

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

INVESTIGAÇÃO AMBIENTAL DA OCORRÊNCIA DE ARSÊNIO EM UMA
ÁREA LOCALIZADA NO DISTRITO INDUSTRIAL DE SANTA CRUZ, RIO DE
JANEIRO

Victor Prates

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Antonio Bertolo

Co-orientadora: Geól^a. Daniela Balbachevsky

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2010/47)

SÃO PAULO
2010

TF
P912
V.i

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

INVESTIGAÇÃO AMBIENTAL DA OCORRÊNCIA DE ARSÊNIO EM UMA
ÁREA LOCALIZADA NO DISTRITO INDUSTRIAL DE SANTA CRUZ, RIO DE
JANEIRO

Victor Prates



Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Antonio Bertolo

Co-orientadora: Geól^a. Daniela Balbachevsky

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2010/47)

DEDALUS - Acervo - IGC



30900028431

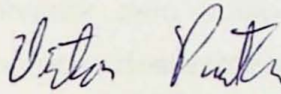
SÃO PAULO
2010

TF
P912
V.i

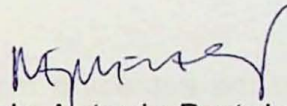


UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

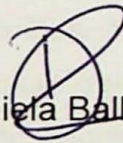
INVESTIGAÇÃO AMBIENTAL DA OCORRÊNCIA DE ARSÊNIO EM UMA
ÁREA LOCALIZADA NO DISTRITO INDUSTRIAL DE SANTA CRUZ, RIO DE
JANEIRO



Victor Prates



Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Antonio Bertolo



Co-orientadora: Geól^a. Daniela Balbachevsky

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2010/47)

SÃO PAULO
2010

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a toda minha família, que sempre me proporcionou inúmeros momentos de amor e emoção. Mas agradeço principalmente a meus queridos pais Carlos Alberto Prates e Ivana Auad e a meu irmão e melhor amigo Ivan Prates por me tornarem a pessoa que sou, sempre lutando para que eu fosse um ser humano melhor, influenciando na formação da minha personalidade, nos meus interesses e, claro, na escolha do curso de graduação em Geologia.

Agradeço ao apoio do Prof. Dr. Reginaldo Antonio Bertolo, por sempre fornecer a ajuda necessária da maneira que estivesse a seu alcance. Agradeço às geólogas Daniela Balbachevsky e Maria Cristina Salvador pelo apoio durante o ano e por terem me contratado, tornando possível a elaboração deste trabalho entre a empresa GEOKLOCK e o Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Agradeço ao laboratório particular, à equipe de campo e ao cliente pelos dados fornecidos que foram essenciais para as interpretações deste trabalho.

Agradeço a todos os amigos que estiveram presentes em todos momentos da minha vida. Todas as relações de amizades, mesmo que passageiras, tem muito a acrescentar e fazem toda diferença nas suas escolhas. Mando um abraço especial para meus melhores amigos e para as pessoas que fazem questão da minha presença, estes são muito importantes para que meus momentos de felicidade sejam completos.

Resumo

Concentrações de arsênio nas águas subterrâneas são registradas desde 2002 em uma área industrial do Rio de Janeiro, com valores acima do limite de potabilidade descritos na Resolução nº420/2009 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) estabelecidos em 10,0 µg/L. Desde então trabalhos investigativos, de monitoramento e ações de gerenciamento de risco vêm sendo desenvolvidos pela empresa GEOKLOCK Consultoria e Engenharia Ambiental.

O principal objetivo deste projeto é caracterizar a ocorrência de arsênio verificado ao longo dos anos em solos e água subterrânea de uma antiga planta industrial, através do estudo geoquímico desse elemento. Ressalta-se que as atividades industriais realizadas nunca manipularam este metal.

Para isso foi realizado um trabalho de campo que compreendeu a elaboração de uma malha de sondagens ao longo da antiga área industrial, para descrição litológica e coleta de solos, além da amostragem de água subterrânea em toda a rede de poços de monitoramento.

Com o tratamento dos resultados de amostragem para a campanha de campo realizada este ano, somada aos resultados analíticos de histórico da área, foi possível dizer que a ocorrência do arsênio na área não está relacionada ao ferro e ao manganês, cujos minerais tem alta capacidade em manter moléculas de arsênio adsorvidas em sua superfície. Isto porque foi possível observar uma anomalia de ferro e de manganês nas águas subterrâneas, fato que não interferiu nas baixas concentrações de arsênio registradas na campanha de amostragem realizada este ano. Concluiu-se também que o arsênio da área é liberado naturalmente do solo pra água sob condições redutoras e com valores de pH neutros a levemente ácidos.

Abstract

Arsenic concentrations in groundwater have been registered since 2002 in an industrial area at Rio de Janeiro, with values above the potability limits described on the Resolution nº420/2009 of CONAMA (National Control of the Environment) established at 10,0 µg/L. Ever since investigative works, of monitoring and risk management actions have been developed by the company GEOKLOCK Consultoria e Engenharia Ambiental.

The main objective of this project is to characterize the occurrence of arsenic found over the years in soil and groundwater, at an old industrial plant, through geochemical study of this element. It is noteworthy that the industrial activities have never manipulated this metal.

In order to do so, a field work including the establishment of a network of probes along the industrial area was conducted for lithologic description and sampling of soils, as well as a sampling of groundwaters in the entire network of monitoring wells.

The analysis of sampling results for the field campaign held this year, coupled with the historical analytical results in the area, made it possible to infer that the occurrence of arsenic in the area is not related to iron and manganese, whose minerals possess high capacity of keeping arsenic molecules adsorbed on the surface. That is due to the fact that even if an anomaly of iron and manganese was observed in groundwater, it did not interfere with the low concentrations of arsenic recorded in the sampling campaign carried out this year. It was also concluded that the arsenic in the area is released naturally from soil to water under reducing conditions and pH neutral to slightly acidic.

Índice

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	II
ABSTRACT	III
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
3.1. Geoquímica do Arsênio	2
3.2. Outros casos de concentração por Arsênio	10
3.3. Contexto geológico e hidrogeológico	11
4. ATIVIDADES DESENVOLVIDAS	15
4.1. Levantamento Bibliográfico	15
4.2. Histórico Ambiental da Área de Estudo	15
4.2.1. Levantamento Histórico das Atividades Industriais	15
4.2.2. Serviços Executados Anteriormente	16
4.3. Sondagens investigativas e coleta de amostras de solo	19
4.4. Coleta e análises de amostras de água	22
5. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO	24
5.1. Dificuldades encontradas	25
6. RESULTADOS OBTIDOS	26
6.1. Análise das amostras de solo	26
6.2. Análise das amostras de água.....	33
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	41
8. REFERÊNCIAS	43

1. Introdução

Este relatório apresenta as atividades realizadas no ano de 2010 para a disciplina 044-500 - Trabalho de Formatura, ministrada no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. O relatório foi realizado sob a orientação do Prof. Dr. Reginaldo Antonio Bertolo e co-orientação da geóloga Daniela Balbachevsky, Coordenadora de Projetos da empresa GEOKLOCK Consultoria e Engenharia Ambiental.

A GEOKLOCK executa trabalhos investigativos, de monitoramento e de gestão ambiental em uma antiga área industrial no Rio de Janeiro desde o ano de 2002. Os trabalhos desenvolvidos ao longo dos anos indicaram alterações na qualidade natural das águas subterrâneas, devido à concentração de arsênio acima dos valores de intervenção de 10,0 µg/L estabelecidos pela Resolução nº420/2009 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente).

Ainda estão sendo realizados trabalhos investigativos que visam estimar a origem do elemento na área. O processo produtivo da antiga indústria nunca envolveu atividade com o arsênio, o que torna mais duvidosa a sua origem na área. Mas surgiram evidências que sugerem a hipótese de uma ocorrência natural do elemento na composição dos solos e, conseqüentemente, nas águas subterrâneas. As evidências foram estabelecidas em estudos pretéritos, observando-se que as concentrações de arsênio se mantiveram na mesma ordem de grandeza ao longo dos anos. Essas concentrações foram registradas tanto nas amostras de águas, em toda a rede de poços monitoramento, inclusive nos poços a montante, bem como no próprio solo local situado a montante da área industrial.

Para se determinar se esta hipótese é verdadeira foram aqui desenvolvidos estudos para caracterizar os mecanismos hidrogeoquímicos que definem o comportamento do arsênio na composição das rochas e das águas. Através dos exemplos de situações da literatura, fez-se uma correlação com os elementos que têm associação com arsênio para se determinar como os casos registrados se aplicam à área de estudo.

A empresa GEOKLOCK Consultoria e Engenharia Ambiental foi responsável pelos custos de campo e laboratoriais do projeto e os resultados aqui obtidos serão utilizados para futuros monitoramentos que venham a ser necessários na área.

Para o desenvolvimento desse trabalho foram realizadas análises de As, Fe e Mn em amostras de solo e em amostras de água subterrânea, coletadas respectivamente das sondagens executadas e dos poços existentes na área da indústria. Foram determinados

em campo o pH, Eh, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido de amostras de águas. Os resultados obtidos neste trabalho foram relacionados ao histórico dos resultados analíticos de arsênio no solo e na água subterrânea para os últimos 8 anos de trabalho na área.

2. Objetivos

Este trabalho de formatura teve como objetivos iniciais diagnosticar e caracterizar a ocorrência do elemento arsênio em uma área industrial, analisando o seu comportamento nos solos e águas subterrâneas, e descobrir as causas para a sua origem nesta área.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Geoquímica do Arsênio

O arsênio é um elemento químico de número atômico 33 e massa atômica igual a 74,92. Existem 35 isótopos de arsênio, com massas que variam de 60 a 92, mas o As 75 é o mais estável e contribui com praticamente todo arsênio existente no planeta. É um semimetal encontrado na natureza com dois estados de oxidação, trivalente (III) e pentavalente (V).

Na crosta terrestre o arsênio é o 20º elemento em abundância e é encontrado na forma nativa principalmente como sulfetos associados a minerais de cobre, chumbo, ferro, níquel, cobalto e outros metais. Em rochas ígneas arsênio ocorre com concentrações entre 1,5 e 5,9 ppm. Em rochas sedimentares é onde aparecem as maiores ocorrências do elemento, de 5 a 13 ppm, devido às soluções geradas pelo intemperismo das rochas da crosta. Nas rochas metamórficas o arsênio está presente por ser produto de metamorfização das outras classes de rochas (VELOSO, 2007), mas sua principal ocorrência está associada a veios hidrotermais de baixa temperatura e a zona de alteração de depósitos minerais com arsênio (MACHADO, 2003).

Mesmo o arsênio não sendo constituinte básico das rochas que compõem a crosta terrestre, ele é o principal constituinte em mais de 200 minerais, incluindo As nativo,

arsenetos, sulfetos, óxidos, arsenatos e arsenitos. A maioria destes ocorre como minerais de minério ou produto de alteração destes (SMEDLEY E KINNIBURGH, 2002). Os minerais de As são relativamente raros no meio ambiente e normalmente estão associados a enxofre e ferro, devido às compatibilidades químicas que estes dois elementos oferecem ao arsênio. Os minerais mais abundantes do semimetal são a arsenopirita (FeAsS), realgar (AsS) e auripigmento (As_2S_3). Arsenopirita é o mais abundante na natureza e se forma em veios de alta temperatura, em pegmatitos, ou rochas metamórficas de contato. Realgar tem origem em depósitos em veios e muitas vezes ocorre associado ao auripigmento, pode ter origem em argilas, calcários e pode se formar em depósitos de águas termais. Auripigmento se forma em veios hidrotermais, como produto de sublimação vulcânica e comumente como produto de alteração do realgar (HENKE, 2009).

As origens de arsênio na natureza se dão por diversas fontes naturais como minerais, rochas, solos, sedimentos inconsolidados e ar atmosférico, este último associado a processos de atividade vulcânica. Suas concentrações nestas fontes são pouco expressivas. Quando ocorre com mais frequência, está associado a argilas, matéria orgânica ou sedimentos (SMEDLEY E KINNIBURGH, 2002). Um fato importante na circulação natural do arsênio é a volatilidade do elemento e alguns de seus compostos. Arsênio está presente em gases vulcânicos e é um constituinte comum em águas geotermiais. (HEM, 1989).

Em águas naturais, encontram-se espécies de arsênio em águas de chuva, rios, lagos, mares, estuários, drenagem de minas, regiões petrolíferas, salmouras e águas subterrâneas. As maiores amplitudes e concentrações do elemento são encontradas em águas subterrâneas, ou como resultado da forte influência das interações água-rocha, ou pela maior tendência de aquíferos, devido às condições físicas e geoquímicas, serem favoráveis à mobilização e acumulação de arsênio (SMEDLEY E KINNIBURGH, 2002).

A seguir é apresentado um ciclo esquemático do comportamento do arsênio nos diferentes compartimentos em que ele ocorre. A figura mostra desde a sua liberação por fontes naturais ou antropogênicas, sua liberação na atmosfera e em águas subterrâneas, até a migração de arsênio de volta para a atmosfera, rios e lagos. Na água subterrânea está esquematizado o processo de especiação entre as valências +3 e +5, além da participação de atividades biológicas (Figura 1).

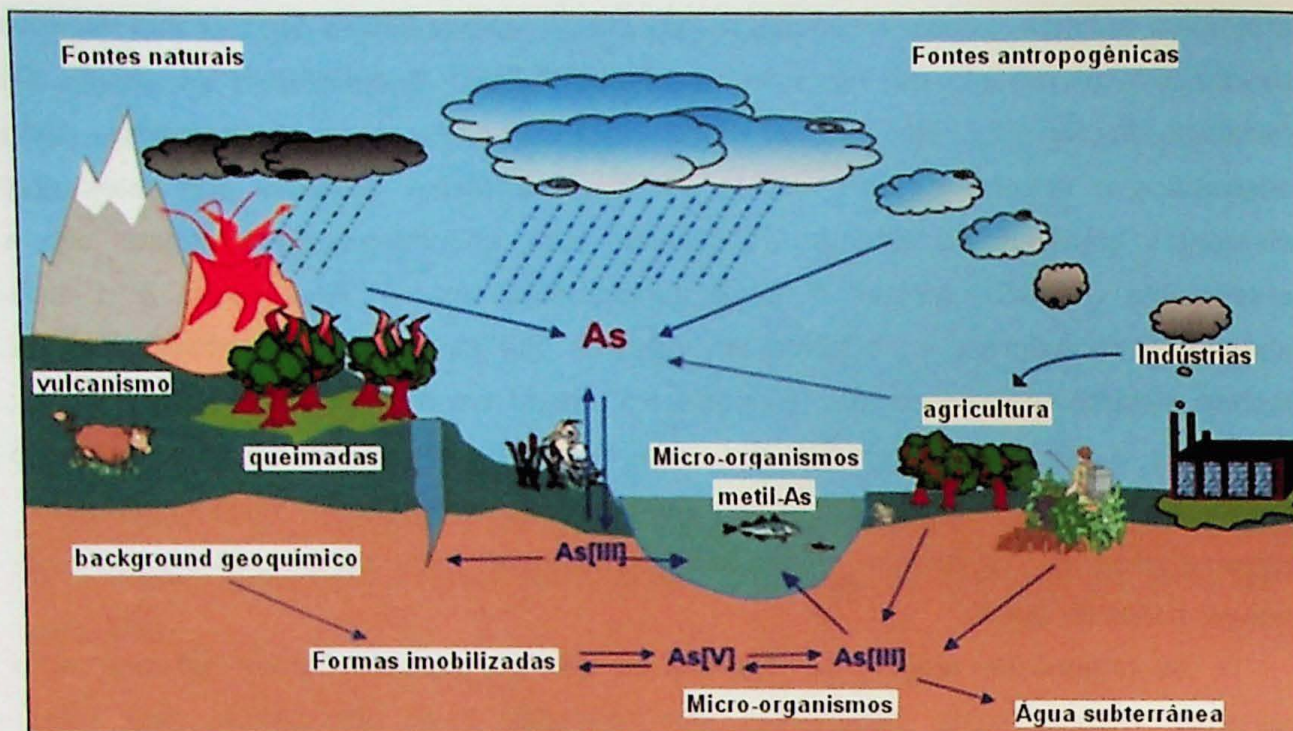


Figura 1 - Esquema do ciclo hidrológico do arsênio (modificado de BERTIN, 2005).

Em águas subterrâneas o arsênio está presente em concentrações traço e suas características hidrogeoquímicas são extremamente influenciadas pelas condições de pH e Eh, fatores que determinam respectivamente a quantidade de íon livres de hidrogênio na água e se o ambiente é redutor ou oxidante. Em águas naturais sua mobilização é muito afetada por adsorção em óxidos e hidróxidos de metais. Devido à importância desses compostos no controle da concentração de arsênio, é possível medir suas concentrações em relação às do arsênio, estabelecendo o adsorvido em escala molecular na fase sólida do aquífero. O arsênio ocorre nas formas ionizadas As(III) e As(V) quando livre na água, mas pode reagir com sulfetos ou outros ânions e cátions e precipitar como sulfetos, óxidos, arsenatos, arsenetos e arsenitos (SMEDLEY E KINNIBURGH, 2002).

As principais espécies de arsênio, As(III) e As(V), aparecem em concentrações muito variadas em determinados aquíferos e tem diferentes velocidades de mobilização dependendo das condições de Eh e pH. As(III) se move de 5 a 6 vezes mais rápido do que As(V) sob condições oxidantes (pH 5,7). Em águas subterrâneas neutras (pH 6,9) As(V) se move mais rápido do que em condições oxidantes, mas ainda é mais lento do que As(III). Com águas subterrâneas redutoras (pH 8,3), tanto As(III) como As(V) se movem rapidamente no aquífero. A mobilidade dos íons está relacionada também com as suas concentrações nas águas do aquífero, se As(III) e As(V) estiverem em quantidades

muito pequenas, sua mobilidade também será reduzida. Outra grande diferença entre os dois é que As (III) é cerca de 60 vezes mais tóxico que As(V). As(III), além de ser mais móvel e menos adsorvente, também é mais raro e ocorre em menores concentrações na natureza (DZOMBAK & MOREL, 1990). A ingestão do arsênio trivalente na água subterrânea é a principal via de contaminação por arsênio. As principais espécies ionizadas de As na água são H_3AsO_3^0 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} e AsO_3^{3-} para As(III) e H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , H_3AsO_4^0 e AsO_4^{3-} para As(V) (Figura 2).

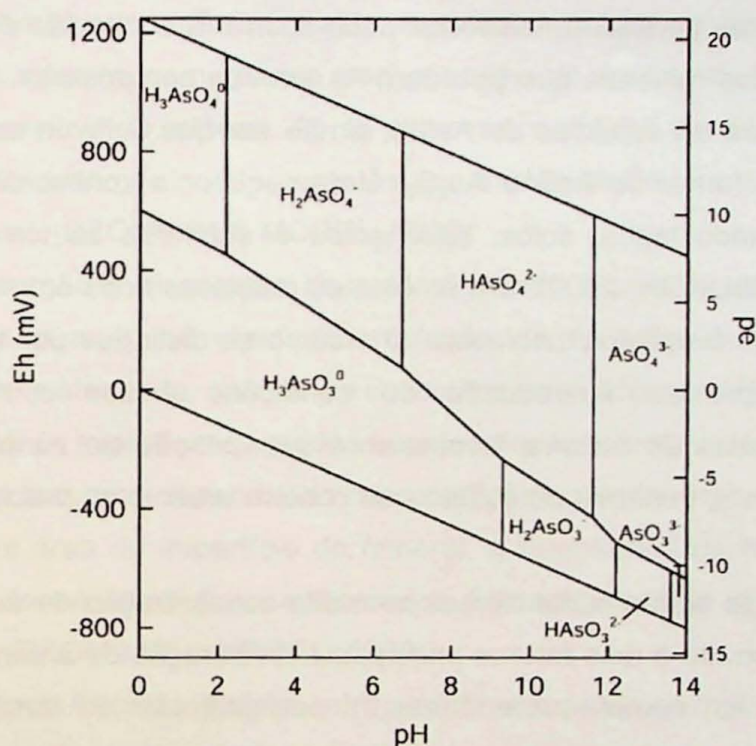


Figura 2 - Diagrama Eh-pH para as espécies aquosas de As no sistema As-O₂-H₂O a uma temperatura de 25°C e pressão atmosférica de 1 bar (modificado de SMEDLEY E KINNIBURGH, 2002).

O arsênio se distingue dos outros metalóides por ter alta capacidade de mobilização em valores de pH tipicamente encontrados em águas subterrâneas naturais (6,5-8,5) e sob condições oxidantes e redutoras. Mas, como a maioria dos metais traço, o elemento ocorre em solução como cátion que geralmente torna-se cada vez mais insolúvel com o aumento do pH. Em condições de pH em torno de 7,0, típicas das águas subterrâneas, a solubilidade da maioria dos cátions de metais traço é limitada pela precipitação como, ou coprecipitação com, um óxido, hidróxido, carbonato ou fosfato mineral, ou por sua forte adsorção em óxidos de metais hidratados, argila ou matéria

orgânica (SMEDLEY E KINNIBURGH, 2002). Ressalta-se que há baixa capacidade em remover o As do aquífero, devido as propriedades químicas do elemento (HENKE, 2009).

Apesar de o arsênio ter alta mobilidade em diversos tipos de ambientes, as condições que mais propiciam na adsorção do semimetal são as redutoras. Se no aquífero o potencial de oxirredução atingir níveis inferiores a 100 mV, então óxidos de ferro não serão mais estáveis, dissolvendo-se na água e liberando o arsênio que estava adsorvido. Com isso, o arsênio pode se difundir por capilaridade em direção à superfície, onde ocorrem condições mais oxidantes, adsorvendo novamente ao hidróxido férrico. Se as condições redutoras persistirem elevadas pode ocorrer a conversão de As (V) para As (III) na fase sólida dos minerais que possuem As em sua composição. O arsênio estará então móvel na forma de espécies de As(III), a não ser que sulfetos estejam presentes para precipitá-lo na forma de AsS e As₂S₃. Uma sequência conhecida de reações de redução ocorre quando lagos, solos, sedimentos e aquíferos se tornam anaeróbicos (SMEDLEY E KINNIBURGH, 2002). Em ambientes redutores ricos em enxofre, a maioria dos metais traço forma sulfetos insolúveis. O arsênio se distingue por ser relativamente móvel nesses ambientes. A redução de condições ácidas com concentrações extremamente elevadas de enxofre favorecem a precipitação de auripigmento (As₂S₃), realgar (AsS) ou outros minerais de sulfeto que contêm arsênio co-precipitados (MOORE *et al.*, 1988).

A formação de águas subterrâneas com alta concentração de arsênio em escala regional está relacionada a dois fatores principais,: 1) liberação de arsênio da fase sólida do aquífero para as águas subterrâneas;2) permanência do arsênio nas águas subterrâneas após sua liberação por adsorção de óxidos e hidróxidos. O elemento que melhor se correlaciona com arsênio é o ferro, mas o semimetal também tem afinidade em adsorver em óxidos e hidróxidos de alumínio e manganês (SMEDLEY E KINNIBURGH, 2002).

Além das formas inorgânicas As(III) e As(V), formas orgânicas podem ocorrer na natureza, nas quais microorganismos podem metilar ou demetilar o arsênio em variadas condições de Eh e pH. A metilação do arsênio para ácido monometilarsênico (MMAA) e para ácido dimetilarsênico (DMAA) pode aumentar sua mobilidade, pois estas espécies são menos fortemente adsorvidas do que o As(V) inorgânico (DEUTSCH, 1997). Um exemplo de papel importante destes compostos orgânicos está relacionado à síntese do ácido dimetil arsênico, que é difícil de oxidar e pode resultar em boa parte do arsênio

dissolvido na água. Formas orgânicas podem ocorrer também em águas que são significativamente impactadas por poluição industrial (HEM, 1989).

São cinco os principais processos hidrogeoquímicos que podem causar aumento das concentrações de arsênio em águas subterrâneas: 1) desadsorção em altos valores de pH sob condições oxidantes; 2) desadsorção e dissolução de arsênio devido a uma alteração para condições redutoras; 3) redução da superfície de óxidos; 4) redução da força de ligação entre arsênio e superfícies minerais; e 5) processo de dissolução de minerais (SMEDLEY E KINNIBURGH, 2002).

A desadsorção do arsênio em altos valores de pH sob condições oxidantes ocorre em ambientes oxidantes com grande concentração de óxidos de Fe e com muito As dissolvido na superfície do mineral. Ao se aumentar o pH, há um decréscimo logarítmico na capacidade de adsorção do elemento As nos óxidos de Fé, como pode ser observado na Figura 3, abaixo (DZOMBAK & MOREL, 1990).

A desadsorção e dissolução de arsênio devido a uma alteração para condições redutoras ocorre quando há rápida acumulação de As seguida de soterramento de sedimentos sobre o elemento, criando-se condições anaeróbicas redutoras.

A redução da superfície de óxidos acontece quando as moléculas de óxidos de Fe podem variar em tamanho dependendo das condições geoquímicas do aquífero. Quando da diminuição da área da superfície do mineral, a quantidade de moléculas de As que permanecerão adsorvidas irá diminuir, liberando As na água como pode ser observado na Figura 4, abaixo (DZOMBAK & MOREL, 1990).

A redução da força de ligação entre arsênio e superfícies minerais ocorre seguindo o mesmo processo de diminuição da superfície específica de minerais adsorventes. Ao se diminuir a área de superfície do mineral, diminui também a força das ligações entre o elemento e o óxido de Fe, causando liberação de As no aquífero.

A dissolução de minerais ocorre em condições muito ácidas ou muito alcalinas, em que o arsênio pode se dissolver e ser liberado nas águas do aquífero.

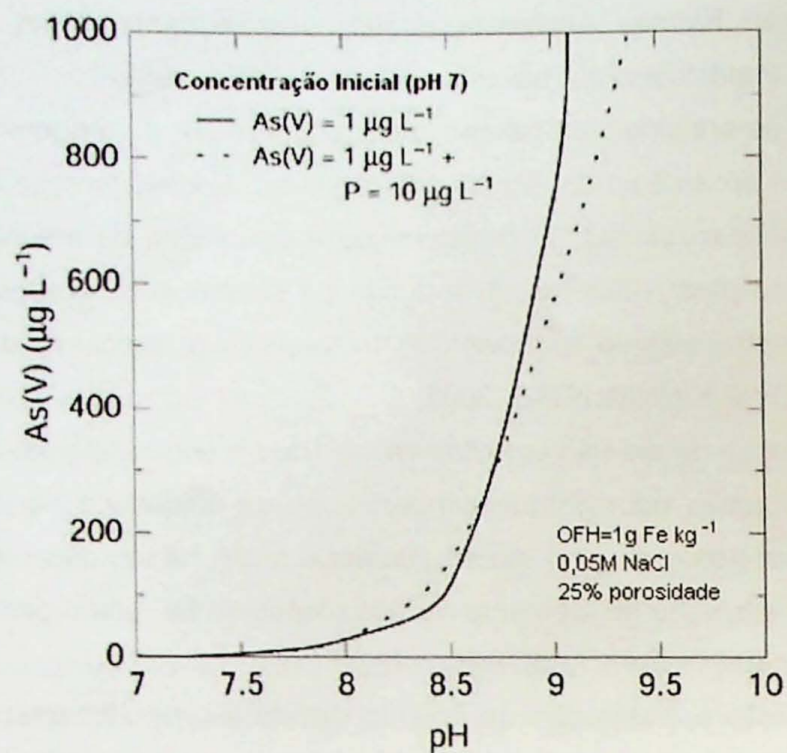


Figura 3 - Aumento calculado na concentração de arsênio quando o pH de um sedimento contendo 1,0 g/kg de Fe como ferridrita é aumentado de seu valor inicial de pH 7 em condições de sistema fechado (modificado de DZOMBAK & MOREL, 1990).

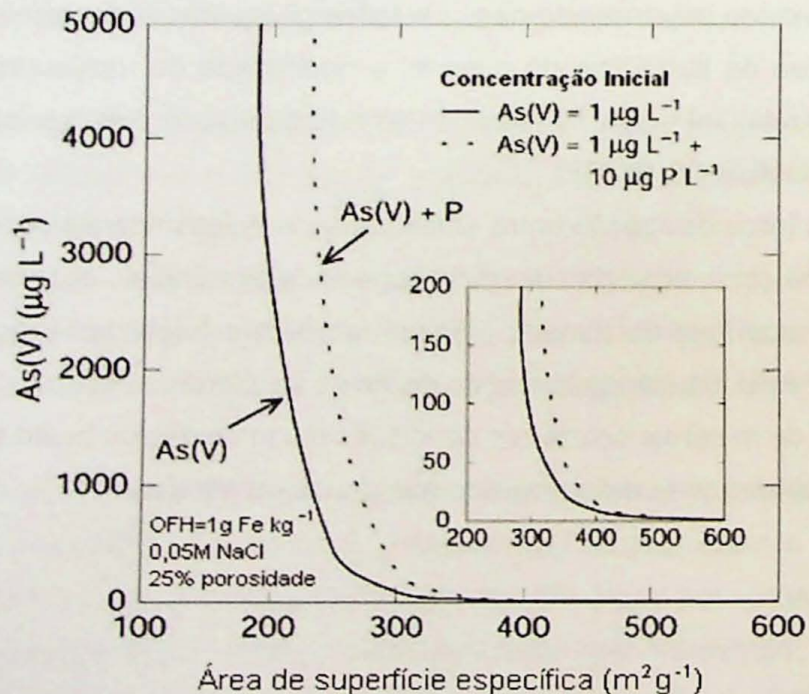


Figura 4 - Aumento calculado na concentração de arsênio, quando a área de superfície específica de ferridrita em sedimentos contendo 1,0 g/kg de Fe como ferridrita é reduzido de seu valor inicial para até 600 m²/g sob condições de sistema fechado (modificado de DZOMBAK & MOREL, 1990).

A seguir está apresentado um diagrama esquemático de um modelo do comportamento hidrogeoquímico do arsênio em águas subterrâneas em um estudo realizado na Suíça por PFEIFER *et al.* (2004). Este modelo explica de maneira simplificada os mecanismos que propiciam a liberação de arsênio em águas subterrâneas, sua capacidade em adsorver em minerais de Fe, argilas e matéria orgânica e as condições de pH e Eh que proporcionam na sua liberação em água novamente. Este processo ocorre em ambientes naturais pelo mundo todo (Figura 5).

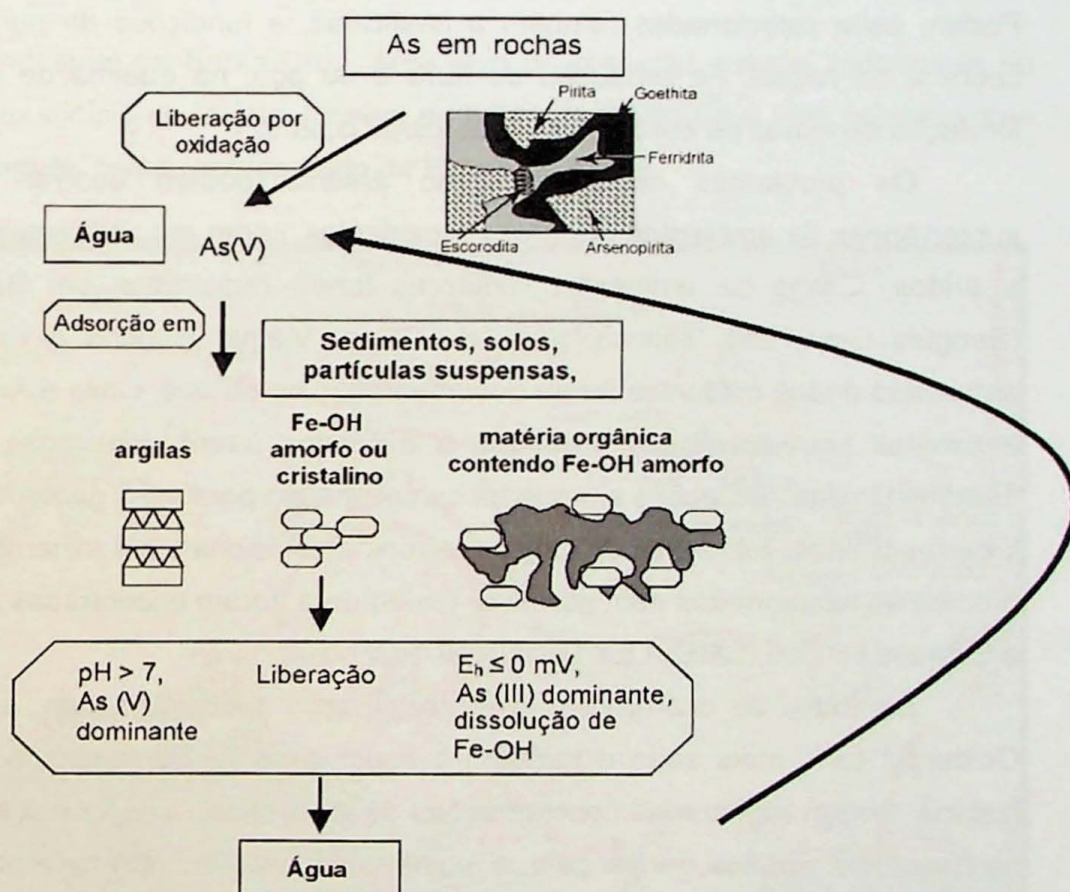


Figura 5 - Modelo hidrogeoquímico do arsênio em ambientes naturais em um caso na Suíça (modificado de PFEIFER *et al.*, 2004).

3.2. Outros casos de concentração por Arsênio

O arsênio se encontra em diversos aquíferos em concentrações acima do estabelecido pela Resolução nº420/2009 do CONAMA e também pela World Health Organization (WHO 2004). Seu valor máximo permitido em águas subterrâneas é de 10,0 µg/L para ambos os padrões.

Muitos aquíferos por todo o mundo registraram concentrações de arsênio da ordem de 50 µg/L. Essas contaminações ocorrem por enriquecimento de fontes naturais ou por ações antrópicas relacionadas com atividade mineradora. As naturais estão principalmente associadas à águas geotermiais. As antrópicas estão predominantemente relacionadas à atividade de mineração de sulfeto, nas quais o arsênio é liberado dos minerais de sulfeto à medida que eles se oxidam (SMEDLEY E KINNIBURGH, 2002). Podem estar relacionadas também a pesticidas, a fundições de ouro, de chumbo, de cobre e de níquel, na produção de ferro e de aço, na queima de carvão ou até por lixiviação de minas de ouro desativadas (BAIRD, 2002).

Os problemas relacionados ao arsênio podem ocorrer tanto em águas subterrâneas de ambientes redutores e oxidantes, como em ambientes de climas úmidos a áridos. Casos de ambientes redutores foram registrados em Bangladesh e Índia (Bengala Ocidental), Taiwan, norte da China, Vietnã, Hungria e Romênia. Casos de ambientes áridos oxidantes foram documentados no México, Chile e Argentina. Casos em ambientes com condições redutoras e oxidantes foram detectadas no sudoeste dos Estados Unidos. Situações em que há contaminação por fontes geotermiais ocorreram nos Estados Unidos. Situações de origem antrópica, relacionadas à mineralização de sulfeto e problemas relacionados com atividade mineradora, foram encontradas na Tailândia, Gana e Estados Unidos (SMEDLEY E KINNIBURGH, 2002).

De todas as ocorrências de contaminação descritas acima, o caso em Bengala Ocidental foi o mais sério e também o maior caso de contaminação documentado na história. Foram registradas concentrações de arsênio que variam entre < 0,5 e 3200 µg/L na Bacia Hidrográfica de Bengala, a maior bacia flúvio-deltaica do mundo (BGS e DPHE, 2001). Milhões de poços para consumo humano na planície deltaica do Ganges-Meghna-Bramaputra foram contaminados, afetando cerca de 57 milhões de pessoas. A possível origem deste arsênio está no intemperismo de minérios de carvão e sulfeto ricos em arsênio localizados na montante da bacia hidrográfica da região, com conseqüente transporte em solução com sentido a jusante (HENKE, 2009).

Foram realizadas tentativas de remediação para redução das concentrações de arsênio na região. As mais eficientes estão relacionadas à injeção de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ forçando a precipitação deste, fazendo com que o arsênio se adsorvesse para a superfície do óxido. Tentativas como essa reduziram a concentração de arsênio em alguns pontos de 220 para 40 $\mu\text{g/L}$ (ANDREWS *et al*, 2004).

As manifestações externas mais comuns das pessoas que bebiam a água com altas concentrações de arsênio foram doenças da pele, incluindo mudanças na pigmentação, queratose e arsenicose. Câncer de pele também foi identificado (SMEDLEY E KINNIBURGH, 2002).

3.3. Contexto geológico e hidrogeológico

O distrito industrial de Santa Cruz, área alvo do presente estudo, localiza-se no extremo oeste do município do Rio de Janeiro, no bairro de Santa Cruz, nas proximidades do município de Itaguaí, como representado na Figura 6, abaixo.

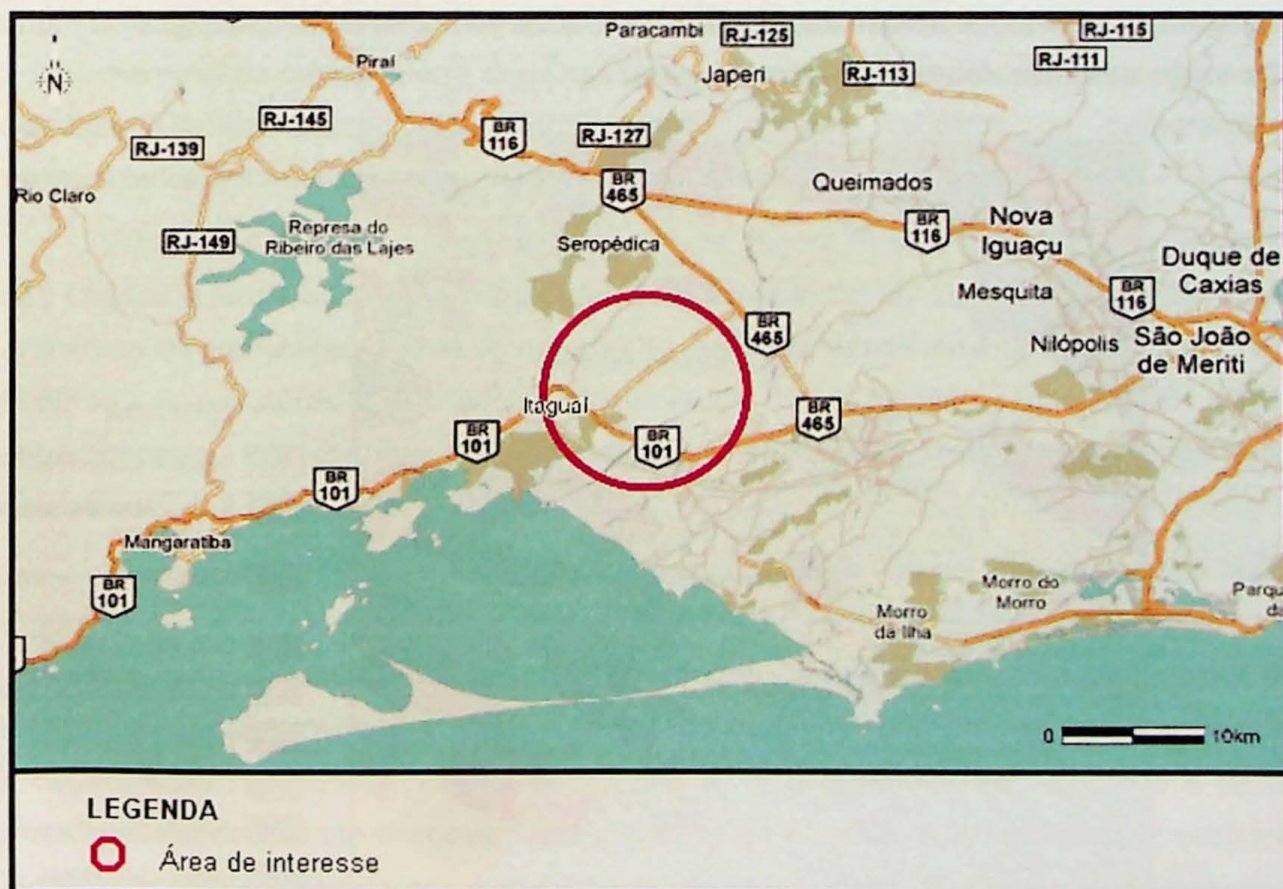


Figura 6 - Mapa de localização e acessos (Google, 2010).

Informações litológicas da área foram extraídas do Mapa Geológico do Estado do Rio de Janeiro, escala 1:500.000, pelo Serviço Geológico do Brasil – CPRM em conjunto com o governo do estado do Rio de Janeiro, realizado em 2001, sendo apresentadas a seguir.

Na região a qual está compreendida a área de estudo, existem nove unidades litológicas principais. A primeira compõe o embasamento cristalino da área com as rochas metamórficas da Unidade São Fidélis, de idade Mesoproterozóica. Um hiato temporal separa o embasamento de outras cinco unidades de idade Neoproterozóica: Duas Barras, Rio Negro, Santo Aleixo, Serra dos Órgãos e os corpos intrusivos da Suíte Rio de Janeiro, todas inseridas no contexto tectônico do ciclo Brasileiro II. Neste contexto, as duas primeiras foram caracterizadas como Granitóides pré a sincolisionais precoces e as outras três como Granitóides tardicolisionais. Um longo hiato temporal separa estas dos Granitóides pós-tectônicos do Cambriano, unidade inserida no contexto tectônico do ciclo Brasileiro III originado no magmatismo pós-tectônico do Paleozóico. As outras duas unidades descritas na área também têm grande distinção de tempo: as Rochas alcalinas cretácicas e paleógenas e no topo da estratigrafia está o Depósito Colúvio-Aluvionar do Neógeno. As unidades apresentadas podem ser observadas no mapa geológico da Figura 7 e serão descritas detalhadamente a seguir.

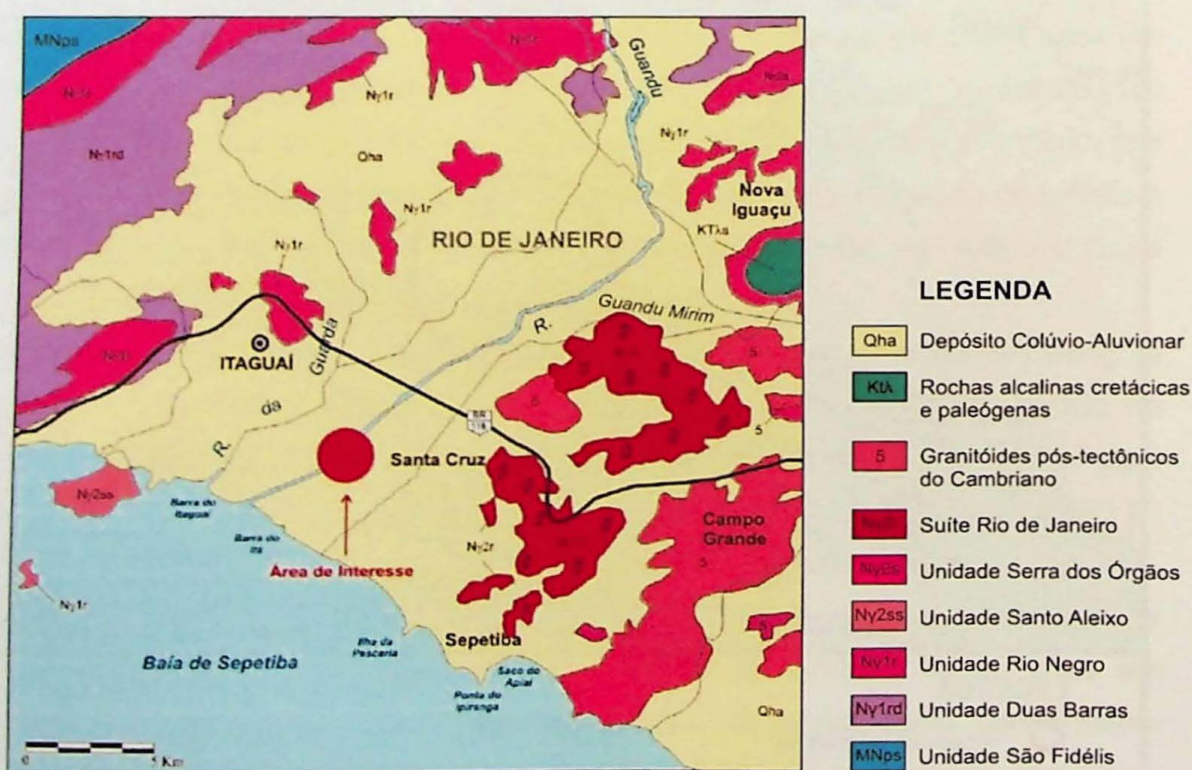


Figura 7 - Mapa Geológico Regional (CPRM, 2001).

Na base da estratigrafia está a Unidade São Fidélis (azul no mapa da Figura 6, código MNps), de idade mesoproterozóica, composta por granada-biotita-sillimanita gnaiss com cristais de quartzo e feldspato, que apresentam bolsões e veios de composição granítica. A unidade apresenta intercalações de gnaiss calcissilicático e quartzito. O granada biotita gnaiss apresenta contatos transicionais com variedades com cordierita e sillimanita. Ocorrem também xistos grafitosos, rocha calcissilicática, meta-carbonática e quartzito. Em algumas porções se tem estruturas turbidíticas preservadas.

Na base da seqüência neoproterozóica está a Unidade Duas Barras (código Ny1rd, Figura 6). As rochas que a compõem têm composição tonalítica, comumente intrudidas por bolsões e veios de leucogranito tipo S, apresentando estrutura foliada.

Na seqüência estratigráfica está a Unidade Rio Negro (código Ny1r, Figura 6), também de idade neoproterozóica. Constitui-se de ortognaiss bandado, foliado, de composição TTG com granulação grossa, textura porfírica recristalizada, grãos centimétricos de feldspatos em formas elípticas orientados. Localmente ocorrem intercalações de metagrabro e metadiorito deformados. Regionalmente ocorrem intrusões de granada leucogranitos tipo S e de granitóides do Batólito Serra dos Órgãos.

Na seqüência está a Unidade Santo Aleixo (código Ny2ss, Figura 6). A Unidade é a face marginal do batólito Serra dos Órgãos e é constituída essencialmente por granada-hornblenda-biotita granodiorito. Ainda ocorrem muitos xenólitos de paragneisses migmatizados e intrusões tardias de granitos do tipo-S.

A Unidade Serra dos Órgãos (código Ny2s, Figura 6) está inserida na Suíte Serra dos Órgãos e tem idade neoproterozóica. Sua composição principal é hornblenda-biotita granitóide de granulação grossa e composição que varia desde tonalítica a granítica. Tem texturas e estruturas magmáticas preservadas com foliação em estado sólido superimpostas. Em algumas regiões aparecem enclaves anfibolíticos de origem de paleodiques.

No topo da seqüência neoproterozóica está a Suíte Rio de Janeiro (código Ny2r, Figura 6) que é dividida em três unidades: i) Granito Corcovado é um granito tipo S que apresenta granada, muscovita, grãos centimétricos de feldspato com superposição de foliação em estado sólido. É comum a ocorrência de xenólitos e restitos de paragneisses e de intrusões de diques de leucogranito tipo S; ii) Granito Pão de Açúcar é a fácies metaluminosa do Granito Corcovado com hornblenda e biotita como minerais acessórios, localmente com bolsões de granada-ortopiroxênio charnockito; iii) Leucogranito gnáissico Cosme Velho, leucogranito tipo S com muscovita e granada, granulação média, textura

granoblástica apresentando foliação bem definida. São comuns a ocorrência de xenólitos e restitos de paragneisses.

A única unidade de idade paleozóica é composta pelos Granitóides pós-tectônicos do Cambriano (código 5, Figura 6). É composto por (hornblenda)-biotita granitóides do tipo-I, de granulação fina a média, textura equigranular a porfirítica podendo apresentar foliação de fluxo magmático preservada. Sua ocorrência se dá na forma de corpos tabulares, diques, pequenos batólitos, plútons homogêneos e apresenta fases aplíticas tardias.

Outra unidade que ocorre na região são as Rochas alcalinas cretácicas e paleógenas na transição do mesozóico pro cenozóico (código Ktl, Figura 6). É composta por Sienitos, nefelina sienitos, foiaítos, fonolitos, traquitos, tinguaítos, pulaskitos, umptekitos e fenitos.

A unidade mais a topo na região consiste do Depósito Colúvio-Aluvionar, que tem idade cenozóica/néogena (código Qha, Figura 6). São depósitos fluviais e flúvio marinhos cuja composição varia desde areia a silte e argila, com porções de cascalho associados a depósitos de tálus, e sedimentos lacustrinos e de manguezais retrabalhado. Nestes sedimentos o arsênio é encontrado em altas concentrações. O soterramento de sedimentos é uma situação típica de geração de condições redutoras que favorecem a liberação de arsênio em águas subterrâneas.

A respeito do contexto hidrográfico e hidrogeológico, o distrito industrial de Santa Cruz encontra-se entre o rio da Guarda e o Canal do São Francisco, cuja região é caracterizada pela presença de depósitos aluviais neógenos. O aquífero freático local está situado na Macrobacia da Baía de Sepetiba e encontra-se em média a 1,8 m de profundidade com mínimo de 1,0 m e máxima de 2,6 m. Vale ressaltar que no estado do Rio de Janeiro a maioria dos aquíferos são fraturados. Os aquíferos porosos estão nas regiões litorâneas por se encontrar em depósitos aluviais e marinhos, que é o caso da área de estudo em questão (MARTINS *et al.*, 2006). O fluxo regional das águas subterrâneas tem sentido preferencial inferido de NE para SW, seguindo em direção à baía de Sepetiba paralelamente aos rios da Guarda e Guandu (Canal de São Francisco) (Figura 6). O canal de São Francisco serve ao abastecimento do distrito industrial (PRIOSTI, 1997). O município de Santa Cruz está inserido na Província Hidrogeológica do Escudo Oriental e na Bacia Hidrográfica do Atlântico Sul (BOSCARDIN BORGHETTI *et al.*, 2004).

4. Atividades desenvolvidas

A seguir serão apresentadas todas as atividades realizadas durante o desenvolvimento deste projeto.

4.1. Levantamento Bibliográfico

Foi realizado um levantamento bibliográfico focado em artigos científicos, livros acadêmicos e sites da internet sobre geoquímica do arsênio e seus casos de contaminação em águas subterrâneas no planeta. A pesquisa teve como objetivo compreender melhor o comportamento hidroggeoquímico do semimetal em aquíferos e mostrar a complexidade dos problemas relacionados com a ocorrência anômala de arsênio em águas subterrâneas.

4.2. Histórico Ambiental da Área de Estudo

Para se determinar a potencial influência de atividades industriais na concentração de arsênio, foi realizado um levantamento histórico para se investigar as possíveis interações do elemento arsênio com os processos produtivos atuais e pretéritos atuantes na área de estudo.

Foi feita também uma compilação de dados dos serviços ambientais realizados anteriormente para discussão e comparação com os dados obtidos no presente relatório.

4.2.1. Levantamento Histórico das Atividades Industriais

Em 1980 iniciaram-se as atividades industriais na área com a instalação de uma fábrica de tintas.

Em 1991 o Centro de Desenvolvimento Profissional/Estocagem entrou em operação e durante o ano de 1992 ocorreu a ampliação da Fábrica, com a duplicação do prédio Almojarifado/Produção de Tinta e Massa/Expedição. Em 1997 foram instaladas máquinas paletizadoras e envazadoras de tintas

No ano de 2000 ocorreu a automação e centralização de todo processo de fabricação de massas PVA e Acrílicas (base água), quando foram instaladas máquinas paletizadoras e envazadoras de massas e a produção de massas a óleo (base água raz mineral) e texturados acrílicos foi encerrada. O encerramento das atividades do Centro de Desenvolvimento Profissional ocorreu no ano de 2001.

As matérias-primas básicas utilizadas nessa fábrica foram: - Tintas e Massas: Titânio, Carbonato de Cálcio e Magnésio, Água, Solventes Alifáticos e Aromáticos, Tensoativos, Amônia, Espessantes Acrílicos e Celulósicos, Biocidas, Resinas Acrílicas e PVA; - Resinas: Acetato de Vinila, Acrilato de Butila, Estireno, Água, Tensoativos, Acrilamida, Di-Iso-Butil Fosfalato, Di-Butil Maleato, Mercaptan, Ácido Acrílico, Amônia, Peróxidos, Persulfato de Sódio, Bicarbonato de Sódio e Biocida; - Produtos: A fábrica sempre produziu tintas e massas da linha imobiliária, sendo todos os seus produtos à base de água, com exceção da massa óleo (base água raz mineral) que foi produzida de 1984 a 2000.

A fábrica, desde o início da operação em 1980, possui e opera uma ETE (Estação de Tratamento de Efluentes) para tratamento de seus efluentes gerados em seus processos produtivos e utilidades, com exceção das áreas de banheiros e restaurante. O efluente tratado é lançado na rede da CEDAE (Companhia Estadual de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro), que por sua vez lança no rio que se situa nas proximidades da área.

Atualmente a área é ocupada por outra indústria, que atua no ramo de fabricação de corantes e de pigmentos.

4.2.2. Serviços Executados Anteriormente

Julho/02

Este trabalho teve por objetivo levantar potenciais passivos ambientais da área onde opera a fábrica. Para tanto foi realizado um levantamento dos vapores orgânicos no solo subsuperficial, bem como a realização de sondagens de reconhecimento até o nível d'água, além da coleta de amostras de solo para análise laboratorial.

Foram instalados 09 poços de monitoramento com a finalidade de coletar amostras de água subterrânea, bem como fornecer dados para a caracterização da

hidrogeologia local (ensaios de permeabilidade, sentido e direção do fluxo das águas subterrâneas).

As principais conclusões decorrentes deste estudo foram: as amostras de solo não apresentaram concentrações acima dos padrões de qualidade ambientais (Valores Orientadores da CETESB, 2001); as águas subterrâneas apresentaram concentrações acima dos padrões de referência (Valores Orientadores da CETESB, 2001) para metais prioritários nas amostras dos poços PM-01 a PM-09; não foram observados indícios tátil-visuais de impactos ambientais, bem como fase livre ou fase residual durante as sondagens de reconhecimento.

Março/03

Este trabalho realizado teve por objetivo monitorar a qualidade das águas subterrâneas através da coleta de águas dos poços de monitoramento instalados na fábrica.

Os resultados obtidos indicaram que: as concentrações detectadas para chumbo apresentaram valores superiores ao valor de orientação da CETESB, 2001 nas amostras PM-01 a PM-08; para o arsênio somente as amostras coletadas nos PMs 01 e 02 não apresentaram concentrações acima do valor de intervenção da CETESB, 2001; para o cádmio as amostras PM-01, PM-07, PM-08 e PM-09 apresentaram concentrações iguais ou superiores ao valor de intervenção da CETESB; as amostras coletadas nos PM-03, PM-05, PM-06 e PM-07 apresentaram concentrações de cobre superiores ao valor de intervenção da CETESB.

Foi recomendada, nesse relatório, a realização de campanhas semestrais de amostragem das águas subterrâneas, bem como a comparação dos resultados deste estudo com os resultados obtidos nos trabalhos anteriores.

Julho/03

A amostragem de solo e de água subterrânea teve como finalidade dar continuidade nos serviços realizados anteriormente.

Os resultados obtidos indicaram que todos os resultados analíticos de solo e de água subterrânea para metais foram inferiores aos limites de detecção analítica.

Outubro/03

A contextualização ambiental refere-se à compilação de todos os dados disponíveis sobre estudos ambientais realizados anteriormente no *site*, à definição das medidas cabíveis e necessárias com a finalidade de eliminar eventuais riscos existentes à saúde humana.

Com finalidade de complementar os estudos ambientais realizados anteriores a outubro/03 foram instalados dois poços de monitoramento adicionais (PM-10 e PM-11). Foram coletadas amostras de água subterrânea desses poços, visando a complementação dos dados hidroquímicos da área.

Para a elaboração deste trabalho foram executadas as seguintes etapas: compilação e resumo dos trabalhos realizados anteriormente; detalhamento dos dados hidrogeológicos – poços de monitoramento adicionais e novos cálculos das cargas hidráulicas; discussão dos resultados analíticos.

Julho/07

O escopo principal deste trabalho refere-se à compilação dos dados obtidos em estudos ambientais realizados anteriormente na área, à atualização da situação hidroquímica da área com realização de uma campanha de amostragem nos 11 poços existentes para análise de metais.

Os resultados obtidos nesta avaliação ambiental permitem as seguintes conclusões: Zinco, cobre, cromo, tálio e níquel foram detectados na maioria das amostras de água subterrânea em concentrações inferiores aos Valores de Intervenção estabelecidos pela CETESB; Com exceção do PM-07, concentrações de arsênio foram detectadas em todas as amostras acima do padrão de referência da CETESB; O chumbo foi observado pontualmente no PM-08 pouco acima do padrão de Intervenção da CETESB. Todas as demais amostras encontram-se em acordo com a referência ambiental.

Este relatório apresenta os resultados obtidos com a investigação ambiental complementar de solo e água subterrânea na planta industrial de estudo. Os trabalhos realizados compreenderam a caracterização geoquímica do solo, indicando em perfil os pontos de amostragem, a execução de nova análise de água subterrânea e delimitação da ocorrência de arsênio. Para tanto, foram coletadas amostras de solo em diferentes horizontes estratigráficos em pontos situados à montante da planta industrial. Uma nova campanha analítica das águas subterrâneas também foi realizada nesta ocasião.

Os resultados obtidos nesta avaliação ambiental, integrados à série histórica, permitem as seguintes conclusões: Foram detectadas concentrações de arsênio em todas as amostras de solo coletadas à montante da planta industrial, confirmando a presença do elemento no perfil litológico local. Suas concentrações variaram entre 4,9 e 24,0 mg/kg; a detecção de arsênio em todas as amostras e em concentrações na mesma ordem de grandeza sugerem que a ocorrência deste elemento na área seja de origem natural.

Visando comprovar este fato, novas amostras foram coletadas, sendo estas o objeto do presente trabalho.

4.3. Sondagens investigativas e coleta de amostras de solo

Previamente a pesquisa de campo foi realizado levantamento de locais para execução de sondagens investigativas e para coleta de amostras de solo. Através do *Google Earth* foram selecionados terrenos desocupados e sem cobertura de cimento ou concreto e terrenos ocupados por indústrias ou comércio. Para investigação do solo foram coletadas amostras por toda a área industrial em estudo, com adensamentos nos pontos previamente identificados como áreas suspeitas de contaminação. Para isso se efetuou uma distribuição sistemática dos pontos de sondagem visando obter uma malha regular por toda a área da indústria, para auxiliar no estudo sobre o comportamento hidrogeoquímico do arsênio no local.

A proposta inicial era a execução de uma malha uniforme com 50 sondagens por toda a área da indústria, mas ao chegar à área e fazer reconhecimento desta, vários dos pontos planejados foram descartados, por existirem edificações e outros obstáculos. À medida que se executavam as perfurações, foram descobertas camadas de aterro impenetráveis a trado manual, não sendo possível atingir as profundidades desejadas de

3,5 m, estimadas a essa profundidade para assegurar que os dois litotipos presentes fossem alcançados e amostrados. Portanto, foram executadas 66 sondagens no total, das quais 16 foram impenetráveis, não tendo utilidade para este estudo, e outras 50 atravessaram a camada aterrada e atingiram os 3,5 m como planejado. As locações destas 50 perfurações foram feitas com a maior aproximação possível de uma malha regular uniforme considerando as condições limitantes do terreno, do aterro e do trado. O mapa com a localização das 50 sondagens realizadas pode ser encontrado no Anexo I.

As perfurações foram realizadas a trado manual mecanizado de 4 polegadas de diâmetro até aproximadamente 3,5 m de profundidade. Em poucas sondagens foi necessário perfurar uma camada de 0,1 m de asfalto, com uso de um marteleto hidráulico.

A partir dos 50 furos de sondagem foi possível determinar a geologia local da área de estudo. Esta é composta basicamente por dois horizontes argilosos de origem aluvionar.

Das sondagens que foram feitas, 40 foram amostradas. Nelas, a amostragem de solo foi realizada nos dois horizontes argilosos descritos, totalizando 80 amostras de solo.

Durante toda a etapa de amostragem foram utilizadas luvas descartáveis de polietileno. Em cada local de coleta, o trado, de aço inoxidável, era inicialmente lavado com água destilada e escova para retirada de partículas de solo e poeira, em seguida era limpo com detergente alcalino, isento de fósforo e repassado com água destilada. Por último era aplicada uma mistura de água destilada com ácido nítrico (5%) para auxiliar na remoção de metais adsorvidos na parede do amostrador e novamente lavado com água destilada (ASTM, 2005).

Após a limpeza, iniciava-se o processo de perfuração. Ao se atingir a profundidade desejada, o trado era retirado e a coleta era realizada com auxílio de uma espátula de polipropileno, que era utilizada para raspar a lateral do volume de solo contido no amostrado do trado. Deste modo o solo que manteve maior contato com o metal era descartado, assim como o material na porção superior do volume amostrado, excluindo possíveis desvios nas análises laboratoriais (CETESB, 2001).

Ao final de cada sondagem as amostras de solo foram devidamente identificadas e acondicionadas em frascos de vidro esterilizados, fornecidos pelos laboratórios. Todas as amostras foram acondicionadas em caixas térmicas apropriadas, mantidas à temperatura aproximada de 4°C, sendo então encaminhadas ao laboratório particular. O transporte das amostras foi acompanhado por guias de remessa para assegurar seu recebimento dentro do prazo e condições de validade.

Para as amostras de solo foram realizados métodos e análises laboratoriais que permitiram a quantificação para os metais arsênio, ferro e manganês. Para a determinação de metais no solo não seco foi utilizado o método ICP / OES. Este método analítico se dá pela comparação entre o espectro de emissão de uma amostra com o espectro de uma amostra padrão, obtidos após a excitação dos átomos dessas amostras após exposição a altas temperaturas (SMEWW, 2005). A amostra padrão possui concentração conhecida do elemento que se deseja analisar. Na preparação da amostra é realizada uma digestão com ácido nítrico ou ácido clorídrico. O ensaio é realizado utilizando a técnica de plasma indutivamente acoplado ou a técnica de espectroscopia de emissão óptica (ICP-OES). Para as amostras de solo houve uma reanálise onde as amostras passaram por uma digestão total com ácido fluorídrico para quebra da estrutura cristalina da amostra, visto que havia a possibilidade da ocorrência de arsênio de origem natural.

As sondagens realizadas na atividade de campo possibilitaram na construção de uma coluna estratigráfica esquemática geral da área. O empilhamento dos estratos está representado na Figura 8 abaixo.

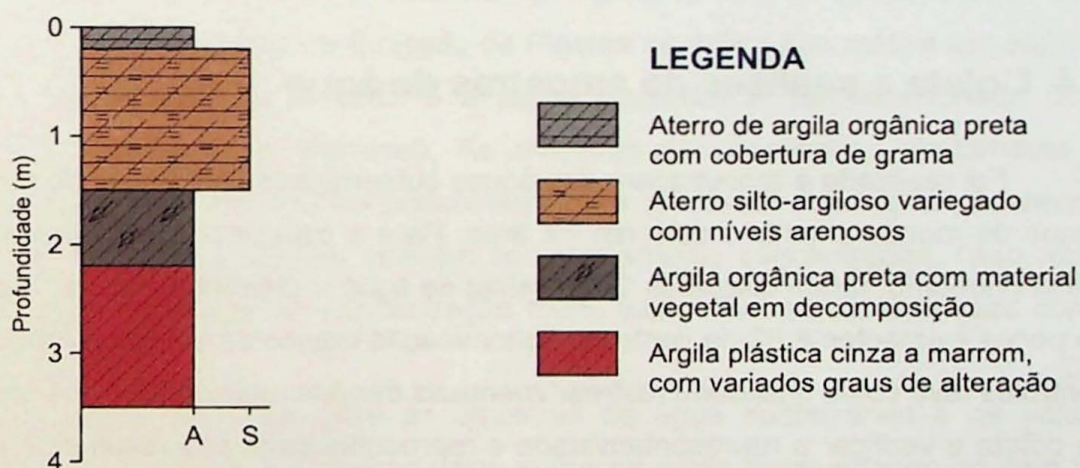


Figura 8 - Coluna estratigráfica esquemática da área de estudo.

Na base está uma argila plástica de coloração acinzentada, com espessura variando entre 1,7 m e 2,4 m e ocorrência contínua. É freqüente que a coloração deste horizonte apareça alterado, com cor amarronzada, mas mantendo o aspecto plástico. Sobreposta a esta camada está uma argila orgânica de coloração preta, com espessura variando entre 0,1 m e 0,8 m, contendo material vegetal em decomposição. Este pacote estratigráfico ocorre em forma de lentes e não é contínuo em toda área avaliada, mas

esteve presente na maioria dos perfis litológicos. A gênese desses dois litotipos é aluvionar e ambos estão relacionados aos Depósitos Colúvio-Aluvionares do Neógeno. Sobre estas estão duas camadas de aterro: uma composta por silte argiloso variegado contendo porções arenosas, micáceas ou de argila orgânica, com espessura de até 1,9 m, ocorrendo por toda extensão da área; e outra composta por argila orgânica preta com cobertura de grama, podendo chegar a 0,5 m de espessura e apresentando abrangência restrita na área.

Os resultados dos elementos analisados para solo foram comparados com os Valores Orientadores da Resolução nº420/2009 do CONAMA, para verificar se algum elemento apresenta concentrações que possam oferecer risco de alteração da qualidade da água subterrânea na região. Os resultados de arsênio no solo foram também comparados com os Valores de Referência da CETESB (2001) e com os valores encontrados em solos e sedimentos do planeta a partir dos dados obtidos em Smedley & Kinniburgh (2004). Assim foi possível realizar uma comparação da concentração de arsênio das amostras da área de estudo com os valores de ocorrência natural de arsênio para o Estado de São Paulo e para o restante do mundo.

4.4. Coleta e análises de amostras de água

Foi realizada a amostragem das águas subterrâneas contemplando toda a rede de poços de monitoramento existentes na área. Para a caracterização química do arsênio, metal prioritário, foram coletadas 17 amostras de água subterrânea, sendo 15 provenientes de poços existentes e 02 de controle, denominadas branco de campo e réplica. O uso de controles teve como finalidade rastrear eventuais desvios relacionados aos procedimentos de coleta e verificar a representatividade e reprodutibilidade dos resultados analíticos. O Anexo II apresenta a figura com o mapa de localização de todos os poços de monitoramento na área e o Anexo III mostra os perfis litológicos e construtivos dos poços de monitoramento existentes na área.

A amostragem foi realizada pelo método de baixa vazão. Esta técnica refere-se à velocidade com que a água entra numa bomba de captação. São utilizadas vazões controladas na ordem de 0,1 a 1 L/min, visando a otimização do fluxo e o mínimo rebaixamento do nível d'água. Neste método, a água subterrânea é bombeada em baixa vazão diretamente da seção filtrante do poço, fornecendo assim amostras de água com

baixa turbidez, representativas do aquífero local. Durante toda a etapa de amostragem foram utilizadas luvas descartáveis de polietileno (ASTM, 2002).

Durante a micropurga, parâmetros como nível dinâmico da água, pH, condutividade elétrica, potencial de oxirredução (ORP), temperatura e oxigênio dissolvido (OD) foram constantemente monitorados até sua estabilização, para posterior coleta das amostras. As amostras para análise de metais foram filtradas em campo (filtros de 0,45 µm) e preservadas em meio ácido (HNO₃). A medição dos parâmetros físico-químicos foi efetuada com o Medidor Multiparâmetro Hanna Modelo HI9828 (EPA, 1996).

Todas as amostras de água subterrânea foram acondicionadas em frascos de polietileno esterilizados, fornecidos pelo laboratório. Após a coleta as amostras foram imediatamente acondicionadas em caixas térmicas, resfriadas utilizando gelo reciclável e mantidas a temperaturas entre 2° e 4° C, sendo então encaminhadas ao laboratório particular. O transporte das amostras foi acompanhado por uma guia de remessa para assegurar seu recebimento dentro do prazo e condições de validade (ABNT, 2010).

Para as amostras de água subterrânea foram realizados métodos e análises laboratoriais que permitiram a quantificação para os metais arsênio, ferro, e manganês. A determinação de metais em água foi realizada por Espectrometria de Emissão por Plasma (ICP – OES). A Espectrometria de Emissão de Plasma se aplica aos metais em solução, dependendo da natureza da amostra e a forma do metal a ser determinado (total, dissolvido, em suspensão ou extraível). As amostras são analisadas diretamente ou podem ser submetidas a tratamentos preliminares para solubilizar material em suspensão e digerir matéria orgânica. Podem também ser previamente concentradas, caso algum componente esteja presente em concentração muito baixa para ser determinado com a precisão requerida.

Os resultados analíticos para as amostras de água subterrânea e os valores medidos em campo para os parâmetros físico-químicos estão apresentados no item 6.2, que trata dos resultados obtidos para as amostras de água subterrânea.

Assim como para as amostras de solo, os resultados foram comparados com os Valores Orientadores da Resolução nº420/2009 do CONAMA, para verificar se algum elemento apresenta concentrações elevadas que possam oferecer risco de contaminação na água subterrânea da região. Para auxiliar na compreensão de quais fatores influenciam na concentração e distribuição do arsênio na área, foram realizadas comparações entre alguns parâmetros físico-químicos medidos *in situ* durante a

campanha de coleta de amostras de água para os resultados analíticos atuais e para os resultados analíticos de histórico.

5. Desenvolvimento do trabalho

Abaixo é apresentado o cronograma proposto inicialmente, no qual as atividades realizadas no período de execução deste projeto estão indicadas com X e os períodos previstos de execução das atividades estão representados em cinza (Tabela 1).

Durante todas as etapas do trabalho, foi realizado um levantamento bibliográfico que teve como objetivo compreender o comportamento hidrogeoquímico do arsênio em aquíferos e os fenômenos que podem resultar na passagem do elemento do solo para água subterrânea. A pesquisa teve por objetivo também conhecer a geologia da área de estudo e mostrar alguns casos mundiais de contaminação por arsênio.

Todas as tarefas propostas para realização do trabalho de formatura foram executadas dentro do tempo sugerido, com exceção da coleta de água subterrânea e solo, que foi realizada em menos tempo do que esperado, e das análises laboratoriais, que excederam em um mês do proposto inicialmente.

As sondagens para coleta de amostras de solo e as amostragens de água subterrânea foram realizadas em abril, em uma etapa de campo entre os dias 04 e 19.

As análises laboratoriais foram realizadas em maio e junho, mas ocorreram alguns problemas analíticos com pedidos de reanálises e solicitação de resultados de outros parâmetros que não vieram na primeira corrida, estendendo os serviços laboratoriais pelos meses de julho e agosto.

Com os dados de campo e os dados analíticos fornecidos pelos laboratórios possibilitaram em mãos, iniciou-se o tratamento dos dados, que ocorreu de junho até o momento da elaboração deste relatório. Este tratamento se deu desde a compilação dos resultados obtidos para solos e águas subterrâneas até as interpretações focadas e detalhadas que deram origem as conclusões e as considerações finais.

Portanto, de modo geral, as atividades deste projeto foram executadas muito próximas do programado.

Atividades e Eventos	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov
Definição do Projeto	X									
Pesquisa Bibliográfica	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Entrega do Projeto Inicial		X								
Coleta de Amostras de Solo e Água			X							
Análises Laboratoriais				X	X	X	X			
Tratamento de Dados					X	X	X	X	X	
Elaboração do Relatório de Progresso						X	X			
Entrega do Relatório de Progresso							X			
Elaboração da Monografia Final								X	X	
Entrega da Monografia Final										X
Semana de Apresentação de Seminários										X

Tabela 1 - Cronograma das atividades realizadas ao longo do ano. Em cinza está representado o cronograma inicialmente previsto, em X está representado o período real de execução das atividades.

5.1. Dificuldades encontradas

Ainda que as atividades realizadas neste trabalho tenham sido executadas dentro do previsto, houve alguns imprevistos com relação aos resultados analíticos das amostras de água subterrânea. Dos 15 poços de monitoramento amostrados, apenas 02 detectaram a presença de arsênio, elemento de interesse para esse trabalho, sendo que nenhuma das medições esteve acima dos padrões de potabilidade estabelecidos. O resultado é inesperado diante do fato de que o elemento foi detectado em várias campanhas anteriores, inclusive com muitos poços apresentando concentrações acima dos padrões de referência adotados. Esses resultados exigiram uma mudança de abordagem para o presente trabalho, já que limitaram a realização de interpretações detalhadas sobre o comportamento geoquímico do arsênio na área de estudo.

Outro fator que impediu uma discussão mais aprofundada dos dados foi a ausência de dados relativos aos parâmetros ferro e manganês na água subterrânea para as campanhas anteriores. Outras informações de histórico que seriam de grande valia são os resultados das medições de parâmetros-físico químicos de campo, disponíveis apenas

para as campanhas de 2007 e 2008. Ainda assim, essas campanhas não dispõem de dados de Eh, que possibilitariam o estabelecimento de correlações, elucidando o comportamento do arsênio nos solos e águas subterrâneas da área.

6. Resultados obtidos

Os resultados obtidos compreendem as informações alcançadas a partir da atividade de pesquisa bibliográfica e de um conjunto de interpretações preliminares. Essas foram determinadas a partir dos estudos de campo e dos resultados analíticos apresentados.

6.1. Análise das amostras de solo

Os resultados das análises de solo podem ser observados nas Tabelas 2 e 3, onde os resultados para as argila orgânica e plástica foram separados, possibilitando uma melhor visualização dados.

Tabela 2 - Resultados Analíticos - SOLO, Argila Orgânica

Parâmetro (mg/kg)	Sondagem / Poço	ST-001	ST-003	ST-004	ST-005	ST-006	ST-007 / PM-12	ST-008 / PM-8B / PM-13	ST-011 / PM-13	ST-012 / PM-14 / PM-15	ST-013	ST-016	ST-017	ST-019	ST-020	ST-021	ST-022	ST-025	ST-028	ST-029	ST-030	CONAMA nº420 (2009)
	Profundidade (m)	1	1,8	1,7	1,6	2,1	2	1,4	1,5	1,9	1,5	1,7	2,3	1,6	1,7	2,9	1,3	2,6	1,5	1,5	1,6	
	L. Q.																					
Arsênio	0,5-0,7	< 0,5	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,7	0,5	0,6	< 0,6	3,5	13	< 0,6	14	< 0,5	< 0,6	0,4	7,8	0,8	0,6	< 0,06	< 0,6	150
Ferro	0,5-0,7	8025	11217	9496	10605	5683	8473	6468	22472	22546	17450	8895	26701	10546	6928	10332	10600	6513	8253	1123	13587	-
Manganês	0,5-0,7	47	27	61	45	23	32	48	63	51	54	22	56	23	32	47	26	95	44	2	50	-

Parâmetro (mg/kg)	Sondagem / Poço	ST-031	ST-035	ST-038	ST-040	ST-041	ST-042	ST-044	ST-045	ST-048	ST-049	ST-050	ST-051	ST-052	ST-053	ST-055	ST-057	ST-060	ST-061	ST-062	ST-063	CONAMA nº420 (2009)
	Profundidade (m)	1,9	2,5	2,1	1,6	2	1	1,6	1,7	2,5	2,7	2,5	2,5	2,8	2,4	2,3	1,5	3	2,3	3	2,8	
	L. Q.																					
Arsênio	0,05-0,70	7,9	< 0,5	< 0,6	< 0,6	< 0,5	< 2,0	< 0,7	< 0,6	< 0,5	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,5	< 0,6	0,5	< 0,5	1,5	< 0,6	< 0,5	2	150
Ferro	0,05-0,70	7514	8666	6054	7497	10715	80115	10271	7384	9082	7420	11234	8844	9967	6379	8360	10502	15893	8727	16576	14348	-
Manganês	0,05-0,70	30	57	14	15	35	103	134	23	60	42	34	27	24	38	39	18	40	51	68	38	-

L. Q.	Limite de Quantificação Laboratorial
-	Sem padrão de referência

Tabela 3 - Resultados Analíticos - SOLO, Argila Plástica

Parâmetro (mg/kg)	Sondagem / Poço	ST-001	ST-003	ST-004	ST-005	ST-006	ST-007 /PM-12	ST-008 /PM-8B	ST-011 /PM-13	ST-012 /PM-14	ST-013 /PM-15	ST-016	ST-017	ST-019	ST-020	ST-021	ST-022	ST-025	ST-028	ST-029	ST-030	CONAMA nº420 (2009)
		Profundidade (m)	2,5	2,3	2,3	2,6	2,3	1,9	2	2,3	3	2,3	2,9	2,5	2,6	3,3	1,6	3,3	2,8	1,8	2	
	L. Q.																					
Arsênio	0,5-2,0	5,5	3,8	4,8	11	7,1	9,2	18	10	10	< 0,6	3,6	< 0,05	8,4	7,3	7,7	6,5	12	7,3	9,8	14	150
Ferro	0,5-2,0	20812	32387	13378	23121	15648	23328	19151	15534	15208	7651	12119	741	14760	8834	14031	40956	16274	14242	26501	76991	-
Manganês	0,5-2,0	39	32	31	25	32	42	49	44	48	37	36	2,7	32	60	85	45	129	63	49	69	-

Parâmetro (mg/kg)	Sondagem / Poço	ST-031	ST-035	ST-038	ST-040	ST-041	ST-042	ST-044	ST-045	ST-048	ST-049	ST-050	ST-051	ST-052	ST-053	ST-055	ST-057	ST-060	ST-061	ST-062	ST-063	CONAMA nº420 (2009)
		Profundidade (m)	2,6	3	2,3	2,5	2,5	1,3	3	2,8	3	2,8	3	3	2,6	3	2,5	3,3	3,2	3,4	3	
	L. Q.																					
Arsênio	0,5-0,6	7	7,8	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6	2,5	9,8	7,7	6,3	0,6	< 0,5	2,7	2	2,3	4,9	9,1	16	2,5	4	150
Ferro	0,5-0,6	43278	11552	11011	11584	12048	28831	21093	17413	29042	44841	18224	23548	20891	25960	16210	27143	38803	22762	37813	17105	-
Manganês	0,5-0,6	38	41	27	39	48	112	59	65	54	62	62	52	53	59	55	66	69	54	70	56	-

L. Q.	Limite de Quantificação Laboratorial
-	Sem padrão de referência

Os resultados analíticos para solo não indicaram concentrações de arsênio acima dos valores de referência da Resolução CONAMA nº 420/2009, estabelecidos a 150 mg/kg, mas indicaram a ocorrência do elemento em 46 das 80 amostras coletadas.

Conforme visto no presente trabalho, o arsênio tem capacidade de adsorver em minerais de ferro e manganês, por isso os três elementos foram analisados para o solo. Então foram realizados gráficos de correlação entre arsênio e ferro e entre arsênio e manganês para verificar se o As presente na área está associado aos minerais de Fe e Mn existentes. Os gráficos de correlação foram realizados separadamente para as camadas de argila orgânica e plástica para observar se o arsênio se encontra especificamente em um horizonte estratigráfico. Os gráficos de correlação podem ser observados na Figura 9 a seguir.

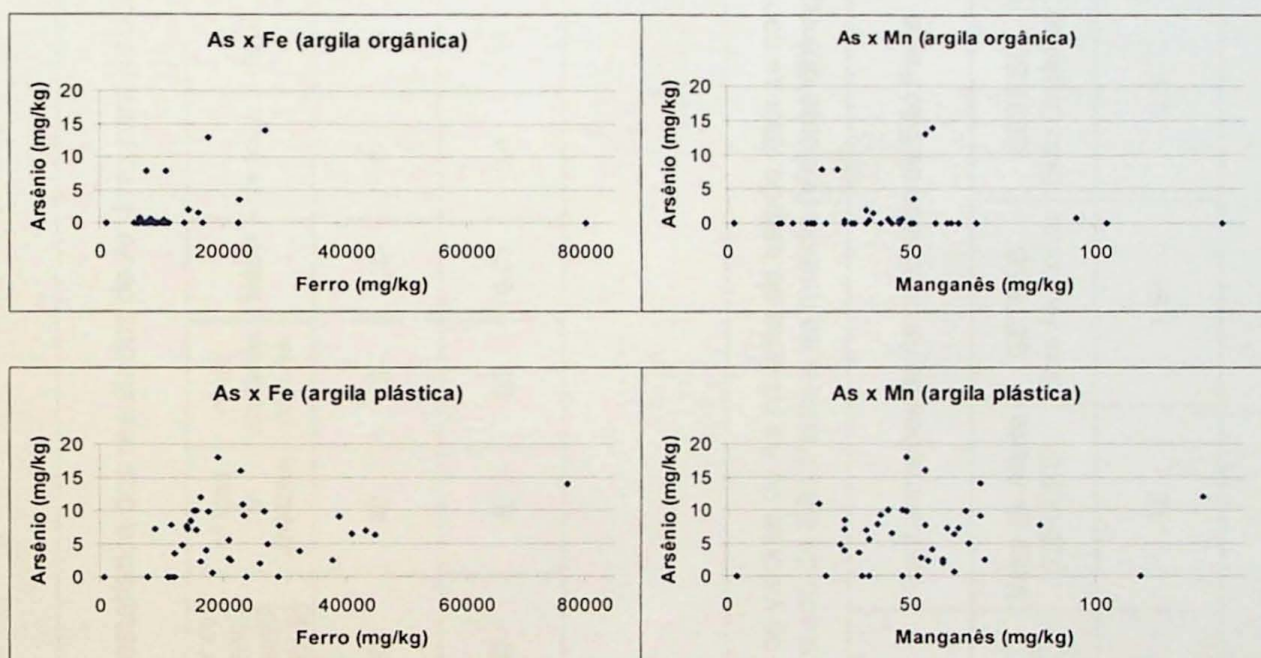


Figura 9 - Gráficos de correlação entre As x Fe e As x Mn para as argilas orgânica e plástica.

Observando os quatro gráficos apresentados acima não é possível determinar uma correlação entre arsênio e os elementos ferro e manganês na área de estudo, tanto para argila orgânica quanto para argila plástica. Portanto, as amostras que contêm as maiores concentrações de arsênio não necessariamente são as mesmas em que aparecem as altas concentrações de ferro e manganês. Com isso, o arsênio não está associado ao ferro na área de estudo. Essa observação sugere que o As detectado na água não é proveniente da desadsorção de arsênio de óxidos e hidróxidos de ferro.

Adicionalmente, a presença do arsênio não parece estar associada à presença de condições redutoras proporcionadas pela presença de matéria orgânica. Mesmo sendo esse um ambiente propício para geração de condições redutoras, a maioria das concentrações do elemento nos solos não corresponde ao horizonte de argila orgânica. Portanto, o As detectado na água muito provavelmente não é proveniente de uma desadsorção a partir de matéria orgânica.

Para determinar à quais camadas estratigráficas da área o arsênio pode estar associado, foram estabelecidos parâmetros descritivos dos dados de distribuição do elemento no solo da área industrial, como apresentado na Tabela 4. Também foi feita uma comparação dos valores detectados na área com os valores normais encontrados em solos e sedimentos do Estado de São Paulo e do mundo (Tabela 5).

Tabela 4 - Análise estatística dos resultados de Arsênio para os dois horizontes argilosos													
Arsênio (mg/kg)	Valor de Referência (CETESB)	Valor de Alerta (CETESB)	Valor de Intervenção (Industrial) (CETESB)	nº total de amostras	nº de amostras com As	Média	Mediana	Máx	Mín	1º Quartil	3º Quartil	Desvio Padrão	Variância
Argila Orgânica	3,5	15	150	40	13	1,33	0	14	0	0	0,53	3,35	11,24
Argila Plástica	3,5	15	150	40	33	6,03	6,4	18	0	2,45	9,13	4,62	21,39

Tabela 5 - Comparação entre os valores de As na área de estudo com as concentrações médias estimadas no Estado de São Paulo e no mundo (Valores em mg/kg)									
Concentrações de As na Área de estudo				Concentrações de As no Estado de São Paulo				Concentrações de As no mundo	
Mediana Argila Orgânica	Mediana Argila Plástica	Valor de Referência (CETESB)	Valor de Alerta (CETESB)	CETESB Solo Aluvionar	CETESB Solo Orgânico	Média Argilas	Média Areias	Média Solos	
0	6,4	3,5	15	1,51	0,3	6,5	2,9	7,2	

Analisando as tabelas é possível fazer algumas observações. Como já citado anteriormente, das 80 amostras, 40 foram coletadas no horizonte de argila orgânica e 40 na camada de argila plástica, sendo que para argila orgânica apenas 13 das 40 amostras detectaram arsênio e para a argila plástica 33 das 40 amostras detectaram o elemento. A argila plástica apresentou valores mais elevados tanto quando tomada a média quanto com relação à mediana, 1º e 3º quartis, sugerindo que a presença do arsênio está associada ao horizonte de argila plástica. Esse material foi observado em todas as sondagens executadas, apresentando concentrações de arsênio em uma mesma ordem de grandeza distribuída uniformemente por toda a área de estudo.

Comparando-se as concentrações de arsênio encontradas nas argilas orgânica e plástica da área de estudo com as do Estado de São Paulo determinadas pela CETESB (2001), nota-se que para a argila orgânica os valores de arsênio estão abaixo tanto da referência CETESB quanto do valor médio estimado para solos orgânicos no estado. Para a argila plástica, os valores estão acima da referência CETESB e do valor médio estimado para solos aluvionares no estado, mas ainda abaixo do valor de alerta e muito abaixo do valor de intervenção para áreas industriais.

A mesma comparação pode ser feita com relação às concentrações estimadas no Planeta Terra, estabelecidas para argilas, areias (BGS & DPHE, 2001) e solos (Boyle & Jonasson, 1973). Nota-se que os valores para argila orgânica estão muito abaixo dos estimados para argilas e solos do mundo. Já para a argila plástica, é possível observar que os valores encontrados na área são um pouco inferior aos estimados para argilas e solos do mundo.

Portanto, os valores detectados para o elemento de investigação na área não representam concentrações anômalas quando em comparação com as concentrações de arsênio para argilas e solos do Estado de São Paulo e do Planeta Terra.

Mesmo que os valores não estejam elevados, o arsênio está presente no solo da área e, como apresentado neste estudo, dependendo das condições hidrogeoquímicas do aquífero, este pode se mobilizar para as águas subterrâneas. Assim, as concentrações em água podem vir a exceder os limites de potabilidade adotados, levantando a necessidade de estudos futuros que possibilitem correlações entre as concentrações do elemento com os litotipos presentes e com as condições do meio que favorecem a passagem de arsênio do solo para a água na área de estudo.

6.2. Análise das amostras de água

Serão aqui apresentados os valores obtidos para a concentração de arsênio, ferro e manganês a partir do método de ICP-OES e os resultados de parâmetros físico-químicos medidos em campo, para a campanha de amostragem realizada este ano. Serão também apresentados os resultados analíticos de histórico para arsênio da área, bem como alguns dados de histórico de parâmetros *in situ*.

A Tabela 6 abaixo apresenta todos os resultados analíticos e as medições dos parâmetros físico-químicos em água, para a campanha realizada este ano e para as executadas anteriormente, desde o ano de 2002.

Tabela 6 - Resultados analíticos para metais e parâmetros físico-químicos - ÁGUA (1/4)

Parâmetro	POÇO	PM-01					PM-02					PM-03					CONAMA nº420 (2009)			
		jul/02	mar/03	jul/03	jul/07	out/08	abr/10	jul/02	mar/03	jul/03	jul/07	out/08	abr/10	jul/02	mar/03	jul/03		jul/07	out/08	abr/10
Metais																				
Arsênio	(µg/L)	160	<1,0	<10,0	25,9	17	<0,1	<50,0	<1,0	<10,0	15,8	10	<0,1	<50,0	10	<10,0	31,2	2,6	<0,1	10,0*
Ferro	(µg/L)	-	-	-	-	-	3289	-	-	-	-	-	3881	-	-	-	-	-	753,1	2450**
Manganês	(µg/L)	-	-	-	-	-	199	-	-	-	-	-	491,6	-	-	-	-	-	163,5	400**
Parâmetros Físico-Químicos																				
pH	-	-	-	-	5,77	5,6	6,24	-	-	-	6,28	5,68	5,13	-	-	-	6,28	5,82	5,37	-
Eh	(mV)	-	-	-	-	-	175,6	-	-	-	-	-	259	-	-	-	-	-	245,3	-
Condutividade Elétrica	(µS/cm)	-	-	-	1585	1124	762	-	-	-	1095	604	313	-	-	-	998	1103	196	n°
Temperatura	(°C)	-	-	-	24	24,8	26,72	-	-	-	24,1	24	25,91	-	-	-	25,1	25,1	26,59	-
Oxigênio Dissolvido	(mg/L)	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-	0,12	-	-	-	-	-	0,26	-

Tabela 6 - Resultados analíticos para metais e parâmetros físico-químicos - ÁGUA (2/4)

Parâmetro	POÇO	PM-04					PM-05					PM-06					CONAMA nº420 (2009)			
	Data	jul/02	mar/03	jul/03	jul/07	out/08	abr/10	jul/02	mar/03	jul/03	jul/07	out/08	abr/10	jul/02	mar/03	jul/03		jul/07	out/08	abr/10
Metais																				
Arsênio	(µg/L)	<50,0	10	<10,0	22,2	6,2	<0,1	<50,0	10	<10,0	36,6	4,6	<0,1	<50,0	20	<10,0	10,6	16	6,76	10,0*
Ferro	(µg/L)	-	-	-	-	-	14590	-	-	-	-	-	768,4	-	-	-	-	-	34420	2450**
Manganês	(µg/L)	-	-	-	-	-	491,7	-	-	-	-	-	37,7	-	-	-	-	-	1063	400**
Parâmetros Físico-Químicos																				
pH	-	-	-	-	6,29	5,86	5,28	-	-	-	5,73	5,52	5,78	-	-	-	5,92	5,62	5,75	-
Eh	(mV)	-	-	-	-	-	223,7	-	-	-	-	-	220,3	-	-	-	-	-	127,3	-
Condutividade Elétrica	(µS/cm)	-	-	-	937	1160	428	-	-	-	8630	585	179	-	-	-	2220	3600	414	-
Temperatura	(°C)	-	-	-	25,3	24,3	24,76	-	-	-	26,3	24,5	26,04	-	-	-	25,2	24,4	25,92	-
Oxigênio Dissolvido	(mg/L)	-	-	-	-	-	0,48	-	-	-	-	-	1,8	-	-	-	-	-	0,69	-

- Sem padrão de referência / não analisado

500,0 Concentração acima do valor de Intervenção do CONAMA, revisado em dez/09

* Padrões de potabilidade

** Valores calculados com base em risco à saúde humana

Tabela 6 - Resultados analíticos para metais e parâmetros físico-químicos - ÁGUA (3/4)																				
Parâmetro	POÇO	PM-07					PM-08					PM-08B	PM-09					CONAMA nº420 (2009)		
	Data	jul/02	mar/03	jul/03	jul/07	out/08	abr/10	jul/02	mar/03	jul/03	jul/07	out/08	abr/10	jul/02	mar/03	jul/03	jul/07		out/08	abr/10
Metais																				
Arsênio	(µg/L)	70	30	<10,0	4,85	11	<0,1	<50,0	10	<10,0	46,2	6,3	<0,1	110	10	<10,0	10,6	14	<0,1	10,0*
Ferro	(µg/L)	-	-	-	-	-	56110	-	-	-	-	-	149100	-	-	-	-	-	1678	2450**
Manganês	(µg/L)	-	-	-	-	-	653,2	-	-	-	-	-	3868	-	-	-	-	-	33	400**
Parâmetros Físico-Químicos																				
pH	-	-	-	-	6,35	6,14	5,34	-	-	-	7,13	6,23	5,78	-	-	-	5,03	5,53	5,81	-
Eh	(mV)	-	-	-	-	-	126	-	-	-	-	-	152,6	-	-	-	-	-	179,9	-
Condutividade Elétrica	(µS/cm)	-	-	-	790	1927	1061	-	-	-	1980	2530	1440	-	-	-	496	567	336	-
Temperatura	(°C)	-	-	-	26,4	26,1	26,35	-	-	-	24	24,7	27,34	-	-	-	24,7	24,2	27,67	-
Oxigênio Dissolvido	(mg/L)	-	-	-	-	-	0,71	-	-	-	-	-	0,15	-	-	-	-	-	0,18	-

Tabela 6 - Resultados analíticos para metais e parâmetros físico-químicos - ÁGUA (4/4)																		
Parâmetro	POÇO	PM-10					PM-11					PM-12	PM-13	PM-14	PM-15	CONAMA nº420 (2009)		
		jul/02	mar/03	out/03	jul/07	out/08	abr/10	jul/02	mar/03	out/03	jul/07						out/08	abr/10
Metais																		
Arsênio	(µg/L)	-	-	<0,5	20,7	34	<0,1	-	-	<10,0	49,2	13	<0,1	<0,1	8,87	<0,1	10,0*	
Ferro	(µg/L)	-	-	-	-	-	22910	-	-	-	-	-	45560	473800	41980	108000	196500	2450**
Manganês	(µg/L)	-	-	-	-	-	362,8	-	-	-	-	-	986,2	16200	2704	5402	29870	400**
Parâmetros Físico-Químicos																		
pH	-	-	-	-	6,56	5,59	5,72	-	-	-	6,34	5,6	5,48	5,6	4,44	4,28	3,97	-
Eh	(mV)	-	-	-	-	-	126,9	-	-	-	-	-	141,8	165,2	319,8	330,1	366,1	-
Condutividade Elétrica	(µS/cm)	-	-	-	1450	436	517	-	-	-	790	781	910	4847	429	1703	6620	-
Temperatura	(°C)	-	-	-	24,8	24,8	24,92	-	-	-	26,4	26,5	29,11	29,1	25,82	25,12	25,42	-
Oxigênio Dissolvido	(mg/L)	-	-	-	-	-	0,38	-	-	-	-	-	1,33	0,6	1,33	0,6	0,45	-

- Sem padrão de referência / não analisado

500,0 Concentração acima do valor de Intervenção do CONAMA, revisado em dez/09

* Padrões de potabilidade

** Valores calculados com base em risco à saúde humana

Os resultados analíticos para arsênio na água subterrânea referentes à campanha de abril de 2010, realizada para a execução do presente trabalho, não indicaram concentrações do elemento acima dos valores de referência da Resolução CONAMA nº 420/2009 estabelecidos em 10,0 µg/L. O arsênio foi detectado em apenas dois poços de monitoramento para esta campanha. Entretanto, observando o histórico da área, é notável a presença do elemento em períodos de tempo distintos e em concentrações elevadas, muitas vezes ultrapassando os limites de potabilidade. O gráfico abaixo mostra a distribuição do arsênio para os últimos 8 anos de trabalho executados na área de estudo, para 11 poços amostrados (Figura 10).

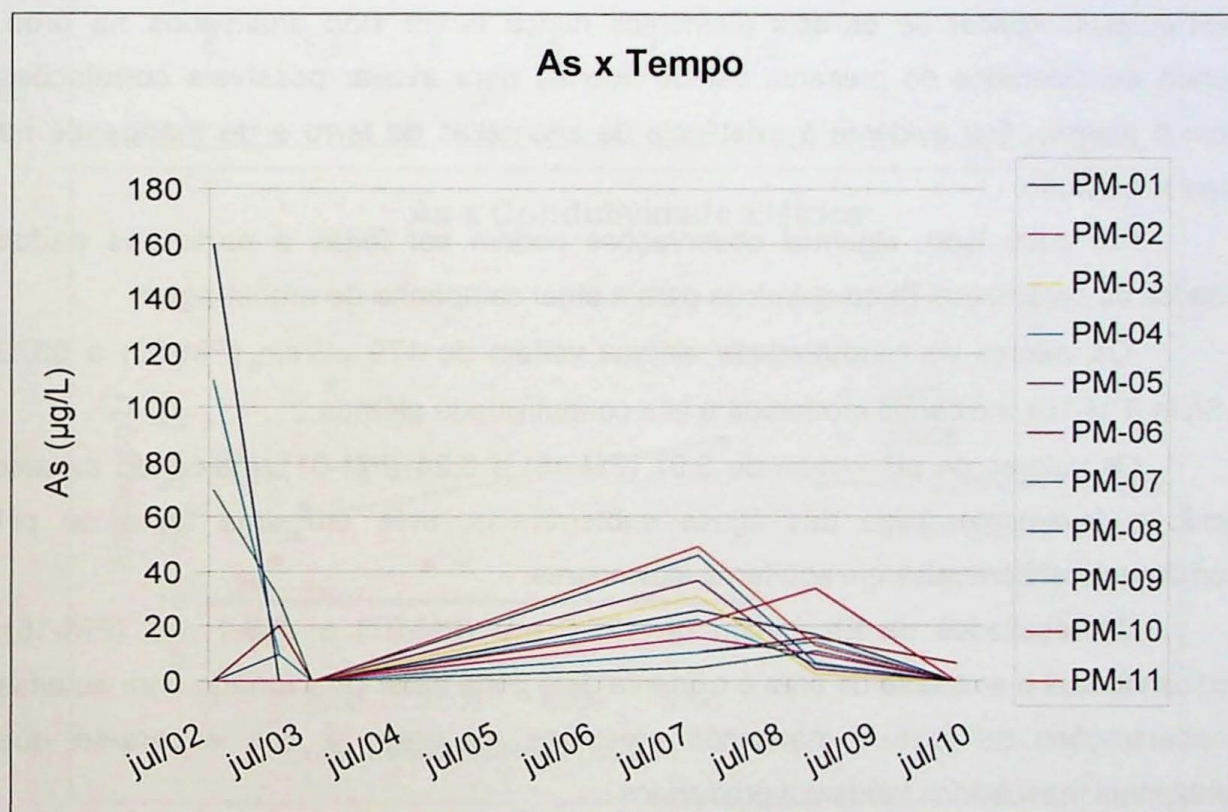


Figura 10 – Gráfico de evolução das concentrações de arsênio nas águas subterrâneas.

Tendo em vista as medidas referentes à campanha de abril deste ano, que indicam baixa quantidade e incidência de arsênio, fica impossibilitada uma determinação de correlação deste com os elementos ferro e manganês e com os resultados de parâmetros físico-químicos medidos em campo. Por outro lado, é possível fazer observações importantes a respeito dos dados de ferro, manganês e dos parâmetros físico-químicos.

Os elementos ferro e manganês estão presentes em todas as amostras de água. Na maioria dos poços, esses elementos ocorrem em concentrações que apresentam risco a saúde humana, com base nos limites estabelecidos pela

Resolução CONAMA nº 420/2009, de 2450 µg/L para ferro e 400 µg/L para manganês. Ferro e manganês são constituintes naturais de grande parte dos solos e rochas encontradas por todo o mundo, que por sua vez podem vir a se mobilizar para a água, tornando usual a presença dos dois elementos em altas concentrações nas águas subterrâneas em geral. Entretanto, no presente estudo, alguns poços apresentam concentrações que chegam a ultrapassar duas ordens de grandeza dos limites estabelecidos pelo CONAMA para ambos os elementos. No que diz respeito ao arsênio, essa é uma evidência de que as concentrações desse elemento não têm correlação com as de ferro e manganês na área estudada, pois mesmo com esses dois últimos aparecendo em concentrações elevadas, o arsênio permanece indetectável. Apesar de os dois elementos nunca terem sido analisados na área, sendo considerados no presente estudo apenas para avaliar possíveis correlações com o arsênio, fica evidente a existência de anomalias de ferro e de manganês na área em estudo.

Por outro lado, algumas observações podem ser feitas a partir dos dados obtidos de parâmetros físico-químicos para a atual campanha de amostragem.

Os valores de condutividade elétrica variam de 179 µS/cm (PM-05) a 6620 µS/cm (PM-15), indicando moderada a alta condutividade elétrica.

Os valores de pH variam de 3,97 (PM-15) a 6,24 (PM-01), indicando caráter ácido a levemente ácido das águas subterrâneas, mas em uma faixa de pH comumente encontradas em aquíferos aluvionares.

Os resultados de Eh variam de 126,0 mV (PM-07) a 366,1 mV (PM-15), indicando que o ambiente da área é oxidante. Isto pode estar relacionado com as altas concentrações de ferro e manganês presentes na área, já que espera-se que ambientes mais ácidos tendam a produzi-los.

Os valores de oxigênio dissolvido variam de 0,0 (PM-01) a 1,8 mg/L (PM-05). Estes resultados não são compatíveis com os baixos valores de Eh, que favoreceriam em altos valores de O.D.. O fato de o aquífero ser de origem aluvionar também favoreceria altos valores de oxigênio dissolvido.

Como descrito acima, o arsênio não apresentou concentrações significativas na campanha realizada para este projeto, portanto serão aqui apresentadas as correlações do arsênio com os parâmetros físico-químicos para os dados históricos. Essas considerações serão feitas exclusivamente para as campanhas de julho de 2007 e outubro de 2008, uma vez que para as outras três campanhas anteriores não há dados sobre parâmetros físico-químicos medidos em campo. Gráficos de correlação entre arsênio e pH e entre arsênio e condutividade elétrica são apresentados a seguir (Figura 11).

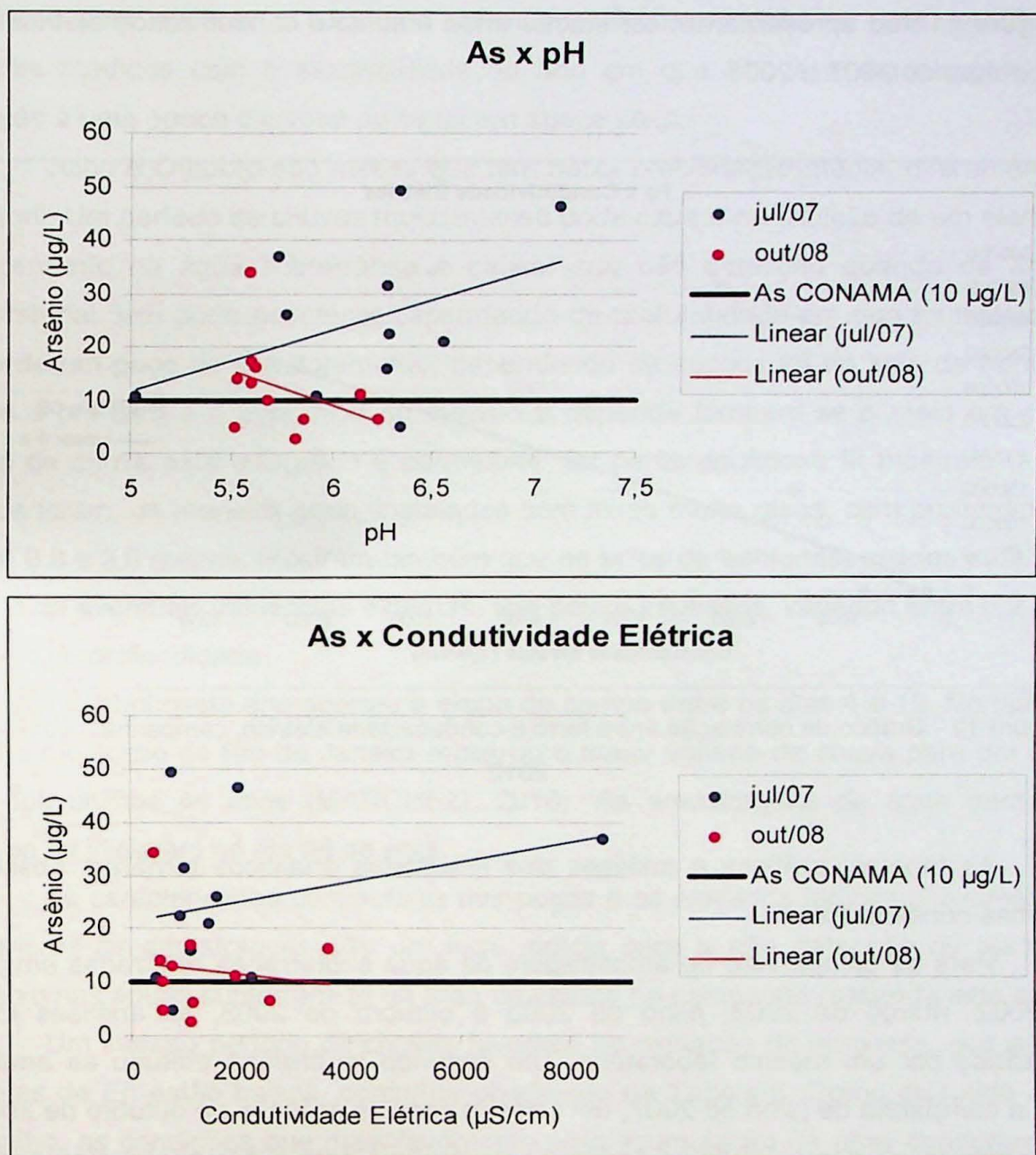


Figura 11 – Gráficos de correlação entre arsênio e pH e entre arsênio e condutividade elétrica para as campanhas de amostragem realizadas em julho de 2007 e outubro de 2008.

Os gráficos de correlação apresentados acima sugerem correlação positiva entre os valores de arsênio e pH para a campanha de julho de 2007, assumindo que as concentrações de arsênio variam de acordo com o pH da água. A maioria das amostras excede os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 420/2009, de 10 µg/L., justificando mais uma vez a necessidade da presente investigação.

O gráfico abaixo mostra a correlação entre ferro e condutividade elétrica para a campanha realizada este ano (Figura 12). A correlação entre os dois é notável, admitindo-se que os valores de condutividade elétrica variam pela quantidade de ferro

nas amostras de água. Essa observação está de acordo com o fato de que os gráficos da Figura 11 não apresentarem correlação entre arsênio e condutividade elétrica, nas campanhas de 2007 e 2008.

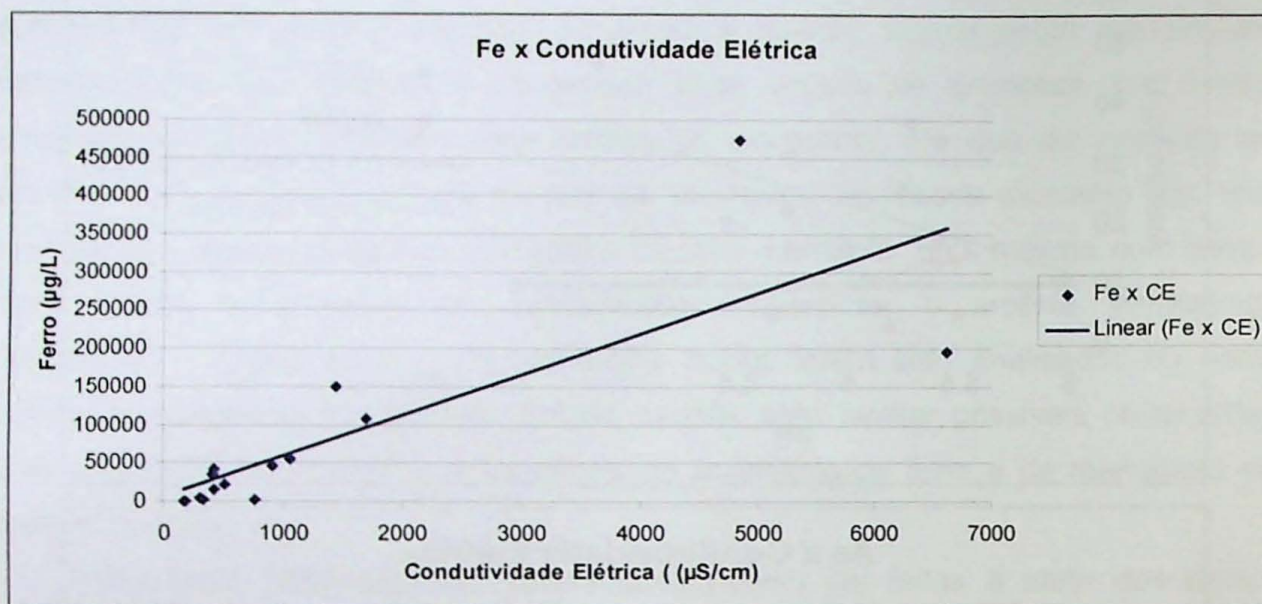


Figura 12 - Gráfico de correlação entre ferro e condutividade elétrica, campanha de abril de 2010.

As tabelas, gráficos e análises dos resultados analíticos tornaram possíveis algumas considerações.

Para as campanhas de amostragem de água subterrânea realizadas em julho de 2002, março de 2003, julho de 2003 e outubro de 2003, as análises foram realizadas por um mesmo laboratório. Um segundo laboratório efetuou as análises para a campanha de julho de 2007, um terceiro para as análises de outubro de 2008 e um quarto foi responsável pelas análises laboratoriais para a campanha efetuada em abril de 2010. Nota-se que os resultados analíticos para as campanhas de julho de 2002 a outubro de 2003 apresentam um limite de quantificação laboratorial muito elevado, de 10 a 50 µg/L. Maior precisão laboratorial é necessária para se obter resultados mais representativos para realizar conclusões mais acuradas. Portanto, estes dados serão descartados das interpretações, que serão realizadas apenas com os dados das campanhas de amostragem realizadas em julho de 2007, outubro de 2008 e abril de 2010.

Para estas três campanhas é possível observar que as de julho de 2007 e outubro de 2008 apresentaram concentrações de arsênio mais elevadas, sendo detectados em todos os poços e na maioria das vezes acima dos padrões de referência. Os resultados para a campanha de abril de 2010 não foram o esperado,

com detecção do elemento em apenas dois poços de monitoramento. Então, como hipótese para explicar a causa de tal acontecimento, propõe-se uma relação dos valores medidos com a sazonalidade do ano em que houve a amostragem, com relação à uma época chuvosa ou se foi em época seca.

Julho e Outubro são meses que tem baixa precipitação média, diferentemente de abril. Um período de chuvas muito intenso pode causar na diluição de um elemento concentrado na água subterrânea e causar sua não detecção quando da análise laboratorial. Isto pode acontecer dependendo da profundidade em que foi instalado o filtro de um poço de monitoramento, dependendo da espessura do selo de bentonita entre o pré-filtro e a superfície do mesmo e depende também se o meio em que a água de chuva está infiltrando é permeável. Os perfis do Anexo III mostram que os poços foram, de maneira geral, instalados com filtros muito rasos, com profundidades entre 0,3 e 3,0 metros. Mostram também que os selos de bentonita, usados para selar poços de eventuais influências externas, são pouco espessos, variando entre 0,2 e 0,6 metros de profundidade.

Em abril deste ano ocorreu a etapa de campo entre os dias 4 e 19. No dia 6 de abril o município do Rio de Janeiro registrou o maior volume de chuva para um único dia dos últimos 44 anos (MARCHEZI, 2010). As amostragens de água para este campo se iniciaram no dia 08 de abril.

As características construtivas dos poços e os elevados índices pluviométricos anteriores às amostragens são um forte indício para a não detecção do elemento arsênio nas águas subterrâneas da área de estudo na campanha realizada este ano.

Um intenso período de chuvas favorece na oxidação do ambiente, por isso os valores de Eh estão baixos, conforme observado na Tabela 6. Como discutido neste trabalho, as condições que mais favorecem para acumulação de altas concentrações de arsênio em água subterrânea, são as redutoras. Como as condições para a campanha de abril de 2010 se apresentaram oxidantes, não foi detectado arsênio em concentrações expressivas. Diferentemente das campanhas de julho de 2007 e outubro de 2008, onde houve amostragem em épocas de estiagem, sob condições mais redutoras e possibilitando na acumulação de arsênio em águas.

7. Considerações Finais

As atividades realizadas durante o desenvolvimento da disciplina permitiram a realização de algumas considerações finais.

Para o solo, não foi possível estabelecer correlações entre arsênio e ferro e entre arsênio e manganês, tanto para argila orgânica quanto para argila plástica. Então, provavelmente o arsênio não está associado ao ferro como era de se esperar, sugerindo que o As detectado na água não é proveniente da desadsorção de arsênio de óxidos e hidróxidos de ferro.

A presença do arsênio também não deve estar associada a ambientes que favorecem a formação de matéria orgânica. Mesmo sendo um ambiente propício para geração de condições redutoras, a maioria das concentrações do elemento nos solos não foi no horizonte de argila orgânica. Portanto, o As detectado na água provavelmente não é proveniente da desadsorção matéria orgânica.

A ocorrência de arsênio está associada à camada de argila plástica, a qual apresenta concentrações deste elemento em uma mesma ordem de grandeza, distribuída uniformemente por toda área em estudo.

Os valores detectados para o arsênio variaram de $< 0,1$ a $8,87$, não apresentando, assim, concentrações anômalas quando em comparação com as concentrações em argilas e solos do mundo. Portanto, as baixas concentrações de arsênio indicam que não há uma anomalia geoquímica do elemento no solo da região.

Para a água subterrânea não foi possível estabelecer correlações entre arsênio e os outros parâmetros analisados, pois o elemento foi detectado em apenas dois poços de monitoramento para a campanha de amostragem realizada para este trabalho. Mas para os elementos ferro e manganês, alguns poços apresentam concentrações que chegam a ultrapassar duas ordens de grandeza os limites estabelecidos pelo CONAMA. Isto é uma evidência que o arsênio não tem correlação com o ferro e o manganês, pois mesmo com esses dois últimos aparecendo em concentrações elevadas, o arsênio permanece indetectável.

Para a campanha de amostragem de julho de 2007 nota-se que concentrações de arsênio variam de acordo com o pH da água.

As campanhas de amostragem realizadas em julho de 2007 e outubro de 2008 apresentaram concentrações de arsênio acima dos limites da Resolução CONAMA nº 420/2009 estabelecidos a $10,0 \mu\text{g/L}$ para a maioria dos poços de monitoramento. Fato que não foi verificado na campanha realizada em abril deste ano. Então foi sugerido que este fato ocorreu devido a sazonalidade do ano em que houve a amostragem.

Julho e Outubro são meses que tem baixa precipitação média, diferentemente de abril. Um período de chuvas muito intenso pode causar na diluição de um elemento concentrado na água subterrânea e causar na não detecção do mesmo quando analisado em laboratório. As características construtivas dos poços e os elevados índices pluviométricos anteriores às amostragens em abril deste ano são um forte indício para a não detecção do elemento arsênio nas águas subterrâneas.

Um intenso período de chuvas favorece na oxidação do ambiente, por isso os valores de Eh estão baixos. Como discutido neste trabalho, as condições que mais favorecem para acumulação de altas concentrações de arsênio em água subterrânea, são as redutoras. Como as condições para a campanha de abril de 2010 se apresentaram oxidantes, não foi detectado arsênio em concentrações expressivas. Diferentemente das campanhas de julho de 2007 e outubro de 2008, onde houve amostragem em épocas de estiagem, sob condições mais redutoras e possibilitando na acumulação natural de arsênio em águas.

Considerando-se a ocorrência de arsênio na camada de argila plástica em mesma ordem de grandeza, parece provável que sua presença na água subterrânea seja controlada pelas condições de óxi-redução.

8. Referências

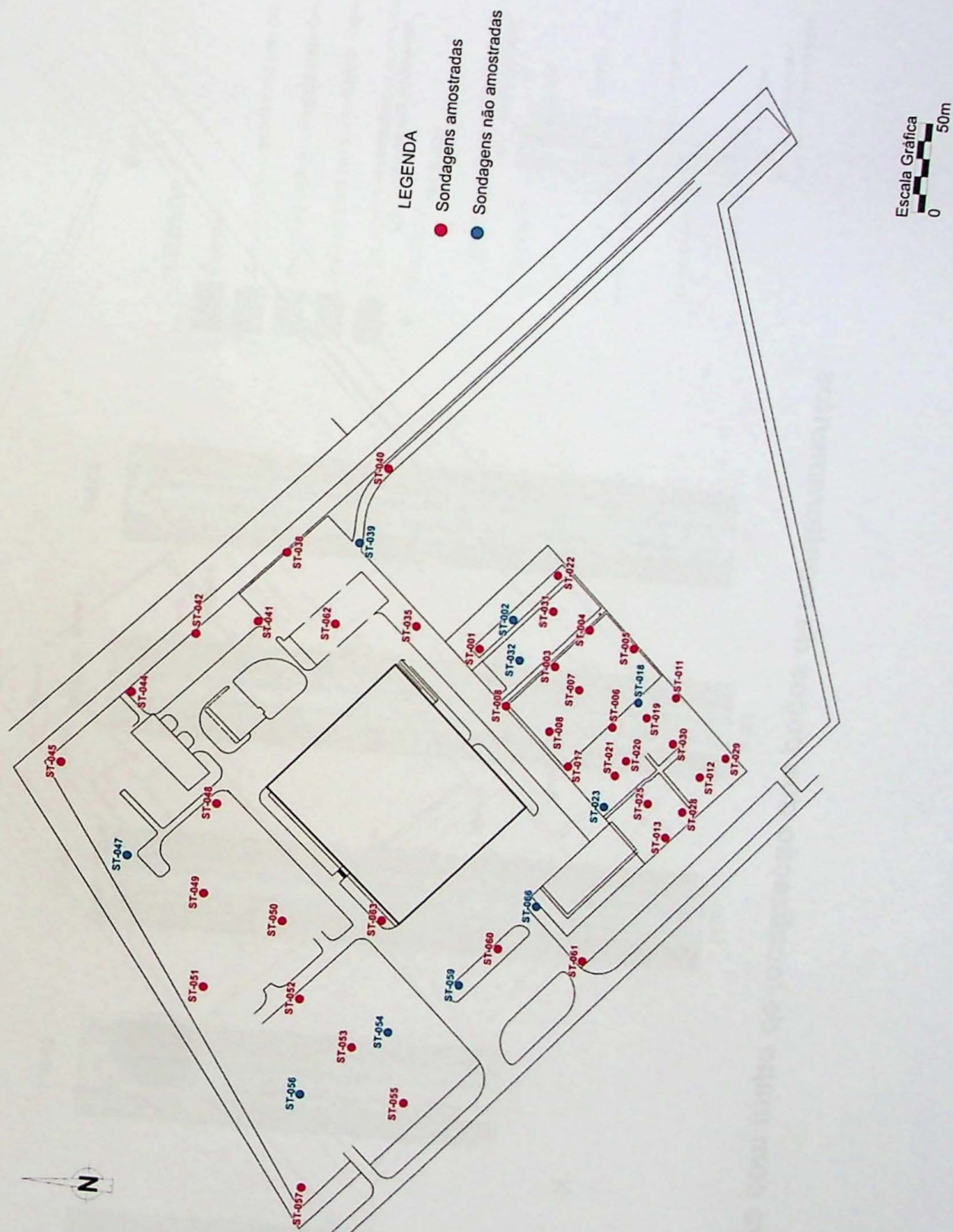
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Norma para amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento - Métodos de purga - NBR 15847:2010. Rio de Janeiro, 2010.
- ANDREWS, J. E., BRIMBLECOMBE, P., JICKELLS, T. D., LISS, P. S., REID, B. An introduction to environmental chemistry. 2nd Edition, 2004. p. 178-180.
- ASTM, Method E1527-05, Standard Practice for Environmental Site Assessments: Phase 1 Environmental Site Assessment Process, American Society for Testing and Material Standards, West Conshohocken, Pennsylvania, 2005.
- ASTM, Method D6771-02, Standard Practice for Low-Flow Purging and Sampling for Wells and Devices Used For Ground Water Quality Investigations. American Society for Testing and Material Standards, West Conshohocken, Pennsylvania, 2002.
- BAIRD, C. Química Ambiental. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BERTIN, P., Métabolisme de l'arsenic chez les procaryotes: de la résistance à la détoxication. UDS-Faculté des sciences de la vie, 2005.
- BGS, DPHE, 2001. Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. In: Kinniburgh, D.G., Smedley, P.L. (Eds.), British Geological Survey (Technical Report, WC/00/19. 4 Volumes). British Geological Survey, Keyworth.
- BOSCARDIN BORGHETTI, N. R., BORGHETTI, J. R., ROSA FILHO, E. F. Educação: Águas subterrâneas, o que são?, 2004. Disponível em: <<http://www.abas.org.br/educacao.php#ind24>>. Primeiro acesso em 13/03/10.
- BOYLE, R. W., JONASSON, I. R. The geochemistry of As and its use as an indicator element in geochemical prospecting. J. Geochem. Explor, 1973. 2, 251-296.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Investigação confirmatória. In: CETESB, Manual de gerenciamento de áreas contaminadas, cap. VI, 2001. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/manual.asp>. Primeiro acesso em 28/03/10.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução Nº 420, de 28 de Dezembro de 2009.
- CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Fonte: Mapa Geológico do Estado do Rio de Janeiro - Ministério de Minas e Energia, Governo do Estado do Rio de Janeiro, 2001.
- DEUTSCH, W. J. Groundwater Geochemistry. Practical applications metals contamination, 1997. p. 168-170, 174-175.
- DZOMBAK, D.A., MOREL, F.M.M., Surface Complexation Modelling- Hydrous Ferric Oxide. John Wiley, New York, 1990.
- GOOGLE, Google Maps, 2010. Disponível em: <<http://maps.google.com.br/maps>>. Primeiro acesso em 10/07/10.
- HENKE, K.R., Arsenic: enviromental chemistry, health threats, and waste treatment. 1st Edition, John Wiley, 2009. p. 9-59, 313-324.

- HEM, J. D. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. 3rd Edition. US Geological Survey Water-Supply Paper 2254, 1989.
- MACHADO, F. B. Banco de Dados Museu "Heinz Ebert" - Elemento Nativo - Arsênico, 2003. Disponível em:
<<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/elementos%20nativos/arsenico.html>>. Primeiro acesso em 11/03/10.
- MARCHEZI, F. Em 12 horas, chuva ultrapassa o dobro esperado para o mês inteiro no Rio. Jornal O Estadão, 2010. Disponível em: <http://www.estadao.com.br/noticias/cidades,em-12-horas-chuva-ultrapassa-o-dobro-esperado-para-o-mes-inteiro-no-rio,534397,0.htm>. Primeiro acesso em 20/09/10.
- MARTINS, A.M., CAPUCCI, E., CAETANO, L.C., CARDOSO, G., BARRETO, A.B.C, MONSORES, A.L.M., LEAL, A.S., VIANA, P., Hidrogeologia do Estado do Rio de Janeiro, Síntese do estágio atual do conhecimento, XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2006.
- MOORE, J.N., FICKLIN, W.H., JOHNS, C., Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. Environ. Sci. Technol, 1988. 22, 432-437.
- PFEIFER, H.-R., GUEYE-GIRARDET, A., REYMOND, D., SCHLEGEL, C., TEMGOUA, E., HESTERBERG, D., CHOU, J., Dispersion of natural arsenic in the Maltanone watershed, Southern Switzerland: Field evidence for repeated sorption-desorption and oxidation-reduction processes, 2004. Geoderma, 122, 205-234.
- PRIOSTI, V.M., O Distrito Industrial de Santa Cruz: implantação, impactos para a região e perspectivas. Monografia de Bacharelado. Rio de Janeiro, UFRJ, Instituto de Economia, 1997.
- SMEDLEY, P.L., KINNIBURGH, D.G. Applied Geochemistry 17 - A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. British Geological Survey, 2002. p. 517-568.
- SMEWW, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater has represented. In: American Water Works Association (ed), 21th edition, 2005, p.34-39.
- VELOSO, R. W. Introdução a Geoquímica do Arsênio, 2007. Disponível em: <<http://divulgarciencia.com/categoria/arsenio/>>. Primeiro acesso em 10/03/10.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency, Low Flow Ground-Water Sampling Procedures - EPA/540/S-95/504. Washington, DC, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996.
- WHO, Chemical fact sheets. In: World Health Organization (ed) Guidelines for drinking-water quality, 3rd edition, World Health Organization, Geneva, 2004. p.306-308.

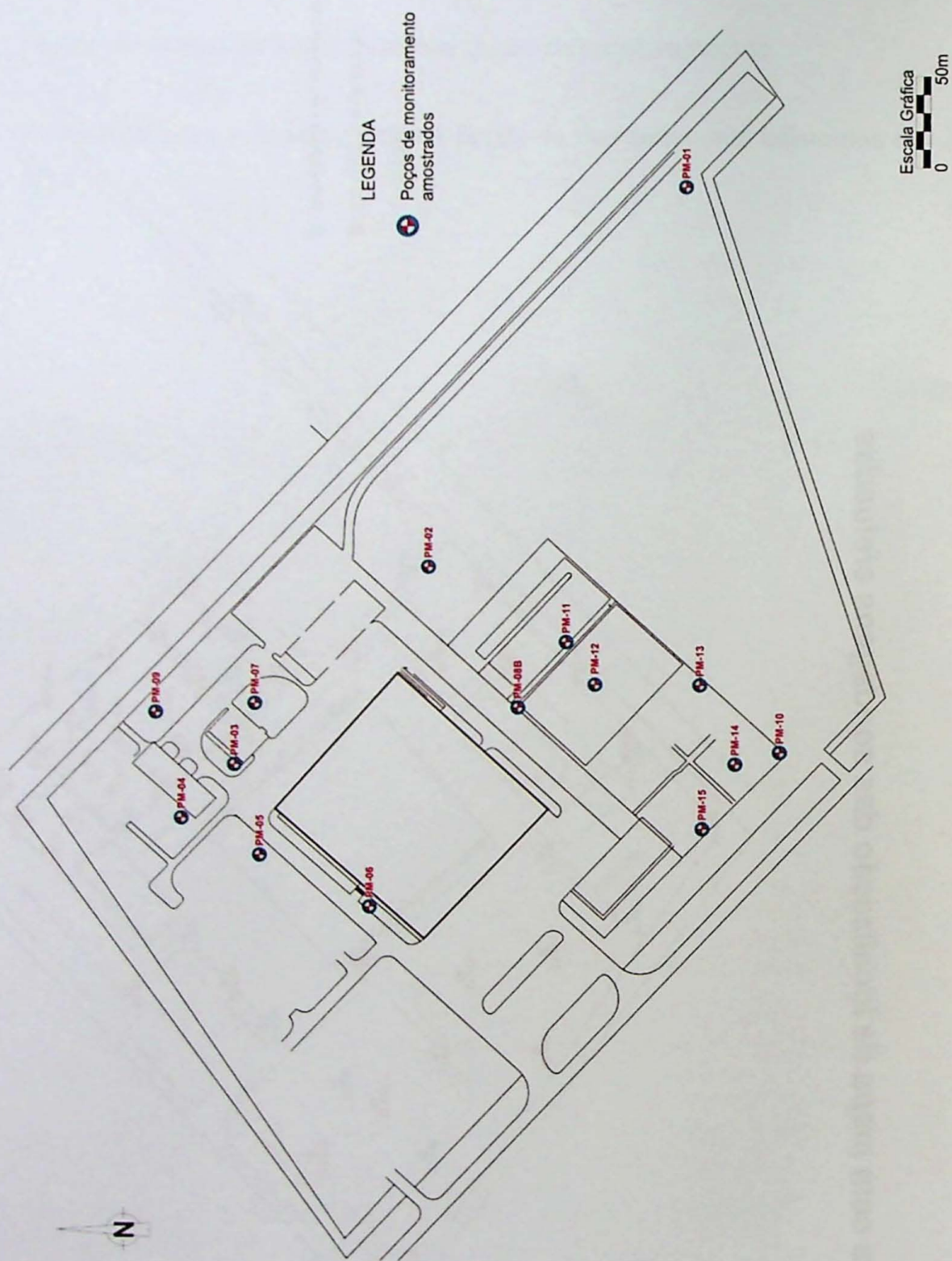
Anexos

- I. Figura com mapa de localização das sondagens efetuadas
- II. Figura com mapa de localização dos poços de monitoramentos
- III. Perfis litológicos e construtivos dos poços de monitoramento existentes na área

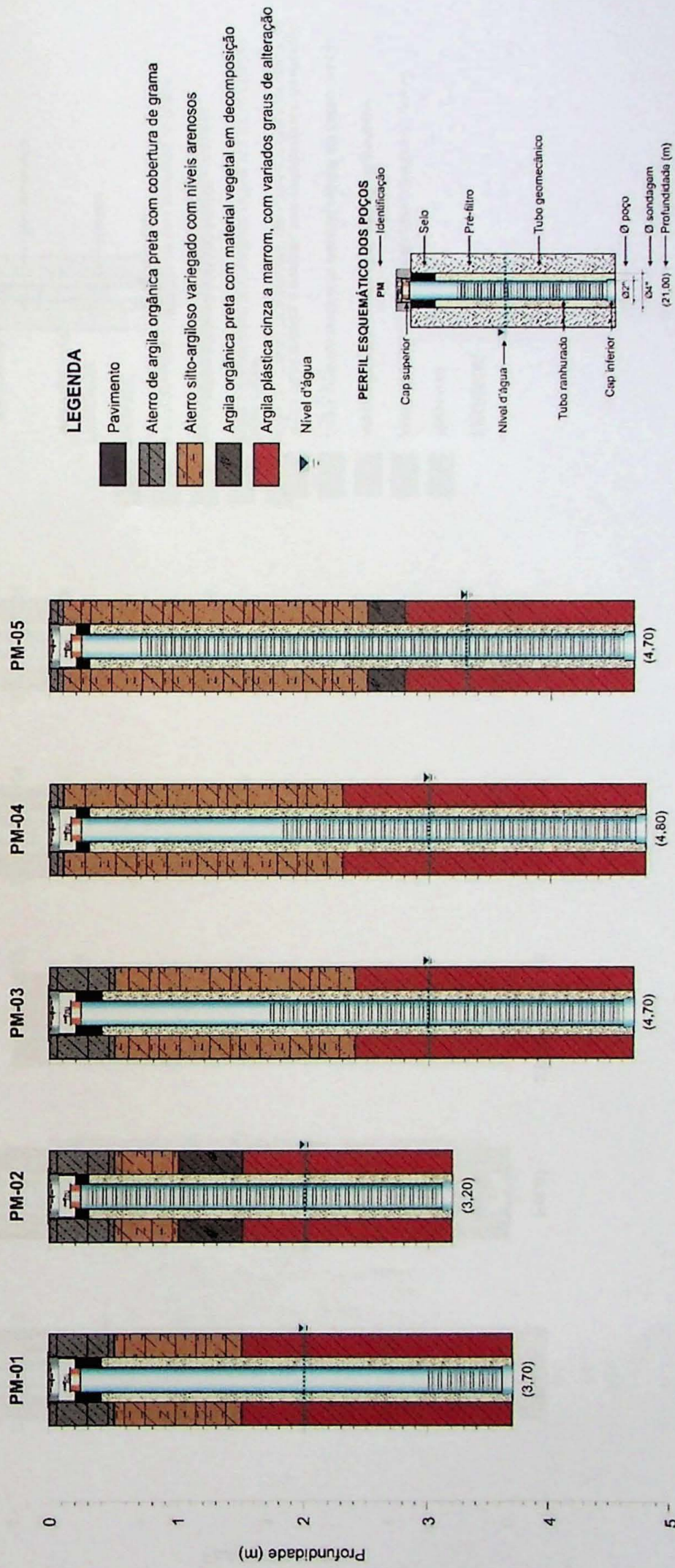
I. Figura com mapa de localização das sondagens efetuadas



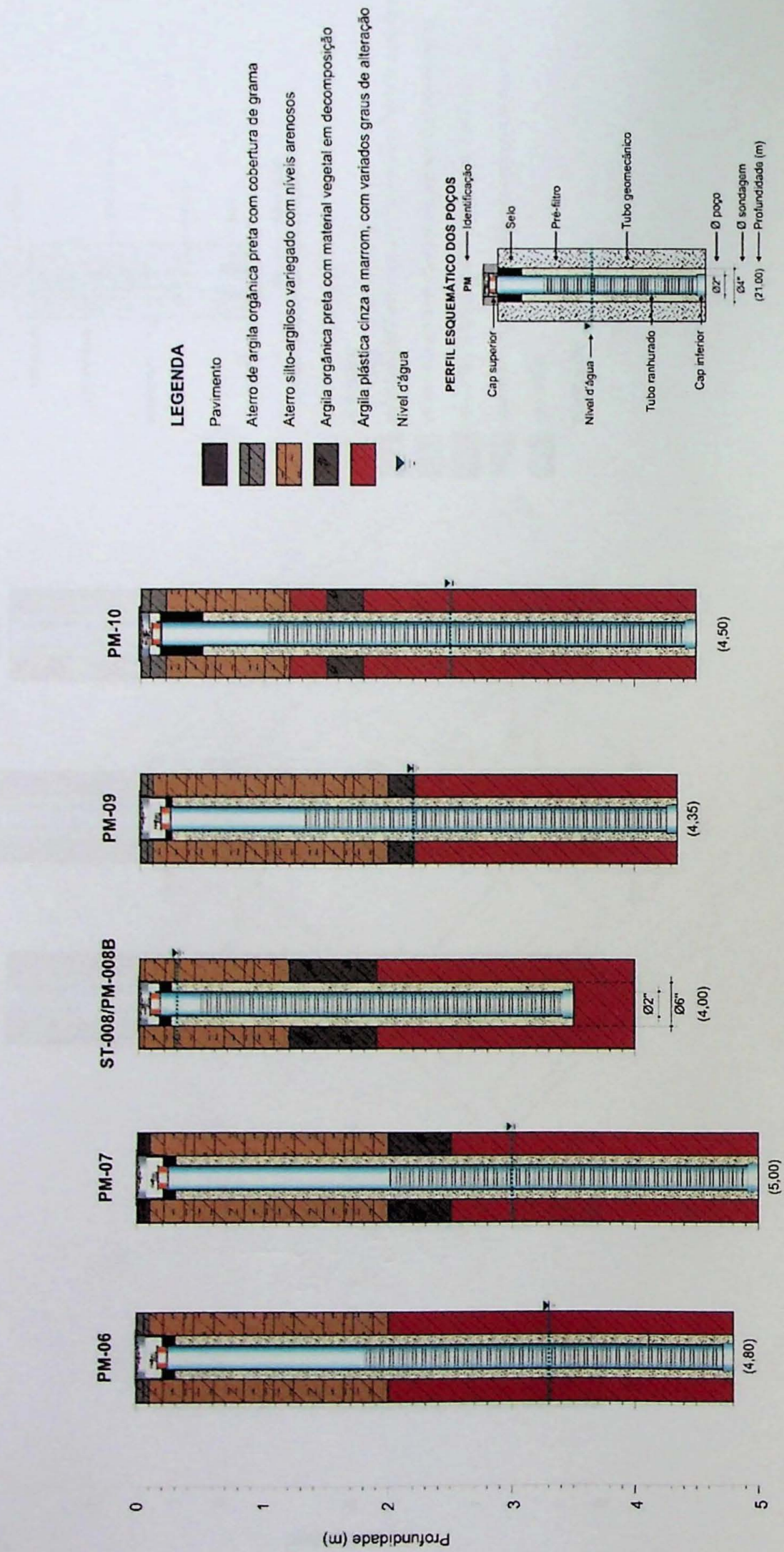
II. Figura com mapa de localização dos poços de monitoramentos



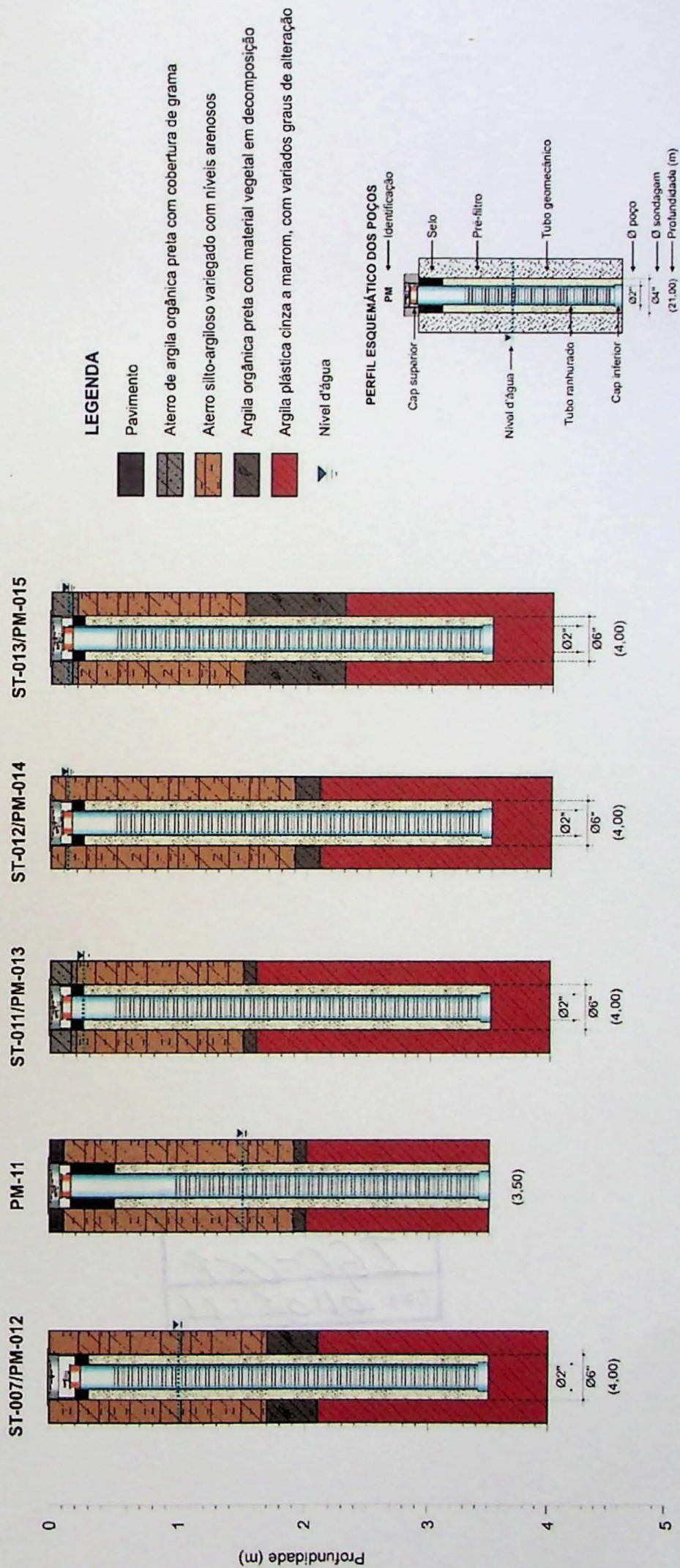
III. Perfis litológicos e construtivos dos poços de monitoramento existentes na área



III. Perfis litológicos e construtivos dos poços de monitoramento existentes na área



III. Perfis litológicos e construtivos dos poços de monitoramento existentes na área



DOAÇÃO _____

IGC-USP

Data: *21/02/11*

