Universidade Estadual Paulista

"Júlio de Mesquita Filho"

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

DIAGNÓSTICO AMBIENTAL DE SOLO CONTAMINADO POR CROMO DE CURTUME EM MOTUCA (SP) POR MÉTODOS GEOFÍSICOS

Lívia Portes Innocenti Helene

Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moreira

Dissertação de Mestrado elaborada junto ao Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Rio Claro – SP

2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"Júlio de Mesquita Filho"

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

Lívia Portes Innocenti Helene

DIAGNÓSTICO AMBIENTAL DE SOLO CONTAMINADO POR CROMO DE CURTUME EM MOTUCA (SP) POR MÉTODOS GEOFÍSICOS

Dissertação de Mestrado elaborada junto ao Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moreira

Rio Claro -SP

2016

628.55 Helene, Lívia Portes Innocenti
H474d Diagnóstico ambiental de solo contaminado por cromo de curtume em Motuca (SP) por métodos geofísicos / Lívia Portes Innocenti Helene. - Rio Claro, 2016
74 f. : il., figs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: César Augusto Moreira

1. Solos - Poluição. 2. Contaminação subterrânea. 3. Couro. 4. Resistividade. 5. Cargabilidade. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. César Augusto Moreira

_____

Prof. Dra. Anna Silvia Palcheco Peixoto

_____

Dra. Andrea Teixeira Ustra

_____

Lívia Portes Innocenti Helene

_____

(aluna)

Rio Claro, 17 de junho de 2016

Aprovada

AGRADECIMENTOS

Essa dissertação é fruto de muito trabalho e dedicação que não seriam possíveis sem ajuda. Dessa forma, agradeço com essas poucas palavras algumas pessoas que foram importantes para o início e conclusão desse trabalho.

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e por me iluminar durante todo o caminho colocando pessoas especiais em minha vida. À Ele devo todas as minhas conquistas.

Ao professor César Augusto Moreira por mais uma vez, mesmo com muitos orientandos, dedicar tempo e esforço ao meu trabalho sendo sempre solícito. Obrigada pela paciência em ensinar, pelo apoio nos resultados positivos e negativos, pelo incentivo e por confiar no meu trabalho. Mais do que um orientador é um referencial de educador, profissional e pessoa.

Agradeço e dedico esse título aos meus pais Álvaro Atílio Innocenti Helene e Celisa Portes Innocenti Helene por todo apoio durante a jornada da vida, não sendo diferente durante esse período de pós-graduação. Mãe, gratidão por estar presente de corpo, alma e orações em tudo o que eu opto por fazer, devo minha vida a você e palavras não são suficientes para retribuir e expressar o meu amor.

Dedico também aos meus irmãos Gabriel Portes Innocenti Helene e Caio Portes Innocenti Helene e também ao meu primo João Riccardi, que são meus anjos e eternos companheiros. Agradeço também a toda a minha família (tias queridas, tios e primos) por sempre me desejarem coisas boas e estarem presentes de alguma forma.

Ao meu namorado João Lucas, por suportar comigo todas as crises e ser o meu maior incentivador profissional. Obrigada por me ouvir, as vezes mais de uma vez, por me ajudar e principalmente por todo o amor e carinho dedicados ao longo desses anos. É por você e por nós que eu planto hoje para colhermos juntos amanhã.

Agradeço também a todos os meus amigos, em especial as minhas amigas de São Manuel, Fernanda Dizeró e Paula Paschoal por compartilharem comigo minha infância, adolescência e a agora a vida adulta. Um agradecimento muito especial as amigas que fiz durante o melhor período da vida: Aline Yoshida, Fernanda Cavallari, Fernanda Esteves, Juliana Soares, Raquel Reis, Nathalia Carmona, Tatiana Sakagami e Tais Salles que sempre me apoiaram e me ajudaram em todos os momentos. São muitos especiais e queridas. Não deixando de lado também todos os amigos que acreditaram em mim e por quem possuo carinho e gratidão enorme.

Aos professores das disciplinas que cursei durante o Mestrado, que contribuíram para a proliferação do conhecimento e a formação de recurso humano capacitado; e aos colegas dos pós que trouxeram grande ajuda e discussões dentro e fora das aulas. Aos professores da banca de qualificação (Prof. Dourado e Prof. Malagutti) pelos bons argumentos e as professoras da banca de defesa (Prof. Anna e Andrea) pelas contribuições e recomendações feitas a esse trabalho.

Agradeço também a CAPES pela concessão da bolsa de mestrado, e aos profissionais do Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente.

RESUMO

O gerenciamento das áreas contaminadas prevê o levantamento de um conjunto de dados que variam desde informações do histórico da ocorrência, diagnóstico, remediação e monitoramento. O assentamento Monte Alegre localizado nos municípios de Motuca – SP e Araraquara- SP foi alvo de disposição irregular de aparas de couro de curtume no solo no ano de 2001 proveniente de indústrias da região. O processo de curtimento envolve o uso de sais de cromo, considerado cancerígeno em sua forma hexavalente. Baseado em indícios prévios, a CETESB realizou análises químicas no local e reconheceu a contaminação do solo em alguns lotes. O presente estudo realizou levantamentos geofísicos em um destes lotes. Foram utilizados os métodos da eletrorresistividade e da polarização induzida, por meio de 10 linhas paralelas de tomografia elétrica em arranjo Schlumberger. Os dados processados são representados em modelos logarítmicos bidimensionais e tridimensionais. A partir dos modelos de inversão 2D, foi possível reconhecer uma alternância de linhas com valores de resistividade, relacionados a áreas impactadas e não impactadas. Para o caso das medidas de cargabilidade, também foi reconhecido esta alternância de valores. A modelagem 3D permitiu uma estimativa de continuidade lateral e em profundidade das áreas contrastantes, além da estimativa de alcance máximo de 4 metros de profundidade, ou seja, restrita ao solo superficial. A análise conjunta entre o histórico ambiental da área e resultados geofísicos permite caracterizar a presença de contaminantes metálicos (Cr) em faixas de solo que recebem leiras de aparas de couro, cuja presença de metal é indicada pela alta cargabilidade (acima de 0,67mV/V), em relação ao padrão natural da área. Decorridos aproximadamente 14 anos da denúncia de lançamento indevido de aparas de couro no assentamento e da completa retirada dos resíduos ainda são reconhecidos claros indícios de contaminação no solo por cromo, possivelmente devido a dissolução em águas de chuva, infiltração no solo e complexação/retenção por argilominerais.

Palavras-chaves: couro, cromo, contaminação, resistividade, cargabilidade.

ABSTRACT

The management of contaminated sites includes the purchase of a dataset ranging from the historical information of the occurrence, preliminary and detail diagnostic, monitoring and remediation. The settlement Monte Alegre located in Motuca (SP) and Araraquara (SP) received an irregular disposal of waste of tannery leather on the soil surface in 2001 by the industries of the region. The tanning process involves the use of chromium salts, considered a carcinogen element in its hexavalent form. Based on preliminary evidence, the environmental state agency performed chemical analysis and recognized soil contamination in some rural properties. This study conducted geophysical surveys at one of these properties. The geophysical methods of resistivity and induced polarization conduced 10 parallel lines of electrical tomography with Schlumberger array. The processed data are presented in two-dimensional and three-dimensional logarithmic models. From the 2D inversion models, it was possible to recognize an alternation in lines that received and incorporated the leather in the soil, and the ones who did not. In the chargeability data, it was also recognized this alternation of values. The 3D modeling allowed an estimate of lateral continuity and depth of contrasting areas, besides the estimate of maximum range of 4 meters in depth, hence restricted to the superficial soil. The analysis of the environmental history of the field and geophysical results, allowed the characterization of the presence of metal contaminants (Cr) in soil, which receive leather indicated by high chargeability (above 0,67mV/V) in relation to the natural pattern of the area. After 14 years of the end of improper release of leather crust in the settlement and the complete removal of the waste, it is still recognized clear indications of contamination on soil by chromium, possibly due to its dissolution in water and infiltration into the soil and complexion/retention by clay minerals.

Keywords: leather, chromium, contamination, resistivity, chargeability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização da área de estudos.....12

Figura 2: Mapa geológico regional.....14

Figura 3: a) perfil de solo alterado; b) solo saprolítico; c) fragmentos de rochas.....16

Figura 4: Mapa hidrogeológico regional.....18

Figura 5: Ciclo e especiação do cromo no ambiente.....23

Figura 6: Relações entre especiação do elemento químico e mecanismo de transportes.....24

Figura 7: Detalhamento dos lotes contaminados.....26

Figura 8: Depósito temporário de aparas.....27

Figura 9: Princípio da Eletrorresistividade.....36

Figura 10: Esquema do arranjo Schlumberger.....36

Figura 11: Formas de condução elétrica em rochas e minerais: a) eletrolítica; b) eletrônica. 37

Figura 12: Fenômeno da polarização induzida: decaimento após o corte da corrente elétrica. 38

Figura 13: Fenômeno da polarização de membrana. Comportamento das cargas (a) antes da aplicação do potencial elétrico e (b) após a aplicação. 39

Figura 14: Fenômeno da polarização eletrônica. Comportamento das cargas (a) antes da aplicação do potencial elétrico e (b) após a aplicação. 40

Figura 15: Polarização Induzida no Domínio do Tempo. 41

Figura 16: Modelo de eletrodo utilizado.....42

Figura 17: Disposição das linhas em campo.....46

Figura 18: Detalhe das linhas de campo (árvores/entre árvores) 47

Figura 19: Restos de couro na área de estudos.....48

Figura 20: Preparação das linhas de campo: a) abertura das covas; b) fixação do eletrodo e adição de água; c) introdução de solução de sulfato de cobre e d) conexão dos eletrodos. 49

Figura 21: Procedimento de programação e aquisição de dados geofísicos.....50

Figura 22: Disposição das linhas paralelas às árvores (A) e entre as árvores (B).....54

Figura 23: Modelos de inversão de resistividade ao longo das linhas de árvores em comparação com a linha de referência.....55

Figura 24: Modelos de inversão de resistividade entre as árvores em comparação com a linha de referência.....56

Figura 25: Modelos de inversão de cargabilidade ao longo das linhas de árvores em comparação com a linha de referência.....58

Figura 26: Modelos de inversão de cargabilidade entre as árvores em comparação com a linha de referência.....59

Figura 27: Área de acúmulo de água, com detalhe para gretas de contração.....60

Figura 28: Modelos em profundidade para os parâmetros de resistividade e cargabilidade com visualização para norte e para sul.....62

Figura 29: Níveis de profundidade para resistividade e cargabilidade.....63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores Orientadores para solos e água subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB,2001) 28

Tabela 2: Análise de solos quanto a presença de cromo total (CETESB, 2002).....29

Tabela 3: Valores Orientadores para solos e água subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2005).....30

Tabela 4: Análise de solos: concentração de cromo total - Lotes em alerta (CETESB, 2002).....31

Tabela 5: Análise de solos: concentração de cromo total - Lotes críticos e entorno (CETESB, 2002).....31

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....09

2. OBJETIVOS.....11

3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA.....12
3.1 Localização 12
3.2.Caracterização Geológica.....13
3.2.1 Contexto Geológico Regional.....13
3.2.1.1. Geologia Local.....16
3.3. Geomorfologia.....17
3.4. Pedologia.....17
3.5. Hidrogeologia.....17

4. QUESTÕES AMBIENTAIS DA INDÚSTRIA DO COURO 19

5. COMPORTAMENTO DO CROMO NO AMBIENTE.....21

6. HISTÓRICO DA CONTAMINAÇÃO.....26
6.1 Diagnóstico de áreas contaminadas.....32

7. MÉTODOS GEOFÍSICOS.....34
7.1. Método da Eletrorresistividade.....35
7.2. Método da Polarização Induzida.....37
7.3. Técnica e Arranjo de Campo.....43

8. TRABALHOS DE GEOFÍSICA EM ÁREAS CONTAMINADAS POR CROMO.....44

9. AQUISIÇÃO E PROCESSAMENTO DOS DADOS.....46
9.1 Procedimentos de aquisição dos dados.....46
9.2 Processamento dos dados.....50

10. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....53
10.1. Resistividade.....53
10.2. Cargabilidade.....57
10.3. Resistividade e Cargabilidade em modelos tridimensionais.....61
10.4 Diagnóstico ambiental final.....64

11. CONCLUSÕES.....66

12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....68

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A expressiva contaminação do meio físico é uma consequência indesejada do rápido processo de industrialização da economia ocorrido nos países desenvolvidos e em desenvolvimento no século XX. A crescente urbanização da sociedade levou as indústrias a atender uma demanda cada vez maior de produtos e serviços, buscando realizar cada vez mais em um tempo cada vez mais curto. Esse fenômeno de crescimento fez com que o enfoque dentro das indústrias fosse apenas no processo produtivo, negligenciando o uso de matérias primas, a saúde do trabalhador e também a produção de grandes quantidades de resíduos, muitas das vezes perigosos a saúde e ao ambiente. O fruto dessa negligência são os atuais problemas ambientais como a grande geração de resíduos e efluentes, contaminação dos solos e águas subterrâneas e superficiais e a consequente escassez de água com qualidade aceitável.

A ausência de legislações no passado fez com que ocorressem disposições inadequadas de resíduos, efetuadas principalmente por empreendimentos como estratégia de evitar custos, uma vez que dar o devido tratamento e disposição aos resíduos, especialmente quando esses são classificados como perigosos oneram o processo produtivo. A destinação clandestina é uma das responsáveis pela contaminação do ambiente subterrâneo, pois é desprovida de medidas ambientalmente corretas que atenuem o impacto de elementos perigosos no meio.

Nos estudos ambientais de áreas contaminadas, é de extrema importância o conhecimento do histórico da contaminação, das características e do comportamento do contaminante, assim como do meio impactado para direcionar os esforços de investigação, diagnóstico e remediação (CETESB,2001).

A caracterização dessas áreas pode ser feita por técnicas de investigação como os métodos diretos, com análises físicas e análises químicas de amostras do meio. Os resultados quantitativos apresentados por esses métodos são muito utilizados no diagnóstico e monitoramento, porém não são representativos em termos espaciais, pois a amostragem de solo ou água é pontual e localizada.

Tendo em vista a necessidade de determinar espacialmente a pluma de contaminação para fins de diagnóstico e projetos de remediação mais precisos, a geofísica se apresenta como um instrumento de investigação não invasiva, de baixo custo e com ampla cobertura lateral e em profundidade. A geofísica utiliza as propriedades físicas dos materiais como densidade, magnetismo, condutividade elétrica, radioatividade, etc. como ferramenta de estudo e de detecção e mapeamento da subsuperfície (MUSSETT & KHAN, 2009).

Os métodos geoelétricos (eletrorresistividade, polarização induzida e potencial espontâneo) se utilizam de propriedades elétricas intrínsecas dos materiais e de seu contraste com o meio para determinar a abrangência da contaminação. São muito utilizados nesse tipo de estudo uma vez que os principais contaminantes (hidrocarbonetos, organoclorados e metais) alteram as propriedades físicas do meio, sendo passíveis de detecção.

Além da caracterização da área, estudos ambientais de contaminação devem compreender como os contaminantes, uma vez inseridos no meio, se apresentam. O que determina a expressão da contaminação depende da forma química ou especiação do elemento, já que esta afeta a distribuição, mobilidade e toxicidade do mesmo. A especiação pode ser entendida como a forma que um elemento, uma vez inserido no meio se apresenta: livre, complexado, adsorvido ou precipitado. Muitos agentes controlam a especiação, sendo os mais importantes o pH e o Eh (PLANT et al., 1996).

A área de estudos desse trabalho, trata-se de uma área rural de movimentos sociais conhecida como Assentamento Monte Alegre localizada na cidade de Motuca (SP). O assentamento é divido em lotes familiares onde os agricultores cultivam frutas e leguminosas, além de criarem animais. No ano de 2001, o assentamento foi vítima da disposição irregular de resíduos de curtumes, indústrias de transformação de peles de animais em couro. O couro é curtido nos curtumes com grandes quantidades de sais de cromo, que em contato com o organismo em grandes concentrações tem potencial cancerígeno e acarretador de outras doenças.

Foram dispostas no assentamento cerca de 200 toneladas de aparas (restos) de couro curtido. As famílias de assentados, desconhecendo a procedência do resíduo, incorporaram essas aparas no solo e nas covas das plantações, contaminando assim o ambiente subterrâneo.

A contaminação por metais como o cromo podem causar problemas ambientais e de saúde pública. Diante dessa motivação, o presente trabalho propõe o uso de métodos geoelétricos para avaliação da contaminação em um dos lotes do assentamento que incorporaram as aparas de couro no solo.

2. OBJETIVOS

Este trabalho objetiva avaliar o contraste de propriedades físicas medidas pelos métodos geofísicos da eletrorresistividade e da polarização induzida numa área contaminada por cromo proveniente de resíduos de curtume.

Objetivos específicos:

- Integrar análises químicas previamente realizadas, com o estudo geofísico de modo a complementar o entendimento da contaminação;

- Avaliar os resultados de resistividade e cargabilidade de forma a apontar a eficiência dos métodos na determinação do contaminante em subsuperfície;

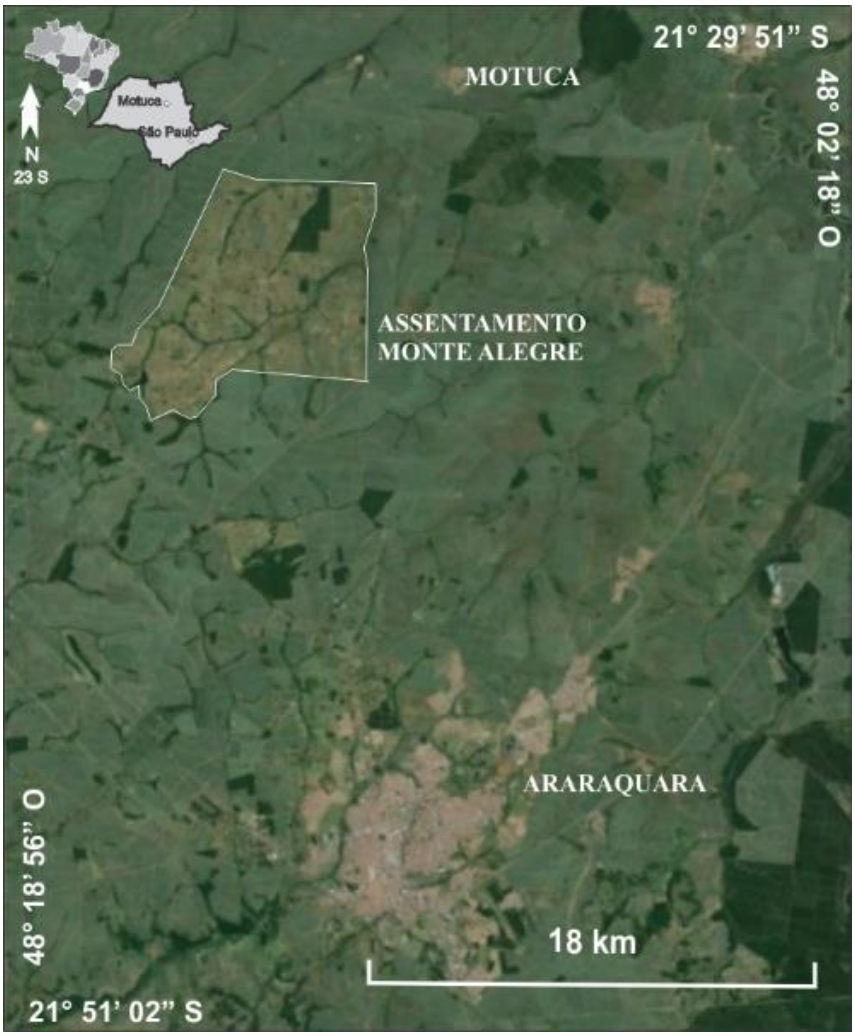
- Estudar o comportamento do cromo no ambiente para auxiliar na interpretação geofísica, por meio de produtos 2D e 3D.

3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

3.1 Localização

A área de estudos está localizada no município de Motuca – SP no assentamento rural de responsabilidade do ITESP (Instituto de Terras do Estado de São Paulo) denominado Assentamento Monte Alegre (Figura 1).

Figura 1 – Localização da área de estudos.



A Fazenda Monte Alegre está localizada na divisa entre os municípios de Motuca e Araraquara e foi adquirida pelo Governo do Estado de São Paulo no ano de 1940 com o objetivo de produzir madeira para a Estrada de Ferro de Araraquara.

Entretanto, algumas décadas depois com a criação da Ferrovia Paulista S.A., a fazenda ficou ociosa e foi alvo de movimento sociais de reforma agrária. Entre os anos de 1985 e 1986 a fazenda foi ocupada e passou a ser de responsabilidade do ITESP, que criou e gerenciou o Assentamento Rural Monte Alegre (SOUZA et al., 2008). Atualmente o assentamento Monte Alegre possui um total de 270 lotes, sendo 76 no município de Araraquara e 194 no município de Motuca, num total de 3846,37 hectares (ITESP, 2015).

3.2. Caracterização Geológica

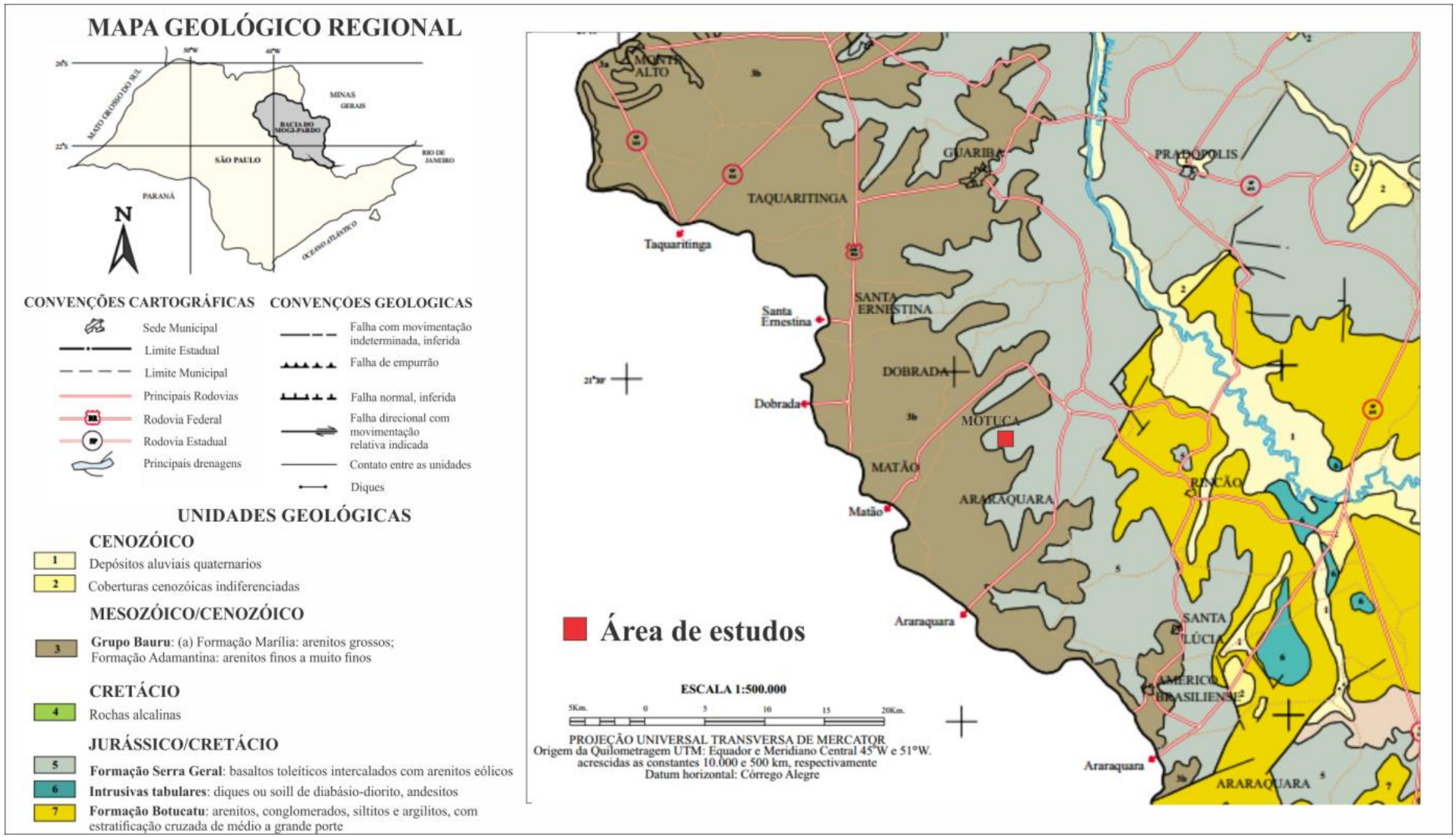
3.2.1. Contexto Geológico Regional

A área de estudo está inserida na Bacia Sedimentar do Paraná, ampla região sedimentar que compreende o sudeste do continente sul-americano, estendida por porções territoriais do Brasil meridional, Paraguai oriental, nordeste da Argentina e norte do Uruguai, num total próximo a 1,5 milhão de quilômetros quadrados. Seu registro representa uma bacia sedimentar de interior cratônico, tipo sinéclise, de forma elíptica, com maior eixo na direção N-S, tendo seu limite atual definido por limites erosivos relacionados em grande parte à história geotectônica meso-cenozóica do continente (MILANI et al., 2007).

O registro estratigráfico da Bacia do Paraná é composto por um pacote sedimentar-magmático com aproximadamente 7 mil metros de espessura. O depocentro coincide aproximadamente com o Rio Paraná, embora o eixo principal de deposição tenha variado durante a história da bacia. O conteúdo litológico da bacia compreende estratos cujas idades variam do NeoOrdoviciano ao Neocretáceo.

De acordo com o Mapa Geológico do Estado de São Paulo (DAEE/UNESP, 1982), no município de Motuca ocorrem a Formação Serra Geral, ao leste e ao oeste a Formação Adamantina, pertencente ao Grupo Bauru (Figura 2).

Figura 2 – Mapa geológico regional



Fonte: Adaptado de CPRM, 1998

A designação de Formação Serra Geral faz referência à província magmática relacionada aos derrames e intrusivas que recobrem $1{,}2x10^6$ km^2 da Bacia do Paraná, (MELFI et al., 1988) e pertencente ao Grupo São Bento. As variações composicionais, os dados geocronológicos, as características texturais e o arranjo entre derrames e intrusivas da bacia, possibilitaram a divisão deste magmatismo Serra Geral em fácies distintas, relacionadas do magmatismo máfico ao magmatismo intermediário a félsico.

Segundo Lopes & Salvador (2005), a Formação Serra Geral é resultado de intenso magmatismo fissural ocorrido acerca de 130 milhões de anos, gerando espessos depósitos de lavas e intrusões, associados a uma extensa rede de diques múltiplos de níveis de soleiras intrudidos na pilha sedimentar.

A Formação Serra Geral apresenta ocorrência generalizada na Bacia do Paraná e é constituída por lavas basálticas, toleíticas, de textura afanítica, coloração cinza a negra, amigdaloidal no topo dos derrames e juntas verticais e horizontais. Arenitos médios, com estratificação cruzada tangencial, ocorrem principalmente na porção basal. Apresenta contato inferior discordante com a Formação Botucatu e superior discordante com as formações Caiuá, Bauru e Cachoeirinha (SCHNEIDER et al., 1974).

O Grupo Bauru ocupa cerca de 40% da área do estado de São Paulo, e está presente na área de estudo. É constituído por uma sequência sedimentar de rochas siliclásticas de origem continental, depositadas no Cretáceo Superior, que recobrem discordantemente os derrames basálticos da Formação Serra Geral (VIEIRA, 1981).

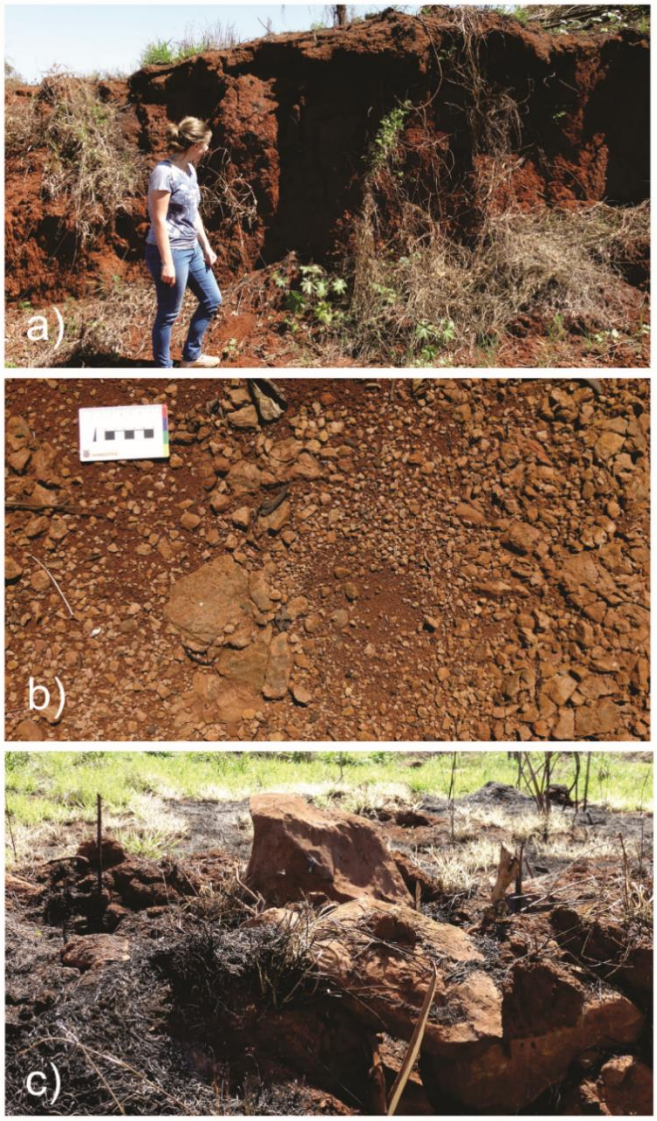
Esta unidade geológica é resultante de sedimentação da área de depressão local no âmbito da Bacia do Paraná, ocorrida no Cretáceo Superior, após eventos vulcânicos generalizados que deram origem à Formação Serra Geral (ALMEIDA et al., 1981; PAULA & SILVA et al., 2003). Entre as formações do Grupo Bauru, estão a Formação Adamantina, Marília, Caiuá e Santo Anastácio, sendo que apenas a Formação Adamantina é representativa na área de estudo.

A Formação Adamantina é composta por arenitos com granulometria fina a muito fina de cor rósea a castanho. Esta unidade é caracterizada pela heterogeneidade litológica, com arenitos alternados com bancos de lamitos, siltitos e arenitos lamíticos, de cor castanho avermelhada a cinza castanho, maciços ou com estratificação plano-paralela (SOARES et al., 1980). Sua deposição remete a uma fase de embaciamento em relação às áreas circunvizinhas de modo que esta formação transgride a área de sedimentação da Formação Santo Anastácio sotoposta (ALMEIDA et al., 1981).

3.2.1.1 Geologia Local

Durante os levantamentos de campo foram reconhecidos afloramentos e exposições rochosas que permitiram identificar as unidades e litotipos representativos da área. O relevo aplainado da área e seu intenso uso agrícola, aliado a ausência de exposições ao longo de estradas são frequentes na região. A área é caracterizada por solo avermelhado, argiloso e com atividade condicionado ao teor de umidade (Figura 3).

Figura 3 – a) Perfil de solo alterado; b) solo saprolítico c) fragmentos de rochas



3.3 Geomorfologia

De acordo com Ross & Moroz (1997), a região está situada regionalmente na Depressão Periférica, e a nível local majoritariamente na Depressão Mogi-Guaçu, com altimetrias predominantes entre 500 e 600 metros, com declividades entre 5 a 10%.

Na bacia hidrográfica (UGRHI 9 – Mogi-Guaçu), ocorrem também porções do Planalto Residual de São Carlos onde predominam formas de dissecação média a alta, com vales entalhados e com densidade de drenagem média a alta, apresentando um nível de fragilidade potencial médio, sujeitas a erosão (IPT, 2012).

3.4 Pedologia

Segundo Mapa Pedológico do Estado de São Paulo (ICA, 2000), o tipo de solo que predomina na área de estudos é o Latossolo. Características comuns aos solos brasileiros são a composição mineralógica simples (quartzo, caulinita, oxi-hidróxidos de ferro e de alumínio) grande espessura e horizontes com cores dominantemente vermelhas.

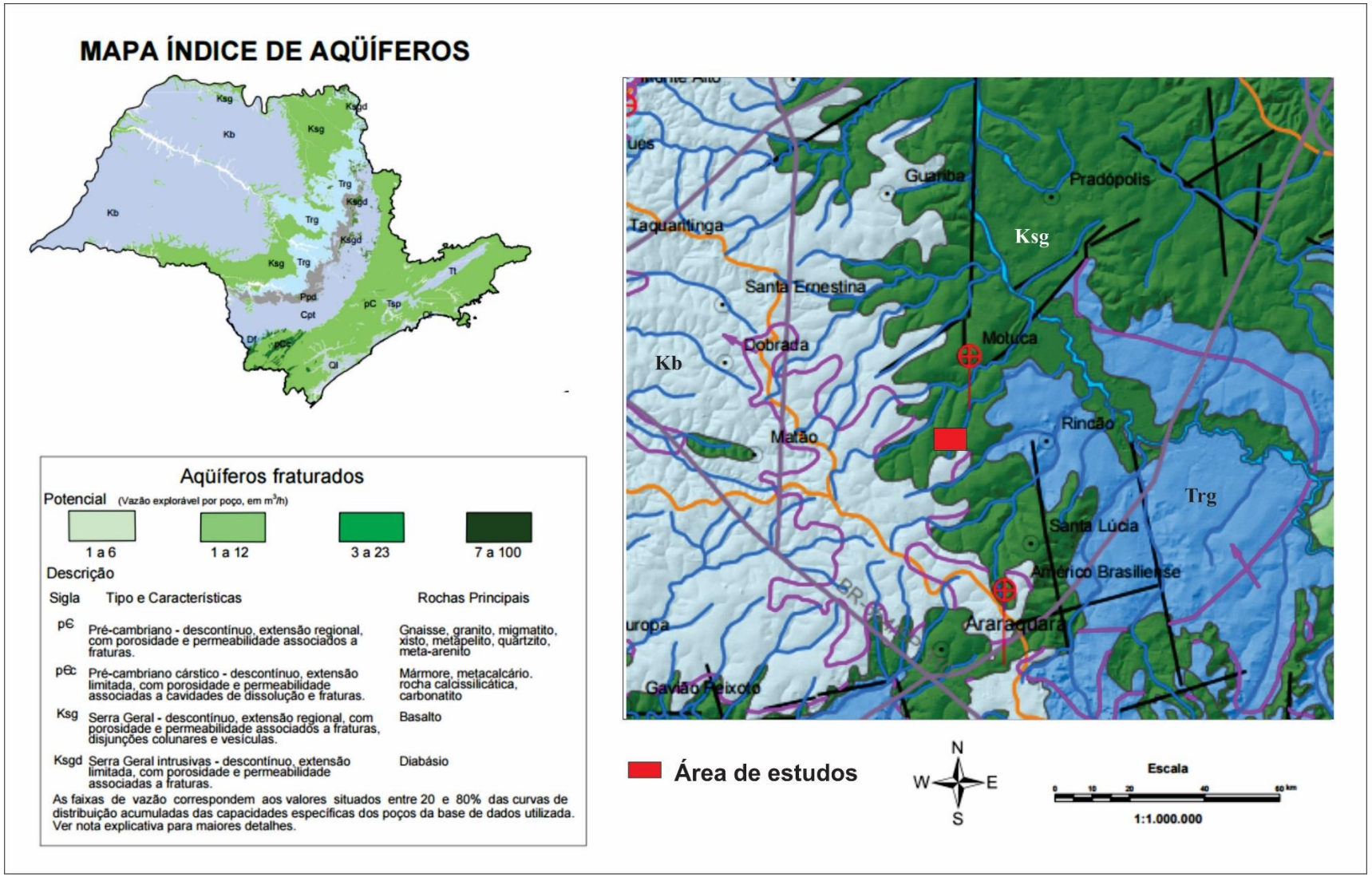
Os Latossolos Vermelhos com caráter férrico que são encontrados no estado de São Paulo tem sua origem pela intemperização de rochas básicas, formados pelo processo denominado latolização, que consiste basicamente na remoção da sílica e das bases (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+} etc.) do perfil do solo. São altamente evoluídos, ricos em argilominerais, oxi-hidróxidos de ferro e alumínio e também pela presença de manganês, que proporcionam alta atividade química nos solos (IPT, 2012).

3.5 Hidrogeologia

O contexto hidrogeológico da região é representado pelo Aquífero Serra Geral (Figura 4). Consiste de um aquífero fraturado, dessa forma o armazenamento da água subterrânea ocorre nas fraturas das rochas. Possui extensão regional e é recoberto pelo Aquífero Bauru, apresentando potencial de produção significativo (DAEE/IG/IPT/CPRM, 2005).

No caso dos basaltos do Aquífero Serra Geral, além das fraturas tectônicas, outros tipos de descontinuidades, importantes para a circulação e armazenamento da água, são representados por fraturas de resfriamento que podem ser verticais ou sub-horizontais.

Figura 4 – Mapa hidrogeológico regional



Fonte: Adaptado de DAEE/IG/IPT/CPRM, 2005

4. QUESTÕES AMBIENTAIS DA INDÚSTRIA DO COURO

O couro é resultado da transformação da pele de animais em materiais imputrescíveis para uso diversos como calçados, vestuário e mobílias. O processo de curtimento do couro é uma área industrial consolidada que vem sendo aprimorada desde o século XVII.

O curtimento consiste no emprego de produtos químicos às peles de maneira a deixá-las com características físicas e mecânicas específicas tais como resistência, textura, cor, impermeabilidade, maciez, flexibilidade, toque e elasticidade (CETESB, 2005b).

Os principais produtos curtentes utilizados são os sais de cromo, que segundo dados da *Internacional Council of Tanner* (ICT) correspondem a 90% do couro manufaturado produzido no mundo (ABDI, 2011). As peles curtidas com sais de cromo apresentam coloração azulada característica dos sais e assim ganham a denominação de couros *wet-blue*.

Ainda que grande produtor de bovinos, o Brasil ocupada a quinta posição na produção de couro, onde o Sul e o Sudeste representam 61% da produção. No ano 2000 mais de 20 milhões de peças de couros foram produzidas (BNDES, 2001).

O principal destino das exportações brasileiras são China, Itália, EUA, Vietnã e Hungria e a porcentagem de exportação em número de peças de couro é de 45,1 % couro *wet-blue*, 40,6 % couro acabado, 13,3% *crust* (raspa) e 1% couro salgado (CICB, 2015).

O panorama da indústria do couro no Brasil aponta os estados de São Paulo e Rio Grande do Sul como os maiores produtores e com um mercado crescente na região Centro-Oeste do país. Por deter um terço do rebanho nacional, a região tem recebido os curtumes que se deslocam do sul e sudeste em busca de matéria-prima, além disso tem ocorrido o processo de verticalização dos frigoríficos, que passaram a incorporar os curtumes dentro de seu processo produtivo, monopolizando o setor coureiro (BNDES, 2001).

É dentro desse cenário de mercado variável, porém com grande potencial produtivo que os curtumes brasileiros buscam adequação as exigências exteriores por meio da aplicação de tecnologias mais limpas, de melhoramento da qualidade do couro desde a criação dos animais ao processo produtivo e o atendimento as legislações ambientais.

A indústria coureira, no seu processo produtivo, apresenta potenciais impactos ambientais que residem principalmente no grande uso de recursos naturais, e na produção de resíduos sólidos e efluentes líquidos. O problema está na grande quantidade de água exigida no processo e no uso do cromo como curtente (ABDI, 2011).

Em estudo realizado pelo Centro Técnico do Couro - SENAI, o consumo total de água é estimado entre 25m³ a 30m³ por tonelada de pele processada, cerca de 0,63 m³ por pele. Comparado ao consumo médio de água pela população que é cerca de 0,18 m³ por habitante, a água passa a ser o insumo mais importante e limitante na operação dos curtumes (CÂMARA & GONÇALVES, 2007).

O uso de grandes vazões de água acarreta em grandes vazões de efluentes, que no processo de curtimento possui características específicas como altos teores de cloretos, cromo, sulfetos e cálcio, além da alta concentração de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio). São águas turvas de cor esverdeada no caso do curtimento ao cromo ou castanhas no caso do curtimento com taninos (compostos polifenólicos extraídos de vegetais) (CETESB, 2005b).

Dentro dos curtumes, o couro é curtido com compostos de cromo que são resistentes à degradação natural, e em concentrações acima dos valores recomendados representam riscos à saúde e ao ambiente.

Os sais de cromo são os principais curtentes utilizados, e são aplicados teores de 2 a 3 % de óxido de cromo (Cr_2O_3) em relação à massa das peles (CÂMARA & GONÇALVES, 2007). O dicromato ($Cr_2O_7^{-2}$) também é utilizado como curtente, mas exige proteção maior no seu manuseio como realização em local isolado, aparelhagem específica e o uso de equipamento de proteção individual (MOREIRA & TEIXEIRA, 2003). Diante do estado químico do dicromato na forma hexavalente, existe um potencial carcinogênico e acarretador de vários problemas de saúde pelo seu potencial tóxico.

O problema na utilização dos sais de cromo está no descarte dos resíduos, estes são classificados pela norma ABNT NBR 10004 de 2004 como resíduos perigosos (Classe I), pois o cromo é um metal resistente à degradação natural no ambiente, que sem tratamento e destinação adequados podem contaminar os solos e as águas subterrâneas.

O resíduo gerado no curtume durante o recorte das peças de couro possui alta toxicidade, e acabam permanecendo no ambiente por muito tempo, pois não são biodegradáveis e são dispostos em locais irregulares sem o devido tratamento.

Em resumo, a geração de quantidades altas de efluente e resíduos, o consumo de recursos naturais e o potencial de contaminação do meio devido ao uso do cromo faz com que os curtumes sejam uma indústria que merece atenção quanto as questões ambientais.

5. COMPORTAMENTO DO CROMO NO AMBIENTE

O cromo existe nos estados de oxidação de Cr^{-2} a Cr^{6}, e os mais comuns devido à sua estabilidade são o cromo trivalente – Cr (III) e o hexavalente - Cr (VI) (WHO,1998; PAPP, 1994; BIELICKA et al, 2005; ATSDR, 2012).

O Cr (III) é essencial no organismo humano e em pequenas quantidades é recomendável para funcionamento adequado do organismo, pois está associado com o metabolismo da glicose, colesterol e ácidos graxos. Por outro lado, o Cr (VI) é tóxico pois consegue atravessar as membranas biológicas e modificar sua estrutura, considerado cancerígeno e mutagênico. (MOREIRA & TEIXEIRA, 2003; CETESB,2012; USEPA,1994).

A absorção humana de cromo pode ocorrer por inalação, contato com a pele e ingestão. A excessiva exposição ao Cr (VI) produz ulceração e perfuração de septo nasal e câncer no aparelho respiratório. No caso da ingestão, por ser um metal bioacumulável ao longo da cadeia alimentar, altas concentrações podem atingir o organismo e ocasionar danos à proteínas e ácidos nucléicos com alto potencial cancerígeno (ATSDR, 2012).

O parâmetro de concentração usado para medição do risco segue os valores orientadores, que são concentrações que definem a qualidade de solos, águas superficiais e subterrâneas em relação a substâncias químicas e são usados como prevenção e controle da contaminação. Os valores atuais para os padrões de cromo no solos e águas subterrâneas no Brasil são definidos pela CONAMA 460 de 2013 a nível federal, e a nível estadual pelos Valores Orientadores de Solos e Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo divulgados pela CETESB por meio da Decisão de Diretoria 45/2014.

Os valores de cromo aceitos para consumo são definidos pela Portaria do Ministério da Saúde 2914 de 2011 com bases em legislações e estudos internacionais, onde o cromo total quanto ao padrão de potabilidade não deve ultrapassar a concentração de 0,05 mg/L.

Não existe atualmente diferenciação na medição de Cr (III) e Cr (VI) nos padrões de qualidade de água potável devido a rápidas mudanças no estado de oxidação sob condições ambientais. Apesar da predominância de cromo trivalente no meio, o estado de valência na natureza é condicionado por alguns aspectos como o potencial de oxirredução; o pH; a presença de compostos oxidantes e redutores; a concentração de cromo total e a formação de complexos de cromo e de sais insolúveis. Assim, para garantir que toda a concentração de cromo seja medida, é necessário utilizar o padrão de cromo total. Entretanto, o valor de referência de qualidade utilizado considera o pior cenário, ou seja, a presença de Cr (VI) em sua totalidade.

No meio físico, o cromo em sua forma metálica não é encontrado livre na natureza, as formas mais estáveis do cromo aparecem na composição de óxidos, sulfatos, cromatos, dicromatos e sais básicos derivados do mineral cromita ($FeCr_2O_4$) (PAPP, 1994; CETESB, 2012).

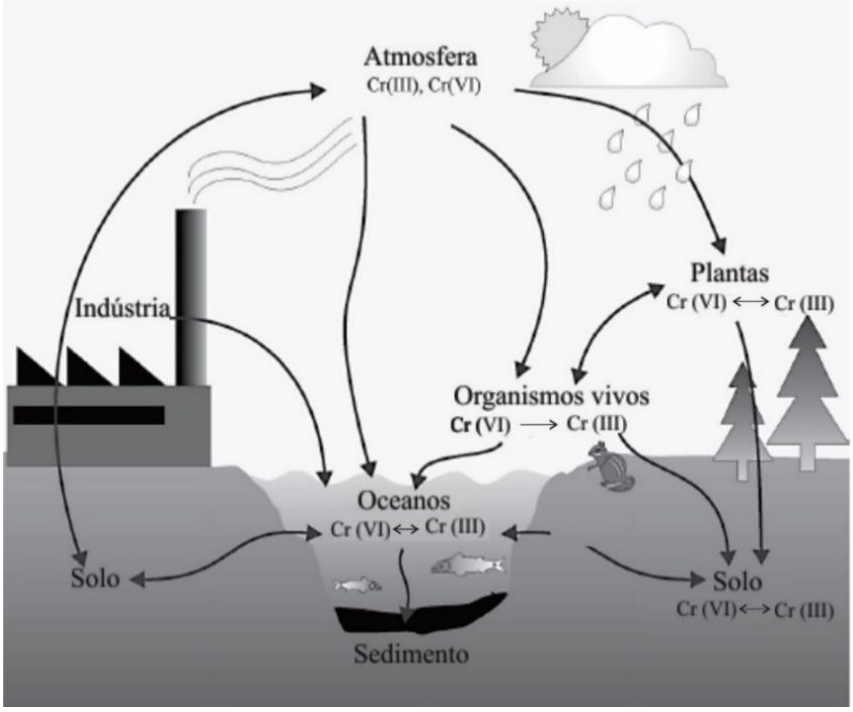
O estado natural do cromo no ambiente é o trivalente. Assim, a presença de cromo haxavalente no meio está associada às atividades antrópicas. Dentre essas estão o refino de minério, o processamento de refratários, aplicação em torres de resfriamento, galvanoplastia, curtumes de couro entre outras (PAPP, 1994; BIELICKA et al., 2005; USEPA, 2010).

Em contato com o meio físico, a área de contaminação pelo metal varia de acordo com fatores meteorológicos, topográficos e da vegetação que determinam sua abrangência. Já dentro dos sistemas solo-água, o transporte é afetado pelo estado de valência do cromo e suas afinidades com compostos químicos e pelas propriedades físicas do meio como dissolução, solubilidade e adsorção (BIELICKA et al., 2005).

Os resíduos contaminados por cromo dispostos regular ou irregularmente no solo são atingidos pela precipitação, onde parte da água escoa superficialmente ou permanece acumulada na superfície e outra sofre infiltração ou evaporação. A água infiltrada e de percolação alcança o solo e interage com as fases sólida, líquida e sua microfauna e flora. Essas interações determinam a mobilidade do metal e afetam o transporte e a retenção do mesmo no meio físico (SOARES et al.,2006).

Os compostos de cromo são persistentes no meio ambiente e são caracterizados pela insolubilidade e imobilidade quando comparado com outros metais. O estrado de valência que prevalece depende do tipo de ambiente encontrado pelo metal: o Cr (VI) predomina em condições oxidantes elevadas, e o Cr (III) em ambientes redutores (Figura 5).

Figura 5 – Ciclo e especiação do cromo no ambiente.



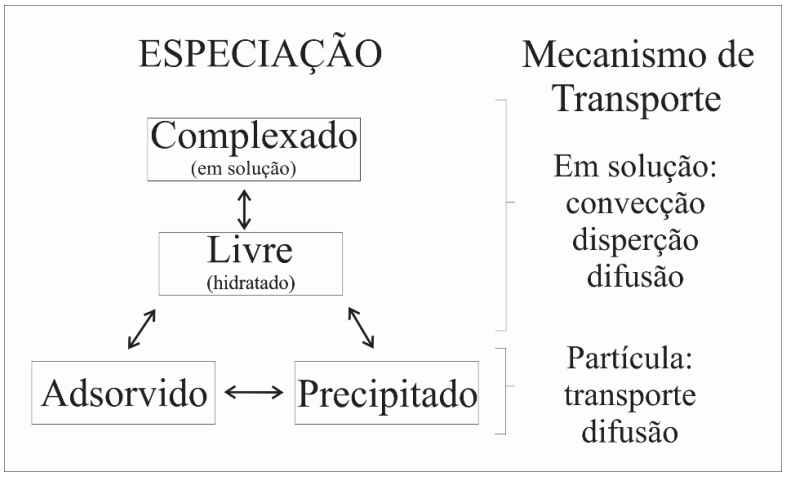
Fonte: Adaptado de BIELICKA et al., 2005

No solo, o cromo pode ser encontrado dependendo de sua especiação, na forma de complexos solúveis ou como partícula adsorvida em materiais argilosos, orgânicos ou óxidos de ferro. O Cr (III) apresenta baixa solubilidade e reatividade o que confere características de baixa mobilidade e toxicidade. Em pH adequado, o Cr (III) precipita como hidróxido de cromo ($Cr(OH)_3$) ou com moléculas orgânicas. Por outro lado, o Cr (VI) apresenta maior mobilidade pois seus ânions são facilmente transportados através do solo e em condições oxidantes podem estar presentes na forma de cromato (CrO_4^{-2}) ou cromato ácido ($HCrO_4^-$), formas solúveis e tóxicas para os organismos vivos (ATSDR, 2012).

A formação de complexos solúveis pode elevar a mobilidade do cromo no solo, essa complexação é favorecida quando o pH é baixo (STACKHOUSE & BENSON, 1989). Entretanto, padrões de migração vertical do cromo no solo indicam que após um período inicial de mobilidade, o cromo forma complexos insolúveis, e passa a ser dificilmente lixiviado.

Em geral, o transporte de massa possui como fatores principais, o tipo de contaminante e as condições ambientais encontradas. O destino do cromo no ambiente subterrâneo é dependente principalmente da especiação do metal, que ocorre em função do potencial de oxidação e do pH do solo e da água. Porém, a forma solúvel está sujeita aos mecanismos associados à migração de contaminantes nas águas subterrâneas como advecção, difusão, dispersão e adsorção (Figura 6).

Figura 6 – Relações entre especiação do elemento químico e mecanismo de transportes.



Fonte: Adaptado de PLANT et al., 1996.

Quando o Cr (VI) em solução atinge o aquífero, é frequente sua conversão em Cr (III) diante do predomínio de condições redutoras. A disponibilidade de agentes redutores comumente encontrados em solos inclui matéria orgânica, Fe (II), sulfato de hidrogênio, enxofre, sulfeto de ferro, amônio e nitrato, que podem proporcionar a redução do Cr (VI) inclusive em condições de superfície (KIMBROUGH et al., 1999).

A matéria orgânica do solo é capaz de reduzir facilmente o Cr (VI), com posterior precipitação ou adsorção na superfície do solo ou sedimentos. O carbono orgânico do solo necessário para a redução está presente nos constituintes da matéria orgânica, ácidos húmicos e fúlvicos. Diante disso, a persistência do Cr (VI) é maior em ambientes com baixos teores de matéria orgânica.

O estudo de Matos et al. (2008), mostra o potencial de redução do Cr (VI) pela matéria orgânica. O trabalho foi desenvolvido em local com contaminação do solo por solução sulfocrômica utilizada em espectrofotometria. O estudo demonstrou forte redução do Cr (VI) à Cr (III) pela matéria orgânica dos solos analisados e que teve redução ainda mais acentuada nos solos em que o pH era ácido.

A redução também pode ocorrer por meio de íons de ferro. O Cr (VI) é um forte agente oxidante, que doa elétrons para oxidação do Fe (II) em Fe (III). Essa reação ocorre mesmo na presença de oxigênio dissolvido, em que a conversão para Fe (III) é inferior por oxidação do cromo somente em ambiente com pH alcalino.

Segundo Rai et. al., (1989), a redução de Cr (VI) por Fe (II) é muito rápida na escala de interesse de problemas ambientais, mesmo na presença de oxigênio dissolvido. Uma vez que ocorre a redução, o Cr (III) e o Fe (III) formam um complexo que precipita em pH ácido.

Minerais que contém ferro na sua constituição, como hematita, biotita e pirita, são potencialmente utilizáveis para a redução do Cr (VI).

A redução de Cr (VI) para Cr (III) tem sido discutida como uma possível técnica de remediação em ambientes altamente contaminados por resíduos que contém cromo devido a grandes possibilidades de redutores encontradas em ambientes naturais (USEPA,1994).

Apesar de pouco interessante em termos ambientais, a oxidação do Cr (III) à Cr (VI) pode ocorrer em condições naturais. Existem poucos mecanismos capazes de realizar essa oxidação, sendo o oxigênio dissolvido e os óxidos de manganês os mais significantes.

Embora o oxigênio atmosférico proporcione a conversão do Cr (III) em Cr (VI) o oxigênio dissolvido na água em condições naturais não causa oxidações mensuráveis. A dificuldade reside no fato do Cr (III) ser encontrado imóvel adsorvido em superfície ou complexado com materiais do solo, ou seja, uma barreira ao processo de oxidação.

No trabalho de Bartlett & James (1979) são observados aumentos na taxa de oxidação do Cr (III) no solo, relacionada à redução do dióxido de manganês ($MnO_{2)}$. Tais reações foram posteriormente comprovadas em laboratório por outros autores.

A oxidação de Cr (III) a Cr (VI) pode aumentar o deslocamento do cromo no solo e no aquífero e aumentar o risco de contaminação. Esta conversão deve ser considerada nos estudos de diagnóstico e remediação, mesmo diante da pequena ocorrência.

Os mecanismos de transporte aplicados aos metais dependem primeiramente de como são encontrados no solo, ou seja, móveis e solúveis ou imóveis e insolúveis. Essa especiação da mobilidade depende das reações de oxidação e redução descritas anteriormente.

Assim, quando encontrado na forma insolúvel, o cromo tem a tendência de sofrer precipitação direta devido a saturação da solubilidade ou mesmo quando complexados a outros compostos como o ferro.

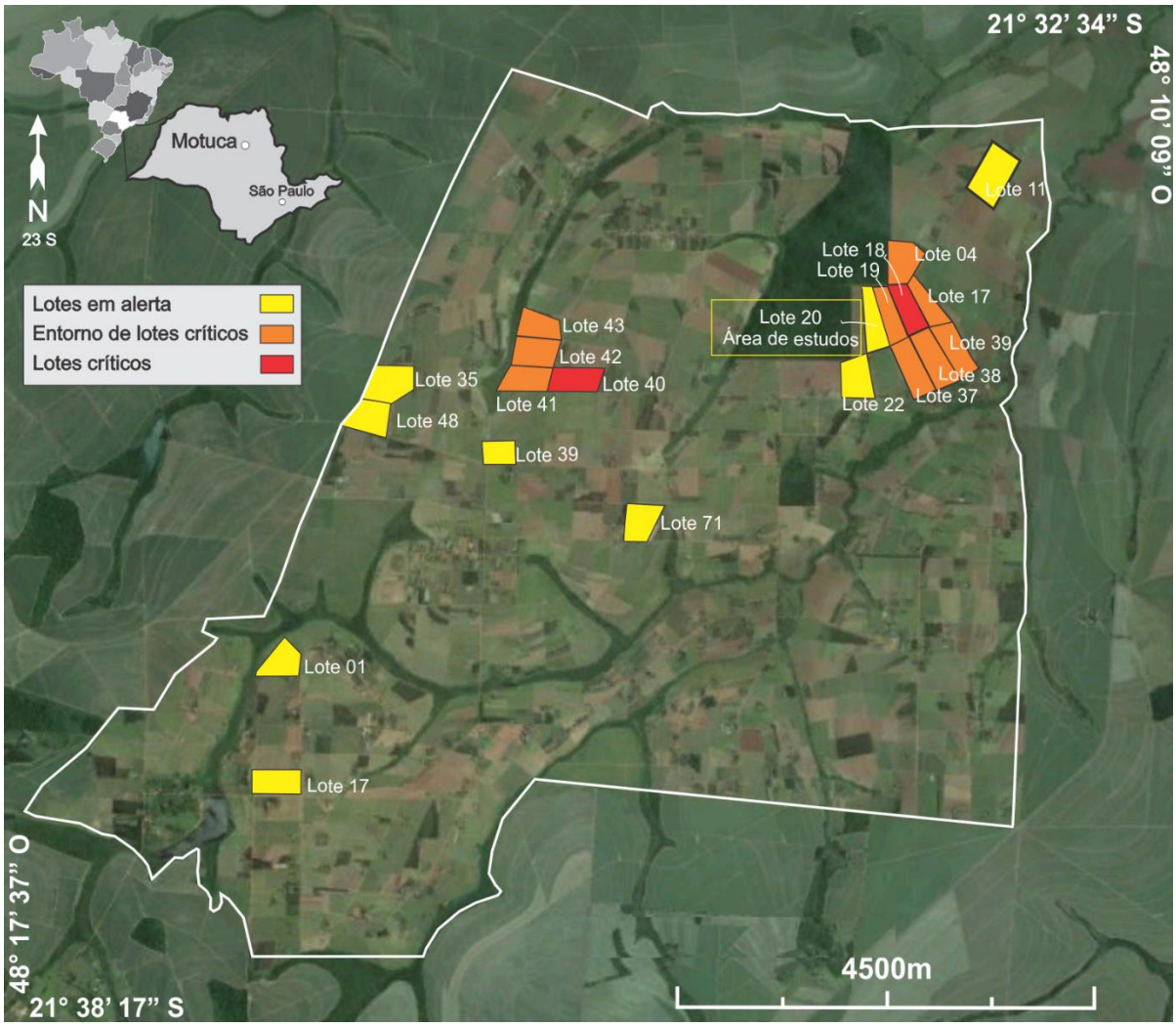
Os solos da área de estudos são provenientes do intemperismo de basaltos, logo, são enriquecidos em minerais de ferro na forma de óxidos ou hidróxidos, argilominerais potássicos (illita) e também óxidos de manganês. Dessa forma, o comportamento do cromo na área de estudo, assim como sua especiação e mobilidade vai depender da interação do metal com os minerais do solo, também condicionada a disponibilidade de oxigênio.

6. HISTÓRICO DA CONTAMINAÇÃO

A contaminação do assentamento rural Monte Alegre localizado no município de Motuca (SP) ocorreu no ano de 2001 quando aparas de couro foram dispostas irregularmente nos lotes familiares dos assentados.

A CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo) regional de Araraquara, tomou conhecimento do caso após a morte de 12 bezerros do assentamento que ingeriram o resíduo (CETESB, 2002). Os resíduos foram dispostos em diversos lotes do assentamento, contaminando 20 propriedades (Figura 7).

Figura 7 – Detalhamento dos lotes contaminados.



Os moradores entrevistados declararam que os resíduos foram depositados com a alegação de que eram adubos para as plantações e que não representavam riscos às culturas

agrícolas. Por falta de conhecimento, muitos assentamentos tiveram suas plantações enriquecidas com os resíduos. Como são cultivos de alimentos (manga, limão, laranja, tangerina, cana-de açúcar, milho e leguminosas) que são comercializadas na região ou servem de sustento para as famílias, a situação de irregularidade foi agravada por tornar-se um problema de saúde pública no caso da venda e ingestão de alimentos possivelmente contaminados.

Como parte do diagnóstico e remediação da área, a CETESB em parceria com a prefeitura municipal de Motuca tomou as providências para retirada dos resíduos. Cerca de 200 toneladas de aparas foram retiradas e encaminhadas para um aterro industrial regularizado (Figura 8). Apesar da retirada do material, alguns lotes tiveram as aparas incorporadas no solo, o que dificultou o processo de retirada da fonte de contaminação.

Figura 8 – Depósito temporário de aparas.

Fonte: CETESB, 2002

Durante o processo de investigação e avaliação dos danos ambientais causados pelo crime ambiental, os moradores do assentamento que tiveram seus lotes contaminados pelos resíduos foram obrigados a paralisarem suas atividades agrícolas.

Como parte do diagnóstico ambiental, a CETESB realizou análises químicas de amostras do solo, das águas superficiais e subterrâneas, além do resíduo encontrado. As aparas de couro são cortes do couro curtidos que por não apresentarem as características físicas como textura ou tamanho adequado para modelagem são descartados pelos curtumes.

Os resíduos de aparas foram analisados segundo a Norma NBR 10004 – Classificação dos Resíduos Sólidos que prevê análises do resíduo, do lixiviado e do resíduo solubilizado. Os

resíduos foram classificados como Classe I - Perigosos. Também foram realizadas análises de Biocidas Organoclorados – DDT e Pentaclorofenol, porém nenhum desses elementos foram detectados.

O resíduo de aparas de couro encontrados no assentamento eram caracterizados pela cor esverdeada e com o aspecto semelhante ao lodo gerado no tratamento de efluentes industriais na etapa de curtimento do couro por cromo. Diante disso, este resíduo foi diretamente relacionado como a fonte da contaminação do solo.

As concentrações de cromo total nas amostras de água e de solo realizadas durante o período de investigação foram comparadas aos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo de 2001 (Tabela 1).

Tabela 1 – Valores orientadores para solos e água subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2001)

Substância	Valores Orientadores					
	Solo (mg/kg)					Águas Sub. (ug/L)
	Referência	Alerta	Intervenção Agrícola	Intervenção Residencial	Intervenção Industrial	Intervenção
Cr Total	40	75	300	700	1000	50

A CETESB amostrou os poços cacimbas utilizados para irrigação e consumo dos assentados para verificação de contaminação das águas subterrâneas e nenhum poço apresentou valores acima da referência de 50 µg/L para cromo total. (Tabela 3).

As análises de amostras do solo dos lotes que receberam e incorporaram os resíduos foram realizadas pela CETESB no ano de 2002 e pelo o ITESP por meio do CENA (Centro de Energia Nuclear na Agricultura) da Universidade de São Paulo em Piracicaba no ano de 2002 e 2004 (Tabela 2).

Tabela 2 – Análises de solos quanto a presença de cromo total com destaque para concentrações elevadas (CETESB, 2002).

Amostra	Concentração (mgCr/Kg solo)			Classificação (CETESB, 2001)
	CETESB	CENA 2002	CENA 2004	
Lote 40 - Assentamento I	218	-	-	Alerta
Lote 35 -Assentamento III	46	-	88	Alerta
Lote 39 -Assentamento III	-	79	110	Alerta
Lote 46 - Assentamento III	49,6	-	-	> Referência
Lote 47 - Assentamento III	52,6	-	-	> Referência
Lote 48 - Assentamento III	44,9	105	84	Alerta
Lote 71 - Assentamento III	68	-	114	Alerta
Lote 04 - Assentamento IV(*)	74,7	-	-	> Referência
Lote 11 - Assentamento IV	-	143	123	Alerta
Lote 17 - Assentamento IV	67,6	109	114	Alerta
Lote 18 - Assentamento IV	87,8	313	1429	Int. Agrícola
Lote 20 - Assentamento IV	85,3	-	187	Alerta
Lote 22 - Assentamento IV	59,3	-	177	Alerta
Lote 38 - Assentamento IV	-	89,5	130	Alerta
Lote 39 - Assentamento IV	76,5	180,5	-	Alerta
Lote 01 - Assentamento VI	-	134,5	103	Alerta
Lote 17 - Assentamento VI	66,2	80	73	Alerta
Lote 46 - Assentamento VI	52,3	-	-	> Referência
Área de Descarte	81,2	-	-	Alerta
Resíduo	90500	11800	-	-

(*) – Lote de Referência

Além da amostragem dos lotes que receberam e incorporaram o resíduo no solo, foram amostrados a área de descarte, local as margens da estrada interna do assentamento que recebeu a maior quantidade de resíduos, e o Lote 04 que não recebeu resíduos e foi usado como referência de concentração.

Segundo as análises, a disposição clandestina ocasionou a alteração na qualidade do solo no Lote 18 e sua classificação em estado de intervenção agrícola (CETESB, 2002). Sob esta classificação, foi necessária a análise de folhas e frutos quanto à presença de cromo para detecção de potencial assimilação pelos vegetais e possível suspensão temporária do uso da área até que as concentrações de cromo atingissem valores apropriados para cultivo.

Diante do estado de intervenção e alerta que alguns lotes se encontravam em relação ao cromo (variação de 79 mg/kg a 313 mg/kg em 2002 e de 73 mg/kg a 298 mg/kg em 2004), em 2005 foi elaborado pela CETESB um plano de monitoramento das condições ambientais do assentamento.

Em dezembro de 2005, durante o processo de monitoramento do solo do assentamento, foi publicada pela CETESB a revisão e ampliação dos valores orientadores para 84 substâncias em que foram definidos três valores para solo e água subterrânea: valor de referência de Qualidade (VRQ), Valor de Prevenção (VP) e Valor de Intervenção (VI) (Tabela 3).

Tabela 3 – Valores Orientadores para solos e água subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2005a)

Substância	Valores Orientadores					
	Solo (mg/kg)					Águas Sub. (ug/L)
	Referência Qualidade	Prevenção	Intervenção Agrícola	Intervenção Residencial	Intervenção Industrial	Intervenção
Cr Total	40	75	150	300	400	50

Os valores de intervenção agrícola para solo ficaram mais restritivos em relação as concentrações de cromo total, logo novas classificações foram feitas no local de estudo a partir de novo conjunto de amostras.

No monitoramento da contaminação realizado no ano de 2006, apenas o Lote 18 foi amostrado. O valor analítico de cromo no solo no foi de 222,3 mg Cr /kg enquanto que a análise da água subterrânea apresentou concentrações abaixo de 0,01 mg/L (inferior ao valor de referência 0,05 mg/L).

No ano de 2007 foi realizado um levantamento completo dos lotes contaminados no Assentamento Monte Alegre. Foram seguidas as instruções do plano monitoramento, tendo sido amostrado os lotes em alerta, lotes críticos e os lotes entorno nas profundidades especificadas no plano (Figura 7 e Tabela 4 e 5).

Tabela 4 - Análise de solos: concentração de cromo total - Lotes em alerta (CETESB,2002)

Amostra Lotes em situação de alerta	Concentração (mgCr/Kg solo)		Classificação (CETESB, 2005)
	Profundidade 0-5 cm	Profundidade 5-20 cm	
Lote 35 - Assentamento III	18,05	31,32	Ref. Qualidade
Lote 39 - Assentamento III	36,77	21,28	Ref. Qualidade
Lote 48 - Assentamento III	46,05	40,59	Ref. Qualidade
Lote 71 - Assentamento III	46,03	26,12	Ref. Qualidade
Lote 11 - Assentamento IV	70,06	66,41	> Ref. Qualidade
Lote 20 - Assentamento IV	85,88	54,26	Prevenção
Lote 22 - Assentamento IV	59,48	75,4	> Ref. Qualidade
Lote 01 - Assentamento VI	60,28	69,86	> Ref. Qualidade
Lote 17 - Assentamento VI	39,82	48,26	Ref. Qualidade

As novas análises para os lotes em situação de alerta indicaram que teores estão abaixo dos valores de prevenção (75 mg Cr/kg), exceto a profundidade de 5 centímetros no Lote 20 do Assentamento IV.

Tabela 5 - Análise de solo: concentração de cromo total - Lotes críticos e entorno (CETESB,2002)

Amostra Lotes em situação crítica e entornos	Concentração (mgCr/Kg solo)				Classificação (CETESB, 2005)
	Profundidade 0-5 cm	Profundidade 5-10 cm	Profundidade 10-15 cm	Profundidade 15-20 cm	
Lote 40 - Assentamento I	45,6	102,3	90,9	81,1	Prevenção
Lote 41 - Assentamento I	44,3	44,3	57,4	76,7	Prevenção
Lote 42 - Assentamento I	37,8	46,0	60,4	59,7	>Ref. Qualidade
Lote 43 - Assentamento I	43,3	33,2	69,8	63,6	>Ref. Qualidade
Lote 18 - Assentamento IV	113,1	187,2	108,6	92,7	Int. Agrícola
Lote 04 - Assentamento IV	64,6	89,1	55,4	88,7	Prevenção
Lote 17 - Assentamento IV	57,7	82,7	79,2	78,4	Prevenção
Lote 19 - Assentamento IV	67,8	61,1	73,7	60,4	>Ref. Qualidade
Lote 37 - Assentamento IV	60,6	61,2	57,7	64,0	>Ref. Qualidade
Lote 38 - Assentamento IV	33,39	80,0	72,7	77,8	Prevenção
Lote 39 - Assentamento IV	66,9	85,9	80,9	70,2	Prevenção

As análises para os lotes em situação crítica indicaram que o Lote 40 apresenta valores (81,15 a 102,25 mg/kg) acima do valor de prevenção (75 mg/kg). Os lotes do entorno, entretanto apresentaram concentrações abaixo do valor de prevenção.

Diante do decaimento das concentrações de cromo ao longo dos anos, da retirada total dos resíduos do assentamento e da ausência de novas disposições, os monitoramentos foram finalizados e em 2012 o assentamento voltou a exercer suas atividades agrícolas regularmente.

O histórico de análises químicas realizadas pela CETESB indica que as aparas de couro causaram contaminação do solo nos lotes em que foram dispostas e que as concentrações vêm decrescendo ao longo dos anos. Entretanto, as amostras são pontuais e não determinam a abrangência da contaminação ou apresentam a mobilidade do cromo no solo.

O presente estudo geofísico visa complementar os dados analíticos no diagnóstico ambiental da contaminação no assentamento. Assim, a aquisição geofísica foi realizada em um dos lotes familiares que receberam o resíduo. Dentre estes, foi escolhido o Lote 20, por ser o que recebeu a maior quantidade de aparas de couro (cerca de 40 toneladas) e pelo acesso a área concedida pelo morador.

6.1 Diagnóstico de áreas contaminadas

O diagnóstico de uma área contaminada é iniciado por meio de uma caracterização dinâmica do local, identificando tridimensionalmente a massa do contaminante realizando a correspondência entre sua distribuição e as condições geoquímicas e microbiológicas da área (BARCELONA, 2000). Esforços de caracterização do local fornecem a base para o projeto de monitoramento de longo prazo e devem continuar em todo o ciclo de remediação.

Segundo o manual de gerenciamento de áreas contaminadas da CETESB (2001), devem ser coletados dados sobre o local e sobre o tipo de contaminante com o objetivo de definir a propagação da pluma e identificar os riscos inerentes a esse impacto. O procedimento que deve ser aplicado quando em posse de uma ocorrência, é a investigação preliminar, seguida de avaliação confirmatória, diagnóstico e remediação.

As técnicas investigativas podem ser por meio de métodos diretos, como as sondagens e amostragens de solo e água, ou com métodos indiretos como instrumentos geofísicos e medidores de gases voláteis. Os métodos diretos apresentam resultados importantes no diagnóstico de áreas contaminadas, pois medem com precisão a concentração do composto presente na amostra de solo ou de água, porém são métodos invasivos e necessitam de perfuração e instalação de poços para a coleta de amostras. A realização das análises não permite a verificação lateral e espacial da área contaminada.

Uma alternativa que vem sendo muito utilizada não só no diagnóstico de áreas contaminadas, mas em estudos ambientais diversos, é o uso de métodos geofísicos. As análises geofísicas permitem uma visualização espacial do contaminante no meio subterrâneo, sendo possível identificar a pluma de contaminação.

Como recomendado, para uma análise completa do local contaminado, a coleta de dados deve ser feita de maneira dinâmica, abrangendo o uso combinado tanto de métodos diretos quanto indiretos de investigação. O mesmo vale para o monitoramento, a rapidez e precisão da aplicação dos métodos indiretos servem de subsídio confiável para o monitoramento, que podem ser confirmados a partir dos métodos diretos.

Tão importante quanto as investigações confirmatórias, são as alternativas de remediação. Técnicas que objetivam recuperar o local contaminado por meio da remoção do material contaminado, contenção do material dificultando o seu transporte ou eliminando o potencial tóxico do contaminante (atenuação). Determinar qual a técnica mais adequada de remediação depende de um conhecimento do contaminante e do local impactado. Informações como forma de ocorrência da contaminação, localização e extensão da área contaminada, dados físicos do local, identificação de riscos para a população e principalmente a viabilidade técnica, econômica e legal do sistema de remediação são determinantes na escolha da técnica (SCHMIDT, 2010).

7. MÉTODOS GEOFÍSICOS

A geofísica é uma ciência de domínio prático e teórico que visa a investigação da subsuperfície por meio de métodos capazes de identificar e distinguir as propriedades físicas intrínsecas dos componentes do ambiente geológico subterrâneo. Sua principal aplicação em problemas e estudos ambientais está na avaliação, diagnóstico e monitoramento de contaminantes em solo e água subterrânea, estudos hidrogeológicos e identificação de estruturas de interesse ambiental.

A geofísica é baseada nas propriedades físicas naturais do ambiente subterrâneo e no contraste entre os materiais geológicos. As propriedades intrínsecas dos materiais têm origem em fenômenos físicos naturais como o campo magnético terrestre, o fluxo geotérmico, a propagação de ondas sísmicas, a gravidade, o campo elétrico e o campo eletromagnético, as correntes telúricas e a radioatividade. Assim, os métodos geofísicos podem ser divididos dependendo do fenômeno estudado em métodos geoelétricos, sísmicos, gravimétricos, potenciais, geotérmicos e radioativos.

A propagação desses fenômenos no ambiente é o que permite a avaliação das condições subterrâneas locais, pois as heterogeneidades naturais ou antrópicas no meio causam contrastes das propriedades físicas sendo possível identificar feições como estratificações do solo, contatos litológicos, nível freático, falhas, contaminantes e etc.

Em estudos ambientais, a utilização da geofísica é justificada pela forma não invasiva de investigação, pela possibilidade de mapeamento de grandes áreas em curto espaço de tempo e principalmente porque os principais contaminantes do meio físico (hidrocarbonetos, soluções inorgânicos e metais) alteram as condições naturais do ambiente, além das propriedades elétricas e eletromagnéticas como condutividade elétrica, permissividade dielétrica e permeabilidade magnética, o que possibilitam a sua detecção pelos métodos geoelétricos.

A interpretação desses desvios dos padrões naturais conhecidos como anomalias, proporcionam dados fundamentais no diagnóstico e monitoramento de contaminantes na subsuperfície, além de poderem sugerir a intensidade da contaminação.

A aplicação combinada de métodos durante um estudo aumenta a precisão das interpretações. No caso da área em estudo, diante da contaminação pelo cromo, optou-se pelo uso dos métodos geoelétricos da Eletrorresistividade e da Polarização Induzida, uma vez que esse tipo de contaminante pode alterar a resistividade elétrica e a cargabilidade natural da área.

7.1 Método da Eletrorresistividade

O método da Eletrorresistividade tem por objetivo realizar medições de resistividade elétrica, propriedade física intrínseca dos materiais que pode ser entendida como a maior ou menor facilidade de um material de propagar uma corrente elétrica. O parâmetro resistividade depende basicamente da natureza e do estado físico do material, fatores como textura, forma e distribuição dos poros no solo e na rocha, assim como a presença de líquidos e gases nesses poros condicionam a resistividade dos materiais geológicos (MILSON, 2003).

Fundamentado na Lei de Ohm, o método da eletrorresistividade é definido primeiramente pela resistência elétrica (R) medida em Ohm, numa relação entre a intensidade da corrente elétrica (I) fluindo por um material (medida em amperes) e a tensão (V) necessária para propagá-la (medida em volts) (Equação 1).

$$V = R.I \qquad \text{(Equação 1)}$$

O valor da resistência elétrica (R) varia de acordo com as dimensões do material como o comprimento (L) e a área transversal (L), valores medidos em metros, e assim, o valor de resistividade elétrica (ρ) pode ser adquirido por meio da Equação 2.

$$\rho = R.\frac{A}{L} \qquad \text{(Equação 2)}$$

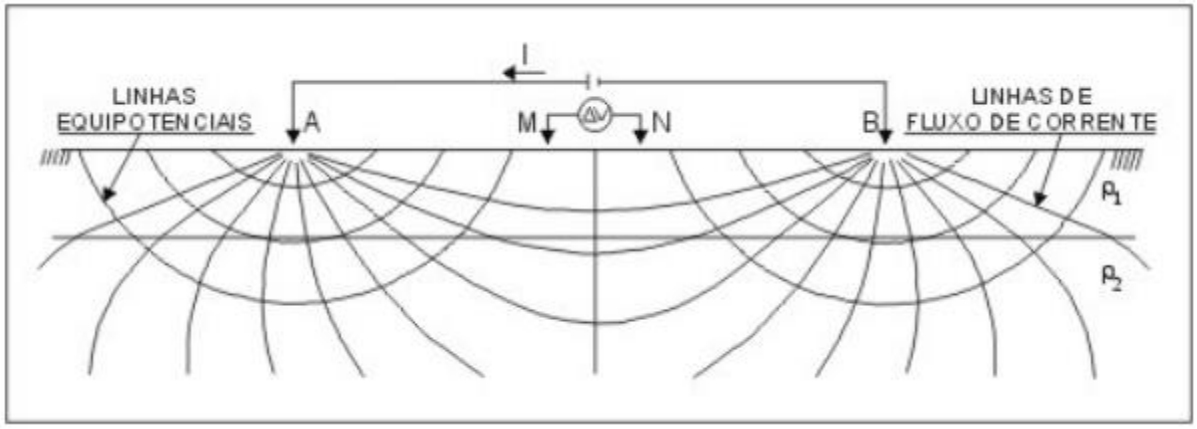
Em meios homogêneos o valor obtido representa a resistividade verdadeira do meio. Entretanto, o meio geológico é constituído de heterogeneidades e, portanto, as medidas de resistividade neste caso representam uma média ponderada das resistividades verdadeiras, cujo produto calculado é denominado resistividade aparente (ρa) (Equação 3).

$$\rho a = K.\frac{\Delta V}{I} \qquad \text{(Equação 3)}$$

A disposição dos eletrodos de corrente e de potencial é denominado arranjo e define o fator geométrico (K), medido em metros, na determinação da resistividade. Portanto, o objetivo de gerar e medir um campo de potencial elétrico é determinar a distribuição espacial da resistividade aparente (ρa) na subsuperfície (Ω.m) (VOGELSANG, 1995).

A aquisição de dados de resistividade elétrica é baseada na introdução de uma corrente elétrica no subsolo em diferentes profundidades de investigação por dois eletrodos, denominados A e B com o objetivo de medir o potencial gerado em outros dois eletrodos denominados M e N (Figura 9).

Figura 9 - Princípio da Eletrorresistividade



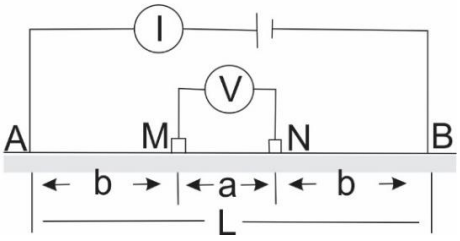
Fonte: TELFORD et. al., 1990

Para o caso do estudo geofísico realizado neste trabalho, a disposição dos eletrodos em superfície seguiu conforme o arranjo Schlumberger e, portanto, o fator geométrico é definido de acordo com a Equação 4.

$$K = 2.\pi.\left[\frac{1}{AM} - \frac{1}{MB} - \frac{1}{AN} + \frac{1}{NB}\right] \qquad \text{(Equação 4)}$$

Neste arranjo, os eletrodos de potencial (M e N), ficam separados por uma distância fixa "a" no centro do arranjo, enquanto os eletrodos de corrente (A e B) se distanciam dos de potencial por uma distância crescente "b" (Figura 10).

Figura 10 - Esquema do arranjo Schlumberger.



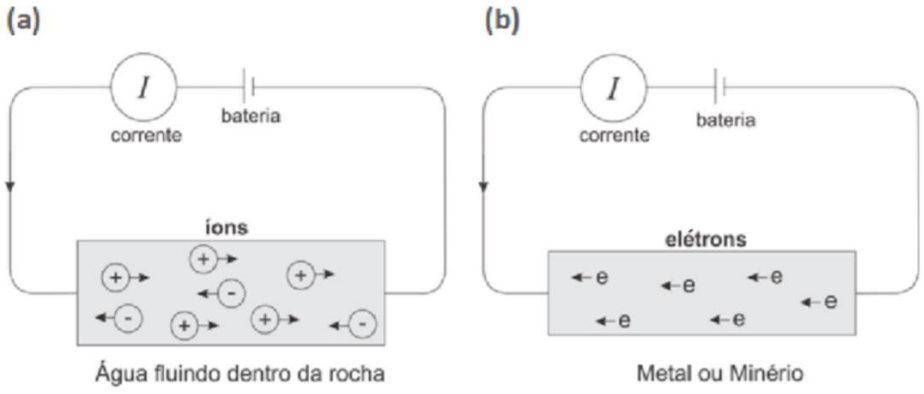
Fonte: KNÖDEL et al., 2007

Os meios geológicos são heterogêneos, pois são constituídos por uma sucessão de camadas com diferentes valores de resistividade. As heterogeneidades dos materiais geológicos estão distribuídas tanto lateralmente como em profundidade causando distorções no campo elétrico e quando detectadas são traduzidas como anomalias de resistividade

No ambiente subterrâneo, a corrente elétrica pode fluir de duas maneiras (Figura 11). A primeira, denominada condutividade eletrônica é a que caracteriza metais e semicondutores, ocorre pelo transporte de elétrons na matriz da rocha. Neste caso, a resistividade varia de acordo com a forma de agregação dos minerais da rocha e o grau de impurezas (TELFORD et al., 1990; MUSSET & KHAN, 2009).

A segunda maneira é através de eletrólitos sólidos dissolvidos em meio aquoso, denominada condutividade iônica. A resistividade neste caso é resultado do deslocamento dos íons existentes na água que preenche os poros dos solos, sedimentos ou fissuras das rochas. A resistividade dos solos e rochas que possuem condutividade eletrolítica é afetada principalmente por quatro fatores: composição mineralógica, porosidade, teor em água, quantidade e natureza dos sais dissolvidos (KEAREY et al. 2002).

Figura 11 – Formas de condução elétrica em rochas e minerais: a) eletrolítica; b) eletrônica.



Fonte: Adaptado de MUSSET & KHAN, 2009

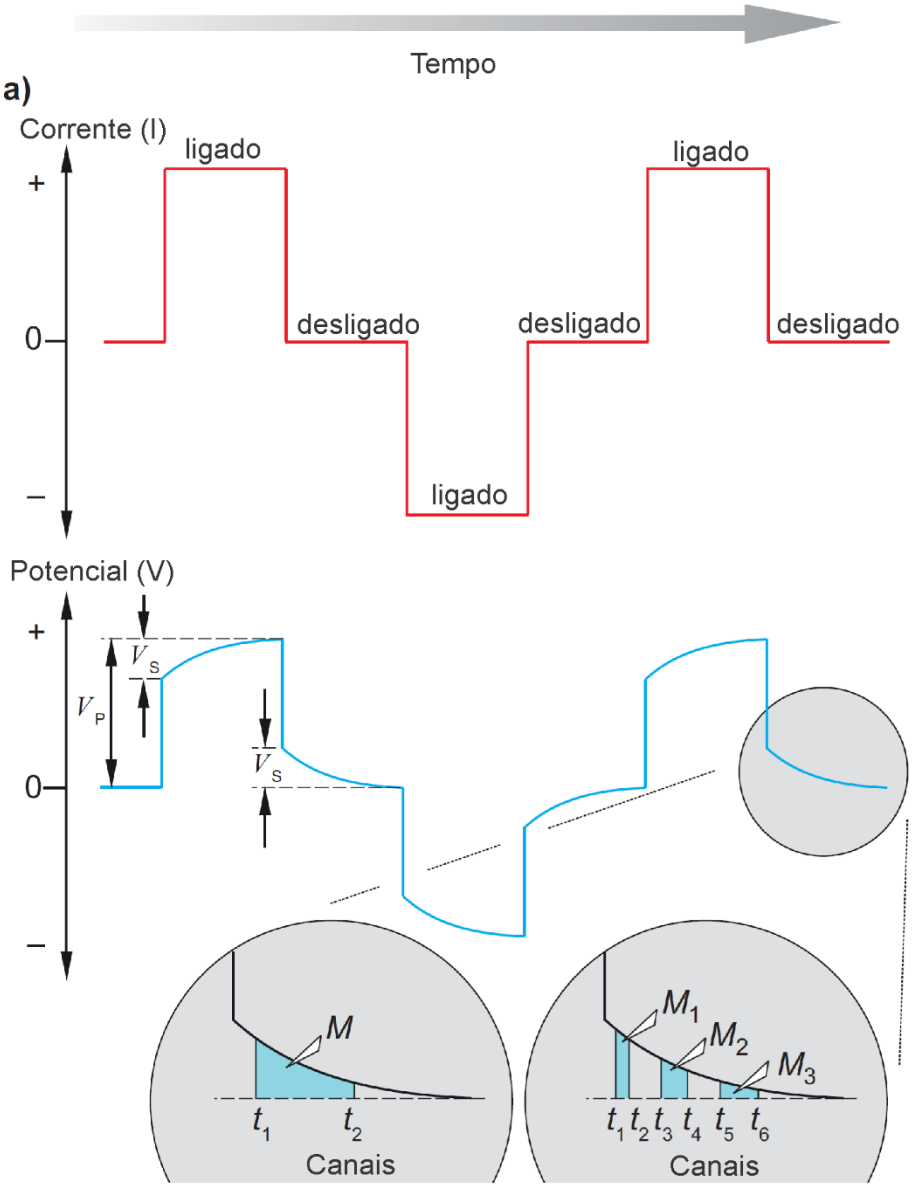
7.2 Método da Polarização Induzida

O método da Polarização Induzida possui os mesmos princípios de injeção de corrente elétrica e medição de diferença de potencial num circuito de quatro eletrodos como no método da Eletrorresistividade, porém, o objeto de análise é a capacidade dos grãos minerais dissolvidos no meio de sofrer o fenômeno da polarização, um decaimento gradual da diferença

de potencial no momento do encerramento da transmissão da corrente elétrica (MUSSET & KHAN, 2009).

Introduzido um pulso de corrente no solo, a diferença de potencial atinge um valor considerado estável (Vp). No momento em que a transmissão de corrente é cortada, a medida de voltagem cai abruptamente até um valor de potencial de polarização (Vs) e depois tem uma queda mais lenta que caracteriza o fenômeno da polarização induzida (Figura 12) (DENTITH & MUDGE, 2014).

Figura 12 – Fenômeno da polarização induzida: decaimento após o corte da corrente elétrica



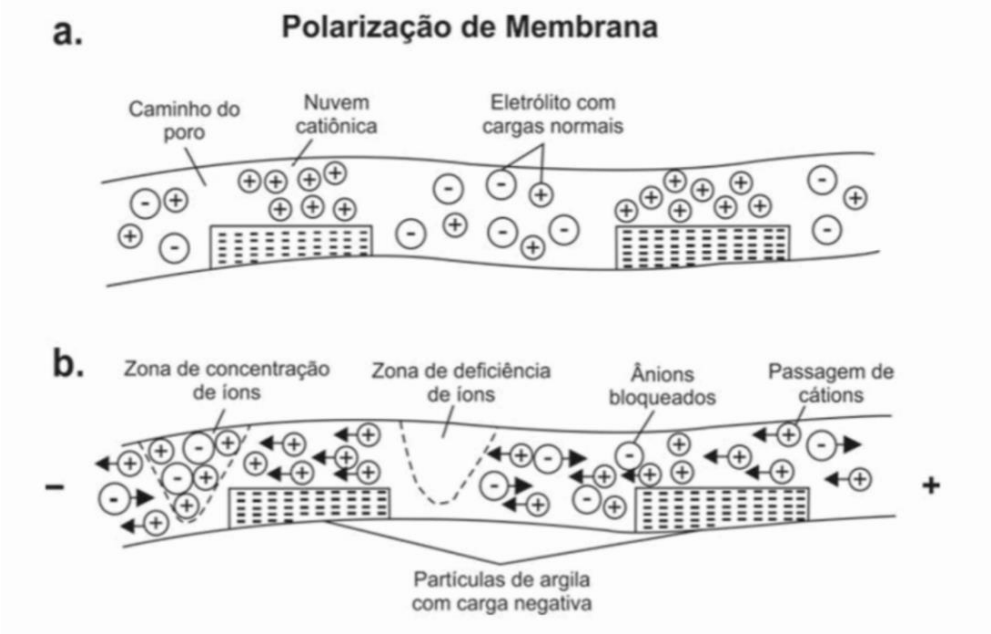
Fonte: Adaptado de DENTITH & MUDGE, 2014.

A cargabilidade é definida como o potencial de polarização desenvolvido a partir desse corte de corrente elétrica, expressa como a razão entre a voltagem de polarização e a voltagem estável (Vs/Vp). Em outras palavras, o fenômeno é observado quando a corrente passa por poros, partículas ou minerais que possuem uma condutividade eletrônica (metais e semicondutores). Esses materiais condutores fazem com que a queda da corrente seja atenuada, pois armazenam a energia elétrica criada pela corrente aplicada e após esta cessar, a liberação dessa energia acontece de forma gradual no tempo (MILSON & ERIKSEN, 2011).

Quando a corrente causa essa diferença de potencial estável (V0), alguns grãos minerais armazenam energia no meio geológico, razão do decaimento atenuado depois do corte da corrente. Este armazenamento de energia ocorre por meio de dois fenômenos: o da polarização de membrana ou pela polarização metálica (ou eletrônica).

O fenômeno da polarização de membrana ocorre em rochas ausentes de constituintes metálicos, sendo que a polarização ocorre devido a diferença de mobilidade entre ânions e cátions nos poros da rocha. O fluxo de água nos poros pode ocorrer de forma bem lenta quando os poros são estreitos e quando as moléculas de água interagem com as paredes dos poros. Quando os poros são estreitos, o fluxo lento causa o acúmulo de cargas opostas separadas por esses poros e durante a passagem de uma corrente externa, essa diferença de cargas gera uma diferença de potencial passível de medição (Figura 13).

Figura 13 – Fenômeno da polarização de membrana. Comportamento das cargas (a) antes da aplicação do potencial elétrico e (b) após a aplicação.

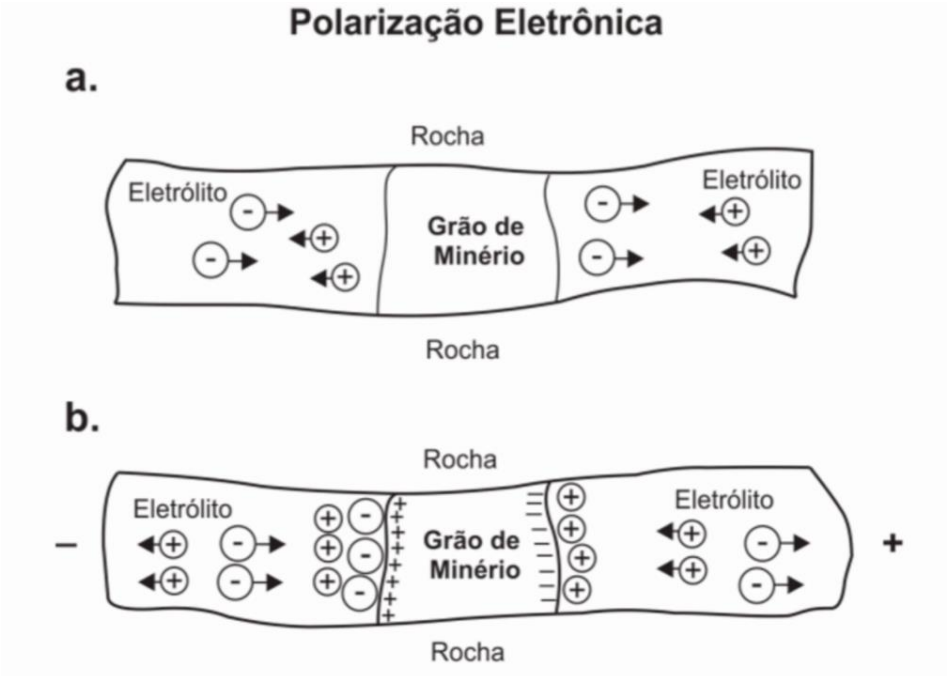


Fonte: Adaptado de TELFORD et al., 1990 e WARD, 1990.

O fluxo lento que favorece o acúmulo de cargas também pode ocorrer pela interação das moléculas de água com os minerais distribuídos nos poros, principalmente os argilominerais. Esses minerais apresentam capacidade de troca catiônica, a argila por exemplo, é naturalmente carregada por íons negativos, esta troca de íons provoca um acúmulo de cargas que geram uma diferença de potencial quando a corrente elétrica externa é propagada (TELFORD et al., 1990; WARD, 1990; MILSON & ERIKSEN, 2011).

Um processo similar acontece na polarização eletrônica, que ocorre quando grãos minerais condutores como sulfetos e óxidos estão em contato com a água subterrânea. Esses minerais condutores em contato com os íons dissolvidos na água (eletrólitos) trocam elétrons num processo de redução e oxidação e criam assim, uma diferença de potencial. Adicionado um fluxo artificial de corrente elétrica, os minerais atraem ainda mais íons e ocorre o fenômeno de sobrevoltagem (overvoltages). Em seguida, quando a corrente estabelecida é cortada, os íons em contato com os minerais retornam ao estágio original, criando um campo elétrico transiente, a polarização (Figura 14) (TELFORD et al, 1990).

Figura 14 – Fenômeno da polarização eletrônica. Comportamento das cargas (a) antes da aplicação do potencial elétrico e (b) após a aplicação.



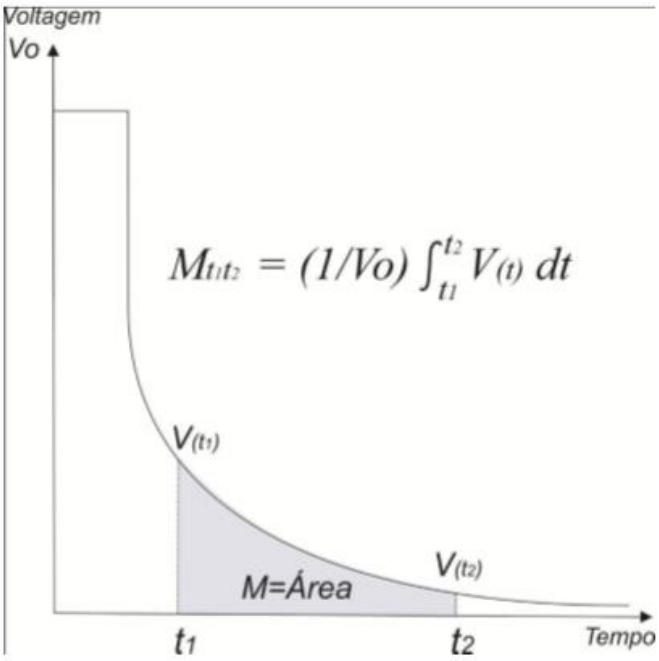
Fonte: Adaptado de TELFORD et al., 1990 e WARD, 1990

A medição do parâmetro cargabilidade nos fenômenos de polarização pode ser feita de duas maneiras, no Domínio do Tempo ou no Domínio da Frequência. No domínio do tempo, a corrente aplicada é constante e a medição da voltagem é feita em razão do tempo, no domínio da freqüência as medidas são realizadas enquanto o fluxo de corrente é constante.

Este trabalho utilizou-se da técnica do domínio do tempo, no qual a medição ocorre da seguinte maneira: a aplicação de uma corrente elétrica cria uma diferença de potencial primária que permite que a carga presente em alguns materiais sofra uma polarização, mantendo-se polarizado até que a aplicação dessa corrente seja interrompida (regime estacionário). Diante da introdução da corrente elétrica, a polarização não ocorre de forma instantânea, e sim como variante do tempo, iniciando na voltagem zero até atingir o regime estacionário (Figura 10). O mesmo ocorre na anulação da corrente, o decaimento de cargas também ocorre em função do tempo, variando do regime estacionário, até atingir zero novamente.

A amplitude desse decaimento, mais acentuado ou mais discreto, depende da capacidade dos materiais de se polarizarem. Esse decaimento em função do tempo não é medido de forma constante, os valores são medidos em intervalos (janelas de leitura), indicando a curva de decaimento (Figura 15) (MUSSET & KHAN, 2009).

Figura 15 – Polarização Induzida no Domínio do Tempo.



Fonte: Adaptado de LOWRIE, 2007

A área abaixo da curva de decaimento entre o primeiro e o último intervalo de leitura (t1 e t2) é calculada e obtém-se então o valor da cargabilidade (M), sendo expressa em mV/V. Portanto, a cargabilidade é um parâmetro que quantifica o tempo de descarga ou variação de tensão da residual (transiente), após o corte de um potencial elétrica artificialmente produzido.

Os valores obtidos são normalmente expressivamente baixos, sendo que interferências de polarização externas podem propagar erros na medição. Assim, a aquisição de campo deve utilizar eletrodos feitos de materiais não polarizáveis. No caso, a aquisição dos dados foi realizada com eletrodos de estrutura não metálica e com cerâmica porosa (Figura 16).

Figura 16 – Modelo de eletrodo utilizado

A estrutura do eletrodo é totalmente feita de plástico para evitar interferências durante as medições. A corrente é injetada por cabos do equipamento ligados a haste de cobre mergulhada em uma solução de sulfato de cobre (CuSO4), materiais de alta condutividade.

No ensaio geofísico realizado neste trabalho, o fenômeno de polarização predominante devido a presença de cromo no solo é o da polarização eletrônica, uma vez que na presença de minerais metálicos, as variações entre a condutividade eletrolítica e a eletrônica dão origem ao efeito conhecido como polarização eletrônica.

7.3 Técnica e Arranjo de Campo

A técnica de campo em ensaios geofísicos pode favorecer a investigação em profundidade ou dar mais destaque para as variações laterais. A técnica da tomografia elétrica utilizada para os métodos da eletrorresistividade e da polarização induzida é baseada nas medidas de resistividade e cargabilidade aparentes ao longo de uma linha de mediação.

A técnica em questão consiste em empregar um determinado arranjo de eletrodos com parâmetros adequados ao nível de investigação proposto. Após a primeira medição, são realizados sucessivos deslocamentos laterais - geralmente ao longo de uma reta –, mantidos os mesmos parâmetros iniciais do arranjo utilizado, a fim de que também a profundidade inicial de investigação seja mantida. Como os parâmetros de arranjos são constantes, a possível variação da profundidade dependerá apenas da penetração da corrente, de acordo à composição das diferentes camadas (MILSON & ERICKSEN, 2011).

A aquisição dos dados em linhas de tomografia elétrica investiga as variações dos parâmetros em níveis de profundidade e detalha também as variações laterais, apresentando os resultados em perfis bidimensionais em distância e profundidade.

Dentro da técnica de tomografia elétrica, existem diversos arranjos de campo disponíveis, cuja escolha varia com o tipo de alvo de interesse, a profundidade de investigação desejada, presença de interferências e etc.. Neste trabalho foi utilizado o arranjo Schlumberger devido a sua elevada razão sinal/ruído.

O posicionamento dos eletrodos de potencial no centro do arranjo e também da linha de tomografia elétrica tem como consequência uma boa aproximação do valor medido com o valor real criado pela propagação do campo elétrico (MILSON & ERIKSEN, 2011).

É um arranjo com grande potencialidade para resolução de camadas horizontais e também verticais, tendo alta sensibilidade na definição dos contornos e sendo, desta forma, rotineiramente utilizado.

8. TRABALHOS DE GEOFÍSICA EM ÁREAS CONTAMINADAS POR CROMO

Segundo estudos realizados pela agência ambiental Americana (EPA – Environmental Protection Agency) o cromo é o segundo metal mais poluidor do solo e das águas subterrâneas por ter diversas fontes de contribuição antrópica.

Os resíduos de cromo que atingem o meio físico, são contaminantes inorgânicos que aumentam a quantidade de sólidos dissolvidos na água e aumentam a condutividade das mesmas. Além disso, o cromo é um metal que tem capacidade de acumular cargas quando em contato com uma corrente elétrica, assim, possui uma cargabilidade elevada em relação ao meio em que está inserido. Essas são as características do cromo que permitem a aplicação de métodos geoelétricos na sua detecção em subsuperfície.

Um trabalho visando a caracterização de área com lançamento de resíduos com cromo vindo de indústria de couro foi realizado por Elis & Zuquette (2001), em Franca – São Paulo. Os autores utilizaram as técnicas de tomografia elétrica e sondagem elétrica vertical em arranjo gradiente para aquisição de dados de resistividade, cargabilidade e potencial espontâneo. A resistividade elétrica foi o método que apresentou resultados mais promissores na determinação das anomalias características do contaminante, enquanto que a cargabilidade e o potencial espontâneo tiveram papéis secundários, auxiliando mais na identificação do fluxo subterrâneo.

Os estudos de Fachin et al. (2006) realizado em Várzea Grande – Mato Grosso consistiu no emprego do método da eletrorresistividade (técnica da tomografia elétrica com arranjo dipolo-dipolo), eletromagnético e georadar (GPR) em local onde resíduos de curtume eram depositados em valas com o objetivo de mapeá-las. Foram adotados intervalos dos valores de resistividade, condutividade e atenuação no sinal do GPR que caracterizavam contaminação. No caso da resistividade, valores inferiores a 30 Ω.m foram consideradas áreas contaminadas. Apesar de não conseguirem mapear as valas, uma vez que a área de investigação era ampla, zonas de contaminação foram encontradas e foi recomendada novos estudos dentro dessas zonas, com área de investigação reduzida.

Posteriormente, o trabalho de Cunha & Shiraiwa (2010) descreve o uso do método eletromagnético na mesma área de Várzea Grande – MT com o objetivo de determinar o fluxo da contaminação. O método busca encontrar medidas de condutividades elevadas, uma vez que a hipótese é de que o percolado do resíduo esteja em uma solução eletrolítica na água subterrânea. Os autores concluíram que na área não houve um agente condutor (água) que expandisse a contaminação, tendo esta ficado restrita no local de depósitos de resíduos.

Outro trabalho desenvolvido no Brasil foi em área de curtume localizada no distrito industrial de Icoaraci (Pará) por Nunes & Luiz (2006). O estudo envolveu a aplicação do método da eletrorresistividade, potencial espontâneo e radar de penetração com objetivo de mapear o fluxo das águas subterrâneas e identificar potenciais contaminações por efluentes dos curtumes. As conclusões são de que as zonas de baixa resistividade (abaixo de 200 Ω.m) estão associadas ao aquífero e as zonas de contaminação são referentes aos valores abaixo de 20 Ω.m.

O trabalho de Sankaram et al. (2009), descreve o uso da eletrorresistividade como ferramenta de detecção de contaminantes em uma área em Ranipet, distrito de Vellore, Índia que foi interditada pelo órgão ambiental local pois ocorria a disposição de resíduos contendo dicromato de sódio, sais de cromo e sulfato de cromo. Foram realizados ensaios de tomografia elétrica e sondagens elétricas verticais complementado por análises de solo. Anomalias de baixas resistividade foram encontradas próximas as valas de disposição, indicando que o contaminante foi carregado com o fluxo subterrâneo.

Em Ye et al. (2011), foi conduzido um estudo geofísico em uma área contaminada por cromo na região da província de Qinghai Haibi na China pela produção industrial de dicromato. Foram utilizados os métodos eletromagnéticos, eletrorresistividade e polarização induzida para caracterização do ambiente subterrâneo. Os perfis 2D indicaram zonas de baixa resistividade e alta cargabilidade no solo argiloso em profundidade entre 15m e 22m, anomalias que podiam indicar contaminação e que foram confirmados com perfuração e amostragem realizada no local que indicou que a água subterrânea continha cromo em concentração de 50mg/L, quando o padrão nacional é de 0,05 mg/L, e o solo em profundidade de 15 metros atingiu uma concentração de 3000 mg/kg, mais de dez vezes superior aos padrões internacionais permitidos. Dessa forma, os estudos de resistividade e polarização induzida conseguiram detectar a camada argilosa em que o cromo ficou adsorvido, porém os íons ampliaram as zonas de resistividade e cargabilidade, tendo aumentado assim a zona impactada, sendo considerada uma pequena deficiência dos métodos. Os autores concluem também que quando se trata da contaminação das águas subterrâneas, quando em pequenas concentrações, esta não consegue ser caracterizada pelo ensaio geofísico de resistividade, uma vez que o contraste entre a água e o contaminante em pequena concentração é baixo.

9. AQUISIÇÃO E PROCESSAMENTO DE DADOS

9.1 Procedimentos de aquisição de dados

Os dados geofísicos foram adquiridos no lote 20 do assentamento rural Monte Alegre (Figura 6). Esse lote recebeu cerca de 40 toneladas de resíduos de curtume, a maior quantidade dentre os lotes identificados como contaminados. (CETESB, 2002). O proprietário do lote 20 cultiva pés de mangas a montante de sua propriedade. A disposição das mangas no terreno segue em linhas de cultivo paralelas com espaçamento de 7 metros entre as linhas. Segundo o proprietário, os resíduos foram dispostos em sua área durante 1 ano e foram incorporados ao solo por meio da construção de leiras de resíduos com 1m de altura por 2m de base ao longo das linhas de árvores, com envolvimento do caule das plantas.

Dessa forma a aquisição dos dados geofísicos foi realizada em 9 linhas de tomografia elétrica com comprimento de 30 metros cada e espaçamento entre linhas de 3,75m, posicionadas de forma alternada abaixo das árvores e entre árvores (Figura 17).

Figura 17 – Disposição das linhas em campo.

Com o objetivo de conhecer as características naturais do meio para comparação com a área potencialmente contaminada, foi realizada uma linha de referência fora da área impactada, posicionada numa área de pastagem localizada acima da área de estudos.

Baseado no histórico obtido nos relatórios ambientais e informações colhidas junto ao proprietário da área foram planejadas as linhas de aquisição de dados geofísicos com o objetivo de alternância entre linhas com e sem cultivo, ou seja, linhas impactadas e não impactadas (Figura 18). Durante a preparação das linhas de campo foi encontrado restos dos resíduos de couro em vários locais sobre a superfície e escavados junto ao solo (Figura 19) mesmo após a retirada do material pelos órgãos públicos responsáveis.

Figura 18 – Detalhe das linhas de campo (árvores/entre árvores).

Figura 19 – Restos de couro na área de estudos.

Os dados geofísicos de resistividade e cargabilidade foram adquiridos por meio do resistivímetro Terrameter LS, fabricado pela ABEM, além de cabos de transmissão de corrente e conjunto de eletrodos. Confeccionados de cerâmica porosa, os eletrodos permitem que a corrente chegue ao solo pois sua haste externa feita de cobre é conectada diretamente aos cabos transmissores de corrente.

A partir dos relatórios da CETESB (2002) que relatam que a contaminação ocorreu superficialmente e informam que as amostras de solo foram coletadas em profundidades inferiores a 1 metro e, aliado ao conhecimento da baixa mobilidade do cromo em solo por meio da revisão bibliográfica realizada, o espaçamento de eletrodos de 1,5 metros visou alcançar maior detalhamento em níveis mais próximos a superfície, com profundidade máxima de processamento de 5,93 metros.

Assim, o procedimento de preparação das linhas seguiu conforme a Figura 20. Foram escavadas pequenas cavidades no solo ao longo da linha de aquisição a cada 1,5 metros para fixação dos eletrodos. As cavidades foram preenchidas por água para diminuir a resistência de contato entre o solo e o eletrodo, e em seguida, o interior do eletrodo é preenchido por uma solução de sulfato de cobre ($CuSO_4$) e por fim os cabos de corrente do equipamento são conectados aos eletrodos pela haste de cobre.

Os eletrodos utilizados são feitos de cerâmica porosa e não de estruturas metálicas para que possíveis polarizações desse material não possam interferir na aquisição e medição do parâmetro cargabilidade. A dimensão dos dados de cargabilidade para área contaminadas são consideravelmente baixos, por essa razão deve ser evitado ao máximo que fontes externas configurem erros nas medições.

Figura 20 – Preparação das linhas de campo: a) abertura das cavidades; b) fixação do eletrodo e adição de água; c) introdução de solução de sulfato de cobre e d) conexão dos eletrodos.

Os dados foram adquiridos por meio da técnica da tomografia elétrica em arranjo Schlumberger. Os parâmetros de aquisição foram: corrente máxima de 100mA e mínima de 50mA, tempo de envio de corrente de 1s, início da janela de leitura após o corte de corrente (*delay time*) de 0,4s e 2 intervalos fixos de leitura de 100ms cada (Figura 21). Os dados adquiridos automaticamente pelo equipamento foram extraídos via interface USB, em formato de planilhas para posterior processamento.

Figura 21 – Procedimento de programação e aquisição de dados geofísicos.

Os dados adquiridos em campo foram processados e trabalhados com a finalidade de obter como resultados seções geoelétricas bidimensionais e modelos tridimensionais para os parâmetros de resistividade (Ω.m) e de cargabilidade (mV/V).

9.2 Processamento dos dados

Em ensaios geofísicos realizados pela técnica da tomografia elétrica, os dados normalmente são apresentados na forma de pseudoseções interpoladas que representam o comportamento do parâmetro em subsuperfície. Essas pseudoseções apresentam a distribuição da resistividade ou cargabilidade aparente ao longo da linha de aquisição e em profundidade. Entretanto, essa profundidade é uma profundidade teórica determinada por algoritmos de acordo com o espaçamento dos eletrodos, o tipo de arranjo utilizado no ensaio.

Para um dado preciso e com informações confiáveis da localização e determinação da geometria do material da subsuperfície é necessário que o dado da pseudoseção sofra um processo de inversão. O processo de inversão de dados busca estabelecer um modelo provável da distribuição real dos valores em subsuperfície, minimizando possíveis distorções entre os valores calculados pelo programa de processamento e os valores adquiridos em campo (GALLAS, 2005). Um programa de inversão muito utilizado no processamento e inversão dos dados geofísicos é o *software* Res2Dinv.

Neste trabalho, as medidas adquiridas em campo foram processadas no programa Res2dinv (versão 3.53) e resultaram em modelos de inversão em termos de distância x profundidade, com escala gráfica logarítmica e intervalos de interpolação de valores em cores. Este é um programa que determina automaticamente um modelo bidimensional de

subsuperfície, a partir de dados de resistividade ou cargabilidade obtidos em ensaios de tomografia elétrica (GRIFFITHS & BARKER, 1993).

O modelo 2D utilizado no programa divide a pseudoseção em blocos retangulares, que representarão a pseudoseção pelo ajuste das medidas de campo. Esta otimização procura reduzir a diferença entre os valores de resistividade aparente, calculados e medidos em campo, pelo ajuste da resistividade do modelo de blocos (LOKE & BARKER, 1996).

Esse software utiliza uma modelagem estatística baseada no método de mínimos quadrados com restrição de suavidade *(least-square method)* a partir dos dados geolétricos obtidos em campo. Uma vantagem desse método é que o amortecimento das formas pode ser ajustado para se adaptar melhor para cada tipo de dado (LOKE, 2000). Assim, o software ajusta o parâmetro de interesse em blocos retangulares e aperfeiçoa o método pela redução da diferença entre a medição aparente (medida de campo) até que o número de iterações seja suficiente para que os objetivos do projeto ou o erro máximo desejado (qualidade do ajuste expresso pelo RMS – *Root Mean Squared*) sejam alcançados.

O processamento e apresentação dos dados em seções de inversão bidimensionais configuram um dado preciso e que possibilita identificar as anomalias de interesse, como litologias, falhas, contaminantes e etc. Entretanto, alguns programas permitem trabalhar os dados de maneira a criar blocos tridimensionais dos parâmetros, complementando o estudo e auxiliando a interpretação. A partir dos modelos tridimensionais é possível além de conhecer a distribuição lateral e em profundidade, estimar o volume do material em subsuperfície.

Para obter o modelo tridimensional, o produto numérico de inversão bidimensional dos dados de cada seção foi reunido em planilha única, que reúne a posição das leituras ao longo das linhas (variável “x”), espaçamento entre linhas (variável “y”), profundidade modelada pela inversão (variável “z”) e o valor de resistividade elétrica e cargabilidade (variável “R”).

Esta planilha foi utilizada para geração de modelos de blocos 3D por meio de interpolação, numa rotina de etapa básicas adotadas em pesquisa mineral. Em pesquisas de corpos de minério o plano de amostragem é frequentemente definido a partir de critérios estatísticos, estruturais e disposição espacial de uma acumulação mineral, dentre outros (MOON et al, 2006). Um procedimento simples consiste em amostragens por um conjunto de amostras perpendicular ao eixo principal da estrutura, sucedidos por um conjunto paralelo de linhas de amostragem.

Quando a posição do minério não é conhecida, o sistema de malha de amostragem perpendicular à distribuição do corpo na subsuperfície permite que este seja interceptado pelos

pontos de amostragem. Uma malha paralela ao corpo, dependendo do espaçamento entre os pontos poderia deixar de atingir e medir os parâmetros diretamente do corpo de minério (anomalia). No caso da contaminação por cromo deste trabalho, a disposição do contaminante ocorria diretamente abaixo das linhas de árvores. Dessa forma a malha amostral seguiu abaixo das linhas de árvores e paralela a essas, amostrando diretamente o corpo contaminado.

A qualidade da resolução da malha de amostragem é condicionada ao espaçamento entre pontos de amostragem e entre quantidade de amostras coletadas por pontos. De qualquer forma, o resultado analítico das amostras é tabelado e modelado em termos bidimensionais e posteriormente interpolado em termos tridimensionais. Cada ponto do modelo 3D final é transformado num bloco, com dimensões condicionadas a critérios estatísticos e de malha amostral, ao qual é atribuído um valor para o parâmetro de resistividade e cargabilidade aparente (MOON et al, 2006).

Os modelos de visualização deste trabalho foram gerados por aplicação do algoritmo de mínima curvatura, com auxílio do programa Oasis Montaj, plataforma Geosoft (versão 6.4), usado em estudos ambientais como em trabalhos como Chambers et al., 2006; Aizebeokhai et al., 2011; Moreira et. al., 2015, Moreira et al., 2016.

10. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados do levantamento geofísico são apresentados na forma de modelos de inversão 2D e modelo de blocos interpolados 3D em termos de resistividade e cargabilidade aparente em numa escala em que as cores quentes indicam valores altos do parâmetro e cores frias correspondem a valores baixos, em distância e profundidade.

A discussão dos resultados compreende a descrição dos padrões observados nas seções que sejam relacionados aos indícios de contaminação obtidos a partir do histórico de disposição de aparas de couro na área, baseado no valor padrão obtido na linha de referência à montante da área impactada.

10.1. Resistividade

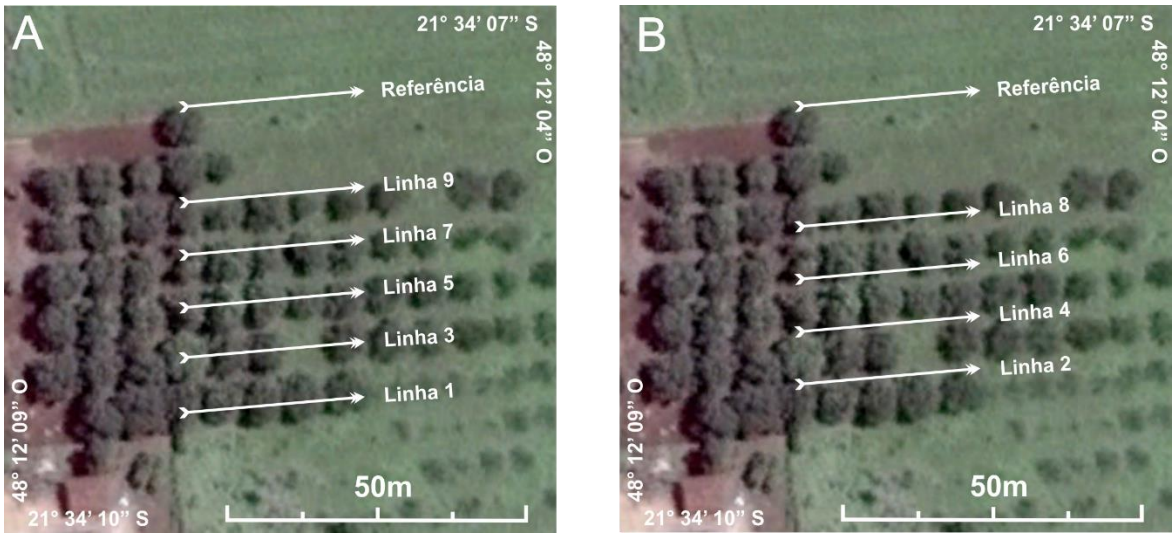
Os valores de inversão de resistividade aparente foram ajustados no processamento em escala logarítmica única, aplicada a todas as seções de modo a facilitar as comparações e interpretações. Assim, a escala de resistividade variou de 200 Ω.m a 2568 Ω.m.

Uma análise preliminar dos dados revela um padrão semelhante para todas as seções de resistividade adquiridas paralelas as linhas de árvores, caracterizadas pelo aumento de valores com a profundidade. É recorrente a existência de um horizonte superficial com espessura de cerca de 1m de baixa resistividade, com valores máximos de 860 Ω.m, coincidente com o intervalo amostrado para análises químicas pela CETESB e definido como profundidade máxima de contaminação no solo.

As linhas 1,3,5,7 e 9 foram alocadas abaixo das linhas de árvores onde as leiras com resíduos contaminados foram dispostas, mostradas em comparação com a linha 10 de referência do meio natural (Figura 22 e 23).

As linhas 2,4,6 e 8 foram alocadas entre as árvores e também são comparadas com a linha de referência (Figura 22 e 24). Ao contrário das áreas que foram contaminadas, as linhas entre árvores apresentam um perfil de resistividade muito parecido com o de referência, caracterizado por uma extensa faixa de alta resistividade (valores acima de 1238 Ω.m), ladeados por zonas de baixa resistividade (abaixo de 400 Ω.m).

Figura 22 – Disposição das linhas paralelas às árvores (A) e entre arvores (B).



Os perfis descritos para a região revelam que o solo da área é rico em argilominerais e óxidos/hidróxidos de ferro, típicos de latossolos provenientes de rochas basálticas. O padrão relativamente mais resistivo das linhas ao longo das árvores pode ser atribuído ao teor de umidade comparativamente menor e a presença de óxidos de ferro, também pode ter certa influência da maior presença de raízes. Em contrapartida, as linhas entre árvores são mais úmidas (ausentes de drenagem por raízes), onde predominam hidróxidos de ferro, minerais de menor resistência ao fluxo de elétrons.

A presença de ferro no horizonte superficial do solo em condições aeradas, ocorre sob a forma de óxidos, que resulta em cristais com uma película de ferrugem (oxidado) oriunda da hidratação sazonal dos minerais sob condições aeradas e que pode resultar numa camada onde o fluxo de elétrons não ocorre de forma facilitada, ou seja, aumento nos valores de resistividade. Na ausência de água pelas drenagens das raízes, o ambiente tem maior circulação de oxigênio e desencadeia o fenômeno de oxidação do ferro do solo. Os valores altos de resistividade (860 Ω.m a 1700 Ω.m) para as linhas abaixo das árvores são então atribuídos a este fenômeno.

Figura 23 – Modelos de inversão de resistividade ao longo das linhas de árvores em comparação com a linha de referência

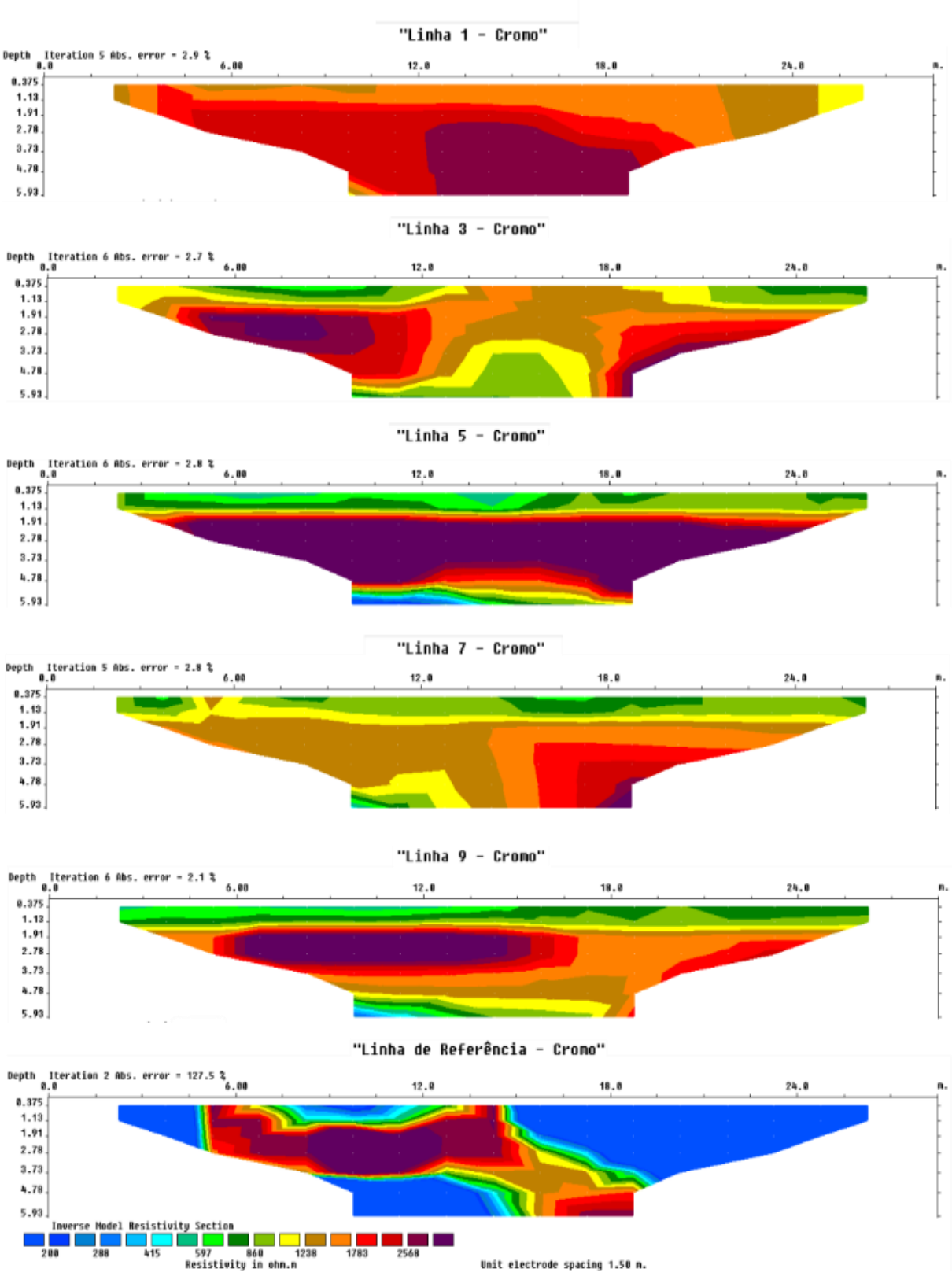
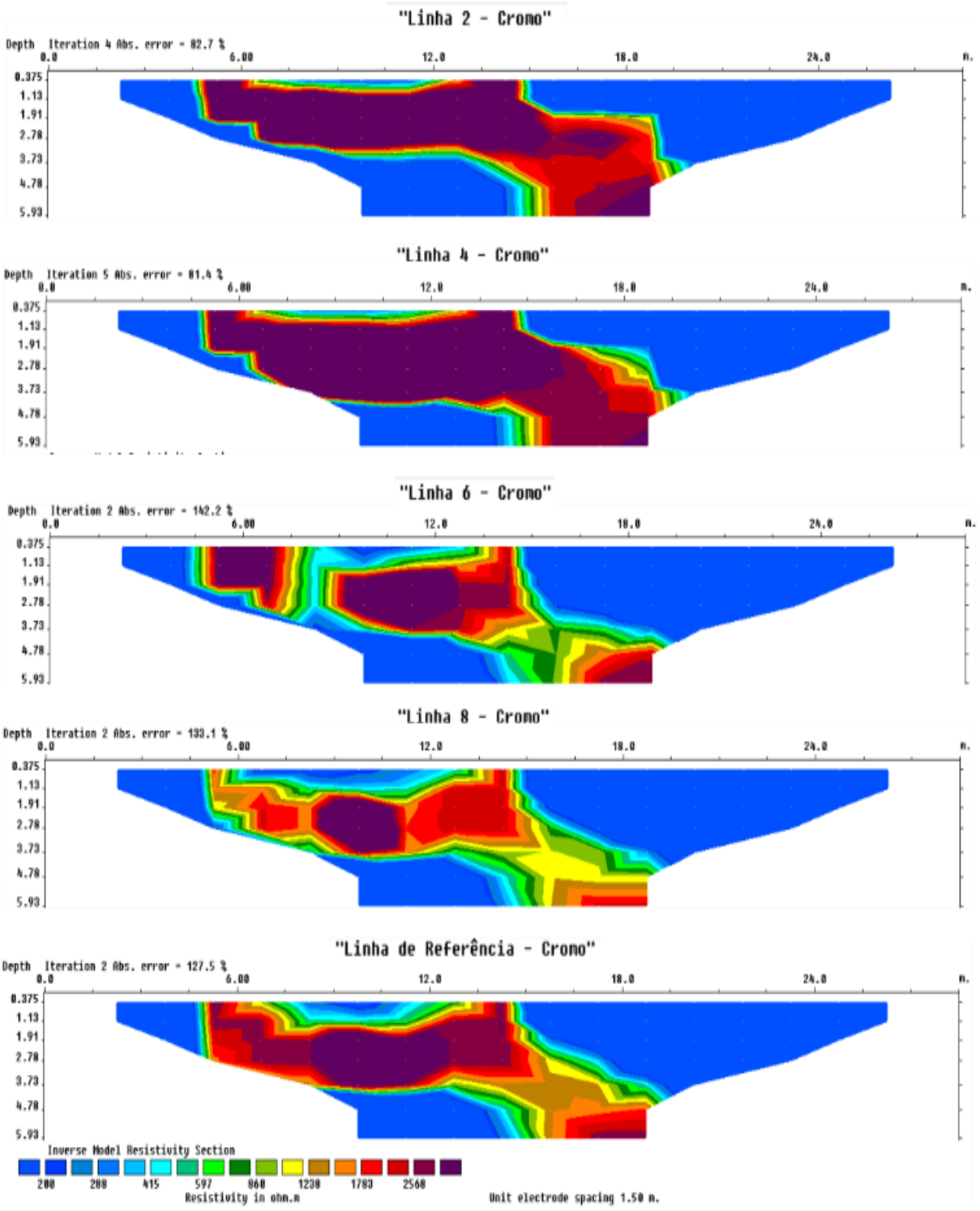


Figura 24 – Modelos de inversão de resistividade entre as árvores em comparação com a linha de referência



10.2. Cargabilidade

Os dados de cargabilidade adquiridos e processados de forma conjunta aos dados de resistividade, com escala logarítmica para realce dos valores extremos foi fixada entre 0,5 mV/V e 0,99 mV/V. Também neste caso, houve uma clara diferenciação nos dados obtidos nas linhas de árvores e linhas entre árvores (Figura 25 e 26).

Os dados relativos as linhas de árvores apresentam valores superiores a 0,67mV/V, com tendência de aumento concomitante ao aumento de profundidade, de forma estratificada e crescente. As seções 1 e 3 apresentam os maiores valores médios, com destaque para a seção 1. Em ambos os casos, os maiores valores para até 3m de profundidade são predominantes na porção inicial das linhas.

Para o caso das linhas adquiridas entre árvores, são amplamente predominantes valores abaixo de 0,67mV/V, bastante semelhantes ao padrão definido pela seção de referência. Embora sejam predominantes valores muito baixos de cargabilidade, para as seções 2 e 4, existem áreas nas posições iniciais com valores elevados de cargabilidade, padrão presente também em pequenas áreas nas posições finais destas seções.

A comparação das linhas realizada na área de lançamento de couro com a seção de referência indica que o limite de 0,67mV/V define o máximo de cargabilidade natural para a área não contaminada, ao passo que a região contaminada apresenta valores a partir deste limite até 0,99mV/V.

Os estudos sobre o comportamento do cromo no ambiente subterrâneo versam sobre a redução de óxidos de Mn e Fe como um processo recorrente na conversão de Cr (III) em Cr (VI). Este último é altamente móvel e prontamente solúvel em meio aquoso, e durante os períodos de chuva, o escoamento superficial pode proporcionar uma lixiviação do elemento. Dessa forma, diante da análise dos dados geofísicos e das características do solo da área, pode-se sugerir este é provavelmente o processo vigente em grande parte da área de estudos, caracterizada por valores de cargabilidade semelhante aos valores naturais de referência.

Figura 25– Modelos de inversão de cargabilidade ao longo das linhas de árvores em comparação com a linha de referência

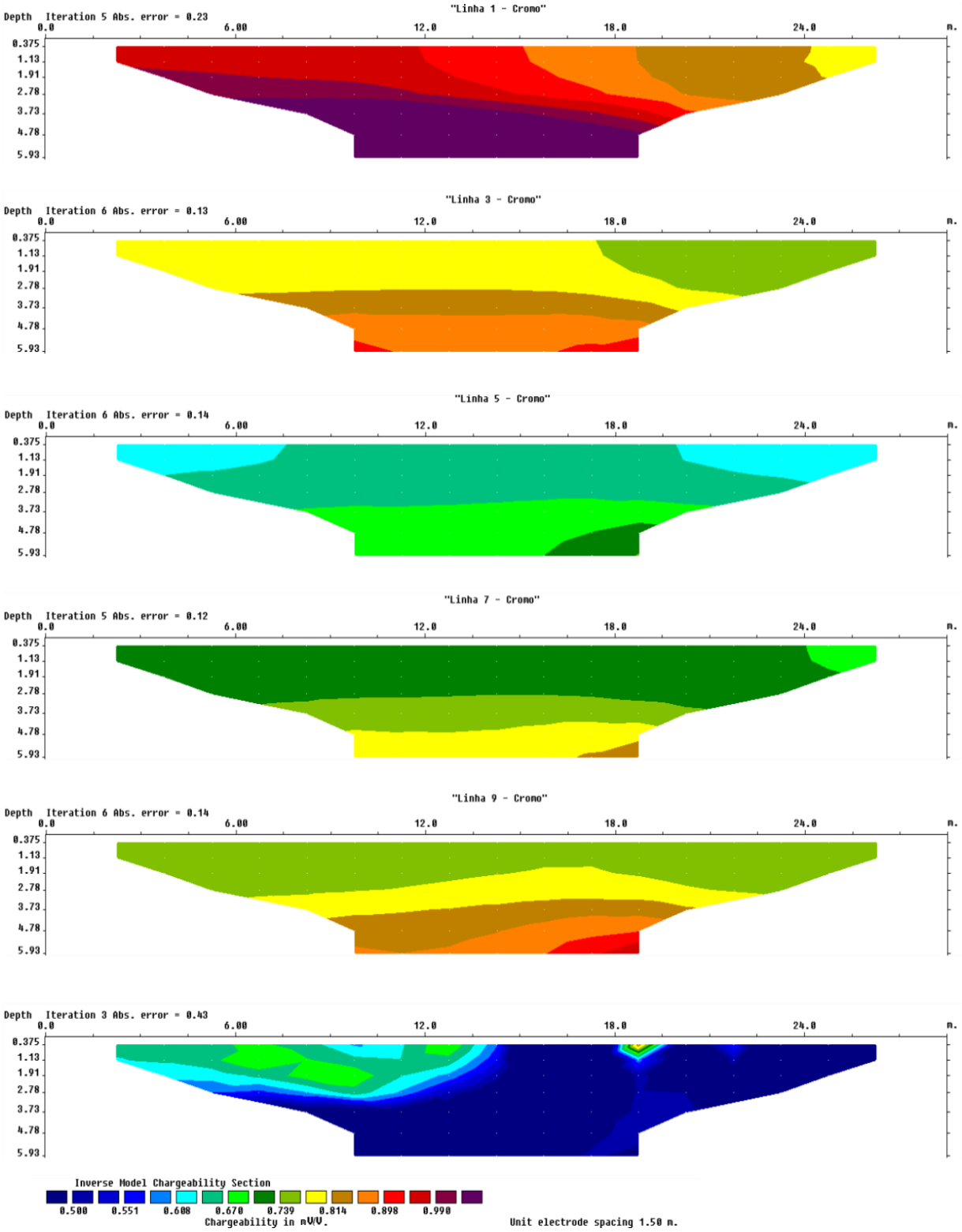
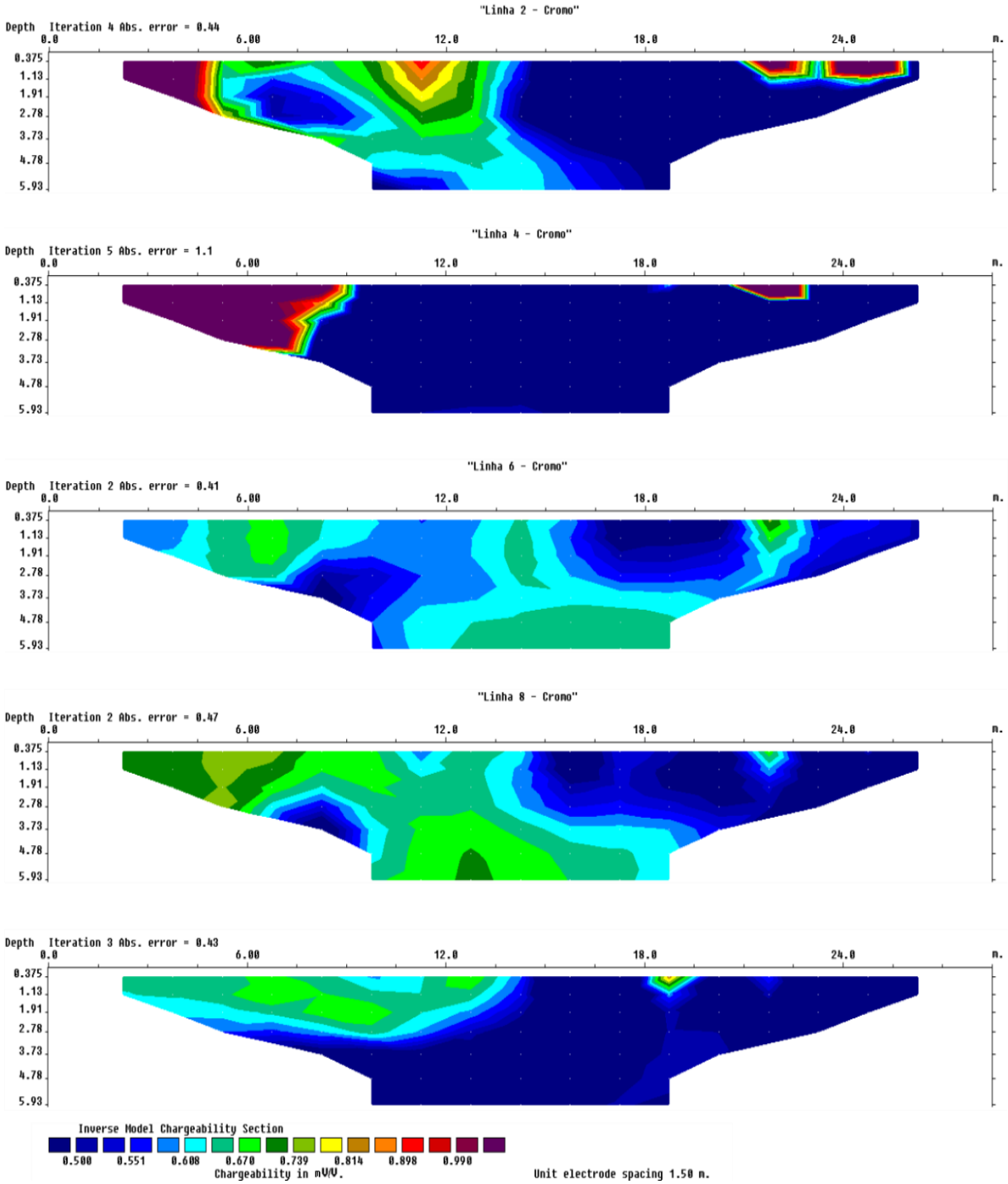


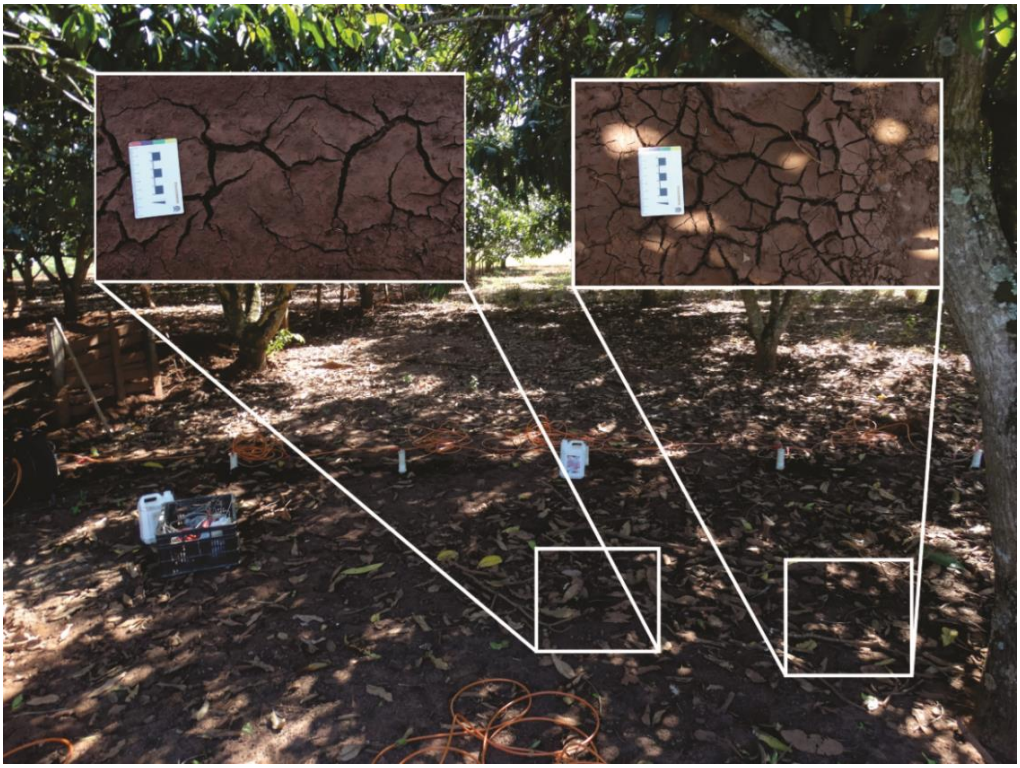
Figura 26 – Modelos de inversão de cargabilidade entre as árvores em comparação com a linha de referência



Para a área definida pelas porções inicial e final das seções 1, 2, 3 e 4, onde as seções indicam valores de cargabilidade superiores ao padrão local, ocorre coincidentemente uma

depressão no relevo local, com acumulo de água em períodos de chuva e permanência de saturação da área por longos períodos, baseado na presença de gretas de contração (rachaduras) no solo somente nesta área (Figura 27). Neste sentido, as condições físico-químicas para esta área em particular promovem a duração de longos períodos de redução, condições favoráveis à prevalência de Cr (III) imóvel no solo, além da presença natural de óxidos de Fe e Mn.

Figura 27 – Área de acúmulo de água, com detalhe para gretas de contração.



A persistência do Cr (III) no solo complexado aos óxidos indica um possível processo de adsorção pelos argilominerais por forças físicas ou eletrostáticas, onde o metal se une à matéria orgânica, às argilas ou aos minerais de Fe e Mn presentes no solo.

O estudo de Santos et al., (2009) realizado no mesmo assentamento nas culturas de cana de açúcar, mandioca e manga mostram os teores de cromo no solo para o ano de 2007, 6 anos após a contaminação pelas aparas de couro. Os resultados indicam que para o Lote 20 estudado, onde ocorre o cultivo das mangas, os teores de cromo no solo em profundidade de até 1 metro variaram de 40,2 mg/Kg a 567,3 mg/Kg, este último valor referente a amostra mais superficial e acima dos valores orientadores. O estudo também realizou análises para a verificação do teor de matéria orgânica no solo que se apresenta em uma concentração entre 0,8 e 2,5%.

A matéria orgânica é importante na especiação do cromo no solo, em concentrações adequadas, a matéria orgânica é capaz de reduzir o Cr (VI) em Cr (III). Os resultados indicam,

entretanto, que a grande parte do cromo foi lixiviado, restando apenas algumas concentrações residuais isoladas. Pode-se inferir que apesar de ser um processo importante na determinação da valência do cromo, a matéria orgânica superficial da área não foi suficiente para que ocorresse a conversão do cromo em Cr (III).

Dessa forma, o estudo auxilia no diagnóstico da área pois indica que apesar da matéria orgânica ser importante na especiação do cromo e consequentemente na sua mobilidade, o teor não é suficiente para que seja o principal agente na modificação do estado de oxidação do metal e na sua persistência no solo, sendo os argilominerais e principalmente as condições redutoras/oxidantes os agentes mais importantes na dinâmica geoquímica da área de estudos.

10.3. Resistividade e Cargabilidade em modelos tridimensionais

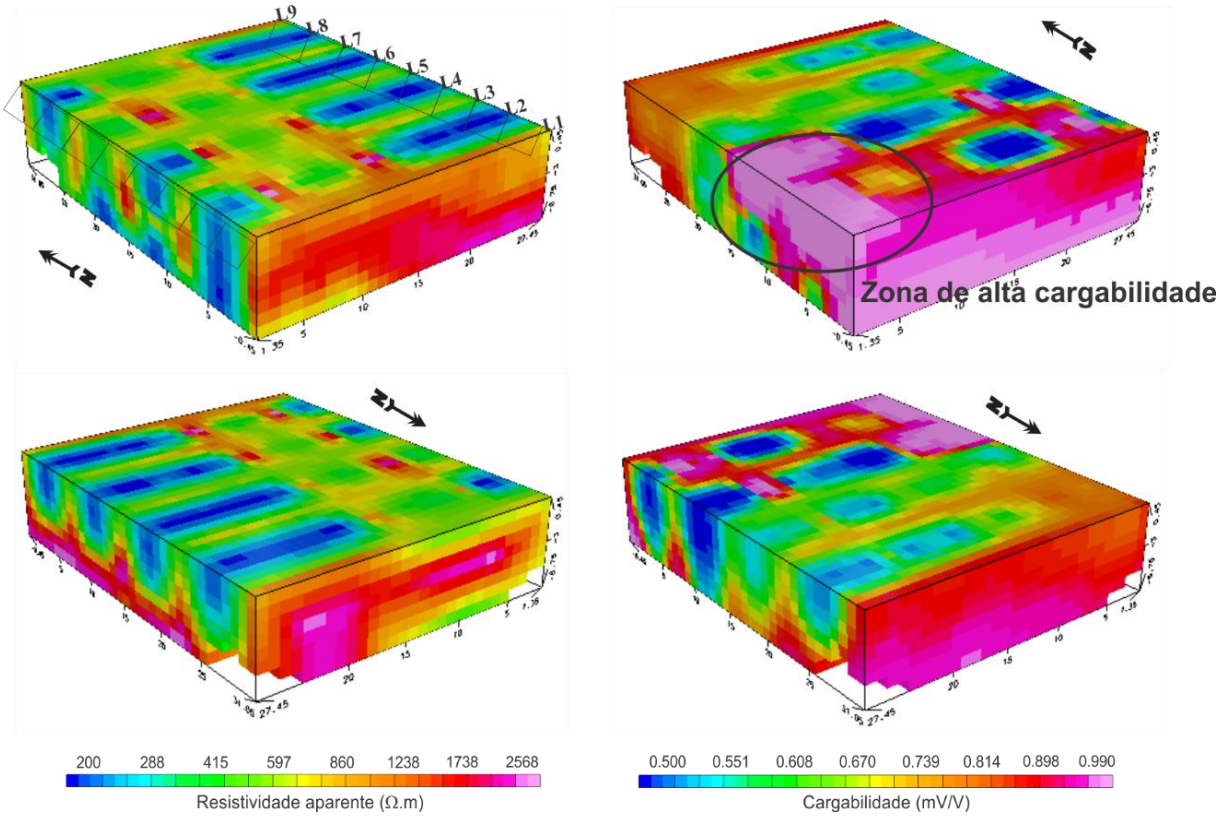
O modelamento 3D por meio da interpolação das seções 2D permitiu a geração de modelos de visualização de profundidade em diversos níveis (Figuras 28). No processamento, a escala de cores foi mantida a mesma dos valores de inversão 2D.

Os mapas de profundidade permitem a reafirmação da disparidade entre as zonas abaixo das árvores em que foram adicionadas as leiras de resíduos (zonas correspondentes as linhas 1, 3, 5, 7 e 9) das áreas entre as árvores que não foram impactadas (demais linhas), demonstrando que a presença dos resíduos modificou os parâmetros físicos naturais do local.

O parâmetro da resistividade aponta apenas para as diferenças de umidade local que resultam na ausência ou presença de minerais de ferro do solo na forma oxidada. Por outro lado, os dados de cargabilidade são fundamentais no auxílio da identificação da contaminação, sendo possível apenas por meio deste método determinar a especiação do cromo no solo e a área com contaminação residual.

Nas primeiras porções das linhas 1, 2, 3 e 4 o modelo de profundidade aponta para altos valores de cargabilidade entre 0,898 mV/V e 0,99 mV/V. Os metais estão sujeitos ao fenômeno da polarização eletrônica, acumulando cargas quando em contato com uma corrente elétrica. Mesmo o solo da região sendo rico em minerais metálicos como o Fe, somente quando este foi complexado aos íons de cromo formando óxidos é que a cargabilidade obteve valores superiores ao de referência e se distinguiram do restante da área.

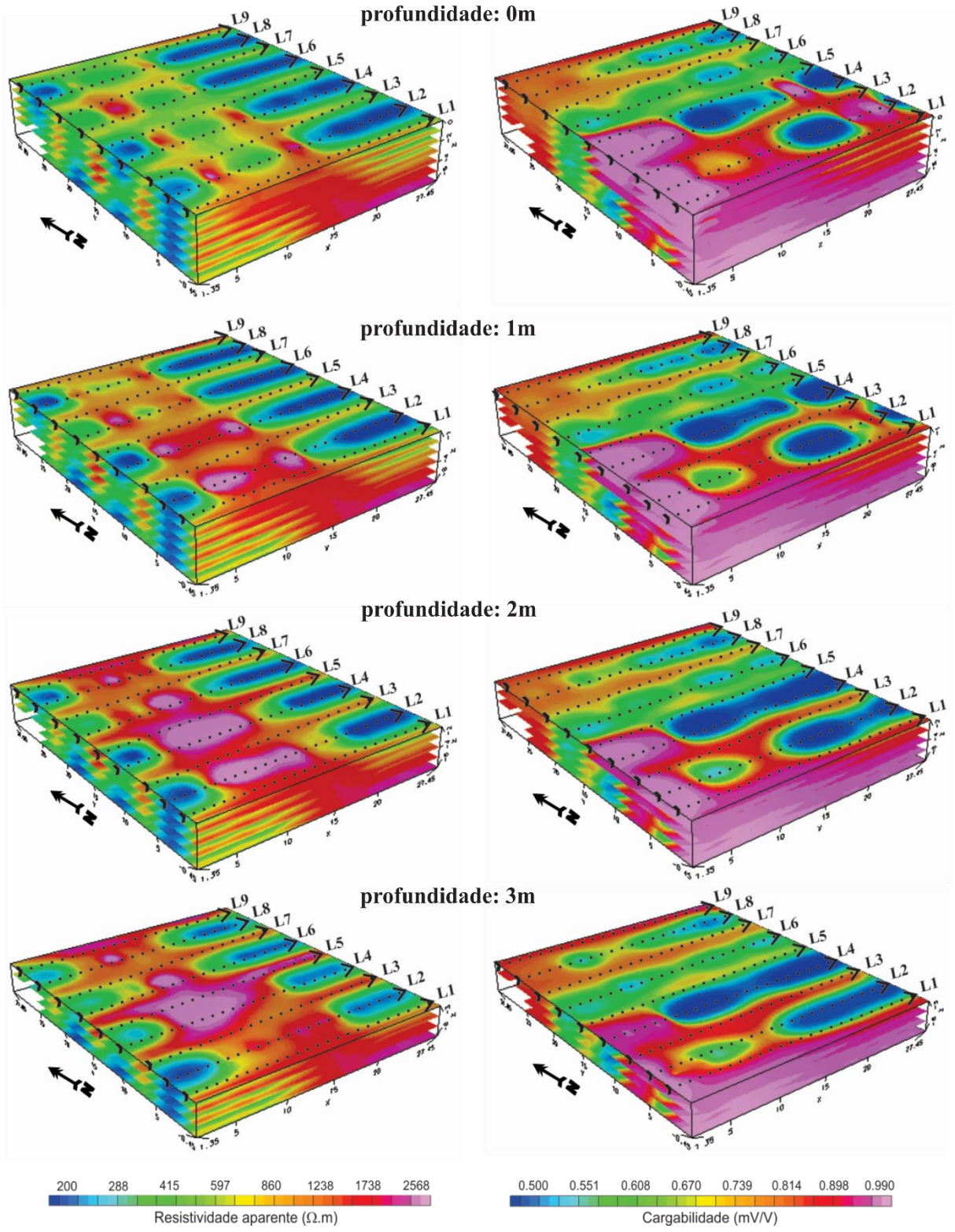
Figura 28 – Modelos em profundidade para os parâmetros de resistividade e cargabilidade com visualização para norte e para sul.



Os perfis tridimensionais permitem uma visão integrada e de ângulos diversos da área de estudo. Dessa forma, conhecida a profundida da contaminação e a variação lateral, é possível estimar o volume do contaminante em subsuperfície.

Os cortes com os níveis de profundidade apresentados na Figura 29 demonstram que a contaminação ocorre apenas nas porções mais rasa do solo, diminuindo gradativamente com a profundidade até quase cessar completamente ao atingir 3 metros. As condições redutoras favorecidas na superfície que promovem a adsorção de Cr (III) se tornam uma barreira contra a lixiviação do elemento, fazendo com este tenha baixa mobilidade, permanecendo concentrado nas porções rasas.

Figura 29 – Mapas de profundidade para resistividade e cargabilidade.



10.4 Diagnóstico ambiental final

O gerenciamento de áreas contaminadas prevê o desenvolvimento de estudos de investigação, diagnóstico e avaliação, análise de risco, remediação e monitoramento (CETESB, 2001). O desenvolvimento do trabalho geofísico na contaminação do solo do assentamento rural aliado as análises químicas realizadas pelo órgão ambiental possibilitam um diagnóstico ambiental da área.

As análises químicas demonstraram um decaimento na concentração do cromo total nas amostras de solo. Essa diminuição é um indicativo de que existem processos físicos, químicos ou biológicos atuando na área que acarretaram na destruição do contaminante.

Os estudos geofísicos indicaram que as condições físico-químicas do local contaminado pelas aparas de couro no assentamento provavelmente favoreceu a lixiviação da maior parte do cromo disposto no solo, abrangendo quase toda a área, ficando a contaminação restrita a pequenas porções rasas do solo onde as condições de alta umidade favoreceram a reação química de redução do Cr (VI) em Cr (III). Nesta área em que o cromo persiste, este está pouco biodisponível para a plantação de mangas, uma vez que não se encontram na forma de íons, mas provavelmente complexados a óxidos precipitados ou adsorvidos à argilominerais.

Realizado o diagnóstico pela determinação da abrangência da contaminação pelo ensaio geofísico, o risco da contaminação residual deve ser avaliado como parte integrante do gerenciamento de áreas contaminadas.

A identificação dos riscos considera princípios de toxicologia humana pelos contaminantes químicos, o comportamento desses no ambiente e as vias de exposição e contato de seres humanos com o contaminante. É a partir da análise de risco que são definidos os objetivos de remediação, de modo que a contaminação atinja concentrações consideradas seguras à exposição humana.

Para o lote do assentamento estudado, a exposição de pessoas ao cromo residual é considerada mínima. O cromo está sujeito aos muitos processos que ocorrem nas águas subterrâneas, porém, é a matriz dos solos que mais contribui na definição da especiação do metal. A baixa mobilidade do cromo indica que dificilmente o cromo residual irá atingir o aquífero local e apresentar riscos aos poços cacimba do assentamento; adicionalmente, a assimilação do cromo pelas plantas ocorre em concentrações mínima, não sendo passível de contaminação por cromo a ingestão dos frutos.

Dentre as alternativas de remediação de áreas contaminadas por cromo, entre as principais está a atenuação natural. A grande diversidade de elementos capazes de reduzir o Cr (VI) a Cr (III) em condições ambientais e posteriormente ocorrer a precipitação do mesmo na forma de óxidos faz com que essa técnica seja viável na redução da toxicidade e até mesmo na redução da concentração. Neste caso, a escolha dessa técnica deve levar em consideração a capacidade de redução do meio, que deve ser suficiente para reduzir todo o cromo existente para que este precipite (USEPA, 1994).

A técnica de remediação da contaminação no assentamento consistiu apenas na retirada do resíduo do solo. Na ausência de novas fontes de contaminação por disposição inadequada de resíduos, as análises químicas apontaram para o decaimento nas concentrações do cromo total no solo. Os resultados geofísicos por sua vez, indicam que a contaminação deve estar restrita a uma área de cerca de 100 m² devido as condições físico-químicas do ambiente e provavelmente o elemento se encontra na sua forma menos tóxica. Dessa forma, pode-se dizer que o processo de atenuação natural ocorreu de forma satisfatória na área de estudos.

11. CONCLUSÕES

A contaminação por cromo de curtumes é um problema localizado, ocorrendo em regiões onde estão concentradas as indústrias de couro. Como as concentrações elevadas do cromo no ambiente causam adversidades para a saúde da população e no próprio meio, devem existir esforços para reduzir esse tipo de impacto dentro dos processos industriais. Existem atualmente medidas de produção mais limpa que diminuem o impacto ambiental das operações desse tipo de empreendimento. Nos países desenvolvidos, essas medidas já são amplamente difundidas e aplicadas, uma vez que trabalhos sobre contaminação de cromo por curtumes são quase inexistentes.

O descarte indevido de resíduos de processo de curtimento de couro pode resultar em contaminações de solo e águas subterrâneas. A investigação deste tipo de área deve seguir as diretrizes propostas no manual de gerenciamento de áreas contaminadas elaborado pela CETESB que considera o uso de métodos geofísicos.

Os resultados da aplicação conjunta dos métodos da Eletrorresistividade e da Polarização Induzida demostram a eficácia na determinação de áreas potencialmente contaminadas em profundidade, em um terreno que recebeu cerca de 40 toneladas de aparas de couro. Os dados na área de estudo apontaram para um processo de lixiviação do contaminante no solo que não ocorreu de maneira homogênea na área devido à presença das gretas de contração que criaram ambientes favoráveis a persistência do cromo, além disso, padrões de migração do cromo indicam que após um período inicial de mobilidade, o cromo tende a formar complexos insolúveis que são dificilmente lixiviados.

Os resultados geofísicos apontaram para o entendimento de que as condições físico-químicas da área permitiram que a atenuação natural ocorresse sem maiores prejuízos aos cultivos, lixiviando todo o cromo hexavalente e precipitando o cromo trivalente, pouco biodisponível as plantas.

Deve ser ressaltado, o uso do método da Polarização Induzida como uma ferramenta complementar ao método da Eletrorresistividade. Mais comum e frequente nesses estudos, o uso exclusivo da eletrorresistividade não permitiu a detecção da zona de concentração do cromo. A polarização induzida, por outro lado, utilizada mais comumente em estudos de prospecção mineral, foi fundamental no diagnóstico da área. A cargabilidade foi determinante na identificação de anomalias de contaminação, devendo ser parte integrante dos métodos de diagnóstico ambiental.

O uso das modelagens 3D também foi uma ferramenta diferenciada no trabalho. Realizada de maneira simples, pode e deve ser utilizada cada vez mais no gerenciamento de áreas contaminadas e nos estudos ambientais, pois permitem a visualização dos perfis de vários ângulos, sendo possível estimar o volume da área impactada, auxiliando, portanto, nos projetos futuros de remediação.

Existe uma escassez de trabalhos de contaminação de cromo por meio de diagnóstico geofísico. Entretanto, por ser uma ciência ampla que abriga diversos métodos de investigação, é uma ferramenta cuja utilização deve ser praticada tanto por profissionais da área quanto pela academia no sentido de apontar as principais vantagens e deficiências de cada método para cada tipo de trabalho. No caso desse estudo, o uso combinado dos métodos geoelétricos de maneira a integrar os dados no resultado final avança no entendimento e desenvolvimento de estudos geofísicos aplicados aos estudos ambientais de áreas contaminadas por metais, destacando o uso da polarização induzida para este tipo de ocorrência.

O estudo de especiação do elemento e seu comportamento na subsuperfície foram fundamentais para interpretação correta das respostas geofísicas e na determinação do estado da contaminação, sendo um dado de difícil interpretação. Detectado a zona de concentração de cromo, é recomendada a realização de análises químicas nessa área a fim de determinar a concentração do cromo no solo a título de comparação com os valores orientadores para o elemento e a declaração da área como contaminada ou livre de contaminação.

Adicionalmente, novos estudos podem ser realizados de forma a complementar e garantir as suposições geofísicas. A constituição e as propriedades do solo na área foram determinantes para mobilidade do cromo e abrangência da contaminação. Assim, análises granulométricas do solo, teste de limites de contração, capacidade de troca catiônica, entre outros, podem ser realizados de forma a contribuir ainda mais com o diagnóstico ambiental final.

12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY**. Toxicological Profile for Chromium.** Atlanta, Georgia, 2012. 592 p.

AIZEBEOKHAI, A. P.; OLAYINKA A.I.; SINGH V.S.; UHUEGBU C.C. Effectiveness of 3D geoelectrical resistivity imaging using parallel 2D profiles. **International Journal of the Physical Sciences**, v.6, p. 5623-5647. 2011.

ALMEIDA, F.F.M.; HASUI, Y.; PONÇANO, W.L.; DANTAS, A. S. L.; CARNEIRO, C.D.R.; MELO, M. S.; BISTRICHI, C.A. **Mapa geológico do estado de São Paulo (escala 1:500.000. Nota Explicativa (v.1).** Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), São Paulo, 1981.

AQUIM, P.M.; GUTTERRES, M.; TESSARO, I. **Indústria do Couro – Análises químicas da pele e do banho nos processos de ribeira e curtimento**. XV Congresso Brasileiro de engenharia Química, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEITA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. **Estudo prospectivo: cadeia coureira, calçadista e artefatos.** Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Brasília, 2008. 95p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. **Relatório de Acompanhamento Setorial: Indústria de Couro**. Brasília, 2011. 44p.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2002.622 p.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. **Panorama do Setor de Couro no Brasil**. Informe Setorial, 2001.

BARCELONA, M. J. **Role of Redox Processes and Spatial and Temporal Variability in Site Characterization**. In: Workshop on Monitoring Oxidation-Reduction Processes for Groundwater Restoration, 2000, Dallas, Texas.

BARTLETT, R.J; JAMES, B.R. Behavior of Chromium in Soils. **Environmental Quality**,v. 8, n.1, p. 31-35, 1979.

BEAR, J. **Dynamics of fluids in porous media**. New York: Dover Publications. 1972. 764 p.

BELL, F.G. **Environmental Geology.** Grã-Bretanha: Blackwell Science. 1998. 594 p.

BIELICKA, A.; BOJANOWOSKA I.; WISNIEWSKI, A. Two Faces of Chromium – Pollutant and Bioelement. **Polish Journal of Environmental Studies**. Vol. 14 n 01 2005 pg 5-10.

BRAGA, A. C. O. **Geofísica aplicada: Métodos geoelétricos aplicados nos estudos de captação e contaminação das águas subterrâneas**. Rio Claro, SP., 2007 (Apostila didática).

CÂMARA, R.P.B.; GONÇALVES, E.V.F. Análise dos custos ambientais da indústria do couro sob a ótica da eco-eficiência. **Custos e Agronegócios online**, v.3, n.1, 2007.

CENTRO DAS INDUSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL. **Exportações Brasileiras de couros e peles**. Março, 2015. 7 p. Disponível em: http://www.cicb.org.br/wp-content/uploads/2015/04/TOTAL-MAR15-VR.pdf

CHAMBERS J. E.; KURAS O.; MELDRUM P. I.; OGILVY R. D.; HOLLANDS J. Electrical resistivity tomography applied to geologic, hydrogeologic, and engineering investigations at a former waste-disposal site. **Geophysics**, v.71, p. 231-239, 2006.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Ficha de Informação Toxicológica: Crômio e Seus Compostos.** Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Jan/2012.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO.**. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. São Paulo: CETESB, 2001. Disponível em http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/7-manual-de-gerenciamento-das--acs. Acesso em: Setembro/2015.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Valores orientadores para Solos e Águas Subterrâneas para o Estado de São Paulo.** São Paulo, 2005a.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Curtumes**. São Paulo: CETESB, 2005b. 76 p. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br. Acesso em: Setembro/2015

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Disposição de aparas de couro no Assentamento Monte Alegre**. São Paulo: CETESB, 2002.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Valores orientadores para Solos e Águas Subterrâneas para o Estado de São Paulo.** São Paulo, 2001.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. **Mapa Geológico Simplificado**. Projeto Mogi-Pardo Localização Da Área No Estado De São Paulo Carta Geológica Compilada E Simplificada. Escala 1:500000. CPRM, 1998

CUNHA, L. F. J. da; SHIRAIWA, S. Aplicação Do Método Eletromagnético Indutivo Na Investigação Da Pluma De Contaminação Da Água Subterrânea Por Resíduos De Cromo De Curtume. **Revista Brasileira de Geofísica**, Rio de Janeiro, v. 29, n. 1, p.127-134, mar. 2010.

DENTITH, M.; MUDGE,S. **Geophysics for mineral exploration geoscientist**. New York: Cambridge University Press. 2014. 516 p.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. **Estudo de Águas Subterrâneas - Regiões Administrativas 10 e 11 - Presidente Prudente e Marília.** São Paulo: DAEE, v.1 e 2, 1979.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E EENERGIA ELÉTRICA; INSTITUTO GEOLÓGICO; INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS; SERVIÇO GEROLÓGICO DO BRASIL. **Mapa de águas subterrâneas do Estado de São Paulo : escala 1:1.000.000 : nota explicativa - São Paulo** : DAEE: IG: IPT: CPRM, 2005.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. **Mapa Geológico do Estado de São Paulo. Escala 1:250.000**. Convênio DAEE/UNESP, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Campus de Rio Claro. 1982

ELIS V.R.; ZUQUETTE, L.V. Aplicação integrada de métodos geoelétricos em áreas de disposição de resíduos industriais: cidade de Franca, Brasil. **Geotecnia**, n. 92, p. 47-69, 2001.

ELIS, V. R. **Avaliação da aplicabilidade de métodos elétricos de prospecção geofísica no estudo de áreas utilizadas para disposição de resíduos**, 1998. 264f. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1998.

FACHIN, S. J. da S.et al. Aplicação De Métodos Geofísicos Para Identificar Áreas Contaminadas Por Resíduos De Um Curtume. **Revista Brasileira de Geofísica,** Rio de Janeiro, v. 24, n. 1, p.129-138, mar. 2006.

GALLAS, J. D. F. **Principais métodos geoelétricos e suas aplicações em prospecção mineral, hidrogeologia, geologia de engenharia e geologia ambiental**. 2000. 174f. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. 2000.

GEOMOTO SOFTWARE. RES2DINV, Version 3.53, **Rapid 2D resistivity & IP inversion using the least-square method - Geoelectrical Imaging 2-D & 3D**, Geotomo S*oftware*, Penang, Malaysia, 129 p., 2003.

GRIFFITHS, D.H.; BARKER R.D. Two-dimensional resistivity imaging and modeling in areas of complex geology**. Journal of Applied Geophysics**, v.29, p.211-226, 1993.

INSTITUTO AGRONÔMICO. O mapa pedológico do estado de São Paulo. **O Agronômico**, Campinas, v.52, n. 1, p. 21-23, 2000.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Mapa de Erosão do Estado de São Paulo**. Escala 1:1.000.000. IPT/DAEE, 1997 São Paulo, 1997.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Relatório Técnico nº 131.057-205 – B1-1/189 ANEXO B1**. "Dossiê Das Unidades De Gerenciamento De Recursos Hídricos Do Estado De São Paulo – UGRHIS". São Paulo, IPT, 2012.189p.

IRITANI, M. A.; EZAKI, E. As águas subterrâneas do Estado de São Paulo. In. Cadernos de Educação Ambiental. **Instituto Geológico** (IG), p.52-54, 2012.

ITESP - FUNDAÇÃO INSTITUTO DE TERRAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Assentamentos – Situação Quanto à Localização Municipal. Disponível em: <http://www.itesp.sp.gov.br/br/info/acoes/assentamentos.aspx> Acesso em: 30 jul 2015.

KARGI, F.; DINCER, A.R. Effect of salt concentration on biological treatment of salt wastewater by fed-batch operation. **Enzyme and Microbial Technology**, Elsevier Science. New York: v.19, pg. 529-537, 1996.

KEAREY, P.; BROOKS, M.; HILL, I**. An introduction to Geophysical Exploration**. Blackwell Science, London, 3°ed., 281p. 2002.

KIMBROUGH, D.E., COHEN, Y., WINER, A.M. A critical assessment of chromium in the environment. **Critical Review in Environmental Science**, v. 29, n. 1, p. 1-46, 1999.

KNÖDEL, K.; LANGE, G.; VOIGT, H.J.. **Enviromental Geology: Handbook of fields methods and case studies.** Hannover Federal Institute for Geosciences and Natural Resources. Ed. Springer, 2007. 1357 p.

LOKE, M. H.; BAKER, R. D., Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudosections by quasi-Newton method. **Geophysical Prospecting**, v. 44, p. 131-152, 1996.

LOKE, M. H. A. **Pratical guide 2-D and 3-D surveys.** Eletrical imaging surveys for environmental and engineering studies, 2000. 136 p.

LOPES, R. C.; SALVADOR, E. D. K1βsg **– Formação Serra Geral – Grupo São Bento**. In: MARCONATO, A.; TURRA, B. B.; SALVADOR, E. D.; CHIEREGATI, L. A.; D'AGOSTINO, L. Z.; PERROTA, M. M.; LOPES, R. C. Mapa Geológico do Estado de São Paulo: escala 1:750.000: breve descrição das unidades litoestratigráficas aflorantes no Estado de São Paulo. São Paulo: CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2005. p. 146.

LOWRIE, W. **Geoelectricity. In. Fundamentals of geophysics** - Second edition, Cambridge University Press, p.252-275, 2007.

MATOS, W. O.; NOBREGA, J. A.; SOUZA, G.B.; NOGUEIRA, A.R.A. Especiação Redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. **Química Nova**, vol. 31, n.6, pag. 1450-1454, 2008.

MELFI, A. J.; PICCIRILLO, E. M.; NARDY, A. J. R. **Geological and magmatic aspects of the Parana Basin: an introduction.** In: PICCIRILLO E. M. & MELFI, A. J. (Eds.). The Mesozoic Flood Volcanism of the Parana Basin: petrogenetic and geophysical aspects. São Paulo: USP, p. 1-14,1988.

MILANI, E. J. **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental**. 1997. 2 v. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

MILANI, E. J., J. H. G. MELO, P. A. SOUZA, L. A. FERNANDES & A. B. FRANÇA. Bacia do Paraná. Boletim de Geociências da Petrobrás 15: 265-287, 2007.

MILANI, E. J.; FRANÇA, A. B.; SCHNEIDER, R. L. **Bacia do Paraná. Boletim de Geociências da PETROBRÁS**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p. 69-82, jan. / mar. 1994.

MILSOM, J. & ERIKSEN, A. **Field Geophysics – The geological field guide series.**

Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 4ª edição, 2011. 297 p.

MILSON, J. **Field Geophysics**. Wiley, England, 232 p., 2003.

MOON CJ, WHATELEY MEG, EVANS AM. **Introduction to Mineral Exploration**. Backwell Publishing, Oxford, 2006. 499 p.

MOREIRA, C. A. & BRAGA, A. C. O. Aplicação de métodos geofísicos no monitoramento de área contaminada sob atenuação natural. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.14, n.2, p. 257-264, 2009.

MOREIRA, C.A.; MUNHOZ, T.; CAVALLARI, F. HELENE, L.P.I. Electrical resistivity to detect zones of biogás accumulation in a landfill. **Geofísica Internacional**, v 54, n.4, p 353-362, 2015.
MOREIRA, C.A,; LAPOLA, M.M.; CARRARA, A. Comparative analyzes among electrical resistivity tomography arrays in the characterization of flow structure in free aquifer. **Geofísica Internacional**, v. 55, n. 2, p 119-129, 2016.

MOREIRA, M.V.; TEIXEIRA, R.C. **Estado da arte tecnológico em processamento de couro: revisão bibliográfica no âmbito internacional**. Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas, 2003. 242p.

MUSSET, A.E. & KHAN, M.A. **Looking into the Earth - An Introduction to Geological Geophysics.** New York: Cambridge University Press, 2009. 493 p.

NUNES, L. P. M.; LUIZ, J. G. Caracterização Geoelétrica De Área De Curtume Localizada No Distrito Industrial De Icoaraci, Belém-Pará. **Revista Brasileira de Geofísica**, Rio de Janeiro, v. 24, n. 4, p.467-481, nov. 2006.

OLIVEIRA, J. B. de et. al. Mapa Pedológico do Estado de São Paulo. Escala: 1:500.000. 1999. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas – IAC. Rio de Janeiro: **Embrapa Solos**. 1999.

ORELLANA, E. **Prospeccion geoelectrica en corriente continua.** Madrid, Ed. Paraninfo,Biblioteca Tecnica Philips, 1972. 523 p.

PAPP, J.F. **Chromium Life Cycle Study**, U.S. GEOLOGICAL SURVEY, Bureau of Mines, Information Circular 9411 1994. 91 p.

PAULA & SILVA F. **Geologia de subsuperfície e hidroestratigrafia do Grupo Bauru no Estado de São Paulo.** Tese de Doutorado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Rio Claro. 166 p., 2003.

PAULA & SILVA, F.; CHANG, H. K. & MARIA RITA CAETANO CHANG, M. R. **Estratigrafia de Subsuperfície do Grupo Bauru (K) no Estado De São Paulo**. Revista Brasileira de Geociências 35(1):77-88, 2005.

PLANT, J.A.; BALDOCK, J.W; SMITH, B. The role of geochemistry in environmental and epidemiological studies in developing countries: a review. In: FUGE, J.D.& MCCALL, G.J.H. G. Environmental Geochemistry and Health, **Geological Society Publication**, n. 113, pp 7-22. 1996.

RAI, D.; EARY, L.E.; ZACHARA J.M. Environmental Chemistry of Chromium. **The Science of the Total Environment**. Elsevier Science–Publishers, Amsterdam, v.86, p. 15-23, 1989.

RAI, D.; ZACHARA, J.M. **Chromium Reactions in Geologic Materials**. Eletric Power Reserch Institute, California, 1988. 324 p.

ROSS, J. L. S. ; MOROZ, I. C. Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo. São Paulo: Laboratório de Geomorfologia **– Departamento de Geografia FFLCH/USP/ Laboratório de Cartografia Geotécnica - Geologia Aplicada – IPT/FAPESP** – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, 1997. Escala 1:500.000.

SANKARAM, S. RANGARAJAN, R.; KUMAR, K.K.; RAO, S.S.; HUMBARDE, S.V. Geophysical And Tracer Studies To Detect Subsurface Chromium Contamination And Suitable Site For Waste Disposal In Ranipet, Vellore District, Tamil Nadu, India. **Environmental Earth Science**, Berlin, v. 60, n. 1, p.757-764, jun. 2009.

SANTOS, A.; OLIVEIRA, L.C.; BOTERO, W.G.; MENDONÇA, A.G.R.; SANTOS, F.A.; ROCHA, J.C.; RIBEIRO, M.L.; OLIVEIRA, A.S. Distribuição e biodisponibilidade de crômio em solos contaminados por resíduos de couro. **Química Nova**, v. 32, n.7, p. 1693-1697, 2009.

SCHMIDT, C.A.B. **Remediação in situ de solos e água subterrâneas contaminados por líquidos orgânicos não miscíveis em água (NAPLs).** Coletânea em Saneamento Ambiental – Série Resíduos Sólidos e Geotecnia Ambiental, Volume 1. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 2010.

SCHNEIDER, R.L.; MÜHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R. A.; DAEMON, R. F.; NOGUEIRA, A. A. **Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, Porto Alegre, SBG, v. 1, p.41-65,1974.

SEIMETZ, E. X. **Estudos geofísicos ao longo do futuro trecho norte do metrô de Brasília.** 97p. Dissertação de mestrado – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

SOARES, P. C.; LANDIM P. M. B.; FÚLFARO V. J. & SOBREIRO NETO A. F. **Ensaio de caracterização estratigráfica do Cretáceo no Estado de São Paulo: Grupo Bauru**. Revista Brasileira de Geociências, 10 (3): 177-185, 1980.

SOARES, P.S.M.; YOKOYAMA, L.; FREIRE, D.D.C. **O transporte de metais pesados no solo no contexto da disposição de resíduos sólidos**. Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro. Jan, 2006. 43 p.

SOUZA, L. A. P.; SILVA, R. F.; IYOMASA, W. S. Métodos de Investigação. In: OLIVEIRA, A. M. S.; BRITO, S. N. A. (Ed.). **Geologia de Engenharia.** São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, 1998. p. 163-196.

SOUZA, V.F.; FERREIRA, L.; RAMIREZ, G.M.; BERGAMASCO, S.M.P.P. Processos evolutivos na ocupação dos espaços nos assentamentos Monte Alegre 1 e Monte Alegre 4, em

Araraquara, Estado de São Paulo. **Revista de Economia Agrícola**, São Paulo, v.55, n.1, p. 5-14, jan./jun., 2008.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. 2 Edition. Elsevier Science (US), 2003. 367 p.

STACKHOUSE, R.A.; BENSON, W.H. The effect of humic acid on the toxicity and bioavailability of trivalent chromium. **Ecotoxicology Environmental Safety.** v.17 p. 105-111, 1989.

TELFORD, W. M. W.; GEDART, L. P.; SHERIFF, R. E. **Applied Geophysics**. London, UK: Cambridge University Press - Second Edition, 1990. 792 p.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY**. Toxicological review of hexavalent chromium. Washington**. Setembro, 2010.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils.** Oklahoma, 1994

VIEIRA, P. C. **Sugestões para Captação de Água Subterrânea no Grupo Bauru; Considerações Tectônicas**. Rev. IG, São Paulo, v. 2, n.o 2, p. 5-16, 1981.

VOLGELSANG, D. **Environmental Geophysic:A pratical guide**. 1ª edição. Berlin: Springer,1995.173 p.

WARD, S. H. Resistivity and induced polarization methods. Investigations in Geophysics**. Geotechnical and Environmental Geophysics**. Society of Exploration Geophysics, v. 1, n. 5, p. 147-198, 1990.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Chromium. Environmental Health **The world health report 1998 - Life in the 21st century: A vision for all.** World Health Organization. Geneva, 1998. 224 p.

YE, Teng-fei; GONG, Yu-ling; MENG, Xiang-li. Experimental Study on Chromium Contaminated Sites by Geophysical Methods. **Elsevier: Procedia Earth and Planetary Science**, Beijing, v. 2, p.223-228, 2011.