocamento natural da pluma de contaminantes em direção a este ponto, e também ao fluxo induzido pelo bombeamento realizado no poço cacimba C7, onde a água extraída deste poço é utilizada para abastecer uma piscina no local, segundo informações do proprietário. Assim, o cone de rebaixamento induzido no poço C7 pode ter atraído os contaminantes nessa direção, ocasionando o aumento da contaminação no poço A-11/PZ.

Sistema de remediação

O sistema de remediação implantado no local é do tipo *pump and treat*, e o bombeamento está sendo realizado apenas no ponto A-10/PB-01, que é o mais contaminado. O perfil construtivo deste poço encontra-se no anexo 4.

Para a melhoria do desempenho do sistema, poderia ser utilizado um maior número de poços de extração, reduzindo o tempo necessário para a descontaminação do local.

O bombeamento estava sendo realizado apenas uma hora e quinze minutos por dia com vazão fixa de 800 litros/hora, devido à capacidade do sistema de tratamento ser de apenas 1000 litros por dia. Porém como a condutividade hidráulica neste caso pode ser considerada de média a alta, o bombeamento está subdimensionado, podendo ser contínuo para aumentar a eficiência do sistema de remediação.

Caso a condutividade hidráulica fosse baixa, o bombeamento pulsante poderia ser utilizado como forma de aumentar a eficiência do sistema, conforme foi discutido anteriormente.

Segundo o último relatório apresentado à CETESB referente aos estudos realizados em abril de 2002, estuda-se medidas para otimização do sistema de remediação implantado. O aumento da vazão do poço de bombeamento PB-01, para assim permitir uma ação de bombeamento contínua, aumentando o raio de influência deste poço. E a reinjeção da água subterrânea à montante da contaminação, após a água contaminada receber o tratamento adequado.

A injeção da água tratada à montante como foi proposta, provavelmente ajudará o desempenho do sistema de remediação, de forma que o gradiente hidráulico nesta área será incrementado, aumentando a velocidade do fluxo da água subterrânea e possibilitando um aumento na vazão do sistema de bombeamento. Porém, isso implica em uma estação de tratamento maior, pois o volume de água a ser tratada aumentará.

Devido ao fato da área em questão apresentar alta condutividade hidráulica, a capacidade de bombeamento deve ser alta o suficiente para conter a migração da pluma de Cr(VI), o que o sistema de bombeamento atual não está fazendo. Isso deve-se ao fato de que o bombeamento está sendo realizado apenas na área mais contaminada do aquífero, sendo que a jusante deste local, a pluma já exibia altas concentrações de Cr(VI) nos primeiros levantamentos realizados em 2000. Assim poderia ser instalado um poço de bombeamento na região próxima à frente da pluma, para ser realizado um controle hidráulico não deixando a contaminação se alastrar.

9 – CONCLUSÕES

A remediação de uma área contaminada por cromo hexavalente, assim como por outros contaminantes, envolve uma série de cuidados a serem tomados para que o sistema a ser implantado obtenha sucesso. O primeiro deles é priorizar a realização de uma investigação geológica voltada ao processo de remediação do local. No caso de uma área contaminada por cromo, devem ser levantados dados físico-químicos do solo e água subterrânea, e não apenas os níveis da água, concentrações de Cromo e características

do solo. Deste modo, será possível analisar a capacidade do aquífero de realizar a atenuação natural da contaminação, e também possibilitar a escolha correta do sistema de remediação a ser implantado.

Este aspecto é de extrema importância no caso de remediação *in situ*, onde o sucesso do sistema depende muito da ação do meio físico local. Além disso, deve ser bem conhecido o comportamento do contaminante no ambiente. No caso do cromo, devem ser analisados parâmetros como: carbono orgânico, pH, eH, ferro (II) e (III), entre outros.

Devem ser realizados testes hidráulicos detalhados para o conhecimento das características hidrogeológicas do aquífero local, além de estudos a respeito do tratamento da água contaminada. Assim o projeto ficará menos sujeito a gastos desnecessários de tempo e dinheiro.

O sistema de remediação deve ser dimensionado através de testes piloto e estudos de campo, devido aos imprevistos que podem ocorrer no meio físico. Pois locais próximos podem apresentar características muito distintas, e a locação incorreta de pontos de bombeamento pode tornar um sistema ineficiente, gerando gastos desnecessários e o fracasso do projeto. Portanto uma caracterização geológica bem feita e a realização de testes adequados fornecerão as informações pretendidas como: tipo e quantidade de poços, localização, taxas de bombeamento, entre outras.

Para que o sistema de remediação seja eficaz, deve haver um monitoramento da água subterrânea do local, para acompanhar as variações nas concentrações do contaminante, e assim saber se o sistema está sendo eficiente.

No caso de estudo, o sistema de remediação está subdimensionado, podendo ser ampliado quanto ao número de poços de bombeamento, e no caso do poço de bombeamento existente, este poderia ter seu funcionamento contínuo, e não apenas em períodos determinados.

O sistema de bombeamento instalado no local foi capaz de reduzir consideravelmente as concentrações na região mais contaminada da pluma, porém a jusante desta região, fora da área de influência do bombeamento, a pluma continuou a migrar no aquífero. Isso

pode ser constatado no ponto C-5/PM-A1, onde a concentração de Cr(VI) aumentou de 0,310 mg/L para 1,123 mg/L entre as duas campanhas de amostragem. Portanto poderia ser instalada uma barreira hidráulica na região frontal da pluma, assim não permitindo o maior espalhamento da contaminação.

A alternativa mais interessante em minha opinião é a realização de um tratamento *in situ*, onde a água subterrânea seria extraída do poço de bombeamento existente PB-01, e tratada para redução do Cr(VI) para Cr(III), precipitando esse último na forma de lodo, da mesma forma como havia sendo feito até recentemente. A água tratada seria adicionada de substâncias redutoras como, por exemplo, o metabissulfito de sódio. Posteriormente esta água seria reinjetada à montante da área contaminada, e à jusante, na frente da pluma. Esse procedimento causaria a redução e fixação do cromo no material que constitui o aquífero, pois onde a água redutora entrar em contato com o Cr(VI), este será reduzido para Cr(III), e precipitará. A injeção à montante causaria o aumento do gradiente hidráulico e a degradação da contaminação nos limites de montante da pluma, e a injeção a jusante, agiria como uma barreira à passagem da pluma, precipitando o cromo, e não permitindo a migração da contaminação. Este projeto de remediação pode ser visualizado no anexo 6.

No caso de haver solo contaminado, a água acrescida de redutores pode ser infiltrada a partir da superfície, e através da percolação deste líquido no solo, as porções contaminadas com cromatos podem sofrer redução e precipitação no solo, evitando assim a migração do contaminante para o aquífero.

Quanto à realização de uma análise de risco para o local, em minha opinião este é um estudo dispensável neste caso, visto que nos modelos mais utilizados atualmente para a realização deste tipo de análise, o objetivo principal é a obtenção de valores de concentrações que não ofereçam riscos à população em diversos caminhos de exposição, como: ingestão, inalação, contato dermal, entre outros. Porém na região de estudo, provavelmente ainda existe o uso da água captada em poços cacimba pelos moradores, mesmo tendo sido alertados pela CETESB para a não utilização desta água. Assim o valor alvo a ser atingido pelo sistema de remediação é no mínimo o padrão de potabilidade, no caso 0,05 mg/L.

A área de estudo apresenta características que facilitam a remoção dos contaminantes, como alta condutividade hidráulica e material relativamente homogêneo. Porém no caso de solos menos permeáveis e homogêneos, as dificuldades podem ser maiores, devendo ser consideradas outras alternativas de remediação, como barreiras hidráulicas, electrokinetics, fitoremediação, entre outras, pois sistemas *pump and treat* convencionais podem não ser eficientes, e como estes geralmente são a primeira opção quando se pensa em remediar uma área contaminada, pode-se instalar um sistema inadequado no local, e este não obter o sucesso esperado.

Portanto, a caracterização do meio físico local e a escolha da técnica de remediação devem ser realizadas com bom senso e sabedoria, pois são as chaves do sucesso de um projeto de recuperação ambiental de uma área contaminada.

10 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

NRIAGU, JEROME O. (1988), Chromium in the natural and human environments

AQUINO NETO, V.de (2000), Comportamento do cromo no ambiente, Artigo de revisão.

PALMER, C.D. e PULS, R.W. (1994), Natural attenuation of hexavalent chromium in ground water and soils, EPA Ground Water Issue.

EPA, (1989), Transport and fate of contaminants in the subsurface, Seminar Publication.

EPA, (2000), In Situ Treatment of Soil and Groundwater Contaminated with Chromium, Technical Resource Guide.

EPA, (1997), Permeable reactive subsurface barriers for the interception and remediation of chlorinated hydrocarbon and chromium(VI) plumes in ground water, technology fact sheet.

BATCHELOR, B.; SCHLAUTMAN, S.; HWANG, I.; WANG, R. (1998), Kinetics of chromium (VI) reduction by ferrous ion.

<http://www.epa.gov>

<http://www.gwrtac.org>

NATO/CCMS, (1998), Evaluation of demonstrated and emerging technologies for the treatment of contaminated land and groundwater.

CETESB, (1999), tratamento de águas residuárias de indústrias de galvanoplastias.

GORELICK, STEVEN M., (1993), Groundwater contamination: optimal capture and containment, Lewis Publishers.

BEDIENT, PHILIP B.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J., Groundwater contamination: transport and remediation.

FETTER, C.W., (2000), Applied hydrogeology, 4th ed.

FETTER, C.W., Contaminant Hidrogeology.

DOJLIDO, J.R.; BEST, G.A., (1993), Chemistry of water and water pollution.

WARD, A.D.; ELLIOT, W.J., (1995), Environmental hidrology.

11 – ANEXOS

Anexo 1 - Dados utilizados na confecção do mapa potenciométrico					
Ponto	Coordenada X	Coordenada Y	Cota topográfica	Nível potenciométrico	Nível d'água
S-01	3046,056	6770,598	760	749	11
S-02	3268,534	6948,764	755	753,5	1,5
S-03	3159,557	6942,181	750	748,5	1,5
S-04	3306,52	6814,237	764	753	11
S-05	3266,184	6822,198	770	754,7	15,3
PM-A1	3236,268	6749,091	776	760,4	15,6
PM-A2	3238,69	6768,103	776	759,35	16,65
PM-A8	3241,099	6667,949	775	760,45	14,55
PM-A9	3328,77	6630,549	788	769,97	18,03
C-06	3248,433	6917,107	760	751	9
C-07	3330,621	6809,422	766	761,5	4,5
C-08	3037,875	6712,649	757	752,7	4,3
Piezômetro-PZ	3315,648	6753,711	775	766	9
PB-01	3304,104	6723,777	782	770,6	11,4
Córrego	3086,139	6897,364	747	747	0
Represa	2745	6639	745	745	0

Fonte: Grupo EPA, 2002

Obs: dados em metros

Anexo 2

Resultados analíticos da amostragem realizada em dezembro de 2000			
Ponto	Profundidade (mts)	Cromo hexavalente (mg/L)	Cromo total (mg/L)
A1	19,50	<0,004	<0,30
A2	18,0	2,00	9,05
A3	19,7	<0,004	
	23,9	0,01	
A4	17,2	<0,004	<0,05
	22,6	<0,004	<0,05
A5	20,15	0,009	<0,05
A6	13,0	<0,004	<0,05
	16,0	8,88	9,65
A8	16,5	<0,02	<0,05
A9	21,5	<0,02	<0,05
A10	15,6	315	333
	18,6	251	274
A11	11,3 a 12,5	0,005	<0,05
	13,1 a 14,3	<0,004	<0,05
A12	11,8 a 13,0	0,009	<0,05
A13	14,8 a 16,0	<0,004	<0,05
	17,8 a 19,0	62,3	63,1
A14	16,8 a 18,0	0,01	<0,05
	18,1 a 19,3	11,7	12,3
C2	17,0	0,005	<0,05
C3	15,0	8,71	8,83
	19,0	9,08	9,92
C4	17,0	0,21	0,41
C5	16,0	0,31	0,37
	23,0	11,6	12,6
C7	-	<0,004	<0,30
C8	-	<0,004	<0,30
C9	-	<0,004	<0,30

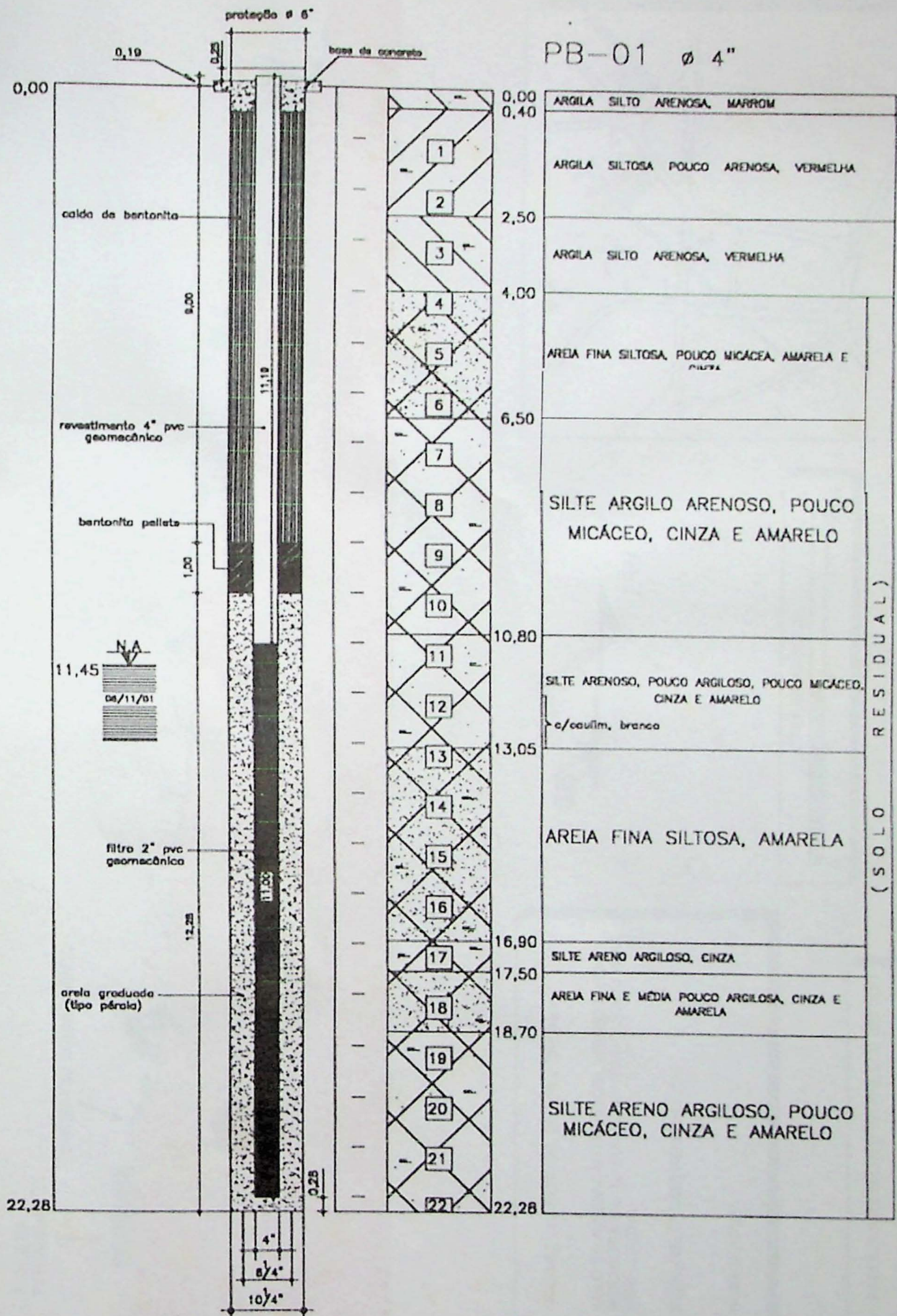
Valor máximo permitido para Cr(VI) e Cr total : 0,05 mg/L

Anexo 3

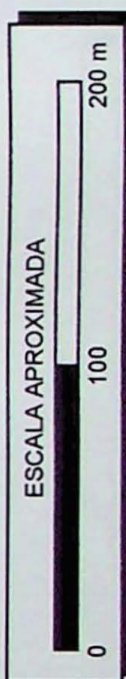
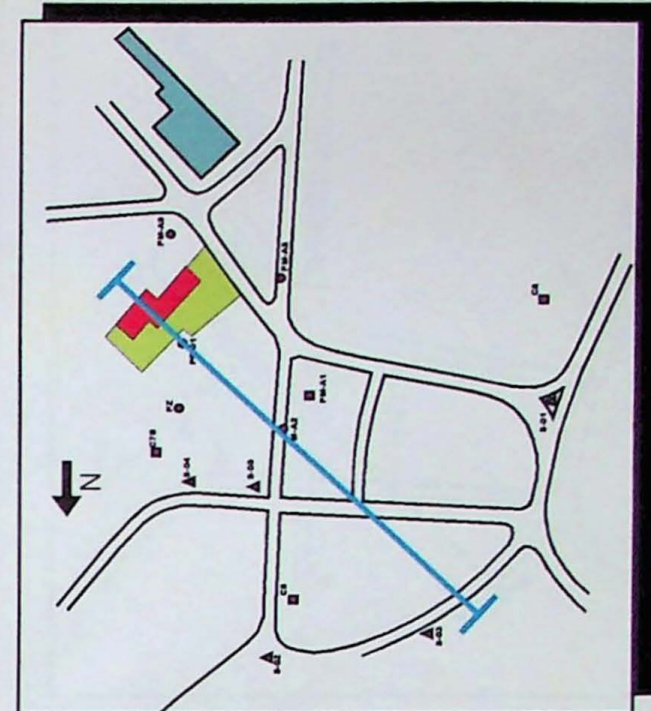
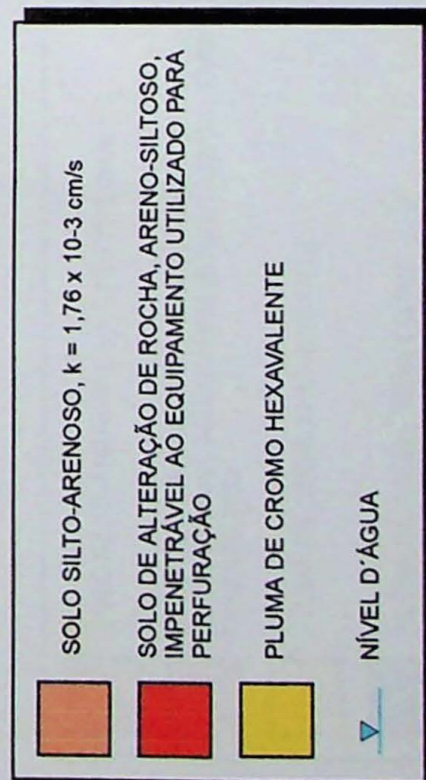
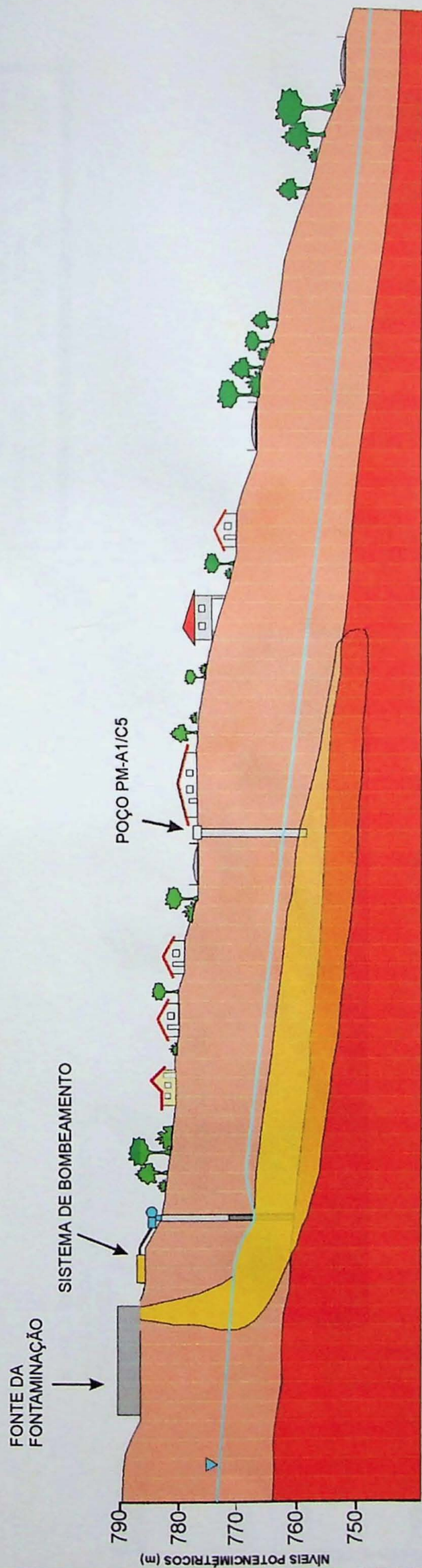
Resultados analíticos da amostragem realizada em abril de 2002			
Ponto	Profundidade (mts)	Cromo hexavalente (mg/L)	Cromo total (mg/L)
S-01	11,0	0,003	0,160
	15,0	0,009	0,210
	19,5	0,018	0,150
S-02	4,0	0,003	0,140
	10,0	0,007	0,240
S-03	4,0	0,004	0,030
	10,0	0,004	0,030
S-04	13,0	<0,003	0,020
	18,0	0,070	0,150
S-05	17,3	0,013	0,170
PB-01	-	12,50	17,10
PM-A1	15,6	1,123	1,420
PM-A2	16,6	0,018	0,060
PM-A8	14,5	<0,001	<0,001
PM-A9	18,0	0,002	0,010
C6	5,0	<0,003	0,010
C7-B	4,5	0,005	0,090
C8	4,3	0,063	0,10
A-11/PZ	9,3	0,508	1,010
Córrego pedreira	-	0,044	0,060

Valor máximo permitido para Cr(VI) e Cr total : 0,05 mg/L

Anexo 4 - Perfil do subsolo - PB-01

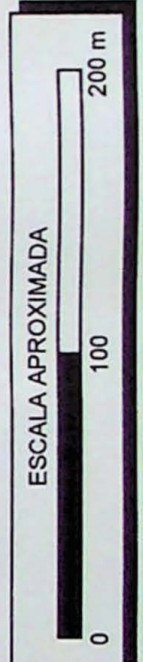
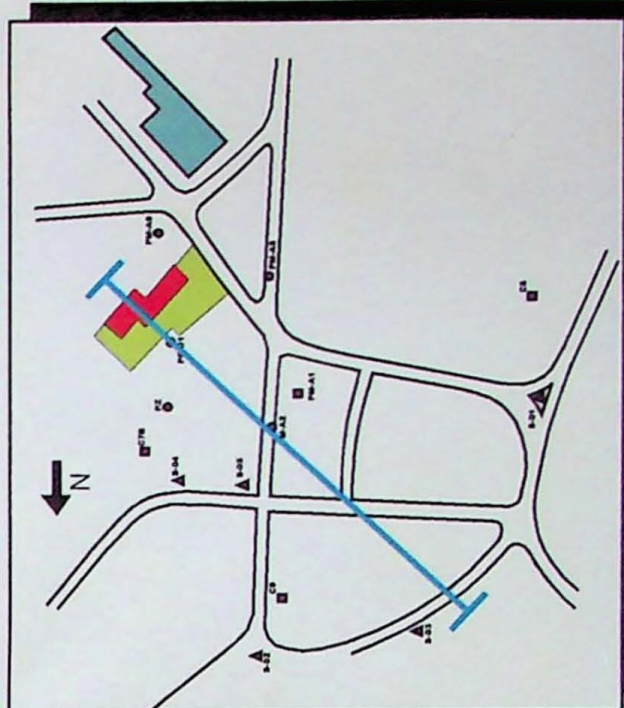
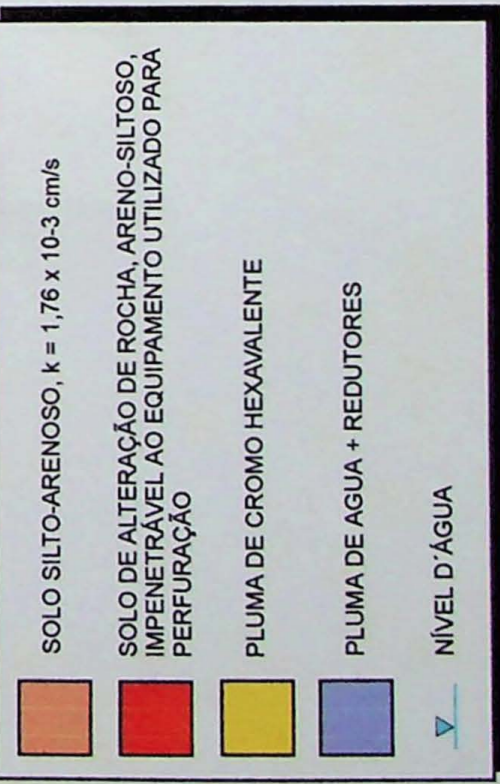
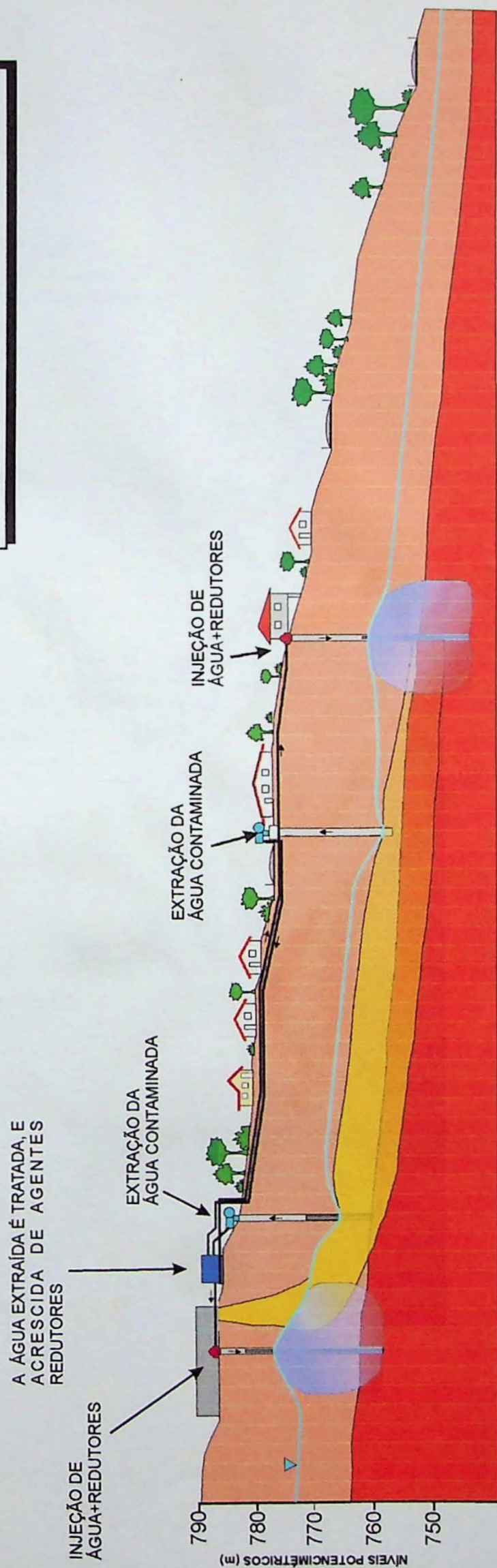


Fonte: Engesolos

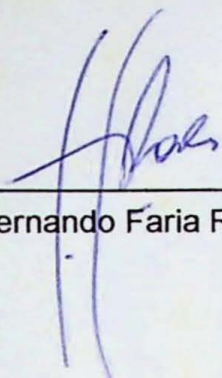


ANEXO 5 - PERFIL ESQUEMÁTICO DA ÁREA DE ESTUDO

AS SUBSTÂNCIAS REDUTORAS QUANDO ENTRAM EM CONTATO COM A PLUMA, REDUZEM O Cr(VI) PARA Cr(III), QUE É PRATICAMENTE INSOLÚVEL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NATURAIS, ASSIM O Cr(III) FICA ADSORVIDO NA MATRIZ DO AQUIFERO.

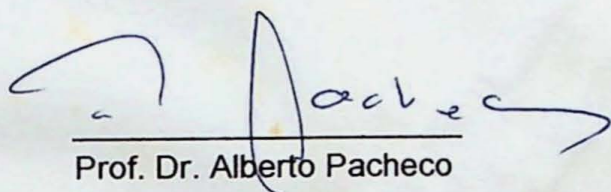


ANEXO 6 - SISTEMA DE REMEDIAÇÃO IN SITU



Fernando Faria Roos

De Acordo,



Prof. Dr. Alberto Pacheco
Orientador

Dr. Elton Gloeden
Co-Orientador

