

## UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

# IMPACTOS AMBIENTAIS ASSOCIADOS AO RESÍDUO AREIA FENÓLICA USADA EM UMA FUNDIÇÃO DE PEQUENO PORTE.

**SUZETE SCHNEIDER NUNES** 

São Leopoldo, Março de 2013.

# Ficha catalográfica

## N972i Nunes, Suzete Schneider

Impactos ambientais associados ao resíduo areia fenólica usada em uma fundição de pequeno porte / por Suzete Schneider Nunes. -2013.

154 f.: il., 30cm.

Dissertação (mestrado) — Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2013. Orientação: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes; Coorientação: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Feliciane Andrade Brehm.

1. Fundição. 2. Areia fenólica. 3. Contaminação. 4. Impacto e monitoramento ambiental. I. Título.

CDU 621.74

Catalogação na Fonte: Bibliotecária Vanessa Borges Nunes - CRB 10/1556

## SUZETE SCHNEIDER NUNES

# IMPACTOS AMBIENTAIS ASSOCIADOS AO RESÍDUO AREIA FENÓLICA USADA EM UMA FUNDIÇÃO DE PEQUENO PORTE.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

**Orientador:** Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes **Co-orientador:** Prof<sup>a</sup> Dra. Feliciane Andrade Brehm

Banca examinadora: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Prof. Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda

Profa Dra. Daniela Montanari Migliavacca Osório

## SUZETE SCHNEIDER NUNES

# "IMPACTOS AMBIENTAIS ASSOCIADOS AO RESÍDUO AREIA FENÓLICA USADA EM UMA FUNDIÇÃO DE PEQUENO PORTE"

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração: Gerenciamento de Resíduos, da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.

Aprovada em 06 de março de 2013.

Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes

Orientador - UNISINOS

Profa. Dra. Feliciane Andrade Brehm

Coorientadora - UNISINOS

Prof. Dr. Claudio de Souza Kazmierczak Coordenador do PPGEC/UNISINOS

Claudio Sh

**BANCA EXAMINADORA** 

Profa. Dra. Daniela Montanari Migliavacca Osório - FEEVALE

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider - UFRGS

Prof. Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda - UNISINOS

"Estamos diante de um momento crítico na história da Terra, numa época em que a humanidade deve escolher o futuro. Devemos reconhecer que, no meio de uma magnífica diversidade de culturas e formas de vida, somos uma família humana e uma comunidade terrestre com um destino comum. Devemos somar forças para gerar uma sociedade sustentável global baseada no respeito à natureza, nos direitos humanos universais, na justiça econômica e numa cultura da paz". (Preâmbulo - Carta da Terra)

## **AGRADECIMENTOS**

As nossas realizações pessoais são fruto de um de considerável esforço próprio, mas também das contribuições, apoio, sugestões, comentários ou críticas vindos de muitas pessoas. São elas que enriquecem e motivam a nossa jornada, sendo uma grande dádiva do universo que devemos agradecer.

Agradeço a minha família pelo apoio e carinho que sempre me proporcionaram, me incentivando a aceitar novos desafios na busca do crescimento pessoal e profissional. Obrigada mãe pelas tuas orações!

Agradeço ao Marco, pelo seu amor, carinho, dedicação e compreensão durante esta jornada, sendo meu norte e meu porto seguro.

As minhas filhas de coração Joice, Gabriela e Pietra que me ensinaram o significado do amor incondicional e me renovam as energias.

Um agradecimento especial ao meu tio Pe. José Odelso Schneider SJ por ser o grande incentivador da minha caminhada esca de conhecimento.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes pela competência científica e acompanhamento do trabalho, pela disponibilidade e generosidade reveladas ao longo do trabalho, bem como pelas críticas construtivas, correções e sugestões relevantes feitas durante a orientação. Agradeço também a oportunidade que me concedeu de fazer parte do grupo de pesquisa do NucMat.

A minha co-orientadora Prof<sup>a</sup> Dra. Feliciane Andrade Brehm pelo apoio, orientação, dedicação e simpatia com que sempre me recebeu. Agradeço as sugestões sempre pertinentes que muito contribuíram para enriquecer este trabalho.

À Prof<sup>a</sup> Dra. Ana Silvia Rolon pela disponiblidade e contribuição para realização das análises estatísticas.

Aos colegas do Mestrado pelo incentivo, amizade e bom humor que amenizaram momentos difíceis e divertiram momentos leves. Nessa jornada, ficam as boas lembranças e o carinho daqueles que além de colegas se tornaram amigos queridos em especial a Elisa e a Mariele.

Ao Núcleo de Caracterização de Materiais (NucMat) e todos os bolsistas, pesquisadores, laboratoristas e colegas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. Momentos especiais vividos durante estes dois anos de convivência.

Aos funcionários da Secretaria pelo apoio, orientações e amizade.

Aos funcionários e bolsistas do Laboratório de Materiais de Construção – UNISINOS: Daia, Maurício, Rodrigo e Felipe, pelo auxílio e bom humor durante nossas noites de ensaios.

À Alini do Laboratório de Caracterização e Valorização de Resíduos da UNISINOS, pelas análises de FRX, Perda ao fogo e apoio na caracterização das amostras.

À Jalir do Laboratório de Geoquímica da UNISINOS por todo apoio e amizade.

À Letícia do Laboratório de solos, pelo auxílio nas análises de solo e as boas conversas durante os experimentos.

Ao Bolsista Matheus Pielechovski Ferro pelo apoio, auxílio na análise granulométrica e pesquisas que contribuíram para este trabalho.

Um agradecimento especial aos colegas do NucMat: Daniel Canello Pires e Daiane Calheiro Evaldt que sempre estiveram disponíveis me auxiliando nas coletas e proporcionando discussões enriquecedoras sobre os temas abordados neste trabalho. Daiane, além de minha "co-co-orientadora" por participar de forma muito presente e ativa em todas as etapas deste trabalho, preciso agradecer a amizade e o carinho recebido.

A "Preta" minha mais fiel companheira de coletas, sempre feliz e saltitante me guiando até os pontos de coleta.

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho.

# FONTES DE FINANCIAMENTO DA PESQUISA

A realização desta pesquisa só foi possível com o apoio dos seguintes financiadores:



COORDENAÇÃO DE APERFEIÇOAMENTO DE PESSOAL DE NÍVEL SUPERIOR CAPES/PROSUP-Cursos Novos

# INSTITUIÇÕES DE APOIO



Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS)



Núcleo de Caracterização de Materiais
(NUCMAT)



Conselho Nacional de Desenvolvimento

Científico e Tecnológico (CNPq 
Bolsa de Iniciação Científica-IC



Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS)

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇAO	17
	1.1 JUSTIFICATIVA	19
	1.2 OBJETIVOS	23
	1.2.1 Objetivo geral	
	1.2.2 Objetivos específicos	
	1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA	
	1.4 DELIMITAÇÕES DO TRABALHO	
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
	2.1 O SEGMENTO DA FUNDIÇÃO NO BRASIL	
	2.2 O PROCESSO DE FUNDIÇÃO	
	2.2.1 Areias de Fundição	
	2.2.2 Areia Fenólica- AF.	
	2.2.2.1 Resinas fenólicas e seus compostos	
	2.2.2.2 Compostos fenólicos	
	2.2.2.4 Formaldeído	
	2.3 AREIA DESCARTADA DE FUNDIÇÃO – ADF.	
	2.3.1 Aspectos e Impactos Ambientais	
	2.3.1.1 Avaliação de Impacto Ambiental (AIA)	
	2.3.1.2 Estudo de Impacto Ambiental (EIA)	
	2.3.1.3 Relatório de Impacto Ambiental (RIMA)	50
	2.3.1.4 Plano de Controle Ambiental (PCA)	50
	2.3.2 Contextualização do Problema das Áreas Contaminadas	
	2.4 O SOLO	
	2.4.1 Qualidade do solo	
	2.4.1.1 Indicadores físicos da qualidade do solo	
	2.4.1.2 Indicadores Químicos de Qualidade de Solo	
	2.4.1.5 Matchaores Biologicos da quandade do solo.	
	2.6 A ÁGUA	
	2.6.1 Índice de Qualidade de Água - IQA	
	2.6.2 Contaminação da Água	
	2.6.3 ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.	
	2.6.4 Recuperação de áreas degradadas	67
3	MATERIAIS E MÉTODOS	72
	3.1 DESCRIÇÃO DA EMPRESA	73
	3.2 DESCRIÇÃO DA ÁREA ONDE FOI DESENVOLVIDA A PESQUISA	74
	3.3 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO AREIA DE FUNDIÇÃO	
	3.4 ANÁLISE DO SOLO	79
	3.4.1 Demarcação dos pontos de amostragem	<i>79</i>
	3.5 ANÁLISE DA ÁGUA DO ARROIO	
	3.6 ANÁLISE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA (POÇO ARTESIANO)	85
	3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA	86
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
	4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO AFUF	
	4.1.1 Resultado da avaliação química	
	4.1.2 Resultados das análises de granulometria	
	4.1.3 Resultado da Caracterização ambiental	
	4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.	
	4.3 SOLO	
	4.3.1 Resultado para os metais Al, Fe e Cr, BFA, Fenol e Formaldeído no solo	
	4.3.2 Granulometria	
	4.3.3 Resultados para Fluorescência de Raios X do Solo e AFUF	10/

R	EFERÍ	ÈNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137
	5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	
5	CO	NCLUSÃO	
	4.7	ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA	131
	4.6.5		
	4.6.4		
	4.6.3		
	4.6.2		
	4.6.1		
	4.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA	
	4.5	INVESTIGAÇÃO DE CONTAMINANTES: FENOL, FORMALDEÍDO E BFA	
	4.4.4	~	
	4.4.3	, .	
	4.4.2		
	4.4.1	Análise Físico-Química da água	
	4.4	ÁGUA	
	4.3.4	Análises ambientais.	108

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo da aplicação das ADFs como coproduto	21
Tabela 2 - Volume gerado de areia resinada	
Tabela 3 - Resinas e catalisadores	35
Tabela 4 - Resumo da aplicação de ADFs de fundição como coproduto	42
Tabela 5 - Avaliação de Fenol em AFUF.	45
Tabela 6 - Meio físico, biológico e sócio-econômico da área de diagnóstico	49
Tabela 7 - Impactos de atributos de solo	56
Tabela 8 - Categoria IQA	63
Tabela 9 - Amostras para ensaios de caracterização de resíduo AFUF	78
Tabela 10 - Análise do solo	82
Tabela 11 - Análise de água.	85
Tabela 12 - Avaliação química do resíduo AFUF	88
Tabela 13 - Resultado do Lixiviado para as amostras de AFUF.	92
Tabela 14 - Resultado do Solubilizado para as amostras de AFUF	93
Tabela 15 - Resultado da Fluorescência de Raios-X para AFUF e Solo	107
Tabela 16 - Resultados para Lixiviado conforme NBR 10005:2004	108
Tabela 17 - Resultados para Solubilizado conforme NBR 10006:2004	108
Tabela 18 - Resultados das análises químicas para os pontos de coleta	113
Tabela 19 - Análise microbiológica. LD >2419,2 mg/L x 10 <sup>5</sup>	115
Tabela 20 - Resultado da análise de Fluorescência de Raios X para água	121
Tabela 21 - Correlações entre pluviometria e IQA	130
Tabela 22 - Análise da água do poço artesiano onde ND=(não detectado)	131

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição das empresas de acordo com a destinação das ADFs	19
Figura 2 - Esquema das etapas do trabalho.	24
Figura 3 - Produção de fundido por região do país (em %).	27
Figura 4 - Etapas do processo de fundição.	29
Figura 5 - Moldes: A) do tipo AFUF. B) do tipo AV	31
Figura 6 - Molde com areia sendo preenchido com metal líquido	
Figura 7 - Fluxograma do processo de moldagem com resina fenólica	
Figura 8 - Comportamento de uma resina termorrígida (curada)	
Figura 9 - Estrutura química da polimerização da resina fenólica	35
Figura 10 - Estrutura química do fenol	36
Figura 11 - Estrutura química do Bisfenol A	39
Figura 12 - Estrutura química do Formaldeído.	
Figura 13 - Corte mostrando os perfis do solo.	
Figura 14 - Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho.	
Figura 15 - Limites da Bacia Hidrográfica do Rio Caí	74
Figura 16 - Vista aérea mostrando a degradação ambiental	
Figura 17 - Aterramento e retirada da mata ciliar.	
Figura 18 - Disposição do resíduo a céu aberto sobre o solo no pátio da empresa	
Figura 19 - Barreira de contenção (esq.) - Margem do arroio (dir.)	
Figura 20 - Área com remanescente de mata nativa	
Figura 21- Pontos de amostragem de solo	
Figura 22 - Coleta de amostras de solo	81
Figura 23 - Coleta manual de amostra de solo.	
Figura 24 - Divisão da área em transectos maiores (A1, A2, A3)	81
Figura 25 - Redivisão de transectos.	
Figura 26 - Imagem da aérea com a localização dos pontos de coleta	
Figura 27 - Coleta de amostras de água.	
Figura 28 - Coleta de amostra de água subterrânea.	
Figura 29 - Representação gráfica da distribuição granulométrica.	
Figura 30 - Representação gráfica do módulo de finura.	
Figura 31 - Margem do arroio com o ponto de monitoramento	
Figura 32 - Pontos de monitoramento e recuperação da vegetação.	
Figura 33 - Exemplares capturados no leito do Arroio Conceição em Abril de 2012	
Figura 34 - Quantidade de metais no solo e pluviometria	
Figura 35 - Teor de Cromo nas amostras de solos.	
Figura 36 - pH do solo.	
Figura 37 - Representação gráfica da análise granulométrica das amostras de solo	
Figura 38 - Resultado de Pluviometria e Coliformes Totais e E.coli para Montante	
Figura 39 - Resultado de Pluviometria e Coliformes Totais e <i>E.coli</i> para Cano	
Figura 40 - Resultado Pluviometria e Coliformes Totais e E.coli para Jusante	
Figura 41 - Valores de IQA mensal para os pontos amostrados.	
Figura 42 - IQA e índice pluviométrico do período.	125
Figura 43 - Ordenação das amostras de solo e areia destorroada.	
Figura 44 - Variação dos teores de ferro.	
Figura 45 - Nitrogênio total (esq.) e Ferro total (dir.).	
Figura 46 - Ordenação das amostras de água.	
Figura 47 - Ordenação das amostras de água.	
Figura 48 - Representação gráfica para correlação entre índice pluviométrico e IQA	130

## LISTA DE ABREVIATURAS

BFA - Bisfenol A

ABIFA - Associação Brasileira de Fundição

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ADFs - Areias Descartadas de Fundição

AV - Areia Verde

AVUF - Areia Verde Usada de Fundição

AF - Areia Fenólica

AFUF – Areia Fenólica Usada de Fundição

ASF - American Foundry Society

BFA - Bisfenol A

BTEX - Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento

CAPES - Coordenação de Pessoal de Nível Superior

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONSEMA - Conselho Estadual do Meio Ambiente

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO - Demanda Química de Oxigênio

EPA - Environmental Protection Agency

FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler

**GPR** - Gross Rating Points

GPS - Global Positioning System

PAHs- Polyhalogenated Aromatic Compound

IQA - Índice de Qualidade de água

LCMEC - Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais

LQP - Limite de Quantificação Praticável

NUCMAT - Núcleo de Caracterização de Materiais

pH - Potencial Hidrogeniônico

SEBRAE - Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas

SEMA - Secretaria Estadual do Meio Ambiente

SINDIMETAL - Sindicato dos Metalúrgicos

UNISINOS - Universidade do Vale do Rio dos Sinos

US EPA - United States Environmental Protectio Agency

## **RESUMO**

NUNES, S.S. Impactos ambientais associados ao resíduo areia fenólica usada em uma fundição de pequeno porte. São Leopoldo, 2013. 155f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Unisinos, São Leopoldo. 2013.

A indústria de fundição utiliza quantidades elevadas de recursos naturais não renováveis, como a areia base de sílica (quartzo), gerando um montante considerável de resíduo a ser descartado. Parte dessa areia denominada de areia verde (AV) é inserida no processo de produção novamente, após um processo convencional de recuperação ou enviada como matéria-prima para outros setores, principalmente na construção civil. Outra parte denominada de areia fenólica usada de fundição (AFUF) segue para disposição em aterros industriais licenciados. A AFUF é classificada pela ABNT NBR 10004:2004 como Resíduo Classe I- Perigoso, devido à presença de formaldeído e fenol que conferem periculosidade ao resíduo. Estudos analisando áreas onde houve a disposição, e amostras desse resíduo demonstraram que os níveis de contaminantes não ultrapassam os limites exigidos pela legislação, surgindo assim um questionamento quanto à classificação do resíduo AFUF.

O objetivo deste trabalho foi avaliar os impactos ambientais associados ao resíduo AFUF e verificar se existe uma correlação entre os compostos químicos encontrados na AFUF e os encontrados no solo, águas superficiais e subterrâneas, na área onde ocorre a disposição temporária do resíduo.

A metodologia compreendeu a coleta de amostras de solos denominadas como Muro e Divisa, coletadas em locais que foram submetidos à disposição do resíduo e outra denominada de Referência, coletada em região menos impactada por atividade antrópica, que serviu como referência do solo local. Foram feitas coletas de amostras de água superficial a montante, a jusante e junto à saída de um cano que desemboca no arroio que passa dentro da propriedade da empresa. Foram coletadas amostras do resíduo AFUF geradas no processo de produção e água de poço artesiano. No material amostrado foram realizados ensaios físicos e químicos e caracterização ambiental para o resíduo AFUF. Também foram avaliadas as concentrações de Fenol, Formaldeído e Bisfenol A. A avaliação da recuperação da área foi baseada na Instrução Normativa nº 04/2011 do IBAMA para elaboração de PRAD (Projetos de Recuperação de Áreas Degradadas).

As amostras do resíduo AFUF apresentaram parâmetros acima dos estabelecidos pela NBR 10006:2004 para fluoretos e fenol. O fenol não foi detectado nas amostras de solo e água. O IQA calculado para as amostras de água determinou como ruim os pontos Montante e Jusante e péssimo o ponto Cano. As amostras de solo apresentaram teores elevados de Al e Fe. No solubilizado da amostra de solo Divisa, o fluoreto ficou acima (3,8mg/L) do limite estipulado pela Norma que é de 1,5mg/L, sugerindo que para este parâmetro o resíduo possa estar contribuindo para o aumento deste composto no solo. Houve uma recuperação considerável na cobertura da vegetação, levando-se em conta o período de Agosto/2011 a Julho/2012. Essa constatação sugere que o programa escolhido de associar mais de uma técnica (barreira de contenção, plantio de mudas nativas e abandono de área) está resultando no efetivo retorno da cobertura vegetal nativa da área degradada.

Palavras-chave: Fundição, areia fenólica, contaminação, impacto e monitoramento ambiental.

## **ABSTRACT**

NUNES, S. S. Environmental impacts associated with phenolic waste sand used in a small foundry. São Leopoldo, 2013. 155p. Dissertação (Master Degree in Civil Engineering) - Postgraduate Civil Engineering Program, Unisinos, São Leopoldo. 2013.

The foundry industry uses large amounts of nonrenewable natural resources such as natural sand silica (quartz), generating a considerable amount of solid waste to be disposed. Some of this sand called green sand (AV) is inserted into the production process again after a conventional recovery or sent as raw material for other industries, mainly in construction. Another part called phenolic used foundry sand (AFUF) follows for disposal in licensedlandfills licensed. The AFUF is classified as ABNT NBR 10004:2004 Class I-Hazardous Waste due to the presence of formaldehyde and phenol which confer dangerousness to the residue. Studies examining areas where there was a provision, and this solid waste samples showed that contaminant levels do not exceed the limits required by law, giving rise to a question as to the classification of the waste AFUF.

The objective of this study was to evaluate the environmental impacts associated with waste AFUF and see if there was a correlation between the chemical compounds found in AFUF and found in soil, surface water and groundwater in the area where there is the temporary provision of waste.

The methodology included the collection of soil samples termed as Chevron and Wall collected at sites that were submitted to the disposal of waste and another called Reference, collected in the region least impacted by human activity, which served as a reference site soil. Samples were collected from water samples upstream, downstream and near the exit of Piper that empties into the strem which runs through the property of the company. Samples were collected from AFUF waste generated in the production process and the artesian water. In the sampled material tests were conducted physical and chemical characterization for environmental residue AFUF. We also assessed the concentrations of phenol, formaldehyde and BFA. The evaluation of the recovery of the area was based on Instruction No. 04/2011 of IBAMA to elaborate PRAD (Projects Recovery of Degraded Areas).

Samples of the residue AFUF presented above parameters established by NBR 10006:2004 for fluoride and phenol. Phenol was not found in samples of soil and water. The IQA calculated for water samples determined as Poor the points Amount and Downstream and Too Poor the point Piper. Soil samples showed high contents of Al and Fe solubilized in the soil sample Divisa fluoride was above (3.8 mg/L) of the limit stipulated by the standard is 1.5 mg/L suggesting that this parameter for the residue may be contributing to the increase of this compound in the soil. There was a significant recovery in vegetation cover, taking into account the period of July 2012 to August/2011 This finding suggests that the chosen program of involving more than one technique (containment barrier, planting native seedlings and abandonment of area) is resulting in effective return of native vegetation of degraded areas.

Key-words: foundry – phenolic sand - contamination – environmental monitoring.

# 1 INTRODUÇÃO

Durante décadas a questão ambiental foi uma discussão filosófica, pertinente a grupos que buscavam um contato maior com a natureza e uma forma de vida mais alternativa.

Com o advento do crescimento econômico, o desenvolvimento tecnológico e o consumo estimulado pela mídia, que cria "necessidades desnecessárias", a questão ecológica passa a ser uma questão de sobrevivência da raça humana e do Planeta (FOSTER, 2011).

A primeira grande catástrofe ambiental viria a acontecer em 1952, quando o ar densamente poluído de Londres (*smog*) provocaria a morte de 1.600 pessoas, desencadeando o processo de sensibilização sobre qualidade ambiental na Inglaterra, e culminando com a aprovação da lei do Ar Puro pelo parlamento na Inglaterra, em 1956. Esse fato provocou uma série de discussões em outros países, catalisando o surgimento do ambientalismo nos Estados Unidos a partir de 1960 (GOLDENBERG E BARBOSA, 1988 apud BEZERRA, 2010).

Quando a questão ambiental passa a ser discutida de forma científica, apontando para dados alarmantes, aos poucos uma nova temática, que se poderia chamar de "Consciência ecológica", começa a surgir.

Para Marcovitch (2008), a mídia e o mercado mundial absorvem essa temática e inicia-se uma mudança de paradigma, onde o crescimento econômico e tecnológico deve estar vinculado à questão da sustentabilidade ambiental. O ambientalismo de mercado chegou para ficar, com o apoio dos grupos mais esclarecidos da sociedade civil. Neste contexto, é possível dentro do ramo industrial buscar alternativas de adequação a uma forma de produção ambientalmente sustentável, através de mudanças nos processos produtivos, que visem uma diminuição na geração de resíduos e causem menor impacto ao meio ambiente.

O aumento das exigências ambientais com relação à geração e descarte dados aos resíduos ambientais vem tomando importância em função da degradação ambiental. Esta degradação está diretamente relacionada ao aumento da produção e ao consumo pela sociedade.

Neste contexto, a indústria de fundição pode ser considerada como paradoxal, pois, ao mesmo tempo em que é uma indústria recicladora, quando recicla sucata metálica em seu processo produtivo em substituição ao metal primário (ferro gusa) minério, também utiliza enormes quantias de recursos naturais não renováveis, como a areia-base de sílica

(quartzo), gerando um montante considerável de resíduo a ser descartado (CILLA; MORELLI, 2011).

Segundo Moreira (2005), na indústria de fundição é habitual rejeitar diariamente uma parte substancial das areias do circuito produtivo, nomeados de torrões das areias de moldagem e de machos, substituindo anualmente grande parte da areia usada por areia nova, sobretudo em fundições de recursos técnicos limitados, o que representa um grande consumo de recursos não renováveis.

Conforme a Associação Brasileira de Fundição - ABIFA (2010), o Brasil gera em torno de dois milhões de toneladas anuais de resíduo "Areia Descartada de Fundição (ADFs)", evidenciando-se como objeto de grande preocupação, pois representam o resíduo de maior volume produzido pelas fundidoras no Brasil, volume esse, maior que o de todos os outros resíduos de fundição.

Apesar das reservas de areia industrial no Estado de São Paulo e nos Estados da região Sul ultrapassar 1,4 milhões de toneladas, garantindo o abastecimento do mercado por mais 200 anos, as indústrias da fundição vêm implantando sistemas de recuperação e regeneração das areias. Com isso, boa parte passa a ser reutilizada em seu próprio processo industrial, diminuindo o consumo dessas areias, bem como o descarte das mesmas no meio ambiente (ADEGAS, 2007).

Moreira (2005) chama atenção que desde a década de 90 se sente a necessidade de preceder uma avaliação cuidadosa do setor, pois cerca de 50% dos resíduos gerados na indústria metalúrgica e metal mecânica tinham como destino final o descarte em aterros não controlados.

Conforme Núñez et al. (2007), o caminho para seu descarte, assim como a maioria dos resíduos sólidos industriais, normalmente segue três rotas. A primeira tem sido o processamento e disposição dos resíduos em aterros, com elevados custos. O valor médio para disposição do m³ de Areia Descartada de Fundição-ADFs varia de R\$ 70 até 100,00 segundo Adegas (2007).

Uma segunda rota seria a de evitar ou minimizar a geração do resíduo no processo de origem, através da aplicação da ferramenta de Produção mais Limpa. A terceira rota seria a reciclagem externa, onde também seria possível reduzir os custos e até gerar algum retorno financeiro (NÚÑEZ et al., 2007).

A possibilidade de recuperação, regeneração e reaproveitamento adequado das ADFs, além de reduzir ou eliminar a necessidade de sua disposição em aterros industriais, diminui o risco de acidentes ambientais, gera economia com a substituição parcial desse insumo no processo produtivo, reduz a demanda de energia para a sua extração e reduz custos com o transporte desde a sua extração até a indústria (ADEGAS; BERNARDES, 2008).

### 1.1 JUSTIFICATIVA

Adegas e Bernardes (2008) realizaram um trabalho de pesquisa com 77 empresas de fundição cadastradas junto ao órgão ambiental estadual do Rio Grande do Sul, a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler-RS-FEPAM, revelam que apesar de 67% das empresas encaminharem as areias geradas para aterros industriais licenciados, somente uma delas procura alternativa de reuso das areias excedentes geradas (Figura 1 - ).

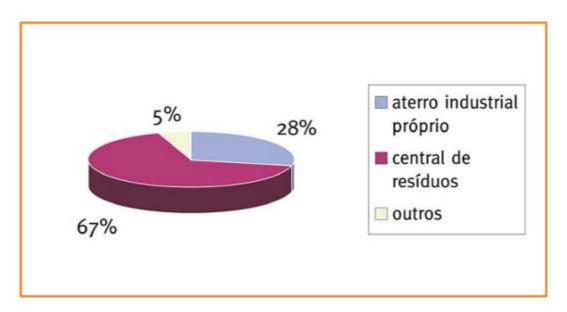


Figura 1 - Distribuição das empresas de acordo com a destinação das ADFs.

Fonte: Adegas e Bernardes (2008)

A Figura 1 mostra que 28% das empresas encaminham seus resíduos de ADFs que incluem a Areia Verde Usada de Fundição (AVUF) e a Areia Fenólica Usada de Fundição (AFUF) para aterros próprios. Entretanto, 50% desses aterros não são licenciados e "outros" significam que estes resíduos são descartados de forma inadequada em aterros irregulares, contribuindo para o aumento da contaminação dos sistemas naturais e gerando passivos ambientais (ADEGAS; BERNARDES, 2008).

A ADF, segundo a ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 10.004:2004 pode se dividir em: Classe I - Perigosos, Classe II - Não Perigosos. Dentro dessa classificação os excedentes de AFUF conforme os insumos utilizados na mistura enquadramse geralmente nas classes I e II-A, devido à presença de ligantes químicos (CUNHA, 2005).

Alguns estudos realizados com AVUF e AFUF demonstraram que a AV apresenta um grau de contaminantes superior ao da AFUF. Ji, Wan e Fan (2000) encontraram concentrações de PAHs maiores na AV se comparada com AFUF. Moreira (2004) em seu estudo observou um aumento inexplicável de PAHs e fenol nas amostras de AV se comparadas às amostras com AFUF. Cunha (2005) encontrou fenol acima do limite estipulado pela NBR 10004:2004 em amostras de AV proveniente do processo de produção. Para os componentes formaldeído e fenol, os valores encontrados no resíduo de AFUF ficaram abaixo dos valores de referência para estes compostos (JI, WAN e FAN, 2000; MOREIRA, 2004; CUNHA, 2005; LOPES, 2009).

Desta forma, trabalhos "in situ" visando avaliar quais os impactos ambientais causados pelo resíduo de AFUF podem servir de ferramenta para aplicação deste resíduo como um coproduto na construção civil, da mesma forma que ocorre com a AV.

Portanto, com base na revisão bibliográfica, é possível levantar algumas questões que mostram divergências entre os pesquisadores como:

- O resíduo AFUF é classificado como Resíduo Classe I Perigoso, mas, em alguns trabalhos (MOREIRA, 2004; CUNHA, 2005; LOPES, 2009) ensaios em amostras do resíduo demonstram que os compostos, quando presentes, ficam dentro dos parâmetros indicados pelas normas vigentes nacionais e internacionais.
- Comparando algumas amostras de AV descartada de fundição e AFUF, alguns trabalhos de pesquisa demonstram que a AV pode apresentar mais compostos contaminantes que a AFUF para metais pesados (JI, WAN e FAN, 2002: MOREIRA, 2004).

Da mesma forma, alguns estudos apontam que a AFUF poderia ser aplicada na construção civil em cobertura asfáltica ou bloqueto de concreto (Tabela 1), o que motiva a execução dessa pesquisa que poderá servir como mais uma ferramenta para a correta aplicação desse resíduo.

Tabela 1 - Resumo da aplicação das ADFs como coproduto.

Autor	Tipo de Fundição	Classificação Ambiental	Aplicação
TOLEDO, 2006	Não especificado	-	Cerâmicas, telhas e tijolos
PIOVESAN et al., 2008	Areia Verde + cura química	Classe I	Blocos de concreto para pavimentação
KLINSKY, 2008	Areia de cura química	Classe I	Sub-bases e bases de rodovias
SIDDIQUE et al., 2008	Não especificado	-	Concreto
BAKIS et al., 2006	Não especificado	-	Concreto asfáltico
PANAZOLLO; 2007	Areia Verde	Classe IIA	Blocos de concreto para pavimentação
BRAGANÇA et al., 2006	Areia de cura química	Classe I	Cerâmica branca triaxial
BITENCOURT, 2006	Areia Verde + cura química	Classe I	Concreto
BIOLLO, SCHNEIDER, 2003	Areia verde	Classe II A	Blocos Cerâmico
NUNES et al., 2007	Areia Verde + cura química	Classe I	Misturas asfálticas

Fonte: Moraes et al. (2012)

Com base nas questões abordadas no referencial bibliográfico, a pesquisa visa investigar: A AFUF como resíduo sólido, contamina o meio ambiente?

- Condição 1: Se não existir correlação entre os compostos contaminantes do resíduo e os encontrados no solo e águas investigados;
- Condição 2: Se existir correlação e os parâmetros se mantiverem dentro dos limites permitidos pelas normas vigentes;

Nestas duas condições, esse resíduo poderia ser aplicado como coproduto e em estudos experimentais, do ponto de vista ambiental, como o trabalho de dissertação (que está sendo desenvolvido em paralelo a esta pesquisa) do aluno Leandro Moosher.

 Condição 3: Caso exista correlação entre os compostos contaminantes do resíduo com os encontrados no solo e águas investigados, e os parâmetros se mantiverem fora dos limites de referência.

Mesmo no caso de ocorrer a contaminação, o resíduo pode ser estabilizado na matriz cimentícia e com isso viabilizar sua aplicação na construção civil.

Uma condição referente à aplicação de processos de regeneração como forma de minimizar a concentração de contaminantes antes da sua reciclagem interna no processo de fundição, já vem sendo realizada pela empresa parceira dessa pesquisa, porém, esta não consegue absorver todo o material regenerado no seu processo produtivo por questões de limitação tecnológica relacionada à limpeza incompleta do resíduo após regeneração mecânica. Neste sentido, parte do material processado pode ser utilizada em outras aplicações como a construção civil.

A empresa onde foi realizada a pesquisa, objeto desta dissertação, buscando alternativas para a problemática das ADFs, aprovou o Termo Aditivo de Cooperação Técnica 01/11 — Monitoramento do Programa de Produção Mais Limpa e de Meio Ambiente em parceria com a Universidade do Vale do Rio dos Sinos, iniciado em julho de 2012.

O termo Aditivo tem como objetivo implementar uma produção mais sustentável e voltada para alternativas de menor impacto ambiental aliadas a um mercado crescente desses produtos, considerando a urgência em aceitarem o desafio da produção integrada com o meio ambiente.

O presente trabalho está inserido neste Termo Aditivo na meta 2 - Avaliação da qualidade da água e do solo do pátio e áreas próximas da empresa, através de coletas periódicas em pontos pré-determinados no período de Agosto de 2011 a Julho de 2012.

A empresa X, como a maioria das empresas do setor, antes do envio das ADFs para aterros licenciados mantém o resíduo no pátio, por um determinado período até que o montante seja suficiente para completar a carga de um caminhão. Isso se deve ao elevado custo de transporte e disposição final. Este procedimento pode gerar um processo de contaminação e degradação ambiental pelo fato do resíduo ficar exposto a intempéries, sofrendo processo de lixiviação, contaminando o solo, os cursos de água e o lençol freático.

### 1.2 OBJETIVOS

Os objetivos apresentados neste trabalho estão divididos em Objetivo Geral e Objetivos Específicos conforme apresentados a seguir.

## 1.2.1 Objetivo geral

Avaliar os impactos ambientais associados ao resíduo de AFUF em uma empresa de fundição de pequeno porte.

## 1.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o resíduo AFUF, o solo, água do arroio Conceição e águas subterrâneas;
- Correlacionar os compostos potencialmente contaminantes encontrados no solo e na água com o resíduo AFUF depositado no local;
- Avaliar quantitativamente os compostos fenólicos presentes no resíduo AFUF, no solo e nas águas superficiais e subterrânea da área do entorno da empresa;
- Analisar a recuperação da cobertura vegetal da área degradada próxima ao arroio Conceição.

## 1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA

A Pesquisa foi dividida em etapas conforme a Figura 2.

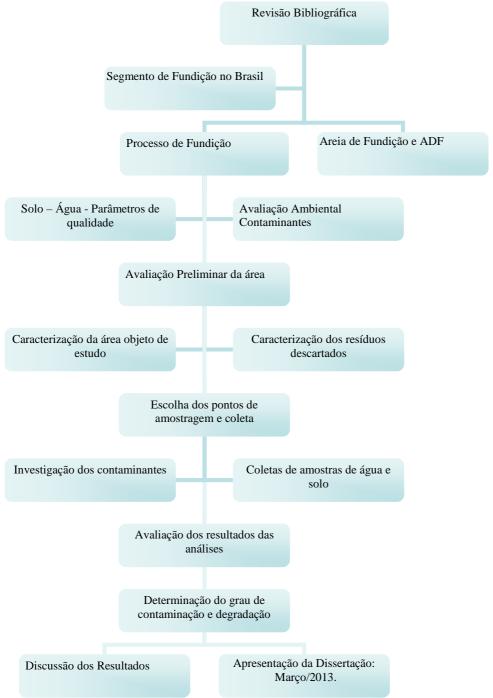


Figura 2 - Esquema das etapas do trabalho.

# 1.4 DELIMITAÇÕES DO TRABALHO

O presente estudo limita-se à avaliação dos impactos ambientais em uma área onde ocorreu o depósito de ADFs através da amostragem periódica de água e solo. O período de coleta teve início em agosto de 2011 e término em julho de 2012.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica visa caracterizar a indústria de fundição no cenário nacional, destacando o principal resíduo gerado pelo setor, as areias descartadas de fundição-ADFs. Também traz uma abordagem do processo de fundição e as principais areias utilizadas no processo confecção de moldes, com destaque para AFUF, objeto de estudo deste trabalho. Incluem também os principais compostos químicos utilizados na AFUF, como o fenol e o formaldeído.

A revisão bibliográfica, também faz uma contextualização das questões ambientais através da abordagem dos aspectos e impactos ambientais, da contaminação ambiental, da qualidade do solo, da qualidade da água e recuperação de áreas degradadas.

## 2.1 O SEGMENTO DA FUNDIÇÃO NO BRASIL

Representada no Brasil pela ABIFA - Associação Brasileira de Fundição, este segmento é considerado de elevada importância no fornecimento de peças para indústrias de bens finais e para uso diverso em geral. Dados do anuário de 2012 da ABIFA informam que o parque de produção de fundidos no Brasil compreende cerca de 1.400 unidades fabris, sendo grande maioria (95%) de pequenas e médias empresas, presentes em praticamente todos os Estados brasileiros.

Este segmento emprega 66.000 trabalhadores e faturou 13,3 bilhões de dólares em 2011. O uso intensivo de mão de obra e matéria prima nacional é característica da indústria de fundição. A principal matéria prima utilizada pelo setor é o ferro gusa, extraído do minério de ferro, no qual o Brasil é o 2° maior produtor mundial. Também utiliza o Al, ferroligas e areias, entre outros. (ABIFA, 2012).

O Ministério de Minas e Energia informa que até o ano de 2008, o país produziu mais de 3,3 milhões toneladas anuais de peças fundidas, colocando o Brasil como 7° maior país no ranking da produção mundial de fundidos. O primeiro é ocupado pela China, seguido dos Estados Unidos, Rússia, Índia, Japão e Alemanha (6°).

Conforme o Guia ABIFA (2009), era projetada para o setor uma capacidade de 5,15 mil toneladas anuais até 2012, mas vários projetos foram postergados, de forma que este horizonte deve evoluir para esta capacidade até 2015. Em outra previsão, o setor brasileiro de fundição deverá elevar sua capacidade de 3,3 Mt/ano (atuais) para a casa dos 10 Mt/ano até 2030, o que exigirá além de vultosos investimentos uma grande demanda de matéria prima

(MME, 2009). O Anuário ABIFA de 2012 projeta um crescimento de 4,68 Mt/ano até o ano de 2015, para este segmento, com destaque para o setor de Al.

Com a projeção estimada, o aumento do consumo de areia, que é utilizada para fabricação das peças metálicas, também, segue a mesma proporção. Citando como exemplo, para o processo de fabricação de cada peça de 1.000kg, o índice de consumo de areia na confecção de moldes e machos, dependendo do tipo de peça, varia de 800 a 1.000kg, segundo a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB. Caso não haja um incremento nos processos de regeneração e reutilização de ADFs, o montante de descarte anual do resíduo gerado também aumentará na mesma proporção.

Estima-se que essas empresas gerem cerca de 450 mil toneladas/ano de resíduos denominados de areias descartadas de fundição- ADFs. Deste montante, 90% são inseridos no processo de produção novamente, após recuperação e 10% são liberados na forma de resíduo (COSTA et al., 2010). Importante salientar que mesmo os 90% que são reciclados, terão que em algum momento serem descartados, devido às restrições técnicas para utilização. Contudo, segundo Lopes (2009), em alguns processos de moldagem, como no caso das areias AFUFs este índice de recuperação pode não ultrapassar 50%.

De acordo com Souza (2004), em um estudo realizado com 491 empresas no estado de Minas Gerais, quanto à disposição dos resíduos gerados, nas pequenas e médias empresas, 100% responderam aterro como destino final das areias de fundição e 93% disseram não possuir processo de recuperação de areia.

O resíduo sólido ADFs é uma preocupação ambiental global, tanto que em março de 2006, a *American Foundry Society* (AFS) em parceria com a *Environmental Protection Agency* (EPA), lançou um projeto de *benchmarking*, para colher informações sobre as ADFs nas indústrias dos Estados Unidos (ABIFA, 2006). Segundo dados da *American Foundry Society* (AFS) até 2007 as 2.000 fundições dos Estados Unidos geraram 9,4 milhões de toneladas de areias a serem descartadas, e desse total, somente 28% foram beneficiadas (DAYTON et al., 2010). Esse dado coloca o Brasil num patamar de destaque no cenário de beneficiamento das ADFs, visto que as empresas de médio e grande porte recuperam 90% desse resíduo. A relevância ambiental referente a este resíduo deve-se ao fato de poder conter contaminantes como metais pesados e resinas utilizadas na fabricação dos machos e moldes, e que pode torná-las um resíduo perigoso, e assim deve ser disposta em aterros industriais licenciados (MORAES et al.,2010).

Com base na importância do tema, foi publicada em setembro de 2011 a ABNT NBR 15984:2011 — Areia Descartada de Fundição- Central de Processamento, Armazenamento e Destinação — (CPAD), fundamentada em outras normas já existentes para dar diretrizes às formas como as ADFs podem ser gerenciadas, armazenadas e dispostas, assunto que será abordado no subitem 2.3 (Areias Descartadas de Fundição).

A produção brasileira de fundidos concentra-se em ligas ferrosas (90%) e utiliza moldes em areia para sua confecção. As ligas não ferrosas (Alumínio, cobre, magnésio e zinco), também utilizam moldes em areia, mas apresentam pequena participação na produção total brasileira de fundidos. Estes últimos têm alto valor agregado e boas perspectivas de crescimento, com destaque para o alumínio (CASOTTI, BEL FILHO, CASTRO, 2011).

A produção está concentrada nas Regiões Sudeste e Sul, principais demandantes de fundidos, dada a importância das indústrias metalomecânicas e automotivas nessas regiões. Segundo dados de 2007, o Estado de São Paulo é o maior produtor de fundidos, respondendo por 36% da produção nacional.

Dados do Ministério de Minas e Energia indicam que, somando-se a produção da Região Centro-Oeste à de Minas Gerais, obtém-se 28% do total nacional. A Região Sul vem aumentando a produção alcançando um percentual de 31%. O Estado do Rio de Janeiro responde individualmente por 6%, enquanto as Regiões Norte e Nordeste, em conjunto, representam 3,0%.

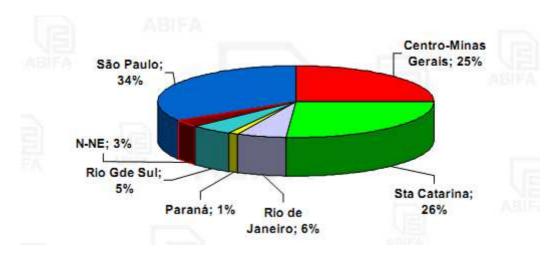


Figura 3 - Produção de fundido por região do país (em %).

Fonte. ABIFA (2011).

Em 2009, o Brasil tinha 1.331 fundições (90% delas sendo micro, pequenas e médias empresas). A ABIFA congrega 550 dessas empresas, que respondem por mais de 95% da produção nacional. Entre elas, 90% produzem menos de 10 mil toneladas ao ano, e apenas

as três maiores empresas (Fundição Tupy, Teksid e BR Metals) responderam por aproximadamente um quarto da produção nacional em 2009.

As exportações se concentram nas empresas de grande porte, por apresentarem produção que garante assumir contratos de longo prazo, entrega de lotes mínimos e investimentos contínuos. Segundo dados da Agência Brasileira de Promoções de Exportações e Investimentos em 2005 as quatro maiores empresas responderam por 49% das exportações nacionais (CASOTTI; BEL FILHO, CASTRO, 2011).

Os integrantes do Tratado Norte Americano do Livre Comércio são o principal destino das exportações brasileiras neste segmento tanto para ferrosos como não ferrosos. Na sequência vem a Europa e o MERCOSUL. A importância que tem os Estados Unidos na venda de fundidos brasileiros acentuou os efeitos da crise financeira de 2008 sobre a indústria nacional.

As fundições brasileiras, para competir no mercado internacional, principalmente com produtos asiáticos extremamente baratos, entre eles os chineses, vêm agregando qualidade e valor aos fundidos. Exemplo disso é a exportação de produtos já usinados, reduzindo o tempo de desenvolvimento de peças.

Marcovitch (2008), em entrevista à Revista Metalurgia e Materiais, comenta que uma importante estratégia empresarial para manter a competitividade global e que está vinculada a qualidade é a questão da sustentabilidade ambiental.

Financiamentos e investidores estão cada vez mais exigindo maior atuação ambiental das empresas para vencer obstáculos tarifários em países importadores. Prova disso são as empresas inovadoras e com maior visão de futuro nos países emergentes como a Gerdau, Cemex, e Mittal, que podem, segundo Marcovitch (2008), fazer dos desafios ambientais e sociais uma fonte de vantagens competitivas.

As empresas com desempenho ambiental, segundo Corazza (2003) são aquelas de maior inserção internacional, uma vez que nesse ambiente a sensibilização dos problemas ambientais vem implicando numa maior pressão dos acionistas, consumidores e/ ou órgãos de financiamento para uma nova postura empresarial.

# 2.2 O PROCESSO DE FUNDIÇÃO

A indústria da fundição consiste em uma série de instalações, de acordo com a combinação de tecnologias e operações (Figura 4) selecionadas para obtenção dos tipos, tamanhos e volume de produção das peças. A organização é baseada no tipo de liga metálica a ser fundida, com a distinção principal entre fundições de ferrosos e não ferrosos, devido principalmente à diferença de processos, sejam de fusão e muitas vezes de moldagem e macharia.

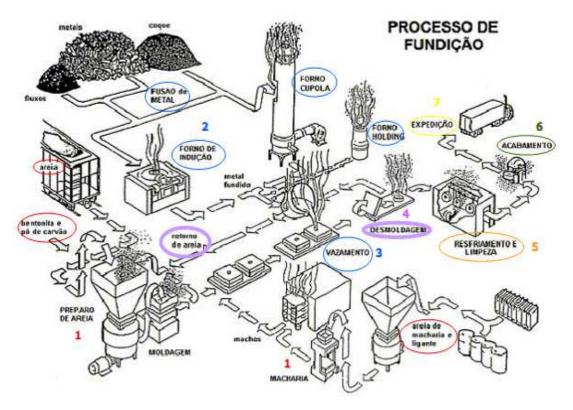


Figura 4 - Etapas do processo de fundição.

Fonte: CARMIN, 2008.

Existem ainda dois tipos de classificação para as fundições, em função da forma de trabalho: as de mercado (que trabalham por encomenda) e que produzem para a própria empresa (ADEGAS, 2007).

As fundições também se classificam de acordo com o método de vazamento de metal, que pode ser por: gravidade, a vácuo, baixa pressão ou alta pressão e pelos métodos de moldagem, que podem ser de moldes de areia, permanentes (metálicos) e outros materiais (ADEGAS, 2007).

De acordo com Lopes (2009), um dos processos de moldagem mais utilizados em fundição é o processo de moldagem em areia, sendo o mais adequado para ferro e aço, que

possuem altas temperaturas de fusão. Também se utiliza este processo para ligas de alumínio, cobre (latão e bronze) e magnésio.

A moldagem consiste na compactação de areia, em torno do modelo, ficando, toda a estrutura, contida numa caixa de moldagem. Ao ser extraído, deixa uma cavidade que corresponde à peça a ser fundida, no qual o metal líquido será vazado (CUNHA, 2005).

De acordo com Lopes (2009), para a preparação desses moldes, um ligante deve ser adicionado com a função de dar resistência suficiente ao molde para receber o metal líquido. Normalmente se usa de 1 a 5% de agente ligante na mistura de areia. Dois grupos de ligantes são usados com essa finalidade: os naturais e os sintéticos.

Segundo Cunha (2005), considerando o tipo de ligante adotado, a indústria de fundição distingue dois tipos genéricos de areias de moldagem: a areia verde (AV) com ligante natural (mais comumente intitulado de aglomerante) e a "areia ligada quimicamente" com ligantes sintéticos.

Os sintéticos são vidro solúvel (metassilicato de sódio), resinas fenólicas, resinas uréia-formaldeído, resinas furânicas e as poliuretânicas (LOPES, 2009).

Na AV, o agente aglomerante principal é argila umedecida (usualmente empregada a bentonita), contendo também uma parcela considerável de materiais orgânicos decorrentes do emprego de outros aditivos, como pó de carvão e amido, considerados ligantes naturais.

A areia ligada quimicamente ou areia fenólica-AF apresenta uma grande variedade de materiais ligantes orgânicos como resinas furânicas, fenólicas, uretânicas, e inorgânico como silicato de sódio e o cimento portland. Também podem apresentar ligantes mistos como as resinas fenólicas alcalinas e pode conter aditivos gerais inorgânicos, como o óxido de ferro (CUNHA, 2005).

## 2.2.1 Areias de Fundição

As areias de fundição são matérias primas principais utilizadas para a confecção de moldes e machos para fundição. De acordo com Fagundes et al. (2009), podem ser divididas em dois grupos genéricos: as areias verdes e as areias ligadas quimicamente. Neste capítulo será abordado a AFUF (ligada quimicamente) objeto de estudo desta pesquisa, assim como seus constituintes químicos, problemas em relação ao descarte e compostos fenólicos presentes na AFUF, que constituiu a motivação principal deste trabalho.

### 2.2.2 Areia Fenólica- AF.

As areias fenólicas são formadas, segundo Fagundes et al. (2009), por material refratário (areia), materiais ligantes como resinas derivados de benzeno, fenol e furano, catalisador e aditivos (oxido de ferro). Os moldes confeccionados com resina fenólica geralmente têm uma coloração mais clara que os confeccionados com AV, em função da adição da resina, conforme mostra a Figura 5 - . De acordo com Scheunemann (2005), o termo resina fenólica é empregado para se referir a uma grande variedade de produtos que resultam da reação de fenóis com aldeídos.



Figura 5 - Moldes: A) do tipo AF. B) do tipo AV

Os moldes são obtidos através da moldagem, num processo em que o formato externo do produto que se deseja obter é transferido às areias pela compactação das mesmas sobre um modelo, normalmente bipartido, cada qual numa caixa de fundição. É realizado o enchimento do molde, momento em que se reproduz a geometria da peça, o que servirá como negativo para a sua reprodução, como pode ser visualizado na Figura 6.



Figura 6 - Molde com areia sendo preenchido com metal líquido

Fonte: Moldes Martins (2011)

Este tipo de molde apresenta uma quantidade de resina fenólica adicionada que varia de 3 a 10%. Para a reciclagem, as areias ligadas com ligantes orgânicos requerem processos mais específicos e equipamentos mais complexos, uma vez que estas misturas

possuem uma especificação de matérias-primas mais exigentes para processos de recuperação. A literatura propõe para a areia de fundição ligada com resina fenólica alcalina os tratamentos mecânicos associados aos processos térmicos (ANDRADE et al. 2005).

A Figura 7 apresenta o fluxograma geral do processo de produção de ferro fundido utilizando a AF.

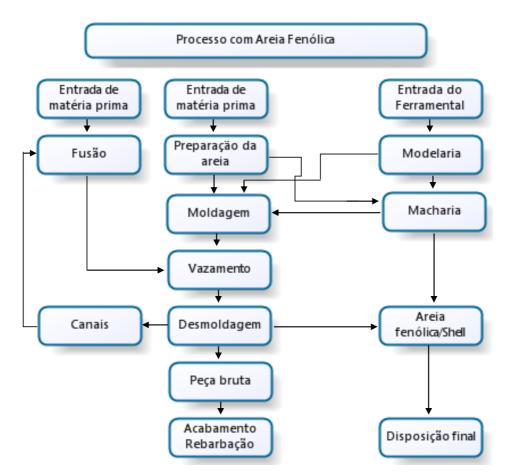


Figura 7 - Fluxograma do processo de moldagem com resina fenólica.

Diferente do que ocorre com a AV desmoldada, que em grande parte necessita somente de processo de recuperação (destorroamento, separação magnética e classificação granulométrica), a AFUF necessita de processos de regeneração. A solução encontrada pelas empresas do setor foi a aquisição de sistemas de regeneração, que podem ser mecânicos ou térmicos (PIRES, 2011).

Na Tabela 2 são apresentados os volumes de geração de areia com resina AFUF no processo de fundição em empresas de pequeno, médio e grande porte no Brasil no ano de 2008.

Tabela 2 - Volume gerado de areia resinada

Porte	Capacidade/mês	Areia Utilizada	Resíduo Areia
Pequeno	50 ton.	320 ton.	70 ton.
Médio	150 ton.	950 ton.	212 ton.
Grande	500 ton.	3250 ton.	700 ton.
Grande	1.000 ton.	6.400 ton.	1.400 ton.

Fonte: Adaptado de Lopes (2011).

A regeneração das ADFs é uma técnica que possibilita a remoção de cerca de até 90% do material poluente (resinas e ligantes), e permite a reutilização da areia regenerada em processos de moldagem que exigem areia limpa. Através do tratamento físico, químico, ou térmico dado à areia usada, a regeneração remove a capa de resina aderente na superfície do grão, reconduzindo-a ao mais próximo possível da condição de areia base (GASPAR, 2008).

Borges (2004) explica que a decomposição térmica da resina inicia aproximadamente a 300°C e atinge seu ponto máximo na temperatura próxima a 600°C. Nesta temperatura são emitidos componentes gasosos como monóxido de carbono, gás carbônico, metano, fenol, cresóis e xilenóis. A última etapa de degradação da resina fenólica ocorre a temperaturas superiores a 600°C, onde são liberados basicamente CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, benzeno, tolueno, fenol, cresóis e xilenóis. As várias etapas do processo de decomposição da resina são denominadas de zonas (Figura 8). Este processo pode ser visualizado na Figura 8 onde a fase azul (zona 1) representa o início do contato do metal com a resina, na zona 2 as reações químicas pelo aquecimento e na fase 3 o início do resfriamento e onde as reações são menores.

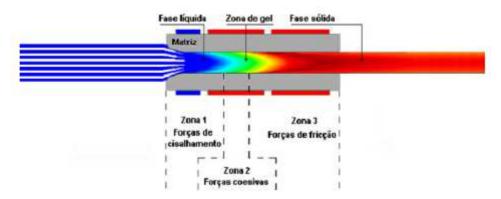


Figura 8 - Comportamento de uma resina termorrígida (curada) no interior de uma matriz aquecida.

Fonte: Borges, 2004.

Lopes (2009) analisou o solubilizado de três amostras de resíduo AFUF após passar pelos dois processos de regeneração (mecânica e térmica) e constatou que o fenol se manteve presente nas amostras, mas em proporções muito menores. Detectou 0, 03 mg/L para regeneração mecânica e 0,04 mg/L para regeneração térmica, o que ambientalmente justifica aplicação do processo de regeneração por serem quantidades muito próximas ao limite estipulado pela NBR 10004:2004 que é de 0,01 mg/L.

Nesses processos, a areia, após a desmoldagem, passa pelas seguintes operações: quebra de torrões por agitação mecânica e moinhos; segregação de partículas por processo magnético e resfriamento. Em seguida, a areia é submetida ao recondicionamento para remoção da capa de resina onde podem ser aplicados os seguintes tratamentos:

- Regeneração Mecânica: Neste processo, as capas de resíduos são destacadas das superfícies dos grãos de areia por meio de impactos e/ou fricção de grãos contra grãos, ou ainda de grãos contra partes de equipamentos. Pode ser por via úmida onde a agitação do material se dá através da suspensão em água. Este tipo de tratamento é bastante eficiente, pois é beneficiado pela ação solvente da água. Porém, seu custo é elevado devido o tipo de equipamento e o posterior tratamento de neutralização do ligante na massa de água utilizada (MORELLI, 2005).
- Regeneração Térmica: No processo térmico, uma determinada quantidade de areia é aquecida para decomposição de resíduos orgânicos pelo processo de calcinação facilitando sua remoção. Existem atualmente dois tipos de regeneradores térmicos: Fornos Rotativos e via Leito Fluidizado. A eficiência da regeneração térmica é bastante alta, porém, seu custo também é elevado, pois, além do equipamento ser bastante complexo do ponto de vista tecnológico, tem-se ainda o custo do combustível ou da energia elétrica para prover o aquecimento necessário a este processo e emissões gasosas (FERNANDES, 2001).

## 2.2.2.1 Resinas fenólicas e seus compostos

Conforme Scheunemann (2005), as resinas fenólicas são obtidas através da reação de um fenol ou um fenol substituído, formando grupos metilol (-CH<sub>2</sub>OH) no anel fenólico. Essas resinas têm como características a rápida secagem, ótima resistência à água e muito boa resistência a solventes fortes, agentes químicos, detergentes, ácidos, álcalis, abrasão, calor,

umidade, além de uma dureza muito elevada. Essas características fazem com que sejam cada vez mais utilizadas nos processos de mistura com a areia de fundição para prover maior resistência mecânica necessária à confecção do molde (CUNHA, 2005).

As resinas fenólicas, segundo Lopes (2009), são produzidas em reatores a vácuo, sob determinadas condições térmicas e as matérias primas necessárias para a sua produção são o fenol (eventualmente cresol) e o formaldeído. O fenol é quimicamente puro, com 99% de pureza de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH. O formaldeído é outro componente necessário para a polimerização. Vêm em solução de 30 a 50% ou como paraformaldeído com 90 a 95% de pureza (CUNHA, 2005).

Na Figura 9 pode-se observar o esquema reacional de polimerização da resina Fenólica:

Figura 9 - Estrutura química da polimerização da resina fenólica.

Fonte Scheunemann (2005).

Na reação do fenol com o formaldeído é empregado um catalisador ácido, como o ácido sulfúrico, e um excesso de fenol. Esta mistura é aquecida num reator durante 3 a 6 horas, a uma temperatura que varia entre 140 e 165°C. Durante a reação de condensação há formação de água, a qual é retirada a vácuo. A resina ainda quente, desidratada e viscosa é vazada em bandejas rasas, onde esfria e endurece. Depois, forma o aglutinante para compostos fenólicos de moldagem (SCHEUNEMANN, 2005).

Na Tabela 3 estão listadas as resinas e catalisadores usualmente aplicados às areias de moldagem denominadas areias fenólicas.

Nome do Produto	Função
Resina RM 200 (I) <sup>1</sup>	Resina utilizada em moldagem e macharia
Resina RM 410 - (Média) <sup>1</sup>	Cura a Frio Processo Fenólico Alcalino
Resina RM 420 -(Lenta) <sup>1</sup>	Processo Fenólico Alcalino
Resina RM 421	Utilizada no Processo Shell

Tabela 3 - Resinas e catalisadores

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Estas resinas e catalisadores são utilizados pela empresa onde foi desenvolvido o trabalho de pesquisa.

Resina RM 501	Utilizada no Processo Shell
Resina RM 600	Cura Ácida utilizada em macharia
Catalisador Triacetina TB	Processo Fenólico alcalino médio
Catalisador CM 207	Processo Fenólico Uretânico Cura Lento
Catalisador CM 217 <sup>1</sup>	Processo Fenólico rápido (set) Médio
Catalisador CM 237 <sup>1</sup>	Processo Fenólico lento (set) Rápido
Catalisador 70/30 <sup>1</sup>	Catalisador para o Processo Shell
Catalisador 75/25	Catalisador para o Processo Shell

Fonte: BENTOMAR (2011).

## 2.2.2.2 Compostos fenólicos

Segundo Dugan e Dees (2009), os compostos fenólicos são denominados como derivados do fenol, sendo geralmente, substâncias sólidas, bem cristalizadas, mas em certos casos são líquidos. Peixe e Nascimento (2008) informam que o fenol pertence à classe dos hidrocarbonetos aromáticos mono-substituídos (troca do hidrogênio ou outro elemento no anel benzênico). Caracteriza-se por ser formado por um anel de benzeno e um grupo hidróxilo (OH) sendo obtido naturalmente a partir do alcatrão da hulha.

De acordo com Solomons (2002), a habilidade de formar fortes ligações de hidrogênio com as moléculas da água em função da hidroxila livre (Figura 10) confere aos fenóis certa solubilidade na água.

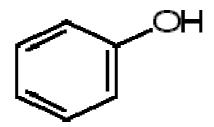


Figura 10 - Estrutura química do fenol.

Fonte. Solomons (2002).

Conforme Lopes (2009), os fenóis recebem pelo Manual de Produtos MERCK (2011) outros nomes, como: benzenol, ácido carbólico, acido fênico, hidroxibenzeno, entre outros. Possuem fórmula C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH constituindo-se de uma massa cristalina incolor ou ligeiramente amarelo-róseo. Têm ponto de fusão 41°C e ponto de ebulição em 182°C. São elementos solúveis em solventes orgânicos como éter, álcool e acetona e pouco solúveis em água. Possuem características corrosivas e tóxicas, podendo causar irritações e queimaduras. A inalação ou ingestão pode provocar danos aos rins, ao fígado e sistema nervoso. Já o

contato com a pele, dependendo do tempo de contato e a concentração do fenol nas substâncias, pode provocar desde irritação até morte dos tecidos (LOPES, 2009).

Segundo Peixe e Nascimento (2008), o fenol é rapidamente absorvido por via inalatória, dérmica e oral, sendo distribuído por todos os tecidos e biotransformado no fígado. Em exposições ocupacionais, o fenol pode levar à irritação e sensibilização cutânea, com o aparecimento de lesões eritematosas e necrose tecidual.

De acordo com Moreira (2004), a presença de fenol em água de abastecimento público ou nas fontes de captação de água pode causar problemas de saúde no homem, pela formação de clorofenóis com os desinfetantes usados no tratamento da água. O monitoramento dos fenóis no meio aquático, mesmo que em níveis vestigiais é importante, como no caso dos pentaclorofenóis, devido à toxicidade. Como os fenóis são amplamente usados na fabricação industrial de desinfetantes, resinas, polímeros defensivos, etc., acabam contaminando o ambiente de forma residual. Tendo em vista a sua toxicidade, o tempo de permanência no ambiente e os teores frequentemente encontrados em resíduos industriais, solos e águas naturais, a União Européia e a *United States Environmental Protectio Agency* (US EPA) incluíram os compostos fenólicos na lista de poluentes prioritários a serem analisados para avaliação de impactos ambientais (MOREIRA, 2004).

Segundo Silva et al.(2009), considerando os efeitos toxicológicos do fenol, a concentração na água subterrânea é limitada em 10ug/L e 5, 10 e 15 mg/kg em solos de áreas agrícolas, residenciais e industriais, respectivamente.

Mackay et al. (2000 apud Silva et al., 2009), realizaram estudos sobre o tempo de meia-vida do fenol em áreas contaminadas e verificaram que a média foi de foi na 0,2 a 300 dias. Em condições aeróbias de biodegradação observaram tempos de meias-vidas entre 1 e 23 dias. Também verificaram o tempo de meia-vida do fenol como sendo igual a 7 dias para a zona saturada e 10 dias para a zona não saturada do solo. Estas cinéticas (movimentação) são relativamente elevadas se comparadas com as cinéticas dos hidrocarbonetos do petróleo monoaromáticos do grupo Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno (BTEX) que possuem meia-vida da ordem de anos.

O fenol também está presente naturalmente no solo e evidências sugerem que os compostos fenólicos influenciam os fluxos de nutrientes do solo inorgânicos e orgânicos. Polifenóis entram no solo principalmente como lixiviados e podem afetar diretamente a composição e atividade das comunidades de microorganismos presentes no solo e

ocrescimento vegetal. (FRANCHINI et al., 1999). Geralmente, eles são caracterizados por um anel de benzeno e um grupo hidroxilo (OH)e nos vegetais podem ser convertidos em lignina, que é o principal polímero fenólico em plantas (KEFELLI; KALEVITCHC; BORSARI, 2003).

Para combater os danos provocados por compostos tóxicos, as plantas desenvolveram um sistema antioxidante não enzimático utilizando-se dos compostos fenólicos, que são sintetizados pelas plantas em resposta a algum tipo de estresse. (NOAHTTO et al. 2012). Plantas sob a ação de predadores e expostas a estresse ambiental apresentam níveis aumentados de compostos fenólicos de exsudação como resposta de defesa (NORTE; NDAKIDEMI; LAUSCHER, 2012).

De acordo com Lanttazio, Lanttazio e Carrdinali (2006), o papel de compostos fenólicos na defesa está relacionado com as suas propriedades antibióticas, antinutricionais ou intragável. Também têm papel importante na formação dos pigmentos como: o vermelho, o azul, cor púrpura. Como antioxidantes e quelantes de metais e como protetor contra raios UV. A luz é uma condição obrigatória para iniciar a síntese de compostos fenólicos e exerce um controle de feedback sobre a biossíntese vegetal, embora este fenômeno não seja claramente compreendido (KEFELLI; KALEVITCHC; BORSARI, 2003).

Alguns efeitos intrigantes de compostos fenólicos estão associados com a Auxina, o hormônio de crescimento nas plantas. Assim como as auxinas, outras substâncias são apontadas como importantes para o enraizamento adventício, como é o caso de alguns compostos fenólicos, destacando o ácido cafeico e o floroglucinol (DEKLERK et al., 1999; WERNER et al., 2010). Segundo Lima (2010), estes compostos têm sido avaliados e mencionados como promotores do enraizamento adventício atuando como um conjugado auxina-fenol. A ação desses compostos fenólicos pode ocorrer mediante estímulo à síntese de auxinas, aumentando sua liberação, como também na proteção das auxinas endógenas servindo como substrato à concentração adequada desses indutores de enraizamento (WERNER et al., 2010; CASSELSL; CURY,2001; QADDOURY; AMSSA, 2004; DEKLERK et al., 1999). Plantas sob a ação de predadores e expostas a estresse ambiental apresentam níveis aumentados de compostos fenólicos de exsudação como resposta de defesa (NORTE; NDAKIDEMI; LAUSCHER, 2012).

#### 2.2.2.3 Bisfenol A - BFA

Cunha et al. (2006) salienta que assim como o fenol, outros compostos fenólicos merecem uma maior atenção, visto que com as novas tecnologias, principalmente no que diz respeito a resinas para confecção de polímeros, novos compostos têm sido largamente descartados no meio ambiente. São eles o BFA, o enilfenol e o cresol. Dos três compostos, o BFA é o que tem tido destaque nos veículos de comunicação e pesquisas científicas devido às alterações endócrinas que produz nos seres vivos. O BFA foi considerado por Cunha (2005), como a substância indicativa da contaminação do meio ambiente por areia de fundição.

Este composto tem motivado muitos debates, depois que pesquisadores da Universidade de Stanford descobriram que ele era um mimetizador do estrógeno (hormônio feminino) e estava sendo liberado por um tipo de plástico, o policarbonato, usado em diversos tipos de produtos, como galões de água. Este composto passou a ser proibido, a partir de 2008, em países como Canadá, Dinamarca e Costa Rica, bem como em alguns Estados norteamericanos (COSTA, 2008). Através da *European Food Safety Authority* (EFSA), ficou estipulado que o limite máximo de BFA presente nos organismos humanos não pode ultrapassar 0,05mg/Kg de peso corporal. A legislação brasileira ainda não definiu o limite de detecção deste composto para solos e águas, sendo que os trabalhos que estão sendo realizados baseiam-se no limite proposto pela EFSA (BIANCO et al., 2008; VIECELI et al., 2008).

O BFA é formado por dois anéis fenólicos (Figura 11), tem fórmula molecular C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, ponto de fusão 155 a 156 °C e ponto de ebulição 220 °C. Apresenta diversas utilizações, como na fabricação de policarbonato, resinas epóxi, retardantes de chama e, ainda em adesivos, revestimentos protetivos, tintas em pó, lentes automotivas, lentes óticas, discos compactos, mamadeiras e garrafas plásticas. O material também é empregado em resinas epóxi utilizadas no revestimento interno de latas estanhadas para armazenamento de alimentos e em amálgamas dentários (MONTAGNER et al., 2008).

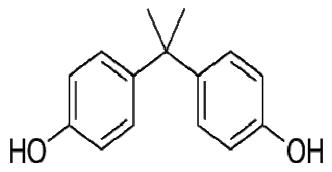


Figura 11 - Estrutura química do Bisfenol A

Fonte: Cunha (2005)

Estudos revelaram que o BFA age nos organismos vivos com efeitos de alteração endócrina, como um xenobiótico com ação estrogênica. Também interfere no funcionamento do sistema hormonal, seja através da substituição dos hormônios naturais, do bloqueio da ação hormonal ou ainda, do aumento ou diminuição dos níveis de hormônios naturais. Provoca aumento da incidência de câncer de mama, queda da quantidade de esperma, diminuição da fertilidade, defeitos congênitos secundários à exposição fetal e outras alterações (SANTAMARTA, 2001; COSTA, 2008).

#### 2.2.2.4 Formaldeído

As resinas fenólicas utilizadas nas indústrias de fundição de ligas metálicas são formadas por polímeros de fenol ou misturas de fenóis e formaldeído. Entre os tipos de resina, têm-se: resinas PFR-2 (Resinas de Fenol-formaldeído) Novolak® e resinas de monometilfenol que são as mais utilizadas. (PEIXE; NASCIMENTO, 2008).

O formaldeído (Figura 12), conhecido por aldeído fórmico, metanal, metilaldeído, óxido de metileno, oxometano e oximetileno, 2,3. É o composto mais simples da família dos aldeídos e se apresenta com a fórmula molecular CH<sub>2</sub>O com ponto de fusão de 80°C e ponto de ebulição 96°C a 100°C. É um gás inflamável, incolor e polimerizado em temperaturas ambientais (PRZYBYSZ et al., 2009).

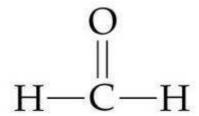


Figura 12 - Estrutura química do Formaldeído.

Fonte: Merck (2011).

Moreira (2004) afirma que o formaldeído é um contaminante do ar bem conhecido, cuja liberação para o ambiente pode estar associada à combustão incompleta de combustíveis fósseis (processos industriais e tráfego) de resíduos (tratamento térmico), de fumo do tabaco, de reações fotoquímicas que envolvem compostos orgânicos voláteis e à oxidação natural de compostos orgânicos.

A presença de formaldeído nas águas resulta essencialmente da fotodegradação da matéria orgânica dissolvida, a qual está estritamente relacionada com atividade biológica (TIBURTIUS, 2004; ZAMORA-PERALTA:LEAL, 2004).

A maioria do formaldeído que é liberado ou produzido no ar degrada-se, e uma pequena quantidade passa para a água. Quando o formaldeído é dissolvido na água, não se desloca para outros meios, degradando-se também, podendo ser biodegradado tanto em águas de superfície como subterrâneas. Este aldeído não persiste no ambiente (COELHO, 2009).

Przybysz et al. (2009) comentam sobre a aplicação do formol na concentração de 10% para fixação de tecidos histológicos, preservação de materiais biológicos e preparação de vacinas em função do seu efeito conservante. Em produtos hospitalares, laboratoriais e cosméticos é utilizado como antisséptico e antimicótico. Também é amplamente usado em produtos de limpeza e uma gama de outros produtos que podem estar em contato com o organismo humano.

O sintoma mais comum apresentado quando o organismo é exposto ao formol é a irritação nos olhos. Quando as concentrações são altas, pode causar vômitos, dor abdominal alterações no estado mental, instabilidade hemodinâmica e acidose sistêmica grave (COELHO, 2009).

# 2.3 AREIA DESCARTADA DE FUNDIÇÃO – ADF.

Apesar dos grandes avanços que o Brasil tem feito no sentido de buscar alternativas para o reaproveitamento da ADF, talvez o maior problema ainda gerado em publicações e textos da área científica seja o de unificar este resíduo numa única terminologia "ADFs". Isso tem levado a interpretações equivocadas no entendimento de quais tipos são técnica, ambientalmente e economicamente viáveis para determinadas aplicações deste resíduo como coproduto.

Apesar das ADFs terem como base a areia natural, no momento em que entram no processo produtivo são transformadas em areias de moldagem e macharia. Através de aditivos se tornam resíduos com composições químicas completamente diferentes após a desmoldagem. Vários autores, revistas, textos, publicações trazem o termo ADFs referindo-se às areias de fundição como areias de macharia, moldagem, fenólica, verde, preta, furânica, uretânica, shell, etc. Talvez aspectos importantes no momento que se busca a valorização deste resíduo, sejam a sua correta classificação para fins de reciclagem e adequado a sua terminologia.

A problemática da terminologia pode ser notada nos trabalhos relacionados onde as ADFs são aplicadas como coproduto, mas com nomenclaturas diferentes, não ficando claro em alguns casos, qual o tipo de areia que foi utilizada. A Tabela 4 apresenta um resumo de aplicação das ADFs como coproduto onde a questão da terminologia pode ser notada nos trabalhos relacionados, que não deixa claro em alguns, qual o tipo de areia que foi utilizada.

Tabela 4 - Resumo da aplicação de ADFs de fundição como coproduto

Autor	Tipo de areia	Classificação Ambiental	Aplicação
PIOVESAN et al., 2008	Areia Verde + cura química	Classe I	Blocos de concreto para pavimentação
KLINSKY, 2008	Areia de cura química	Classe I	Sub-bases e bases de rodovias
SIDDIQUE et al., 2008	Não especificado	-	Concreto
PANAZOLLO; 2007	Areia Verde	Classe IIA	Blocos de concreto para pavimentação
BRAGANÇA et al., 2006	Areia de cura química	Classe I	Cerâmica branca triaxial
NUNES et al., 2007	Areia Verde + cura química	Classe I	Misturas asfálticas

Fonte: Adaptado de CALHEIRO et al., 2009.

Uma grande dificuldade na gestão de resíduos de fundição está relacionada com o dinamismo dessa atividade, pois além da grande diversidade de processos de fundição, cada empresa está constantemente modificando e ajustando o sistema de ligante das areias, resultando em composições de resíduos muito diversificados e variáveis (MOREIRA, 2004).

Silva (2007) salienta que a norma ABNT NBR 10004:2004 foi baseada no Código Federal de Registros (CFR) nº 40 (Proteção ao Meio Ambiente) e 261 (Sistema de Gestão de Resíduos Perigosos), que classifica os resíduos somente em duas classes: perigosos e não perigosos. Os órgãos ambientais do Brasil, menos o do Estado de São Paulo, utilizam a norma ABNT NBR 10.004:2004 como parâmetro único para classificação e destinação das ADFs. Segundo a NBR 10004: 2004 (item 4.2.1.4 b), se um resíduo possuir uma ou mais substâncias apresentadas no anexo C e apresentar toxicidade, a natureza da toxicidade e a sua concentração, entre outros aspectos, devem ser considerados, mas não deixa claro como essas considerações seriam verificadas.

Segundo a ABNT NBR 10004:2004, os resíduos podem ser classificados em Classe I-Perigosos, Classe II-Não Perigosos. Esta última é subdividida, ainda, em Classe II A-Não Inertes e Classe II B-Inertes. Para a caracterização ambiental do resíduo Areia Descartada de Fundição (ADFs) e sua descrição são necessários testes e análises que devem ser executados segundo prescrito nas normas adiante e numeradas:

- Lixiviação de resíduos ABNT NBR 10005:2004
- Solubilização de resíduos ABNT NBR 10006:2004
- Amostragem de resíduos ABNT NBR 10007:2004
- Digestão de metais pesados Norma Técnica CETESB L5-600/601 / EPA 3050B.

Apesar de existirem estudos para aplicação de ADFs nas mais diversas áreas, observa-se que a grande maioria tem focado na construção civil, em especial no caso de AVUF. As razões para isso podem estar relacionadas à maior capacidade de absorção da quantidade gerada no Brasil, o baixo custo do material, redução de impacto ambiental negativo em termos de extração de areia de rio (utilizada na construção civil). Com relação à AFUF, tem-se alguns trabalhos que estudam a viabilidade de usá-la também na construção civil, porém com um cuidado maior, pois é necessário coibir a lixiviação do fenol presente no produto produzido com esta areia.

Lopes (2009, p. 67) questiona a NBR 10004:2004 fazendo o seguinte comentário:

O fenol está presente no resíduo conforme laudo do laboratório. Desse modo, considerando apenas o que está estritamente expresso na norma, o resíduo não é diretamente classificado como "classe I - Resíduo perigoso." Com base nas observações descritas acima, pode-se afirmar que a norma deixa dúvidas quanto à presença do fenol no resíduo estudado, pois descreve essa substância como potencialmente perigosa para o meio ambiente, mas no Anexo H já pré-qualifica a areia de fundição um resíduo não perigoso, ou seja, a norma deixa dúvidas quanto à classificação do resíduo por citar a areia de fundição (A016) como um resíduo não perigoso no Anexo H, sem mesmo solicitar ensaios suplementares.

Em 2011 foi criada a ABNT NBR 15984: 2011 para normatizar basicamente a areia de fundição classificada pela NBR 10004:2004 como Classe II A, a qual se enquadra normalmente somente a AV, visto que os tipos de ligantes utilizados nas demais areias utilizadas para confecções de moldes não se enquadram como não tóxicos (ABNT, 2011).

Esta Norma define como "Areias Descartadas de Fundição" – ADFs as areias de macharia, de moldagem, areia verde, preta, despoeiramento, de varrição, aquelas livres de mistura ou outros resíduos que possam alterar suas características. Para fundições que utilizam sucatas, o resíduo AV, para ser descartado e classificado como Resíduo Classe II, deveria passar por análises laboratoriais, devido aos contaminantes que possam estar presentes (ABIFA,2011).

A ABNT NBR 15984:2011 – Areia Descartada de Fundição- Central de Processamento, Armazenamento e Destinação – (CPAD), informa que um dos itens mais relevantes antes de quaisquer interpretações é que somente se aplica esta norma às ADFs classificadas como classe IIA conforme NBR 10004:2004. Ao se fazer uma análise mais criteriosa da NBR 10004:2004 onde as areias de fundição são classificadas como Resíduo Não Perigoso (Anexo H) com o código A016, o mesmo anexo traz a seguinte nota: Excluídos aqueles contaminados por substâncias constantes nos anexos C (periculosidade), D (toxicidade aguda) ou E (toxicidade) que apresentem características de periculosidade (ABIFA, 2011).

Como definir então critérios para avaliar as características de periculosidade de uma areia de fundição? Seria o tipo de matéria prima adicionada para confecção dos moldes? Se a areia que vai ser descartada tem resina e catalisador então é Classe I, se é AV é classe II? Mas se a AV foi contaminada durante o processo de vazamento? Além disso, a NBR 10004:20004 não diferencia os dois tipos de areia.

Exemplificando, muitas fundições são recicladoras de sucatas, e durante o processo de fundição das peças metálicas, boa parte do resíduo contido nelas acaba fazendo parte do produto final, como resinas, tintas, solventes, etc., e que podem contaminar a AV (MOREIRA, 2004; JI; WAN; FAN, 2001; DUGAN; KUKIER; LEE, 2006; LOPES, 2009).

Segundo pesquisas conduzidas por Dugan, Kukier e Lee (2006) com AV, onde a mesma foi misturada ao solo natural e avaliado o impacto dessa mistura sobre a desidrogenase em plantas, houve uma diminuição significativa dessa atividade nas plantas cultivadas com a mistura. De acordo com Alves et al.(2010), a desidrogenase é um importante indicador de estresse ambiental e muito utilizado em experimentos para avaliar as condições metabólicas sob condições consideradas normais e adversas. Esta enzima é responsável pelo sistema de transporte de elétrons, e indica a atividade microbiana que se apresenta reduzida quando diminui a atividade da enzima desidrogenase (ARAÙJO; MONTEIRO, 2007).

Ji, Wan e Fan (2001) realizaram um trabalho de pesquisa na China, onde coletaram areias usadas de diversas fundições e submeteram a ensaios de lixiviação para verificar as características dos lixiviados e os compostos tóxicos. Verificaram elevado teor de hidrocarbonetos aromáticos, com destaque para o naftaleno para a AV.

Em contrapartida, trabalhos utilizando a AFUF demonstram que esse resíduo costuma ter menos contaminantes que a AV e o teor de fenol, que a classifica com resíduo perigoso, fica dentro ou muito próximo dos limites máximos permitidos pela legislação (Tabela 5).

Tabela 5 - Avaliação de Fenol em AFUF.

Autor e ano	Processo	Tipo de areia	Teste	Resultado
Scheunemann et	Após o processo de	Areia fenólica	NBR	Fenóis <0,01 mg/L
al. (2005)	desmoldagem, a areia	desmoldada	10005/10006	
	contaminada foi		Lix. E	
	identificada e		Solubilização	
	classificada (Não			
	define processo)			
Dugan e Dees	Areias de moldagem	PU no-Bake	U.S. EPA,	Não excedeu 10,5
(2009)	quimicamente ligadas		SW-846	mg/L (pede a norma)
	após desmoldagem		method 1311)-	
			Lixiviação	
Dugan e Dees	Areias de moldagem	Shell	U.S. EPA,	Não excedeu 10,5
(2009)	quimicamente ligadas		SW-846	mg/L (pede a norma)
	após desmoldagem		method 1311)-	
			Lixiviação	
Dugan e Dees	Areias de moldagem	Fenólica	U.S. EPA,	Não excedeu 10,5
(2009)	quimicamente ligadas		SW-846	mg/L (pede a norma)
	após desmoldagem		method 1311)-	

			Lixiviação	
Dugan e Dees (2009)	Areias de moldagem quimicamente ligadas após desmoldagem	ester-cured	U.S. EPA, SW-846 method 1311)- Lixiviação	Não excedeu 10,5 mg/L (pede a norma)
Moreira (2004)	Provetes moldes preparados fundição de ferro	Areia furânica P.FRF	Directiva Portuguesa 91/C190/01 DL 152/2002  Lixiviado Limite < 1,0	Fenol (mg/L) 7,35
Moreira (2004)	Provetes moldes preparados fundição de ferro	Areia alcalina P.FRpal	Directiva Portuguesa 91/C190/01 DL 152/2002	Fenol (mg/L) 8,00
Moreira (2004)	Areia da desmoldagem ainda quente	Areia furânica AR.FRF	Directiva Portuguesa 91/C190/01 DL 152/2002	Fenol (mg/L) N/D
Moreira (2004)	Areia da desmoldagem ainda quente	Areia alcalina AR.FRpal	Directiva Portuguesa 91/C190/01 DL 152/2002	Fenol (mg/L) 4,7
Moreira (2004)	Areia após recuperação térmica	Areia furânica ART. FRF	Directiva Portuguesa 91/C190/01 DL 152/2002	Fenol (mg/L) N/D
Moreira (2004)	Areia após recuperação térmica	Areia alcalina ART.FRpal	Directiva Portuguesa 91/C190/01 DL 152/2002	Fenol (mg/L) 1,80
Moreira (2004)	Finos após recuperação mecânica	Areia furânica Frm.FRF	Directiva Portuguesa 91/C190/01 DL 152/2002	Fenol (mg/L) 1,93
Moreira (2004)	Finos após recuperação mecânica	Areia alcalina Frm.FRpal	Directiva Portuguesa 91/C190/01 DL 152/2002	Fenol (mg/L) 3,7
Moreira (2004)	Finos após recuperação térmica	Areia furâmica Frt.FRF	Directiva Portuguesa 91/C190/01 DL 152/2002	Fenol (mg/L) N/D
Moreira (2004)	Finos após Recuperação	Areia alcalina Frt. FRpal	Directiva Portuguesa	Fenol (mg/L) 1,9

	térmica		91/C190/01 DL 152/2002	
Scheunemann et	Areia de fundição	Areia com	Lixiviação	Fenol
al. (2005)	antes do tratamento	resina	NBR 10005:04	(mg/L) 2,89
		Fenólica (não		
		define)		
Scheunemann et	Areia após a	Areia com	NBR 10005:04	Fenol
al. (2005)	desmoldagem	resina	Lixiviação	(mg/L) < 0.01
		Fenólica (não		
		define)		
Scheunemann et	ADFs após	Areia com	Análise feita?	Fenol
al. (2005)	recuperação térmica	resina		(mg/L) 0,5
	de	Fenólica (não		
	850°C, 2 horas	define)		
Scheunemann et	ADFs após	Areia com		Fenol
al (2005)	recuperação térmica	resina		(mg/L) inferior
	de	Fenólica (não		A 0,01
	1000°C, 2 horas	define)		
Scheunemann et	ADFs após	Areia com		Fenol
al.(2005)	recuperação térmica	resina		(mg/L) 0,7
	de	Fenólica (não		
	850°C, 1 hora	define)		
Scheunemann et	ADFs após	Areia com		Fenol
a. (2005)	recuperação térmica	resina		(mg/L) inferior a 0,01
	de	Fenólica (não		
	1000°C, 1 hora	define)		

## 2.3.1 Aspectos e Impactos Ambientais.

Segundo a ABNT NBR ISO 14001:2004, o aspecto ambiental pode ser definido como "elemento das atividades, produtos e serviços de uma organização que pode interagir com o meio ambiente" e impacto ambiental como "qualquer modificação do meio ambiente, adversa ou benéfica, que resulte, no todo ou em parte, das atividades, produtos ou serviços de uma organização".

O conceito de desempenho ambiental tem sido utilizado como forma para revelar as relações da empresa com o meio ambiente e com a sociedade, constituindo-se num parâmetro de análise da sua postura diante das questões sócio ambientais.

De acordo com Bacci, Landin e Eston (2006), o conhecimento dos aspectos ambientais de um empreendimento por meio de avaliação de impacto e planejamento ambientais, pode servir de ferramenta para selecionar atividades, produtos e serviços relacionados às fontes geradoras dos impactos reais e potenciais.

Os estudos de impacto ambiental de cada projeto poderiam então se concentrar em identificar, prever e avaliar seus impactos específicos e definir medidas de gestão compatíveis com as capacidades institucionais do promotor do projeto (SANCHEZ, 2008).

Sanchez (2008) comenta que as avaliações individuais de projetos de estudos de impactos ambientais freqüentemente suscitam controvérsias públicas. Segundo o autor, os questionamentos muitas vezes se referem a decisões tomadas anteriormente ou decorrem da mera continuidade de políticas já estabelecidas e cujas conseqüências ambientais já são conhecidas. A avaliação de projetos é feita sem levar em conta boa parte dos impactos cumulativos ou sinergéticos, ou alguns dos mais importantes impactos indiretos, cuja mitigação requer ação governamental coordenada ou mesmo novas leis e instituições (SANCHEZ, 2008).

Talvez um importante aspecto levantado pelo autor, seja de que os estudos que envolvam avaliação ambiental poderiam então se concentrar em identificar, prever e avaliar seus impactos específicos e definir medidas de gestão compatíveis com as capacidades institucionais do promotor do projeto.

Segundo o Artigo 1º da Resolução nº 001/86 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Impacto Ambiental é:

Qualquer alteração das propriedades físicas, químicas, biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que afetem diretamente ou indiretamente a saúde, a segurança, e o bem estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias ambientais; a qualidade dos recursos ambientais.

#### 2.3.1.1 Avaliação de Impacto Ambiental (AIA)

É um instrumento de política ambiental, formado por um conjunto de procedimentos capazes de assegurar um exame sistemático dos impactos ambientais de uma ação proposta (projeto, programa, plano ou política) e de suas alternativas (GUERRA, 2007). Os Resultados devem ser apresentados de forma adequada ao público e aos responsáveis pela tomada da decisão. Os procedimentos devem garantir adoção das medidas de proteção do meio ambiente, determinadas no caso de decisão da implantação do projeto (FIORILLO, 2006).

## 2.3.1.2 Estudo de Impacto Ambiental (EIA)

O Estudo de Impacto Ambiental – EIA é um dos instrumentos de avaliação, originário do direito norte-americano. No Brasil foi instituído dentro da política nacional do

meio ambiente - PNMA, através do art. 9°, III, da Lei n° 6.938/81 e na resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA N° 001/86, de 23/01/1986 (GUERRA, 2007).

Segundo Fiorillo (2006), é a execução, por equipe multidisciplinar, das tarefas técnicas e científicas destinadas a analisar as consequências da implantação de um projeto no meio ambiente, por métodos de AIA e técnicas de previsão dos impactos ambientais. O estudo de impacto ambiental envolverá as seguintes atividades técnicas:

 Diagnóstico ambiental da área de influência do projeto: completa descrição e análise dos recursos ambientais e suas interações, tal como existem, de modo a caracterizar a situação ambiental da área, antes da implantação do projeto, considerando o meio físico, biológico e sócio econômico (Tabela 6).

Tabela 6 - Meio físico, biológico e sócio-econômico da área de diagnóstico.

Meio físico	O subsolo, as águas, o ar e o clima, destacando os recursos minerais, a topografia, os tipos e aptidões do solo, os corpos de água, o regime hidrológico, as correntes marinhas, as correntes atmosféricas.
Meio biológico	Os ecossistemas naturais - a fauna e a flora - destacando as espécies indicadoras da qualidade ambiental, de valor científico e econômico, raras e ameaçadas de extinção e as áreas de preservação permanente.
Meio sócio-econômico	O uso e ocupação do solo, os usos da água e a sócio-economia, destacando os sítios e monumentos arqueológicos, históricos e culturais da comunidade, as relações de dependência entre a sociedade local, os recursos ambientais e o potencial de utilização desses recursos.

Fonte: Fiorillo (2006).

- Etapas de planejamento, construção, operação.
- Delimitação e diagnóstico ambiental da área de influência: definir os limites da área geográfica direta ou indiretamente afetada pelos impactos, denominada área de influência do projeto, dentro da bacia hidrográfica na qual se localiza.
- Identificação, medição e valorização dos impactos: identificar a magnitude dos prováveis impactos relevantes, discriminando os impactos positivos e negativos (benéficos e adversos), diretos, indiretos, imediatos, a médio e longo prazo, temporários e permanentes, seu grau de reversibilidade, suas propriedades cumulativas e sinérgicas, distribuição de ônus e benefícios sociais.

- Identificação das medidas mitigadoras: aquelas capazes de diminuir o impacto negativo. Importante que tenham caráter preventivo e ocorram na fase de planejamento da atividade.
- Programas de monitoramento dos impactos.
- Preparação do Relatório de Impacto Ambiental (RIMA).

## 2.3.1.3 Relatório de Impacto Ambiental (RIMA)

Este documento deve apresentar os resultados dos estudos técnicos e científicos de avaliação de impacto ambiental. É o documento do processo de avaliação de impacto ambiental e deve esclarecer todos os elementos da proposta em estudo, de modo que possam ser divulgados e apreciados pelos grupos sociais interessados e por todas as instituições envolvidas na tomada de decisão (FIORILLO, 2006).

## 2.3.1.4 Plano de Controle Ambiental (PCA)

O Plano de Controle Ambiental reúne todas as ações e medidas minimizadoras, compensatórias e potencializadoras aos impactos ambientais levantadas pelo Estudo de Impacto Ambiental - EIA. A sua efetivação se dá por equipe multidisciplinar composta por profissionais das diferentes áreas, conforme as medidas a serem implementadas. (FIORILLO, 2006; GUERRA, 2007).

## 2.3.2 Contextualização do Problema das Áreas Contaminadas

Para Marker (2008), uma área contaminada pode ser definida como área, local ou terreno "onde há comprovadamente poluição ou contaminação, causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural".

A área será considerada contaminada se, entre outras situações, as concentrações de substâncias estiverem acima de um dado limite denominado valor de intervenção, indicando a existência de um risco potencial sobre a saúde humana (LEMOS, 2012).

De acordo com Marker (2008), nesta área, os poluentes ou contaminantes podem concentrar-se em subsuperfície em diferentes compartimentos ambientais, como no solo, nos sedimentos, nas rochas, nos materiais utilizados para aterro, nas águas subterrâneas ou, de uma forma geral, nas zonas não saturadas e saturadas. Os contaminantes podem ser transportados a partir desses meios, propagando-se pelo ar, o solo, as águas subterrâneas e as

superficiais, alterando características ambientais e determinando impactos negativos e/ou riscos para a saúde dos organismos vivos (MARKER, 2008).

Mebs, Pinheiro e Pinheiros (2007), demonstram que um grande número de substâncias potencialmente perigosas pode estar presente em um local, embora geralmente suas concentrações sejam baixas. Essas substâncias freqüentemente estarão acumuladas perto do ponto em que foram processadas, estocadas ou utilizadas e isso é um dado importante na condução dos estudos efetivos do histórico do local. Normalmente ficam restritas aos sítios iniciais, não se propagando para solos vizinhos. As concentrações determinadas nesses locais são comparadas aos valores orientadores, denominados valores de referência (VR), para definição da condição de qualidade do solo (CETESB, 2009).

O CONAMA através da aprovação da Resolução 420:2009 classifica uma área contaminada considerando o risco envolvido, como:

Área contaminada (AC) - área, terreno, local, instalação, edificação ou benfeitoria, anteriormente classificada como Área Contaminada sob Investigação (AI) na qual, após a realização de Avaliação de Risco (AR), foram observadas quantidades ou concentrações de matéria em condições que causem ou possam causar danos à saúde humana.

No contexto da prevenção e gestão da contaminação do solo e das águas subterrâneas, o grande desafio atual dos órgãos ambientais competentes, do setor produtivo e dos prestadores de serviços ambientais no Brasil é de evitar a geração de novas áreas contaminadas e gerenciar as áreas existentes. O manejo adequado de produtos e substâncias químicas e a disposição adequada de resíduos sólidos se destacam como elementos centrais (MARKER, 2008).

#### 2.4 **O SOLO**

A CESTEB (2009) define solo como: "Produto da alteração e remanejamento do material original (rocha, sedimento ou outro solo), sob a ação da vida, da atmosfera e das trocas de energia que aí se manifestam, e constituído por quantidades variáveis de minerais, matéria orgânica, água da zona não saturada e saturada, ar e organismos vivos, incluindo plantas, bactérias, fungos, protozoários, invertebrados e outros animais".

Salientando sua importância, Araújo e Monteiro (2007) citam que o solo é um recurso vital para o funcionamento do ecossistema terrestre e representa um balanço entre os fatores físicos, químicos e biológicos.

Para efeitos da Lei nº 13.577/2009 são consideradas funções do solo:

- Sustentação da vida e do "habitat" para pessoas, animais, plantas e organismos do solo;
- Manutenção do ciclo da água e dos nutrientes;
- Proteção da água subterrânea;
- Manutenção do patrimônio histórico, natural e cultural;
- Conservação das reservas minerais e de matéria prima;
- Produção de alimentos;
- Meios para manutenção da atividade socioeconômica (SÃO PAULO, 2009).

Conforme a rocha que originou o solo, os mecanismos de intemperismo e transporte, o solo apresenta diferentes conteúdos das frações: areias, siltes ou argilas. O tamanho relativo dos grãos é chamado de textura e sua medida de granulometria. O tipo de material constituinte e sua granulometria influenciam nas propriedades do solo e nos mecanismos de atenuação e transporte de poluentes (GOMES; FILIZOLA, 2006).

Araujo e Monteiro (2007) informam que os principais componentes do solo incluem minerais inorgânicos e partículas de areia, silte e argila, formas estáveis da matéria orgânica derivadas da decomposição pela biota do solo, a própria biota, composta de minhocas, insetos, bactérias, fungos, algas, nematóides, compostos orgânicos e gases como O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Estes componentes exercem influência na mobilidade dos metais no solo. (LUGLI, 2011). A presença de metais e contaminantes no solo é influenciada pela decomposição da rocha de origem, ficando nas camadas mais superficiais (Horizonte A e B). A partir daí, a distribuição e concentração ocorre pela influência de fatores biológicos e do pH que controlam processos de lixiviação e solubilização (SOUZA, 2004; MEBS; PINHEIRO; PINHEIRO, 2007; MELO et al., 2011).

O perfil do solo é o conjunto dos horizontes e/ou camadas (Figura 13) que abrangem, verticalmente, desde a superfície até o material originário. A Camada mais superficial é denominada de Horizonte A, ou Horizonte Antrópico, formado ou modificado pelo uso contínuo do solo, pelo homem, seguido do Horizonte B, C e D. Os solos apresentam grande variedade ao longo de uma mesma região e entre diferentes regiões.

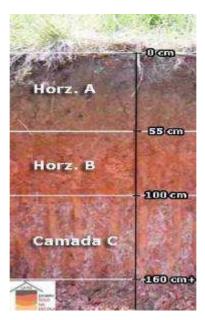


Figura 13 - Corte mostrando os perfis do solo.

Fonte: Netto (2011)

As características fitogeográficas determinam algumas características do solo. Os solos tropicais são mais profundos e mais quentes que os solos de clima temperado. Eles têm teores de alumínio em concentração maior do que em sílica e apresentam uma capacidade de troca catiônica (CTC) menor que os solos formados em clima temperado. Os tipos de solos considerados ideais para cultivo devem apresentar pH entre 6,0 e 6,5. Porém a faixa pode ser estendida de 5,5 a 6,8. (GOMES; FILIZOLA, 2006).

Para Veja e Cardoso (2010), a maioria dos solos de regiões tropicais é de média a baixa fertilidade, com elevada quantidade de Alumínio (Al) e de Ferro (Fe), favorecendo a formação de compostos insolúveis para a planta e exacerbando a deficiência do Fósforo (P).

Altos teores de Al e Fe em solos tropicais são fatores importantes para pesquisas envolvendo a contaminação por metais pesados. Estudos de fracionamento de metais pesados apresentados por AMARAL SOBRINHO et al. (1997); SHUMAN (1985 apud BERTONCINNI e MATIAZZO, 1999) indicaram a importância dos óxidos de Fe e Al na retenção de metais, por meio de mecanismos de adsorção específica e, ou, co-precipitação, variando com o grau de cristalinidade destes compostos.

Costa (2005) também comenta que, em solos tropicais, os óxidos exercem importante papel no comportamento dos metais pesados. Segundo a autora, a adsorção desses metais aos óxidos de Al ocorre por meio da formação de ligações covalentes com OH e/ou O na superfície desses colóides. Os óxidos de Fe apresentam o pH em média entre 7,0 e 9,0 e, portanto, não adsorvem a maioria dos metais em solos ácidos Já os óxidos de Mn possuem

superfícies carregadas negativamente em pH ácido (de 1,5 a 4,6), adsorvendo fortemente os metais.

Também em clima tropical a decomposição da matéria orgânica é mais rápida e as plantas absorvem mais água em comparação aos solos de clima temperado. Como há maior lixiviação de cátions em solos ácidos, arenosos, com baixo teor de matéria orgânica e baixa capacidade de troca de cátions (CTC), há maior possibilidade de uma substância atingir a água subterrânea (CETESB, 2007). O destino final dos metais pesados e também de muitos compostos orgânicos tóxicos é a sua disposição e soterramento em solos e sedimentos. Em um estudo sobre bioacumulação, Lima (2009) observou que os metais pesados acumulam-se frequentemente na camada superior do solo denominada de Horizonte A, sendo então acessíveis para as raízes das plantas e outros receptores humanos e ecológicos expostos ao mesmo.

Fadigas et al. (2006) salienta que algumas características do solo se destacam por sua relação com o conteúdo de metais pesados, apresentando correlações positivas entre o teor de argila e ferro e os teores totais de metais. Também pode haver associação entre metais pesados e a fração silte, visto que nesta fração do solo podem ser encontradas partículas finas (argila) e óxidos.

Lima (2009) e Barros et al. (2010) observaram que nas plantas, os metais pesados podem acumular-se em quantidades consideráveis nos tecidos e, inclusive, exceder os níveis de tolerância do organismo humano e animal, antes de prejudicarem a produção ou causarem efeitos fitotóxicos visíveis.

Alguns metais pesados são nutrientes essenciais aos vegetais, e como são absorvidos na nutrição vegetal em pequenas quantidades são chamados de micronutrientes (Cu, Fe, Mn, Zn). Outros são benéficos ao crescimento das plantas (Co e Ni) e outros não são essenciais ou não apresentam função biológica (As, Cd, Cr, Pb, Hg, Pu, Sb, Ti e U) e causam toxicidade em concentrações que excedem a tolerância das plantas (ALLOWAY;AYERS, 1996 apud TAVARES, 2009).

De acordo com Hobuss et al. (2007), um elemento que é frequentemente encontrado como contaminante de solo é o enxofre, ocorrendo de forma natural como um ânion  $SO_4^{-2}$ . Da mesma forma que alguns metais, o enxofre é um elemento essencial para todos os seres vivos, sendo é necessário para a síntese de aminoácidos que constituem as vitaminas, hormônios e enzimas. Sua principal fonte no solo é a pirita, de rochas ígneas.

Entretanto, atividades antrópicas, como metalúrgicas, contribuem de maneira significativa para o retorno de grandes quantidades de enxofre ao solo. De acordo com Filho (2007) o uso de adubos contendo fosfato contribui para o aumento de enxofre no solo, onde a adsorção de  $SO_4^{-2}$  também é diminuída pela aplicação de fosfatos solúveis, que é fortemente adsorvido. Hobuss et al. (2007) salientam que o dióxido de enxofre em excesso, ao entrar em contato com a umidade presente no solo pobre em matéria orgânica, forma ácido sulfuroso que é rapidamente oxidado pelos microorganismos para ácido sulfúrico, conduzindo à severa acidificação de solos.

Outro elemento a ser destacado na avaliação ambiental é o nitrogênio, amplamente aplicado ao solo, através das atividades agrícolas, além de sua ocorrência natural. Como está sujeito a várias transformações bioquímicas, quando não absorvido pelas plantas ou microrganismos, sofre nitrificação, formando compostos tóxicos (KAISER, 2006). O nitrato não utilizado pela cultura e que se encontra abaixo da zona radicular pode passar de nutriente a poluente da água (SANTO, 2004).

Para o setor metal mecânico, Moreira (2004) informa que produtos residuais gerados nas fundições são relacionados com o tipo de forno, as tecnologias usadas e o tipo de metal produzido. Fundições de aço podem produzir resíduos contendo níquel e cromo, enquanto as de liga não ferrosas podem conter chumbo, zinco, cádmio entre outros.

A Tabela 7 mostra os impactos de alguns atributos do solo na mobilidade dos metais nos perfis do solo.

Tabela 7 - Impactos de atributos de solo

Atributo do solo	Fenômeno	Impacto na mobilidade
Ligantes inorgânicos dissolvidos	Aumento da solubilidade de metais	Aumento
Ligantes orgânicos Dissolvidos	Aumento da solubilidade de metais	Aumento
	Redução na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn	Aumento
Baixo pH	Aumento na adsorção de ânions em óxidos de Fe, Al e Mn	Diminuição
	Precipitação crescente de oxiânions	Diminuição
	Precipitação crescente de cátions como carbonatos e hidróxidos de metal	Diminuição
	Aumento na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn	Diminuição
Alto pH	Complexação crescente de alguns cátions por ligantes dissolvidos	Aumento
	Aumento na adsorção de cátions por material humificado	Diminuição
	Redução na adsorção de ânions	Aumento
Alto conteúdo de argila	Aumento da troca catiônica (em qualquer valor de pH)	Diminuição
Alto conteúdo de húmus	Aumento da complexação para a maioria dos cátions	Diminuição
Presença de óxidos ou revestimentos de Fe, Al ou Mn	Aumento na adsorção de cátions com aumento do pH	Diminuição
	Aumento na adsorção de ânions com o decréscimo do pH	Aumento
Redox	Aumento da solubilidade de óxidos e hidróxidos de metais divalentes quando comparados quando comparados com os trivalentes(menor estado de oxidação)	
	Diminuição da complexação em solução para os menores estados de oxidação	Aumento
	Redução na adsorção para os menores estados de oxidação	Aumento

Fonte: Adaptado de Lugli (2011)

### 2.4.1 Qualidade do solo

O interesse pela avaliação da qualidade do solo vem aumentando, segundo Barros et al. (2010), com a consciência de que se trata de um componente extremamente importante da biosfera, não só para a produção de alimentos, mas também na manutenção da qualidade ambiental.

A qualidade do solo pode ser definida como a capacidade de funcionar dentro do ecossistema visando sustentar a produtividade biológica, manter a qualidade ambiental e promover a saúde das plantas e animais. Pode ser avaliada pelo uso de indicadores físicos, químicos e biológicos. O critério para o uso de um parâmetro como indicador do solo é a sua capacidade de interferir nos processos ecológicos (ARAUJO; MONTEIRO, 2007).

## 2.4.1.1 Indicadores físicos da qualidade do solo

Estes indicadores são responsáveis pelos mecanismos de atenuação física de poluentes, através de filtração e lixiviação, fazendo com que os processos de atenuação

química e biológica possam ocorrer (CETESB, 2007). Estabelecem relações fundamentais com os processos hidrológicos, como taxa de infiltração, escoamento superficial, drenagem e erosão. Possuem também função essencial no suprimento e armazenamento de água, de nutrientes e de oxigênio no solo (GOMES;FILIZOLA, 2006). Os principais indicadores físicos de qualidade de solo são compactação, textura, estrutura, resistência à penetração, profundidade de enraizamento, capacidade de água disponível, percolação ou transmissão da água e sistema de cultivo (GOMES;FILIZOLA, 2006).

#### 2.4.1.2 Indicadores Químicos de Qualidade de Solo

Apresentam relevância nos estudos, tanto agronômicos quanto ambientais, normalmente agrupados em quatro classes, que indicam:

- Os processos do solo ou de comportamento. Ex: pH, Carbono Orgânico;
- A capacidade do solo de resistir à troca de cátions. Ex: Tipo de argila (1:1 ou 2:1), capacidade de troca de Cátions (CTC);
- Capacidade de troca Aniônica (CTA), Óxidos de Ferro; Óxidos de Al (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);
- As necessidades nutricionais das plantas. Ex: N, P, K, Ca, Mg e elementos traços (micronutrientes);
- A contaminação ou poluição. Ex: Metais pesados, nitrato, fosfato, etc.
- Agrotóxicos.

## 2.4.1.3 Indicadores Biológicos da qualidade do solo.

De acordo com Araujo e Monteiro (2007), bioindicadores são propriedades ou processos biológicos dentro do solo que indicam o estado deste ecossistema, e a resposta dos organismos vivos a mudanças no seu ambiente.

Arias et al.(2007) definem bioindicadores como qualquer resposta a um contaminante ambiental ao nível individual, medidos no organismo ou matriz biológica, indicando um desvio do status normal que não pode ser detectado no organismo intacto. A atividade biológica é altamente concentrada na camada mais superficial do solo, na profundidade entre 1 a 30cm denominada de Horizonte A.

Os microrganismos possuem a capacidade de dar respostas rápidas a mudanças na qualidade do solo, característica que não é observada nos indicadores químicos ou físicos.

Em alguns casos, alterações na população e na atividade microbiana e na vegetação podem preceder mudanças nas propriedades químicas e físicas, refletindo um claro sinal na melhoria ou na degradação do solo (ARAÚJO;MONTEIRO, 2007).

Os microorganismos (bactérias, fungos, microalgas, protozoários) são considerados como bons bioindicadores, por apresentarem um importante papel na manutenção da qualidade do solo. Santo (2004) salienta sua importância, pois, controlam não só a decomposição dos resíduos de origem animal e vegetal como a ciclagem biogeoquímica (incluindo a fixação de nitrogênio), a formação e manutenção da estrutura do solo e o destino de agroquímicos e poluentes que são depositados no solo.

## 2.5 CONTAMINAÇÃO DO SOLO

Para avaliação da qualidade do solo e águas subterrâneas, foi aprovada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, em 28 de dezembro de 2009 a Resolução CONAMA 420:2009 que:

Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

A resolução foi criada, considerando a necessidade de prevenção da contaminação do solo e a existência de áreas já contaminadas que podem configurar risco à saúde e ao meio ambiente, assim como, para prevenir a contaminação do subsolo e águas subterrâneas e a necessidade de estabelecer valores orientadores e definir diretrizes para as áreas já contaminadas (BRASIL, 2009).

Os valores orientadores da CONAMA 420:2009 em seu Anexo II são aplicáveis para solos e águas subterrâneas, determinando valores orientadores, para estudos da qualidade do solo. Os valores estão distribuídos em Valores de Referência (VR) indicadores de prevenção e Valores de Investigação (VI) para solos agrícolas, residenciais e industriais (CONAMA, 2009).

- Segundo essa Resolução, uma avaliação preliminar inicial, realizada com base nas informações históricas disponíveis e inspeção do local, com o objetivo principal de encontrar evidências, indícios ou fatos que permitam suspeitar da existência de contaminação na área devem ser realizadas. Isso deve ser feito com a escolha de um local para utilizar como parâmetro de área já utilizada para este tipo de empreendimento (PAVANELLI, 2007). Essa resolução também estabelece os valores orientadores de qualidade do solo no seu art. 8° e define:

- Valores Orientadores (VO): são concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a qualidade e as alterações do solo e da água subterrânea;
- Valor de Referência de Qualidade (VRQ) é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos;
- Valor de Prevenção (VP) é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais;
- Valor de Investigação (VI) é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

Dessa forma, um solo pode ser considerado isento de contaminação quando a concentração de um elemento ou substância de interesse ambiental é menor ou igual ao valor de ocorrência natural.

Segundo Pedrotti e Mistura (2010), com o procedimento estabelecido na resolução CONAMA 420:2009, ficam estabelecidas as seguintes classes de solos:

- Classe 1 Solos que apresentam concentrações de substâncias químicas menores ou iguais ao VRQ;
- Classe 2 Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP;
- Classe 3 Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VP e menor ou igual ao VI;
- Classe 4 Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VI.

# 2.6 A ÁGUA

Um dos principais alvos dos estudos e preocupações ambientais é o monitoramento da qualidade das águas, haja visto o papel fundamental que ela desempenha na manutenção de todos outros segmentos da natureza. A qualidade da água é medida por limites pré- estabelecidos por órgãos brasileiros e internacionais de proteção ambiental. Estes limites, conhecidos como parâmetros de monitoramento, constituem ferramentas básicas para avaliar alterações ambientais causadas pela ação antrópica (GRÜTZMACHER et al., 2008).

Para que esse monitoramento fosse realizado de forma eficaz, diversas agências de controle ambiental criaram normativas e legislações, como a USEPA que, atualmente, é um dos principais órgãos de controle ambiental do mundo e, em âmbito nacional, o Ministério do Meio Ambiente-MMA, representado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA (RODRIGUES; SILVA; SILVA, 2010).

A avaliação da qualidade das águas numa bacia é de fundamental importância para assegurar o gerenciamento sustentado dos recursos hídricos e seus múltiplos usos. A qualidade da água é resultante de fenômenos naturais e de ações antrópicas, em função do uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica. Para Coradi et al. (2009), a caracterização da qualidade da água é uma das formas de se avaliar os impactos causados pela interferência humana em sistemas aquáticos, possibilitando seu manejo de forma mais adequada.

Da-Silva e Jardim (2006) destacam também as técnicas utilizadas na determinação de índices de qualidade da água (IQAs) com base em características físico-químicas e microbiológicas. De acordo com Coradi (2009), o IQA é um número adimensional que exprime a qualidade da água para os diversos usos. Esse número é obtido através dados físicos, químicos e bacteriológicos, por meio de metodologias específicas. Dentre os IQAs, destacam-se o índice adaptado para as condições brasileiras pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB (DA-SILVA; JARDIM, 2006). Neste sentido, a busca em trabalhos de campo é a obtenção de índices de qualidade de água que reflitam resumidamente e objetivamente as alterações, com ênfase para as intervenções humanas, como o uso agrícola, urbano e industrial (TOLEDO; NICOLELLA, 2002).

# 2.6.1 Índice de Qualidade de Água - IQA

A partir de um estudo realizado em 1970 pela *National Sanitation Foundation* dos Estados Unidos, a CETESB adaptou e desenvolveu o IQA - Índice de Qualidade das Águas, que incorpora 9 parâmetros considerados relevantes para a avaliação da qualidade das águas

(ANA, 2011). Este índice é utilizado por programas de monitoramento de bacias hidrográficas como o COMITESINOS, COMITÊ CAÍ em publicações sobre a qualidade da água de bacias hidrográficas do Rio Grande do Sul (ANDRADE et al., 2012).

Para Castro (2006), O IQA é, basicamente, uma forma matemática de calcular um valor único a partir de múltiplos resultados de análises para representar o nível de qualidade da água num dado corpo d'água como um lago, rio ou córrego. O IQA não substitui análises detalhadas de dados de monitoramento e informações biológicas, nem deve ser utilizado como única ferramenta de gestão de corpos de água.

## São utilizados os seguintes parâmetros:

- Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO): medida do teor de matéria orgânica presente na água. As bactérias utilizam a matéria orgânica para seu metabolismo e retiram oxigênio da água.
- Oxigênio Dissolvido (OD): teor de oxigênio livre disponível na água para peixes, invertebrados e outros organismos.
- Coliformes Termotolerantes: bactérias encontradas nas fezes de animais de sangue quente.
- Nitratos: formas oxidadas do nitrogênio, macronutrientes essenciais nos ambientes aquáticos. Podem ser danosos ao homem porque o intestino humano pode transformar o nitrato a nitrito, que afeta a capacidade da hemoglobina em carrear oxigênio. Nitritos podem ser danosos a peixes.
- pH: medida da acidez ou alcalinidade da água. A maioria das formas de vida aquática é sensível a variações de pH. Águas com grande conteúdo de matéria orgânica tendem a ser ácidas.
- Temperatura: a maioria das características físicas, biológicas e químicas de um rio é diretamente afetada pela temperatura. A maioria dos organismos aquáticos sobrevive numa estreita faixa de temperatura, poucos podendo tolerar mudanças extremas desse parâmetro.
- Sólidos Totais Dissolvidos (Resíduo Total): sais, alguns materiais orgânicos, minerais. Altas ou muito baixas concentrações de sólidos podem afetar o crescimento e levar à morte muitas formas de vida aquáticas.

- Fosfato Total: compostos químicos obtidos do fósforo e do oxigênio, necessários para o crescimento de plantas e animais. Fosfatos podem estar presentes sob muitas formas, e o fosfato total dá uma estimativa da quantidade total de fosfato potencialmente disponível em um determinado corpo d'água.
- Turbidez: medida da dispersão da luz numa coluna d'água, devido a material suspenso. Em situações de elevada turbidez, a água perde a capacidade de suporte de vida a uma variedade de plantas e outros organismos aquáticos.

O IQA é calculado pelo produtório ponderado das qualidades de água correspondentes aos parâmetros: temperatura da amostra, pH, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio (5 dias, 20°C), coliformes termotolerantes, nitrogênio total, fósforo total, resíduo total e turbidez.

A seguinte fórmula é utilizada:

$$IQA = \prod_{i=1}^{n} q_i^{w_i}$$

onde:

**IQA**: Índice de Qualidade das Águas, um número entre 0 e 100

**qi**: qualidade do i-ésimo parâmetro, um número entre 0 e 100, obtido da respectiva "curva média de variação de qualidade", em função de sua concentração ou medida;

**Wi**: peso correspondente ao i-ésimo parâmetro, um número entre 0 e 1, atribuído em função da sua importância para a conformação global de qualidade, sendo que:

$$\sum_{i=1}^{n} w_i = 1$$

n: número de parâmetros que entram no cálculo do IQA.

A partir do cálculo efetuado, pode-se determinar a qualidade das águas brutas, que indicada pelo IQA, variando numa escala de 0 a 100 (Tabela 8).

Tabela 8 - Categoria IQA

Faixas de IQA utilizadas nos seguintes Estados: AL, MG, MT, PR, RJ, RN, RS	Faixas de IQA utilizadas nos seguintes Estados: BA, CE, ES, GO, MS, PB, PE, SP	,
91-100	80-100	Ótima
71-90	52-79	Boa
51-70	37-51	Razoável
26-50	20-36	Ruim
0-25	0-19	Péssima

Fonte: ANA (2012)

O IQA tradicional também pode ser calculado através do aplicativo SCQA, um programa desenvolvido em linguagem JAVA, que converte de forma automática planilhas e/ou arquivo texto, com os resultados das analises de água. Criado pela CETESB e pelos técnicos do Instituto Estadual do Ambiente- INEA baseado na metodologia original do NSF International, o resultado é determinado pelo produtório ponderado dos valores normalizados das concentrações dos parâmetros, quanto pela metodologia original da NSF, que é baseada no somatório ponderado dos valores normalizados das concentrações (ANA, 2012).

Segundo Strieder et al. (2006), existem diversas metodologias de avaliação das mudanças ocorridas nos cursos hídricos, que determinam a qualidade da água, dentre as quais se destacam as medidas de bioindicação. A aplicação de bioindicadores tem sido corrente na avaliação de impactos ambientais (PIEDRAS et al., 2006).

Uma das comunidades de organismos mais utilizadas em programas de monitoramento biológico são os macroinvertebrados bentônicos. Geralmente possuem tamanho de corpo superior a 0,2 mm, sendo possível a observação a olho nu e ficam retidos em malhas de rede entre 0,2 e 0,5 mm de abertura de malha (PINHO et al. 2006). A presença de macroinvertebrados bentônicos são importantes indicadores da qualidade água e podem servir de subsídios para programas de avaliação, monitoramente e gerenciamento de ecossistemas aquáticos (NUNES et.al, 2011). Os organismos aquáticos, principalmente invertebrados, são os que melhor respondem às mudanças das condições ambientais, pois têm sua distribuição controlada por vários fatores, como a disponibilidade e qualidade do alimento, o tipo de sedimento ou substrato, a temperatura do meio, morfologia do ecossistema, presença de vegetação aquática, presença e extensão de mata ciliar (NUNES et al., 2011).

Ambientes fortemente impactados mostram poucas espécies e o monitoramento de estações a montante e a jusante da fonte poluidora, pode identificar as consequências ambientais para a qualidade de água e saúde do ecossistema aquático (VON DER OHE et al.,2007). As alterações na qualidade de água, resultantes dos processos naturais e de ação antrópica, manifestam-se pela redução acentuada da biodiversidade aquática, em função da desestruturação do ambiente físico, químico e alterações na dinâmica e estrutura das comunidades biológicas (PIEDRAS et al., 2006).

A avaliação das comunidades aquáticas através do enfoque de avaliação rápida da qualidade de habitats e bioindicadores tem sido desenvolvida visando uma descrição geral da qualidade de um habitat físico (CALISTRO; GOULART, 2001). Estas técnicas avaliam qualitativamente vários atributos dos habitats utilizando observações visuais com um mínimo de medidas. A avaliação de habitats utilizando protocolos simplificados pode ser um componente de programas de monitoramento.

## 2.6.2 Contaminação da Água

A presença de fenóis nas águas naturais normalmente é associada à poluição por atividades industriais (CETESB, 2011). São tóxicos ao ser humano e organismos aquáticos, com limites bastante restritivos para sua concentração de 0,01mg/L nas águas superficiais. (COSTA et al. 2009).

A maior preocupação ambiental com relação ao fenol presente na água reside na água submetida à cloração para consumo humano. Mesmo em baixas concentrações o fenol reage com o cloro e origina compostos fenólicos clorados de elevada toxidez (PIZZOLATO et al.,1996 apud CUNHA, 2005).

O composto fenólico BFA A raramente é encontrado em águas superficiais, ocorrendo na forma de bioacumulação em organismos aquáticos acima dos limites detectados nos corpos de água e águas subterrâneas (COSTA, 2008).

Com relação ao nitrato, Kaiser (2006) salienta que a contaminação da água por este composto é lenta e gradual, e dessa forma, não chama a atenção da população. Quando em alta concentração, pode ser responsável por processos de eutrofização. É comum também um aumento no crescimento de algas e grandes quantidades de aguapés, ocasionando muitas vezes a morte de peixes e organismos aquáticos pela redução dos níveis de oxigênio. Conforme destaca Santo (2004), é importante também destacar o nitrogênio na avaliação ambiental por ser amplamente aplicado ao solo, através das atividades agrícolas, além de sua

ocorrência natural. Como o nitrogênio sofre transformações bioquímicas, quando não absorvido pelas plantas ou microorganismos, sofre nitrificação, formando compostos tóxicos (KAISER, 2006). O nitrato não utilizado pela cultura e que se encontra abaixo da zona radicular pode passar de nutriente a poluente da água (SANTO, 2004).

Já os metais pesados, segundo Melo et al. (2011), nos sistemas lacustres e fluviais, podem ser encontrados na coluna d'água, nos sólidos suspensos e sedimentados, nos organismos e nas plantas aquáticas.

O aporte dos metais pode ocorrer naturalmente por meio de processos geoquímicos e intemperismo do material de origem ou como resultado de atividades antrópicas.

Segundo Castro (2006), os metais presentes na água se apresentam de diversas formas, dependendo das condições físicas ou químicas, como íons livres e complexados com compostos orgânicos.

De acordo com Vieira (2000), a matéria em suspensão é o principal agente no processo de autodepuração, e posterior sedimentação dos metais.

A fase dispersa nas águas naturais consiste basicamente em colóides inorgânicos (argilas, óxidos, hidróxidos, carbonatos metálicos) e colóides orgânicos. Os orgânicos com dimensões inferiores a 1µm são importantes para concentração, transporte e redistribuição, pois adsorvem grande quantidade de metais pesados.

Castro (2006) comenta que ocorre uma mobilidade dos metais nos sedimentos, devido a alterações das condições físicas e químicas do sistema aquático, principalmente, mudanças nos teores de pH e potencial redox. Exemplo disso é o que ocorre com o hidróxido de ferro e manganês que podem ser parcial ou totalmente dissolvidos, mediante alterações do sedimento, liberando metais pesados incorporados ou adsorvidos (ODJEGBA; FASIDI, 2007).

De forma semelhante, a queda do pH leva à dissolução de carbonatos e hidróxidos, igualmente liberando metais pesados para a coluna d'água (CASTRO, 2006).

## 2.6.3 ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.

Conforme Zoby (2008), em geral, as águas subterrâneas no país, são de boa qualidade com propriedades físico-químicas e bacteriológicas adequadas a diversos usos, incluindo o consumo humano. Embora as atividades antrópicas, nas últimas décadas, tenham

comprometido significativamente alguns aqüíferos. A atividade industrial com a disposição inadequada de resíduos sólidos, associada a eventuais acidentes é em muitos casos, responsável pela contaminação da água subterrânea. A contaminação das águas subterrâneas tem relação com o uso que se faz do solo nas regiões adjacentes e funciona como ferramenta para detectar e controlar potenciais fontes de contaminação (SPADOTTO et al. 2004). As Resoluções CONAMA 396:2008 e CONAMA 420:2009 em seu ANEXO II trazem valores orientadores de contaminantes para águas subterrâneas.

De acordo com Zoby e Oliveira (2005) o crescimento da utilização de águas subterrâneas ocorre em função da proliferação de poços construídos sem critérios técnicos adequados. A perfuração de poços com locações inadequadas coloca em risco a qualidade das águas subterrâneas, à medida que cria uma conexão entre águas mais rasas, mais suscetíveis à contaminação, com águas mais profundas e menos vulneráveis (ZOBY; OLIVEIRA, 2005).

A Resolução nº 15 de 2001 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) alerta para a importância na hora de perfuração de poços a observância de o risco de contaminação das águas subterrâneas pela proximidade de fossas, cemitérios, depósitos de lixo e falta de vedação. De forma geral, a presença de coliformes nas águas subterrâneas está associada a poços mal localizados ou muito rasos (CETESB, 2012).

A falta de saneamento representa um risco às águas subterrâneas através da infiltração por fossas negras do escoamento superficial, que acabam infiltrando no solo, e pelo vazamento de redes de esgoto.

De acordo com a Resolução CONAMA 396:2008, o lançamento de efluentes sanitários em águas subterrâneas pode ser detectado através de elevadas concentrações de nitrato e do surgimento de bactérias patogênicas e vírus. Esta resposta é dada pela análise de coliformes totais e fecais, e estreptococos. Os coliformes totais são utilizados apenas como indícios de contaminação. Atualmente a espécie *Escherichia coli* é considerada o melhor indicador de contaminação fecal (ZOBY; OLIVEIRA, 2005). A *Escherichia coli*, tem importância tanto como indicador de contaminação fecal recente, quanto pelo potencial patogênico (COLVARA; LIMA E SILVA, 2009).

Outro aspecto relevante que interfere na qualidade das águas subterrâneas é a disposição de resíduo sólido diretamente sobre o solo sem impermeabilização, gerando contaminantes através de processos de lixiviação.

Áreas com alto grau de vulnerabilidade, que apresentam nível de água raso e elevada permeabilidade, devem ser evitadas, pois favorecem a migração de contaminantes em subsuperfície. Normalmente os contaminantes produzidos pelas indústrias atingem os solos e rios, e posteriormente, dependendo das condições de vulnerabilidade do aqüífero (tipo de solo, profundidade do nível de água, entre outros) podem atingir as águas subterrâneas (ANA, 2012).

## 2.6.4 Recuperação de áreas degradadas.

De acordo com Cunha et al (2006), a disposição de resíduos sólidos sem critérios é responsável por muitos impactos negativos ao meio ambiente, gerando contaminação e degradação ambiental, requerendo a implementação de medidas de recuperação. Para que essa recuperação seja efetiva, a área deve passar por uma etapa inicial de diagnóstico, quando são coletadas informações sobre o ambiente atingido e sobre as características da contaminação. A avaliação e extensão dos impactos são baseadas em indicadores ambientais, obtidos através de investigações e planos de monitoramento (CUNHA, 2005). De posse desses dados é possível caracterizar e quantificar os impactos, de forma a fornecer subsídios para a recuperação ou remediação de uma determinada área. De acordo com o Código Estadual de Meio Ambiente-RS através da Lei 11.520/2000, Art. 222:

A recuperação de áreas degradadas pela ação da disposição de resíduos é de inteira responsabilidade técnica e financeira da fonte geradora ou na impossibilidade de identificação desta, do ex-proprietário ou proprietário da terra responsável pela degradação, cobrando-se destes os custos dos serviços executados quando realizados pelo Estado em razão da eventual emergência de sua ação.

Conforme Siqueira (2002), a constatação dos benefícios trazidos pela recuperação de áreas degradadas por parte da sociedade civil e da mídia, somada às exigências legais tornam estas iniciativas cada vez mais importantes, principalmente nos últimos dez anos. Destaca, como exemplo, programas de organizações não governamentais, empresas privadas, consórcio de bacias, governos municipais, estaduais e federais bem como proprietários rurais que investem em programas de recuperação de áreas degradadas.

Importante ressaltar a colocação de Reis et al (2007), destacando que no Brasil, os programas de restauração, tradicionalmente, são executados com alguns vícios que comprometem o modelo de conservação in situ, principalmente aqueles com visão fortemente dendrológica. Estes programas se caracterizam por serem tecnologias muito caras,

inviabilizando pequenos projetos que possam promover restabelecimento dos processos ecológicos e funções do ecossistema, fundamentais para a restauração ambiental.

De acordo com Balensiefer (2011), é importante salientar que alguns efeitos de curto prazo, como aumento do escoamento superficial, produção de sedimentos e deslocamento da vida selvagem (flora e fauna), são inevitáveis em áreas degradadas. Então, embora o enfoque de metas de recuperação seja de longo prazo, todos os impactos hidrológicos, estratégias de revegetação e recuperação devem ser incluídos em um programa ativo de mitigação dos impactos temporários contendo operações periódicas e planos de contingência.

Segundo Souza (2004), para que ocorra o sucesso no monitoramento ambiental esta não pode ser assumida como um fato isolado, valendo-se apenas de resposta dada por parâmetros de monitoramento químicos e físicos do ambiente ou apenas resposta imediata para atender o desejo do empreendedor e satisfazer às exigências do órgão ambiental fiscalizador. Assim, de acordo com Magalhães et al. (2011) a etapa inicial de monitoramento (avaliação de impactos) visando um planejamento de recuperação ambiental, permitirá que seja conhecida a amplitude do problema ambiental para o qual um determinado projeto será destinado. Barbosa et al. (2008) destaca que devem ser incluídos os diversos atores sociais afetados ou envolvidos na área direta e indiretamente afetada, assim, a etapa inicial do monitoramento permitirá que seja conhecida a amplitude do problema ambiental para planejamento de um projeto de recuperação ambiental.

De acordo com o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis (IBAMA) em sua Instrução Normativa nº 04/2011, área degradada ou ecossistema degradado, pode ser definido como aquele que após distúrbio, teve eliminado juntamente com a vegetação nativa, os seus meios de regeneração biótica como:

- Banco de sementes, banco de plântulas, chuva de sementes e órgãos ou partes que possibilitem a rebrota, inclusive com a perda da camada fértil do solo;
- A fauna destruída, removida ou expulsa;
- A qualidade e regime de vazão do sistema hídrico alterados.

Nessas condições, por apresentar baixa resiliência, ocorre a degradação ambiental devido à perda de adaptação às características físicas, químicas e biológicas. O seu retorno ao estado anterior pode não ocorrer ou ser extremamente lento, tornando necessária a ação

antrópica para a recuperação desses ecossistemas e possibilitar o restabelecimento do desenvolvimento sócio-econômico (IBAMA, 2011).

Um ecossistema perturbado é aquele que sofreu distúrbio, mas manteve meios de regeneração biótica. A ação humana não é obrigatória, sendo necessário somente auxiliar na recuperação do ecossistema perturbado, pois a natureza pode se encarregar da tarefa (IBAMA, 2011).

De acordo com Bechara et al. (2007), para se desenvolver um projeto de recuperação e monitoramento de área degradada, é necessário realizar o isolamento da mesma. O modelo implantado de regeneração natural para a recuperação de área degradada é considerado atualmente como o mais eficiente, por propiciar a proteção do solo e a ativação do processo de sucessão secundária.

Conforme Reis et al. (2007), através da regeneração natural, as florestas apresentam capacidade de se recuperarem de distúrbios naturais ou antrópicos. Quando uma determinada área de floresta sofre um distúrbio, como um desmatamento ou um incêndio, a sucessão secundária se encarrega de promover a colonização da área aberta e conduzir a vegetação através de uma série de estágios sucessionais, caracterizados por grupos de plantas que vão se substituindo ao longo do tempo, modificando as condições ecológicas locais até chegar a uma comunidade bem estruturada e mais estável.

Entretanto, para fazer o monitoramento da recuperação é fundamental acompanhar as alterações que se processarão no solo. Uma das formas de avaliar perdas de solo por processos impactantes em áreas degradadas é fazer comparação destas áreas com paisagens naturais localizadas na proximidade. Essa comparação deve ser feita analisando-se as diversas características do local, incluindo clima, topografia, geologia e cobertura vegetal. (BARBOSA et al., 2006).

A cobertura vegetal, a diversidade de espécies e a produtividade da área alterada são habitualmente comparadas com as áreas não perturbadas, sendo uma estratégia que utiliza como abordagem uma "área de referência" (PAULA; FONSECA-GESSNER, 2010).

De acordo com Reis, Tres e Scariot (2007), vários tipos de métodos podem ser usados para descrever a abundância das espécies de vegetação e podem ser agrupados em duas categorias: estimativa visual de cobertura (na maioria das vezes como percentagem da área total) e a presença / ausência de espécies em vários pontos de unidades.

Segundo Calsson, Berfufr e Milber (2005), a maioria das comparações de métodos de pesquisa tem utilizado fotografias, para este tipo de avaliação, pois tendem a mostrar plantas maiores e uma vista panorâmica da cobertura vegetal.

Conforme Paula e Fosenca-Gressner (2010), os insetos também têm sido considerados bons indicadores ecológicos de recuperação tanto para solos como para ambientes aquáticos. Quanto ao solo, nas áreas em processos de recuperação, há uma sucessão de organismos da meso e macrofauna que estão presentes em cada etapa da recuperação, sugerindo que possam ser encontrados bioindicadores de cada uma destas etapas. Outros indicadores vegetativos podem ser medidos como: cobertura vegetal chuva de sementes, banco de sementes, a produção de serrapilheira, etc. Estes indicadores apresentam a vantagem de serem de quantificação relativamente fácil, quando comparados com outros indicadores biológicos.

Para Baensiefer (2011) o uso de imagem de satélite e de fotografia aérea, quando comparados diferentes períodos são fontes valiosas de informações sobre a evolução de processos de degradação e recuperação de um determinado ambiente. Desta forma, auxiliam no estabelecimento do potencial de recuperação da área. Com o advento das tecnologias da informação esse trabalho ficou facilitado, em face do enorme potencial desta ferramenta, pois permite a visualização do cenário pré-degradação. Este servirá de referencial também para Projetos de Recuperação de Área Degradada (PRAD)

Vasquez e Machado (2012) salientam que outra preocupação recente, com pesquisas iniciadas na década de 80 em monitoramento de áreas degradadas, refere-se ao estudo das formas que o rio encontra para retornar ao seu equilíbrio anterior, em face da intensa erosão de suas margens, assim como a mudança na topografia do fundo do leito, em função do assoreamento por degradação. Ferreira et al.(2010) informam que tem sido usada a técnica de monitoramento de margens para entender os mecanismos que participam desse processo. A vegetação ciliar apresenta importante papel para auxiliar no controle e monitoramento de áreas degradadas, pois evidenciam a recuperação do equilíbrio ecológico, além de estarem incluídas no Código Florestal na categoria de áreas de preservação permanente (APP). Terres e Muller (2008) colocam que devido a sua importância, as áreas de preservação permanente deveriam estar de fato protegidas pela legislação ambiental, mas o que se verifica é que as normas que regulam essas áreas têm sido ignoradas, principalmente na área urbana, devido às práticas industriais.

Souza (2004) destaca que no ambiente ripário a luminosidade é maior, predominam as categorias ecológicas pioneiras e secundárias iniciais. Considerando a sua importância, percebe-se que a destruição dos ecossistemas das matas ciliares interfere na biodiversidade das espécies, na manutenção e conservação dos solos que margeiam os rios e na interceptação da radiação solar, contribuindo para a estabilidade térmica dos cursos de água (CORBI, 2006).

De acordo com Terres e Müller (2008), a recomposição da vegetação ciliar, favorece o restabelecimento da biota aquática, cuja importância é fundamental para o funcionamento dos ecossistemas continentais, rios e riachos, lagos e lagoas, tanques e represas, além dos pequenos reservatórios. Para todos esses ecossistemas aquáticos, a presença de algas, invertebrados, peixes e outros vertebrados, tais como aves e alguns mamíferos, têm papel relevante na manutenção dos ciclos biogeoquímicos, na constante reprodução de biomassa viável que interage permanentemente com os vários componentes do sistema ecológico.

A recuperação e a proteção do solo proporcionada pela vegetação ciliar tendem a promover uma recuperação mais rápida da biodiversidade e da funcionalidade do ecossistema, por exemplo, favorecendo os recursos hídricos em quantidade e qualidade da água produzida e transportada pelos canais (VASQUEZ; MACHADO, 2012).

# 3 MATERIAIS E MÉTODOS.

A metodologia aplicada para avaliação ambiental baseia-se na metodologia quantitativa que utiliza modelos biológicos e estatísticos e resulta em estimativas numéricas, ou índices, que relacionam a intensidade da poluição aos riscos à saúde de receptores humanos e ecológicos. Tais índices são comparáveis entre si e podem ser utilizados no gerenciamento ambiental.

A escolha da metodologia teve como base o levantamento bibliográfico realizado, o emprego de normas específicas para amostragem de material de campo e coleta de resíduos. Também como orientação metodológica os trabalhos anteriores realizados de avaliação de impacto ambiental em áreas de descarte de resíduos de fundição e/ou AFUF feitos por MOREIRA, 2004; SANTO, 2004; CUNHA, 2005; SCHEUNEMANN, 2005; COSTA, 2008; LIMA; 2009; TAVARES, 2009; ANDRADE; AMARAL; MANZUR, 2010, foram utilizados.

A metodologia empregada neste trabalho apresentada na Figura 14 compreendeu a coleta de amostras de solos em sítios diferentes: Duas amostras denominadas como Muro e Divisa, foram coletadas em locais que foram submetidos à disposição de resíduos sólidos de areias de indústria de fundição e outra denominada de Referência, foi coletada em região considerada menos impactada por atividade antrópica, que serviu como referência do solo local. Foram feitas coletas de amostras de água superficial a montante, a jusante e junto à saída de um cano que desemboca no arroio que passa dentro da propriedade da empresa, localizado nos fundos da empresa. Também foram coletadas amostras do resíduo AFUF geradas no processo de produção e água de poço artesiano localizado no pátio da empresa.

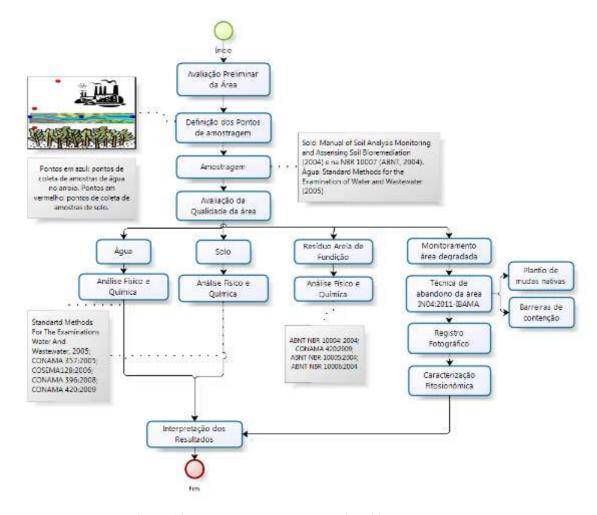


Figura 14 - Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho.

No material amostrado foram avaliadas as concentrações dos metais Al, Fe, Cr total, as concentrações de Fenol, Formaldeído, BFA e os parâmetros físico-químico (DBO, OD, pH, DBO5, Dureza Total, Cloretos, Nitrogênio Total, Sólidos Suspensos, Sólidos Totais, Turbidez). A escolha destes metais e demais compostos se baseou no conhecimento dos processos de produção da indústria e, conseqüentemente, nos resíduos gerados e depositados sobre o solo.

# 3.1 DESCRIÇÃO DA EMPRESA

A empresa X onde foi desenvolvida a pesquisa é uma indústria de fundição, localizada em São Sebastião do Caí, cerca de 50 km de Porto Alegre. Trata-se de uma empresa de pequeno porte, com aproximadamente 50 funcionários. Atua no setor de fundição desde a sua fundação em 1988, após a aquisição dos atuais sócios de uma antiga fundição que já existia no local, cuja produção de ferro fundido era voltada à produção de balanças mecânicas para medições de baixas massas (PIRES, 2011). Atualmente, atende

principalmente o setor de fabricação de máquinas agrícolas, automotivo, bombas d'água e construção mecânica.

A empresa firmou uma parceria com o grupo de pesquisa NucMat( Núclei de Caracterização de Materiais)-UNISINOS, da qual surgiram trabalhos como a elaboração de um diagnóstico ambiental da empresa dentro do projeto FUNDI-RS apoiado pelo SEBRAE-RS, e SINDIMETAL. (PIRES, 2011).

# 3.2 DESCRIÇÃO DA ÁREA ONDE FOI DESENVOLVIDA A PESQUISA.

A empresa está localizada no município de São Sebastião do Caí, dentro da Bacia Hidrográfica do Rio Caí que tem as coordenadas 29°06' a 30°00' de latitude Sul e 50°24' a 51°40' de longitude Oeste (Figura 15), ocupando uma área total de 7.200 m<sup>2</sup>.

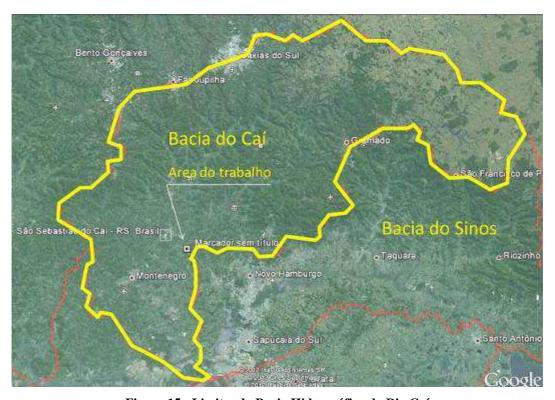


Figura 15 - Limites da Bacia Hidrográfica do Rio Caí

Fonte: SEMA/RS 2011.

São Sebastião do Caí possui uma altitude de 49 metros acima do nível do mar, latitude de 29°36'00" e longitude de 51°27'00". O clima é mesotérmico do tipo temperado úmido. No verão a temperatura varia entre 25° e 35° e no inverno oscila entre 12° e 25°.

Encontra-se nas regiões fisiográficas da Depressão Central e parte na Encosta da Serra. A região é formada por uma base arenítica coberta por sucessivos derrames de basalto. Apresenta predominantemente quatro classes de solo: Argissolos, Cambissolos, Chernossolos

e Planossolos que serão encontrados dependendo de sua posição na paisagem (SOUZA; BINKOWSKI, 2011).

De acordo com Rambo (2001), a formação vegetal original do Vale do Caí, na região fisionômica da Depressão Central, do tipo Floresta Estacional Decidual é fortemente influenciada pela vegetação proveniente da Serra Geral, sendo que, a formação florestal era predominante no vale, destoando da formação campestre que domina em outras localidades da Depressão.

A área de estudo foi caracterizada em relação ao tipo de solo, composição química, análise granulométrica, qualidade das águas superficiais e do lençol freático e vegetação em crescimento no local. Os dados anteriores ao início desse trabalho foram obtidos através de entrevistas e fotografias com o grupo de pesquisa que trabalhava no local e imagens de satélite obtidas pelo site do Google Earth.

Na Figura 16 (esquerda) a imagem de satélite tirada em 2002 mostra a supressão de boa parte da vegetação original, mantida a mata ciliar. Na Figura 16 (direita) na imagem datada de 2007 já é possível visualizar o início do aterramento e disposição do resíduo.



Figura 16 - Vista aérea mostrando a degradação ambiental.

Em 2010 (Figura 17) foi realizado novo aterramento no local e a retirada completa da mata ciliar pela prefeitura municipal através de um projeto visando a diminuição das enchentes no município.



Figura 17 - Aterramento e retirada da mata ciliar.

O local recebeu até o ano de 2011 resíduos de fundição, predominantemente areia descartada, depositada de forma irregular perante o órgão ambiental competente que autuou a empresa solicitando a regularização da situação. Na Figura 18 é possível ter uma noção da disposição do resíduo a céu aberto sobre o solo.



Figura 18 - Disposição do resíduo a céu aberto sobre o solo no pátio da empresa.

A metodologia escolhida para avaliação da recuperação da área foi baseada na Instrução Normativa nº 04/2011 do IBAMA para elaboração de PRAD (Projetos de Recuperação de Áreas Degradadas) e no Manual de Recuperação de Áreas Degradadas (2006) da Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. Envolveu técnicas como abandono da área, plantio de mudas nativas e barreira de contenção (Figura 19). A metodologia foi firmada através de um acordo entre a equipe de pesquisadores e a administração da empresa que já havia sido notificada pelos órgãos competentes e para evitar novas interferências antrópicas no local conforme preconizado por Bechara et al. (2007) e a IN nº 04/2011 do IBAMA.

Foram determinados como pontos de monitoramento de recuperação da área, os locais onde foram coletadas as amostras de água, solo e a margem do arroio que recebeu a disposição do resíduo e teve a mata ciliar retirada. Também foram definidos como ponto de monitoramento para registro fotográfico da margem, o local onde foi plantada uma muda da espécie *Schefflera sp.* (destacada em "A" na Figura 19) e a barreira de contenção. Os locais foram fotografados mensalmente para monitoramento através da estimativa visual da recuperação da cobertura vegetal e caracterização fitofisionômica.



Figura 19 - Barreira de contenção (esq.) - Margem do arroio (dir.)

Visando avaliar a condução da regeneração natural da vegetação nativa, buscou-se dados da fitofisionomia do local através de imagens de satélite que fossem anteriores ao início da degradação ocorrida no local e de uma área com remanescente de vegetação nativa (Figura 20) que ocorre bem próxima onde foi realizado o estudo.



Figura 20 - Área com remanescente de mata nativa.

# 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO AREIA DE FUNDIÇÃO.

Para caracterização do resíduo AFUF, as amostras foram coletadas diretamente do processo produtivo, desde a preparação até o descarte, identificadas e acondicionadas em

potes plásticos. Nesta pesquisa foi amostrado o resíduo de AFUF que passa pelo processo de regeneração mecânica, recebendo a seguinte nomenclatura:

- Areia preparada (areia base + resina + catalisador utilizada para a fabricação de moldes);
- Areia de desmoldagem (areia preparada logo após a retirada da peça fundida)
- Areia destorroada (torrões de areia + resina + catalisador, quebrados em peneira vibratória após a desmoldagem dos moldes com as peças solidificadas);
- Areia regenerada (areia destorroada regenerada mecanicamente que volta para o processo de moldagem para a fabricação de novos moldes);
- Finos. São partículas que se desprendem do grão de areia durante o processo de "quebra" da capa de resina.

Para AFUF foram coletadas as amostras apresentadas na Tabela 9.

**Amostras** Identificação Desmoldada Preparada Destorroada Regenerada **Finos** da amostra Pátio Saindo do de Saída do Saída Sistema de Local de coleta desmoldagem misturador destorroador regenerador despoeiramento Granulometria, Fluorescência de Raios X, Metais (Al, Cr, Fe), Fenol, **Ensaios** Formaldeído e Bisfenol A, Caracterização ambiental.

Tabela 9 - Amostras para ensaios de caracterização de resíduo AFUF.

As amostras foram enviadas ao laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais da Universidade do Vale do Rio dos Sinos e submetidas aos ensaios de granulometria, e Fluorescência de Raios-X para caracterização física e química. Os ensaios de Caracterização ambiental, metais, fenol, formaldeído e BFA foram realizados pela empresa Econsulting Projetos e Consultoria Ambiental Ltda.

Para o ensaio de Fluorescência de Raios- X foi utilizado o equipamento Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva, marca EDX 720 HS-Shimadzu do Brasil Comércio Ltda também para as duas análises: solo e resíduo de AFUF. A análise granulométrica para solos e resíduo AFUF foi baseada na Norma CEMP N° 81:2003 (ABIFA).

## 3.4 ANÁLISE DO SOLO

Para avaliar a extensão da poluição de uma área, é comum comparar os teores totais de metais pesados e contaminantes encontrados em um solo com aqueles defrontados em condições naturais (não poluídos) ou com valores de referência (FADIGAS et al. 2006). Este procedimento foi aplicado neste trabalho onde duas amostras de solo foram coletadas no pátio da empresa e outra numa área próxima com remanescente de mata nativa que serviu de referência.

#### 3.4.1 Demarcação dos pontos de amostragem.

Em função deste projeto de pesquisa estar vinculado ao Termo Aditivo 01/11, que é uma parceria entre a empresa e a universidade, os trabalhos de avaliação preliminar e demarcação dos pontos foram baseados no acordo firmado entre o diretor da empresa e a equipe de pesquisa, pois havia a previsão de aterramento de toda a área para aumento do Parque Fabril.

Os pontos de acordo com a Figura 21 ficaram assim demarcados:

- Ponto 1 Muro: Junto ao muro na parte frontal da empresa e próximo ao poço artesiano.
- Ponto 2 Divisa: Área junto de divisa de terreno que recebeu ADFs. Área bem próxima a um pequeno banhado.
- Ponto 3 Referência: Do outro lado do arroio junto à área com mata nativa. A amostra retirada deste local foi usada como referência.

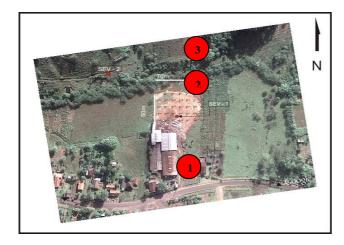








Figura 21- Pontos de amostragem de solo.

# Da esquerda para direita. Vista aérea com a marcação dos pontos de coleta de solo em vermelho. Ponto 1 (Muro) - Ponto 2 (Divisa) - Ponto 3 (Referência).

A metodologia utilizada para amostragem de solo conforme mostra a Figura 22 foi baseada no *Manual of Soil Analysis Monitoring and Assensing Soil Bioremediatoin* (2004) e na ABNT NBR 10007:2004 - Amostragem de Resíduos Sólidos, já que a área foi aterrada e recebe resíduos sólidos de fundição. Observou-se também para a coleta de amostras de solo, os resultados apresentados por Lemos (2012), na definição dos parâmetros a serem utilizados pela Resolução CONAMA 420:2009. Lemos(2012) coletou amostras em duas profundidades (0-20cm e 80-100cm) em glebas não superior a 20ha para todo o estado de São Paulo. Os resultados apontaram que não há diferença estatística entre os conjuntos de dados das profundidades (0-20cm) e (80-100cm) para a maioria dos metais.

Os pontos de amostragem foram fotografados, registrados em GPS e marcados com placas indicativas A amostragem foi realizada nos meses de Agosto/2011, Novembro/2011 e Março/2012.



Figura 22 - Coleta de amostras de solo.

Depois de demarcado o local, a parte superficial do solo foi retirada, aplainada, e a amostragem foi realizada no horizonte A numa profundidade de 20 a 30 cm como mostra a Figura 23.

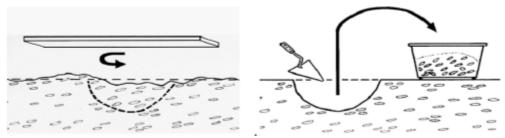


Figura 23 - Coleta manual de amostra de solo.

Fonte: Manual of Soil Analysis Monitoring and Assensing Soil Bioremediatoin (2005).

A área foi dividida em transectos do tipo "grades regulares" denominadas de A1, A2 e A3, conforme a localização dos pontos de coleta (Figura 21).

A1	Parque Fabril
A2	
Arroio	
A3	

Figura 24 - Divisão da área em transectos maiores (A1, A2, A3).

Posteriormente, cada transectos "A" foi novamente dividido em quatro novos transectos "B", como pode ser visualizado na Figura 25.

B1	B2	
A1	A1	
В3	B4	
A1	A1	
B5	B6	
A2	A2	
B7	B8	Parque Fabril
A2	A2	
ARR	OIO	
A3		
B9		B10
B11		B12

Figura 25 - Redivisão de transectos.

Em cada transecto B foram coletadas amostras de 500 g de um perfil de 0 a 20 cm do solo, homogeneizadas, coletando-se então uma amostra representativa de cada transecto A, as quais foram acondicionadas em recipiente de vidro e identificadas. As amostragens foram realizadas nos meses de Agosto/2011, Novembro/2011 e Março/2012.

Posteriormente as amostras foram encaminhadas para caracterização conforme Tabela 10. Também foram realizados ensaios de solubilização e lixiviação e detecção de BFA. Os ensaios foram realizados nos seguintes laboratórios:

- Laboratório de Análises Ambientais (UNISINOS);
- Empresa Econsulting;
- LCVMAT- Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (UNISINOS).

Ensaio	Método de Análise				
pH	Método Potenciométrico				
Nitrogênio total	Nesslerização				
	Colorimetria - Extração				
Fenol	Clorofórmio				
Formaldeído	ASTM D- 2194 NIOSH 3500				
Bisfenol A	EPA 8270-C				
Fe	Absorção atômica				
Cromo Total	Absorção atômica				
Al	Absorção atômica				
Granulométrica	CEMP 081/2003				
Fluorescência de Raios-X	Espectômetro de Raios-X				

Tabela 10 - Análise do solo

# 3.5 ANÁLISE DA ÁGUA DO ARROIO

Os pontos de amostragem de água superficial (Figura 26) foram fotografados, registrados em GPS e marcados com placas indicativas.

Os pontos de coleta de amostras de água receberam as seguintes identificações:

- Ponto 1 (Montante).
- Ponto 2 (Cano).
- Ponto 3 (Jusante).

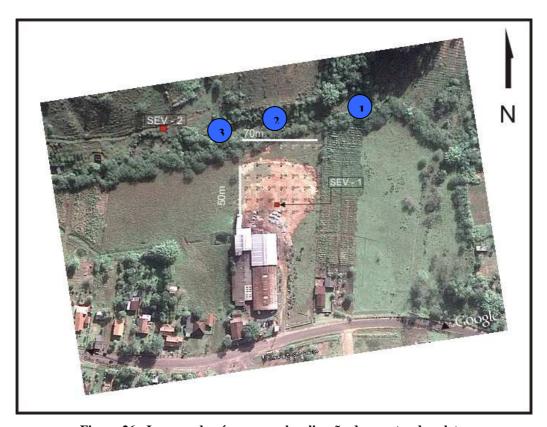


Figura 26 - Imagem da aérea com a localização dos pontos de coleta.

Pontos azuis: Água - Ponto 1 (Montante). Ponto 2 (Cano). Ponto 3 (Jusante).

Fonte: Google Earth (2011)

Para análise da água do arroio a amostragem (Figura 27) foi realizada seguindo a metodologia do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2005).



Figura 27 - Coleta de amostras de água.

Foram coletadas amostras de água nos meses de agosto, setembro, outubro, novembro/2011 e janeiro, março, maio e julho/2012. As amostras foram encaminhadas para análises laboratoriais na empresa Econsulting Projetos e Consultoria Ambiental Ltda. que efetuou os ensaios físico-químicos conforme Tabela 11.

Tabela 11 - Análise de água.

Coleta mensais de amostras de água: agosto de 2011 a junho/2012								
PARÂMETROS	METODOLOGIA	Equipamento						
pH	Método 4500 H+ B	pHmetro 826 METRHOM						
DBO	Método 5210 B	Medidor de OD Mod. MP516 SANXIN						
DQO	Método 5220 B	xxxxxx						
Oxigênio Dissolvido	Método 4500	Medidor de OD Mod. MP516 SANXIN						
Nitrogênio total	Método 4500 Norg B, C	xxxxxxx						
Fenol	Método 5530 C	Espectrofotometro SP 220 Bioespectro						
Teor de Al	Método 3030 E Método 3111D	Absorção Atômica Varian AA 240 FS						
Teor de Cromo total	Método 3030 E Método 3111D	Absorção Atômica Varian AA 240 FS						
Teor de Fe Total	Método 3030 E Método 3111 B	Absorção Atômica Varian AA 240 FS						
Sólidos Totais	Método 2540 B, E	Balança Analítica AUW220D MARTE						
Sólidos Suspensos	Método 2540 D, E	Balança Analítica AUW220D MARTE						
Cloretos	Método Cl- B	xxxxx						
Turbidez	Método 2130 B	Turbidímetro Hach						
Formaldeído	ASTM 2194	XXXXXX						
Dureza total	Método 2340 C	XXXXX						
Coliformes Totais e	Substrato							
E.Coli	Cromogênico							
•	realizadas conforme a And Wastewater 21 <sup>a</sup> E	Standard Methods For The dição 2005						

Os ensaios de microbiologia para Coliformes totais e termotolerantes ( Escherichia coli) foram realizados no laboratório de microbiologia da Universidade do Vale do Rio dos Sinos. Em campo foram mensurados: temperatura da água e pH. Os resultados obtidos foram utilizados para o cálculo do IQA Este cálculo foi realizado utilizando o aplicativo IQACALC em linguagem FORTRAN 77 para PC conforme orientação da **CETESB/2012.** 

#### ANÁLISE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA (POÇO ARTESIANO) 3.6

A amostragem da água do poço (Figura 28) foi realizada no mês de Abril/2012 seguindo a metodologia do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005), Resolução CONAMA 396:2008 e Manual de Vigilância Ambiental e Instruções de coleta de ensaios laboratoriais (2004).





Figura 28 - Coleta de amostra de água subterrânea.

Esse poço é tipo "Tubular Artesiano" segundo informações do diretor da empresa e localiza-se próximo ao ponto de amostragem de solo denominado de Muro. As análises realizadas na amostra foram as mesmas aplicadas às amostras de água do arroio. No local foram medidos o pH e a temperatura da água.

#### 3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O teor de ferro, alumínio e cromo total das amostras de solo nos três pontos de monitoramento foram comparados utilizando os valores obtidos nos meses de agosto/11, novembro/11 e março/12. Os valores foram comparados utilizando o Teste de Kruskal-Wallis, pois os dados não satisfaziam as condições para o uso de testes paramétricos. O Teste de Kruskal-Wallis é um teste não paramétrico utilizado para comparar grupos, análogo ao uso da ANOVA unifatorial, porém baseia-se na comparação da soma dos pootos dos valores de cada um dos níveis do tratamento.

As comparações das variáveis físicas, químicas e biológicas da água nos pontos Montante e Jusante foram realizadas pelo Teste dos Postos com Sinais de *Wilcoxon*. Este teste é utilizado para comparar dois grupos quando estes não são independentes e não satisfazem as condições para uso de testes paramétricos. O Teste de Postos com Sinais de *Wilcoxon* é análogo a o teste-T para amostras pareadas. Para a comparação das variáveis químicas, físicas e biológicas da água (DBO, DQO, OD, sólidos suspensos, sólidos totais, turbidez, pH, dureza,

cloretos, alumínio, coliformes totais e *E. coli*) e do IQA entre os pontos Montante e Jusante foram utilizados os valores obtidos nas oito amostragens entre agosto de 2011 e julho de 2012.

A Análise de Coordenadas Principais (PCoA) foi utilizada para: 1) analisar as variáveis químicas das amostras de solo e da amostra de areia destorroada e 2) analisar as amostras de água (oito coletas 2011/2012) em relação as variáveis físicas, químicas e biológicas. Essa análise permite descrever a relação de similaridade entre um grupo de amostras com base em suas características ambientais e avaliar a correlação existente entre as variáveis que caracterizam essas amostras. Esse método de ordenação consiste na redução de dados multivariados pela extração de vetores ortogonais (autovetores) com autovalores decrescentes (variância explicada das variáveis originais) de uma matriz de dissimilaridade. Para os conjuntos de dados analisados (solo e água) foi utilizada a distância de Bray-Curtis na realização da análise de ordenação.

A correlação entre a precipitação e os valores do IQA dos três locais ao longo dos meses estudados foi avaliada por correlação de Pearson. Todas as análises foram realizadas no programa **R**, utilizando os pacotes *vegan* e *coin*.

# 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e as discussões referentes aos ensaios executados no programa experimental iniciando pela caracterização do resíduo.

# 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO AFUF.

# 4.1.1 Resultado da avaliação química.

Nas amostras de AFUF foi realizada a avaliação química como parte da caracterização ambiental para determinação da Matéria orgânica, Cinzas, Umidade e pH conforme mostra a Tabela 12.

Amostra	%	Preparada	Desmoldada	Destorroada	Regenerada	Finos
Perda ao fogo	%	2,45	1,58	1,7	0,8	37,12
Cinzas	%	96,4	98,3	98,2	99,1	55,16
Umidade	%	1,15	0,12	0,1	0,1	7,72
pН		9,33	10,22	9,81	9,7	9,94

Tabela 12 - Avaliação química do resíduo AFUF

Os valores de pH para todas as amostras foram alcalinos. De acordo com Borges (2004), algumas areias residuais podem apresentar valores de pH elevados devido a presença da resina fenólica, ficando entre 8,0 e 8,5. O pH da resina é determinado basicamente pelo meio reacional, que no caso é um catalisador que eleva o pH. Segundo Borges (2004), o catalisador empregado neste tipo de sistema é alcalino, podendo o pH varia entre 5,0 e 11,00.

Pode-se observar que o percentual de matéria orgânica diminui gradativamente da amostra de areia preparada (alta concentração de resina com fenol) para a amostra destorroada e regenerada (baixa concentração de resina). Este resultado sugere que o fenol presente nos moldes com o aquecimento é transferido para a atmosfera por gaseificação. Oliveira (2011) observou este comportamento ao analisar amostras de moldes contendo resina fenólica, onde a quantidade de fenol diminui à medida que ocorre o vazamento do metal líquido. Já nos finos o percentual de matéria orgânica foi maior, corroborando com o resultado esperado, visto que o processo de regeneração mecânica tem a finalidade de quebrar a capa da resina do grão, que será separado durante o processo sob a forma de finos contendo acúmulo de resina.

#### 4.1.2 Resultados das análises de granulometria.

O resultado do ensaio de granulometria para AFUF está representando na Figura 29.

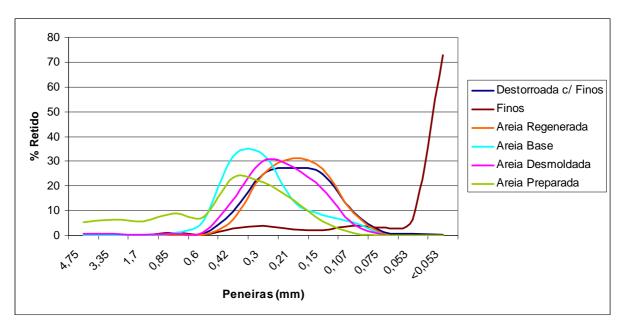


Figura 29 - Representação gráfica da distribuição granulométrica do resíduo AF.

Analisando a Figura 29, observa-se que a granulometria da areia regenerada (traço laranja) se assemelha muito ao das areias destorroadas (traço azul escuro). Quando se compara a amostra de areia regenerada com a areia base (traço azul claro), nota-se que há uma tendência da faixa granulométrica da areia regenerada diminuir, isto pode estar relacionado à quebra dos grãos, aumentando assim a porcentagem de finos na amostra (MORAES et al.,2012). A granulometria da areia regenerada similar ao da destorroada pode ser também um indicativo de que o processo de regeneracao por atrição não está conseguindo separar alguns grãos ligados com resina, reforçando a hipótese da baixa eficiência do processo de atrição. Conforme Moosher e Moraes (2010) mostraram, realizando estudo de regeneracao mecânica em laboratório, ao separar as peneiras finais (última malha e fundo) após classificação granulométrica, observou-se na perda ao fogo um teor menor que no material destorroado, confirmando a remoção da resina concentrada nestas peneiras como finos, assim como a granulometria se aproximou bem mais da areia base.

Scheunemann et al. (2004) salientam que o processo mecânico utilizado para a regeneração desse tipo de areia consiste basicamente em choques das partículas de areia com resina contra uma placa metálica fixa. Esses choques trazem consigo a característica não

desejável da degradação da areia, pois os choques da partícula acabam auxiliando na cominuição, retirando a mesma da faixa granulométrica ideal para a confecção dos moldes. O descarte dessa areia varia com alguns fatores e, no geral, gira em torno de 20% a 30% do total de areia utilizada (SCHEUNEMANN et al., 2004). O processo de regeneração utilizado na empresa onde foi realizado o estudo é similar ao utilizado por Scheunemann et al. (2004), para avaliar a granuloimetria de AFUF regenerada.

Calheiro et al.(2009) apresentam um comparativo, realizado por Panazzolo (2007), das curvas granulométricas dos agregados miúdos comparados com a areia de fundição. A curva granulométrica da areia de fundição se apresenta abaixo da zona utilizável proposta pela NBR 7211:2005 (ABNT, 2005), no entanto segundo os autores, nada impede que esta faça parte de uma composição granulométrica com outros agregados miúdos, para correção de algumas curvas, ou até mesmo para compor a porção fina no estudo de dosagem de concreto para blocos de pavimentação.

Portanto, em relação aos resultados obtidos na análise granulométrica, pode-se deduzir que o processo de regeneração necessita ser reavaliado, pois a faixa granulométrica da areia regenerada está muito semelhante ao da areia destorroada. Esta presença foi constatada através de microscopia eletrônica de varredura que consta do relatório técnico solicitado pela empresa (MORAES et al., 2012).

O teor de finos representando na Figura 30 está diretamente relacionado com a permeabilidade da areia, portanto quanto maior a quantidade de finos menor será a permeabilidade (módulo de finura) quando este material for adicionado numa matriz cimentícia, ou mesmo voltar como matéria-prima para uso na fabricação de um molde novamente, por exemplo.

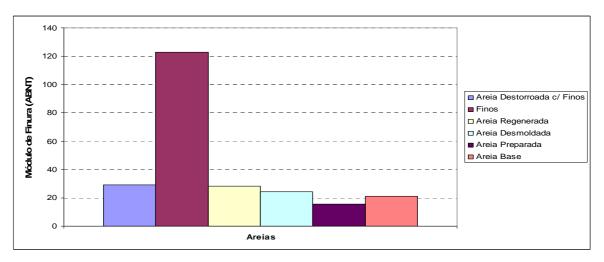


Figura 30 - Representação gráfica do módulo de finura.

Analisando a Figura 30 onde é representado o módulo de finura das amostras observou-se um acréscimo em torno de 10% na areia regenerada em relação à areia base, sendo este parâmetro está diretamente relacionado ao aumento da quantidade de finos. De acordo com Luz e Linz (2005), as características típicas de uma areia para indústria de fundição devem apresentar o módulo de finura entre 50-61, que é o sugerido pela ABNT NBR 12671:1992 (ABNT, 2012).

O modulo de finura (Figura 30) mostra a presença de finos nos diferentes estágios da AF, sendo a areia preparada aquela com menor quantidade de finos, pois esta tem presença de resina (ligante) que além de recobrir os grãos de areia, funciona como uma cola entre grãos. Portanto, os finos presentes também se apresentarão grudados em outros grãos, tendo assim um módulo de finura menor que a areia base. Correlacionando a areia destorroada e regenerada, com maiores módulos de finura (exceto finos), ratifica-se hipótese já levantada de que o processo de regeneração não está sendo realizado de modo eficiente, pois grande parte da resina ainda permanece colada nos grãos de areia. Uma possível falha no processo de regeneração acaba não gerando diferença para finos entre estes dois estágios, ou porque o sistema é relativamente eficiente na captação de finos do processo de regeneração. Outra possibilidade também é que o processo de regeneração gera finos, porém, são resinas coladas que são arrancadas (teor de matéria orgânica nos finos é alta), mas não o suficiente para separar grãos colados, por exemplo, como constatado por Moraes et.al (2012) no relatório técnico visando avaliar o processo de regeneração.

# 4.1.3 Resultado da Caracterização ambiental.

As análises das amostras do resíduo AFUF para classificação de resíduos, de acordo com a ABNT NBR 10004:2004 são apresentadas nas Tabela 13 e Tabela 14

Tabela 13 - Resultado do Lixiviado para as amostras de AFUF.

Lixiviado/Parâm.	UNID.	LD	Preparada	Desmoldada	Destorroada	Regenerada	Finos	NBR 10005 (mg/L)-F
Arsênio	mg/L	0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	1
Bário	mg/L	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	70
Cádmio	mg/L	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,5
Chumbo	mg/L	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	1
Cromo Total	mg/L	0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	5
Mercúrio	mg/L	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,1
Prata	mg/L	0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	5
Fluoreto	mg/L	0	0,685	0,724	0,782	0,423	2,27	150
Selênio	mg/L	0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	1

O resultado do extrato lixiviado para as amostras de AFUF demonstra que nenhum dos parâmetros excedeu os limites estipulados pela ABNT NBR 10005: 2004, sendo que nenhuma das amostras foi classificada como Classe I – Perigo de acordo com os parâmetros analisados.

Na Tabela 14 encontram-se destacados em negrito os valores dos parâmetros que ultrapassaram os limites definidos pela ABNT NBR 10006:2004 para o solubilizado.

Tabela 14 - Resultado do Solubilizado para as amostras de AFUF.

Solubilizado	UNID.	LD	Preparada	Desmoldada	Destorroada	Regenerada	Finos	NBR10006 (mg/L)-G
Alumínio	mg/L	0,2	0,719	0,685	51,98	13,82	21,3	0,2
Arsênio	mg/L	0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	0,01
Bário	mg/L	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,7
Cádmio	mg/L	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	< 0,005	<0,005	0,005
Sódio	mg/L	0,001	0,556	185,9	1,28	0,718	4,931	200
Cobre	mg/L	0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	0,031	2
Zinco	mg/L	0,0015	<0,0015	<0,0015	0,011	<0,0015	0,201	5
Chumbo	mg/L	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,01
CromoT	mg/L	0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,05
Ferro	mg/L	0,03	0,328	0,455	17,72	4,457	17,36	0,3
Manganês	mg/L	0,0015	0,02	0,014	0,038	0,008	0,043	0,1
Mercúrio	mg/L	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,01
Fenol	mg/L	0,001	1,15	<0,001	0,817	1,33	1,003	0,01
Nitrato	mg/L	0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	1,66	10
Cianeto	mg/L	0,0003	<0,003	<0,003	<0,003	< 0,003	<0,003	0,07
Sulfato	mg/L	1	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	47	250
Surfactantes	mg/L	0,01	0,397	0,191	0,171	0,243	0,16	0,5
Cloreto	mg/L	0	17,3	20,8	13,8	10,4	177,1	250
Fluoreto	mg/L	0	2,64	2,84	3,88	1,83	0	1,5
Prata	mg/L	0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0015	<0,0015	0,05
Selênio	mg/L	0,002	<0,002	0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,01

Diferente do resultado apresentado para o lixiviado, onde todos os parâmetros ficaram dentro dos limites, o extrato solubilizado das amostras em estudo apresentou alguns valores que excederam os limites da ABNT NBR 10006:2004. São eles: Fenol, Fluoreto, Al e Fe. O fenol exceder o limite permitido no extrato solubilizado, deve-se ao fato da amostra conter resina formanda por compostos fenólicos como parte integrante da matéria-prima que compõem a AFUF. O que chama a atenção no resultado é o fato da amostra destorroada apresentar valor superior ao da Desmoldada.

De acordo com o que sugere Borges (2004) uma possível justificativa para os resultados de fenol nas amostras, é que a amostra foi realizada em região mais próxima a Zona 2 (mais próxima da interface metal/molde), onde ocorre maior degradação da resina e maior perda de fenol na forma gasosa. Já a amostra denominada destorroada que apresentou maior quantidade de fenol pode ter origem na Zona 3 de menor degradação da resina fenólica (menor contato com metal líquido) e com maior quantidade de fenol detectado.

Conforme Peixe, Nascimento e Rosa (2006), é importante salientar que a redução temporal da concentração verificada para o formaldeído e o fenol deve estar essencialmente associada à sua transferência para a fase gasosa, o que indica a necessidade de proceder a uma avaliação cuidadosa da qualidade do ar no ambiente de trabalho.

Os resultados para Fe e Al podem ser justificados pela ocorrência natural destes compostos na areia natural e pelo contato dos moldes com as peças metálicas. O valor encontrado para fluoreto no solubilizado não é possível justificar através do processo de produção, mas levanta-se aqui a hipótese de que algum dos componentes utilizados como matéria-prima na AFUF possa conter flúor na sua formulação. Como a composição química das resinas e catalizadores são de propriedade dos fabricantes, não é possível afirmar que estejam contribuindo para o fluoreto ter excedido os limites preconizados pela norma. Seriam necessários estudos para confirmar a presença ou não de flúor em alguns dos produtos que entram na confecção de moldes com resina fenólica.

Nas condições do trabalho, as amostras analisadas foram classificadas pela NBR 10004:2004 como Resíduo Classe II-Não Inertes nos ensaios de classificação de resíduos, pois nenhuma substância excedeu os limites da norma para lixiviação e quatro substâncias (Fenol, Fluoreto, Fe e Al) excederam os limites da norma para solubilização.

De acordo com a ABNT NBR 10004:2004 em seu anexo H a areia de fundição (A016) é classificada como resíduo não perigoso (ABNT, 2012). Essa classificação refere-se à AV, porém a Norma não específica que é para este tipo de areia. A mesma norma no item 4.2.1.4 b informa que se o resíduo possuir uma ou mais substâncias listadas no Anexo C (fenol/formaldeído) caracteriza-o como Resíduo Classe I–Perigoso. Porém, no caso das amostras em questão, com exceção da areia desmoldada, o fenol está presente em concentrações superiores ao limite máximo permitido pela NBR 10004:2004 no extrato solubilizado que é de 0,01 mg/L.

De acordo com esta classificação e considerando a NBR 15984:2011 que rege normas operacionais para este tipo de resíduo, o mesmo poderia ser técnica, econômica e ambientalmente viabilizado para aplicações como um coproduto na construção civil, desde que observados os requisitos gerais da Norma (ABIFA, 2011).

Resultados semelhante foi encontrado por Moreira (2004), onde a análise dos resultados médios globais de fenol nos resíduos AFUF, que têm como destino final a disposição em aterro, permitiu concluir que a soma das concentrações deste poluente é muito

inferior ao valor legislado para a totalidade dos compostos orgânicos voláteis não halogenados na Europa que é de 10mg/L. Nos resultados das análises realizadas em seu estudo, Moreira (2004) destaca valores de 2,89mg/L, 3,5mg/L, 7,5mg/L para os resíduos, e mesmo altos, não ultrapassaram os valores de 10mg/L propostos pela legislação européia. Outro trabalho analisando compostos fenólicos no resíduo AFUF realizado por Dugan e Dess (2009) detectou que as amostras ficaram dentro do limite estabelecido para o lixiviado que é de 10mg/L de acordo com o método USEPA-SW846 aplicado pela legislação americana.

# 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.

Na Figura 31 a imagem da esquerda (captada em dezembro/2010) mostra a degradação ambiental causada pela disposição de resíduos de fundição e outros. Na imagem a direita (captada em Abril/2012) já é possível visualizar a recuperação da área com boa parte da vegetação em crescimento. Observa-se comparando as duas imagens da Figura 31onde é destacada a muda de *Schefflera sp* que já não existem mais clareiras de vegetação, sendo que praticamente toda a margem do arroio já apresenta algum tipo de recuperação.

Pode-se observar que tanto para a margem superior como para as laterais do arroio, houve uma recuperação considerável na cobertura da vegetação, levando-se em conta o período de Agosto de 2011 a Julho de 2012. Essa constatação sugere que o programa escolhido de associar mais de uma técnica (barreira de contenção, plantio de mudas nativas e abandono de área) para sua recuperação, está resultando no efetivo retorno da cobertura vegetal nativa da área degradada.



Figura 31 - Margem do arroio com o ponto de monitoramento.

Observando-se o cano e a muda da espécie *Schefflera sp*. (indicada pela seta) que foram os pontos de monitoramento e registro fotográfico para avaliação da recuperação da área, é possível constatar a significativa recuperação da cobertura vegetal às margens do arroio. Também nos pontos de coleta de água, denominados Montante, Cano e Jusante através de registros fotográficos ao longo dos períodos de coletas verifica-se a recuperação da vegetação conforme mostra a Figura 32.

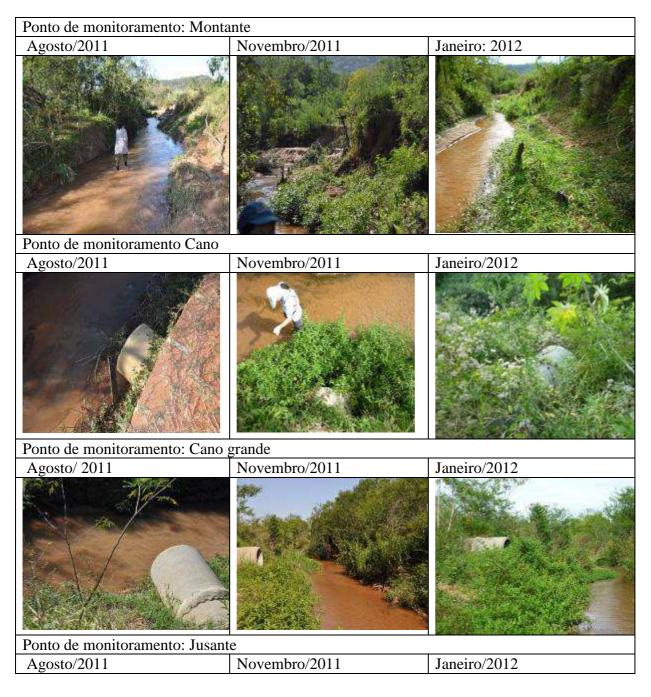




Figura 32 - Pontos de monitoramento e recuperação da vegetação.

Observou-se através dos registros fotográficos ao longo do período amostral, que ocorreu a cobertura total do solo por gramíneas, uma sucessão por espécies de capoeirão como Carqueja (*Baccharis sp.*), Senécio (*Senecio aureus*), Caraguará (*Erygium horridum*) e espécies da mata ciliar como Chal Chal (*Allophylus edulis*) Maricá (*Mimosa bimucronata*) Chá de bugre (*Casearia sylvestris*) entre outras, assim como a vegetação aquática.

A ocorrência dessas espécies é uma boa indicação da recuperação da área, pois além da resistência, também apresentam abundante floração e frutificação atraindo pássaros, insetos polinizadores e dispersores, colaborando para aumentar a diversidade biológica e contribuindo dessa maneira para acelerar a recuperação da área.

Foi possível observar que paralelo à recuperação da vegetação, pequenos organismos aquáticos como peixes, artrópodes, anfíbios entre outros considerados bioindicadores de qualidade de água foram sendo observados novamente nos pontos de coleta. Alguns destes exemplares foram coletados e fotografados para registro conforme mostra a Figura 33 e posteriormente soltos em seu habitat.



Figura 33 - Exemplares capturados no leito do Arroio Conceição em Abril de 2012.

Na Figura 33 é possível identificar pequenos peixes (alevinos) e alguns invertebrados como larvas de Odonatas. Assim como observado por Neiss, Fiorentin, Marmels (2011) e Liu et al. (2012), estas espécies são bioindicadoras de qualidade da água e dão respostas rápidas e confiáveis para serem utilizadas como bioindicadoras em monitoramento ambiental.

As comunidades de vertebrados e invertebrados aquáticos são de ocorrência natural em arroios com as características do Arroio Conceição. Observou-se que no início das coletas (Agosto/2011), nenhum organismo aquático foi registrado nos pontos de monitoramento. É possível constatar, como observado também por Gorrick, Rodriguéz (2012) que a recuperação da mata ciliar e da vegetação lêntica interfere nos fluxos de estabelecimento das comunidades aquáticas. Observou-se que existe uma forte correlação entre os índices bióticos e a qualidade física e química da água com a cobertura vegetal, ainda que possam existir divergências nos resultados, pois estas formas de avaliação consideram diferentes componentes ambientais, conforme mostra também o trabalho de Strieder et al. (2007).

Como observado por Köning et al. (2008) e também neste estudo, a retirada da vegetação ciliar pode ter sido o fator que limitou o desenvolvimento da macro fauna. Os atributos da vegetação ripária, que dependem do uso da terra na bacia hidrográfica, exercem influência sobre os padrões de distribuição da comunidade bentônica (MARQUES; BARBOSA, 2005). A fauna de macroinvertebrados necessita de um tempo mínimo de recolonização após um impacto, próximo há um mês ou às vezes mais (XU et al. 2005).

Nunes et al.(2010) observaram o aumento na riqueza taxonômica e na densidade dos macroinvertebrados relacionados com a recuperação da mata ciliar no trecho onde realizaram estudos de monitoramente ambiental. Corbi (2006) e Paula; Fonseca-Gessner (2010), verificaram maiores valores de riqueza em áreas em recomposição e com cobertura florestal, ao contrário de áreas que não apresentam mata ciliar. Isto se deve ao fato da mata ciliar proporcionar maior disponibilidade de alimento e habitats.

De acordo com os resultados apresentados por Northington e Hersey (2006), e observado neste estudo, a recuperação da mata ciliar exerce influência na minimização de impactos e aumenta o subsídio de invertebrados aquáticos, aumentando a população de peixes.

Como concluído por Kölling et al.(2008), Strieder et al. (2006), Pompeu, Alves e Callisto (2005), e também observado neste estudo, há uma relação direta entre degradação ambiental e diminuição do número de grupos de macroinvertebrados sensíveis a tal degradação. Estes resultados são importantes para auxiliar futuramente na elaboração de projetos de recuperação e manejo de áreas degradadas, além de projetos de conservação das áreas consideradas ainda bem preservadas (BARBOSA et al., 2006).

Outro fato relevante na recuperação da área é que mesmo havendo o aterramento de resíduo AFUF no local, a vegetação parece não ter sofrido interferência desse resíduo. Para confirmar esta hipótese, são necessários estudos mais aprofundados da vegetação para avaliar esta relação.

Uma hipótese para essa observação pode ser dada pelo fato de que as plantas utilizam ou sintetizam o fenol em seus processos metabólicos. Compostos fenólicos são produtos muito estáveis em organismos vegetais (ARAÚJO et al., 2008).

Lima (2010) observou em seu experimento com mudas de espécies de cana de açúcar (Gramínea), que a combinação das auxinas com os cofatores fenólicos estimulou a emissão de raízes. De acordo com o autor, estes resultados corroboram com estudos prévios de Jones e Hatfield (2005) onde verificaram que a adição ao meio de cultura de compostos fenólicos como ácido cafeico e floroglucinol juntamente com auxinas elevam a percentagem de enraizamento.

Entretanto, Sharifian et al. (2009 apud LIMA, 2010), em experimento realizado com enraizamento in vitro de nogueira persa (*Juglans regia*), obtiveram resultado inferior (45% de enraizamento) utilizando auxinas e compostos fenólicos. Ainda sim, os autores ressaltam que a concentração destes compostos é um dos fatores que também influenciam o enraizamento mesmo sendo utilizado na forma isolada ou em associação com auxinas.

Também existem em compostos fenólicos de plantas, materiais que afetam a germinação e dormência das sementes (efeito alelopático), e estas substâncias encontradas foram identificadas como os ácidos fenólicos, ácidos hidroxicinâmicos, e cumarinas, que favorecem o crescimento vegetal (LANTTAZIO; LANTTAZIO; CARDINALI, 2006). De acordo com Kefeli, Kalevitchc e Borsari (2003) embora a estimulação da germinação fosse observada em vários níveis de intensidade, este fenômeno demonstra a seletividade destas excretas naturais, semelhante ao efeito de herbicidas sintéticos.

Em estudo conduzido por Fia, Fia e Mattos (2009) utilizando a espécie vegetal *Typha latifolia*, foi constatado que houve influência da planta na remoção dos compostos fenólicos. Essa influência pode ser decorrente de processos de biodegradação, através de microrganismos aderidos às raízes, e, também, da ação direta das raízes das plantas por absorção.

As enzimas vegetais denominadas de fenoloxidases, que se originam das células radiculares, seriam as responsáveis pela oxidação dos fenóis e compostos derivados (FIA; FIA; MATTOS, 2009). As plantas precisam de compostos fenólicos para a pigmentação, crescimento, reprodução, resistência aos agentes patogênicos, e para muitas outras funções. Estes são transformados em compostos metabólitos secundários como, por exemplo, os flavonóides (LANTTAZIO; LANTTAZIO; CARDINALI, 2006).

Mais precisamente, o ácido cumárico e o ácido hidroxibenzólico (monofenóis) inibem o desenvolvimento da planta, porque ativam a oxidação das auxinas durante a fase de enraizamento, enquanto os polifenóis, como o ácido cafeico, inibem a oxidação das auxinas, promovendo o crescimento das plantas (RODRIGUES et al.,2002).

Quando este composto se apresenta em quantidades tóxicas para as plantas jovens cultivadas ocorre o escurecimento e posterior morte. Este problema geralmente é dependente do composto fenólico e a quantidade de fenóis totais (OZYIGIT, 2008). Durante o período de monitoramento para avaliação da cobertura vegetal realizado neste estudo, baseando-se apenas na observação visual, não foi possível detectar alterações que pudessem indicar uma contaminação ou efeito tóxico deste composto nas plantas.

Não ocorrendo em grande quantidade, embora muitos aspectos permaneçam desconhecidos, a relevância ecológica das substâncias fenólicas no meio ambiente tem sido amplamente salientada nos ciclos envolvendo litosfera, microsfera e biosfera no reino vegetal como composto natural (KEFELLI; KALEVITCHC; BORSARI, 2003).

# **4.3 SOLO**

#### 4.3.1 Resultado para os metais Al, Fe e Cr, BFA, Fenol e Formaldeído no solo.

A investigação para ocorrência de BFA, Fenol e Folmadeído não detectou a presença destes compostos nas amostras de solo. Os limites utilizados para detecção foram: 0,05mg/kg (BFA) baseado no EPA 8270, 0,003mg/kg(Fenol) e 1,1mg/kg (Formaldeído), sendo os dois últimos baseados na ABNT NBR 10004:2004.

Para os resultados das análises de metais, observa-se nos parâmetros Al e Fe valores entre 500 a 2600mg/kg para o Al e 1.000 a 4.600mg/kg para Fe. Destaca-se o ponto de coleta Muro que teve a maior concentração destes elementos nas três amostragens conforme a Figura 34. Os valores foram relacionados com o índice pluviométrico do período para analisar se houve influência sobre a quantidade de metais detectados no solo.

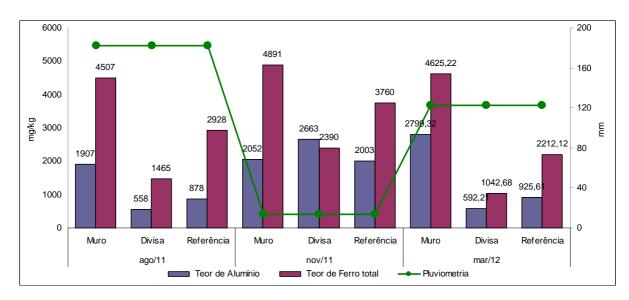


Figura 34 - Quantidade de metais no solo e pluviometria.

Observando-se o gráfico da Figura 34 é possível sugerir uma tendência do aumento de Al e do Fe em função da proximidade do local de coleta com a empresa, como sugerido por Machado et al. (2010), onde os valores de concentrações de metais encontrados no solo superficial (0-20cm) permitem afirmar que as emissões atmosféricas desempenham um papel importante na contaminação da área estudada. Os autores verificaram um decréscimo da concentração de metais à medida que aumenta a distância da fábrica. Os menores valores encontrados para metais no ponto Divisa nas três coletas podem estar relacionados à característica granulométrica do solo que recebeu aterramento com areia, favorecendo a lixiviação de metais. Também pode ser sugerido que este resultado esteja relacionado à maior concentração de gramíneas neste local, que estariam absorvendo os metais do solo, por terem característica de hiperacumuladoras.

Tedesco (2012) realizou levantamento dos solos da região de São Sebastião do Caí e verificou que ali ocorrem vários tipos de solos, como os solos formados sobre o arenito (formação Botucatu), solos de e aluvião e solos formados sobre basalto.

Streck (2002) encontrou para esses tipos de solos teores de Fe e Al naturalmente altos, porém não chegando a níveis tóxicos, por fazerem parte dos minerais do solo. Do ponto

de vista do cultivo de plantas, o Al trocável, caso se encontre em solos com pH menor que 5,5, é insolubilizado pela aplicação de calcário. O pH dos solos é importante, pois sendo alcalino, determina a indisponibilidade de Al e Fe para as plantas, apresentando-se em níveis elevados como no caso de solos argilosos (MIGUEL et al., 2010).

Kemerich et al. (2012) encontraram valores variando entre 152,4 a 54,07g/kg para Al e 102,43 a 153,38g/kg para Fe em solos da bacia hidrográfica do rio Vacacaí-Mirim no Planalto Central. Outros estudos apontam valores semelhantes de Al e Fe para solos de diversas regiões do Rio Grande do Sul (CARVALHO et. al., 2011; OSÓRIO FILHO, 2007; PEDRON, 2007; SILVA et al. 2006).

Os atributos do solo, como pH, teor de matéria orgânica, textura e composição das argilas, potencial redox, atividade microbiana, foram citados por Lindsay (1979 apud BERTONCINI; MATTIAZZO, 1999) como os principais responsáveis pelo controle dos processos de degradação do conteúdo orgânico de resíduos, solubilidade e mobilidade dos metais.

Para o elemento Cr (Figura 35), os valores encontrados em todas as amostras estão de acordo com os valores de referência (60mg/kg) para solos conforme a Resolução CONAMA 420:2009 (CONAMA, 2009).

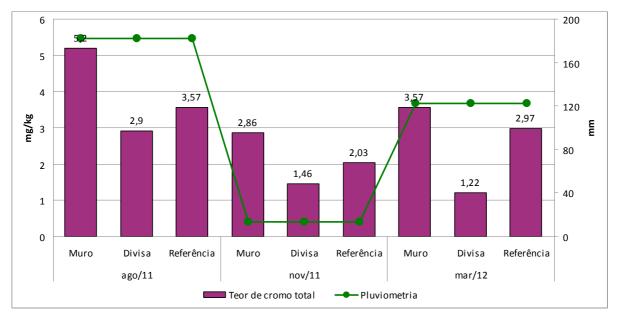


Figura 35 - Teor de Cromo nas amostras de solos.

De acordo com essa resolução os valores para este elemento não devem ser superiores a 400 mg/kg. O maior valor registrado para Cr nas amostras foi de 5,2 mg/kg na

primeira coleta. Da mesma forma que o Al e o Fe, no ponto de amostragem Muro o Cr ocorreu em maior quantidade.

Os valores observados nas amostras ficam dentro dos valores encontrados por Machado (2005), em estudo conduzido na Reserva Arlindo Haas, uma reserva de Mata de Araucárias em Passo Fundo. Em seu trabalho, o autor constatou que os níveis de metais no Horizonte A variam da seguinte forma: Cu de 7 a 37 mg/kg, Zn de 177 a 433 mg/kg, Cd menor que 1 mg/kg e Cr de 1,5 a 68 mg/kg.

Uma possível explicação para a maior ocorrência de metais no ponto de coleta Muro, é que este local apresenta uma vegetação escassa o que poderia explicar uma menor absorção dos metais. Também foi observada neste ponto (Muro) a presença de Resíduo de Construção e Demolição (RCD), sugerindo que este material poderia estar funcionando como um filtro devido à presença de argila e brita, ficando então, os metais retidos na camada superficial do solo. Nos demais pontos de coleta (Divisa e Referência) têm-se uma maior cobertura vegetal e de acordo com Harwig et al. (2007) os compostos fenólicos presentes nas plantas apresentam a peculiaridade de complexar metais, tais como o Al, além de ter ação como agente antioxidante em condições de estresse abióticos. Estes compostos passaram a ser relacionados com a tolerância ao Al de acordo com Hartwing et al.(2007). O processo de absorção dos contaminantes pela planta, como os metais segundo Lugli (2011), é mais eficiente quando o contaminante se situa próximo à superfície (relacionado à maior densidade das raízes).

Estes resultados também podem ser explicados pelo pH presente nas amostras de solos conforme mostra a Figura 36, onde o ponto que apresentou o maior valor para o pH foi o Muro nas três amostragens ficando acima de 6,0.

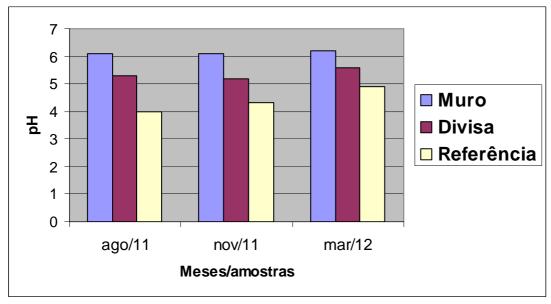


Figura 36 - pH do solo.

Segundo Camargo (2012), em solos bem aerados, a sua química é controlada principalmente pelo pH e pelas condições redox do meio. Se os solos são bem aerados, aumentando-se o pH a níveis próximo da faixa 6,0 - 7,0, a quantidade de Fe<sub>2</sub><sup>+</sup> solúvel pode diminuir sensivelmente quando em comparação com solos mais ácidos.

Estudos mostram também que os óxidos de Fe de baixa cristalinidade quando extraídos em pH 6, que estão em maiores teores nos solos derivados do basalto, podem ser indicadores de aumento da disponibilidade de metais com a redução no solo. Essas formas químicas de Fe são substrato para bactérias anaeróbias durante a redução de óxido férrico a ferroso, aumentando a solubilidade do Fe<sup>2+</sup> e, indiretamente, os teores de metais na solução (GONÇALVES; MEURER, 2008).

Bertoncini e Mattiazzo (1999) verificaram em seu experimento que na faixa de pH de solo 6,5-7,5 e aumento da matéria orgânica por adição de lodo de esgoto os processos de precipitação de Fe e Al ocorrem com grande intensidade em função das baixas solubilidades de seus hidróxidos. Concluíram que os elevados valores de pH e o aumento no teor de matéria orgânica proporcionado pela adição do lodo contribuíram para a menor mobilidade de metais.

De acordo com Gastalho, Barreiros e Ribeiro (2009), a melhor faixa de solubilidade é entre pH 5,5 e 6,5. Em casos onde o pH fica abaixo de 5,5, determinados elementos podem ser tóxicos (ex: Al livre, manganês), outros elementos podem não estar disponíveis (fósforo, por exemplo) ou às vezes podem ser fixados na fase sólida. Acima de pH 6,5, outros elementos podem não estar disponíveis (por exemplo, oligoelementos). Nas

amostras em questão, a faixa de pH para o solo Referência ficou entre 4 e 4,9. Para Gastalho, Barreiros e Ribeiro (2009), o aumento da acidez pode estar relacionado a chuvas ácidas e aplicação de fertilizantes ácidos. O ponto Referência, apesar de ser o local menos impactado sugere que houve grande utilização da área para agricultura em períodos anteriores a este estudo, fato que foi confirmado pela direção da empresa. Outra explicação pode ser dada pela oxidação de compostos orgânicos e pela atividade microbiana que também contribuem para aumentar a acidez do solo.

Outro fator importante na concentração de metais no solo é a pluviometria, pois o encharcamento do solo tem influência sobre o ambiente físico-químico. As variações sazonais da umidade e, especialmente, o ritmo dessas variações, podem modificar (por hidrólise), significativamente a concentração de metais e contaminantes por dissolução e lixiviação, ou contrariamente, por concentração e precipitação (GASTALHO, BARREIROS; RIBEIRO, 2009).

Com exceção do Fe (Muro/Março/2012), a quantidade de chuva parece diminuir a quantidade dos metais Fe e Al presentes no solo, sugerindo que estes elementos encontram-se na forma que facilite sua lixiviação, conforme discutido anteriormente. Para o elemento Cr o comportamento é inverso, sendo que as maiores concentrações desse elemento no solo foram detectadas nos períodos de maior pluviometria.

#### 4.3.2 Granulometria

A análise granulométrica realizada nas amostras de solo está representada na Figura 37.

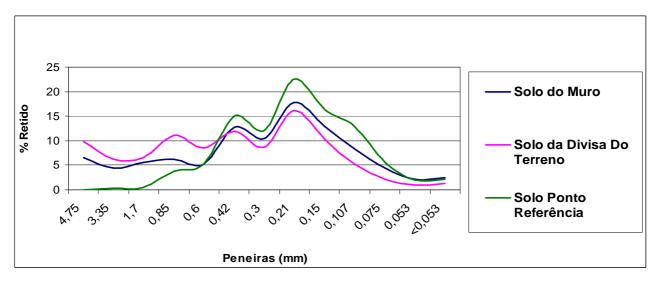


Figura 37 - Representação gráfica da análise granulométrica das amostras de solo.

É possível observar que as três amostras apresentaram comportamento análogo na distribuição granulométrica, verificando-se uma tendência de deslocamento da curva para as peneiras de abertura de malha menor. Esse deslocamento é mais evidente para amostra de solo Divisa, local que recebeu maior quantidade de resíduo. O solo que teve o maior percentual retido foi o solo Referência nas peneiras com abertura de malha 0,21mm, 0,15mm e 0,10mm. Para os solos Divisa e Muro, o comportamento foi semelhante, pois estes locais são próximos à empresa e seu histórico indica que houve o aterramento de resíduo com ADFs, sugerindo um menor percentual de argila presente na amostra. Este fato pode ser observado pela pequena diferença entre Muro e Divisa, já que a Divisa foi o local que por mais tempo recebeu a disposição de resíduo ADFs e apresentou o menor percentual retido.

## 4.3.3 Resultados para Fluorescência de Raios X do Solo e AFUF.

A Tabela 15 apresenta os resultados das análises de Fluorescência de Raios-X para as amostras de resíduo AFUF (Preparada, Desmoldada, Destorroada, Regenerada e Finos), amostra de solo (Muro, Divisa e Referência).

Fe Al K Ca S Ti P Zr Mn Zn Cu Sr Rb Ge Solo Amostra Muro Agosto/11 Divisa Referência Muro Novembro/11 Divisa Referência Muro Março/12 Divisa Referência Si Fe Al K Ca S Ti P Zr Cu Sr Areia Fenólica Mn Zn Rb Amostra Ge Preparada Desmoldada Março/12 Destorroada Regenerada Finos Legenda Elemento majoritário

Tabela 15 - Resultado da Fluorescência de Raios-X para AFUF e Solo.

Analisando os resultados de Fluorescência de Raios X, observa-se que o elemento majoritário para o resíduo de AFUF foi o Si em todas as amostras, seguido do Fe e K como elemento em menor quantidade, com exceção dos finos, que apresentou como elemento majoritário o Zr. Importante salientar que o Fe e o Al não aparecem como elemento majoritário nas amostras de AFUF, sugerindo que a presença desses elementos em grande quantidade no solo seja de ocorrência natural, não sendo relacionada com o resíduo AFUF.

Elemento menor quantidade

Elemento traço

O resultado para solos apresentou como elemento majoritário o Si, sendo que como elementos em menor quantidade destacam-se o Fe, Al, K, Ca, S e Ti, mas somente nas duas primeiras coletas. Na última coleta só foi detectado o Si como elemento majoritário. Assim como no resíduo AFUF, o Fe e o K estavam presentes em menor quantidade.

#### 4.3.4 Análises ambientais.

Nos resultados do extrato lixiviado do solo (Tabela 16), de acordo com a NBR 10005:2004 os parâmetros encontram-se dentro dos limites estipulados pela referida norma. Restrição deve ser feita para Al, Fe e o Fluoreto, destacados em negrito que excederam o parâmetro limite para o solubilizado ( ser o mais próximo da fábrica.

Tabela 17).

Tabela 16 - Resultados para Lixiviado do solo conforme NBR 10005:2004.

LIXIVIADO	UNID	LD	Muro	Divisa	Referência	NBR 10005 (mg/L)-F
Prata	mg/L	0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	5
Arsênio	mg/L	0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	1
Bário	mg/L	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	70
Cádmio	mg/L	0,0008	<0,0008	<0,0008	<0,0008	0,5
Chumbo	mg/L	0,04	0,589	<0,04	<0,04	1
Cromo total	mg/L	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	5
Mercúrio	mg/L	0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	0,1
Selênio	mg/L	0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	1
Fluoreto	mg/L	0,05	1,41	1,22	7,35	150

No extrato lixiviado todos os parâmetros analisados se mantiveram dentro dos limites estabelecidos pela ABNT NBR 10004:2004 e CONAMA 420:2009 para solos. Apesar desses resultados, é importante ressaltar o teor obtido para chumbo no lixiviado da amostra do Muro, que mesmo estando abaixo do limite da norma, foi o maior percentual determinado. Este resultado pode indicar que a presença de chumbo em maior quantidade neste local está relacionada a este ponto ser o mais próximo da fábrica.

Tabela 17 - Resultados para Solubilizado do solo conforme NBR 10006:2004.

Solubilizado	UNID.	LD	Solo (Muro)	Solo (Divisa)	Solo (Referência)	NBR 10006 (mg/L)-F
Parâmetro						
Prata	mg/L	0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	0,05
Cloretos	mg/L	1,5	13,7	10,3	13,7	250
Nitratos	mg/L	0,2	<0,20	1,58	0,284	10
Fenol	mg/L	0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,01
Sulfatos	mg/L	2	<, 2,0	<2,0	<2,0	250
S.Surfactantes	mg/L	0,06	<0,06	<0,06	<0,006	0,5
Alumínio	mg/L	0,1	5,72	171,00	13,3	0,2
Arsênio	mg/L	0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	0,01

Bário	mg/L	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,7
Cádmio	mg/L	0,0008	<0,0008	<0,0008	<0,0008	0,005
Chumbo	mg/L	0,004	<0,004	<0,004	<0,004	0,01
Cobre	mg/L	0,0016	<0,0016	<0,0016	<0,0016	2
Cromo total	mg/L	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,05
Ferro total	mg/L	0,07	1,73	3,10	3,41	0,3
Manganês	mg/L	0,0006	<0,0006	<0,0006	<0,0006	0,1
Mercúrio	mg/L	0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	0,001
Selênio	mg/L	0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,01
Sódio	mg/L	0,2	8,9	7,65	32,7	200
Zinco	mg/L	0,005	0,047	0,006	0,005	5
Cianeto	mg/L	0,025	<, 025	<0,025	<0,025	0,07
Fluoreto	mg/L	0,05	1,11	3,8	1,0	1,5

Importante ressaltar que há bastante polêmica, relativo ao Al e o Fe sobre a interpretação em termos de quantidade destes metais no solo. As tabelas de interpretação de diferentes instituições e normas não quantificam estes metais por considerarem de ocorrência natural. Os Valores de Referência de Quantificação (VRQs) do solo para substâncias químicas naturalmente presentes devem ser estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes dos Estados e do Distrito Federal, em até quatro anos após a publicação da resolução CONAMA 420:2009. O Rio Grande do Sul não possui ainda regulamentação para estes parâmetros, assim . utilizaram-se os valores do Estado de São Paulo que são os mesmos do CONAMA 420:2009.

O Al determinado na solubilização foi superior a 0,2mg/L para todos os solos sendo que o solo 2 (Divisa) foi o que apresentou maior concentração. A presença desse metal em altas concentrações é característica dos solos da região (TEDESCO, 2012).

O Chumbo ficou abaixo do limite de detecção nas três amostras de solo, demonstrando que as amostras estão em conformidade com a NBR 10006:2004 para o limite preconizado que é de 0,01mg/L para o extrato solubilizado (ABNT, 2012).

O elemento Fe foi superior para as três amostras de solo, sendo que o solo Referência e o solo Divisa apresentaram valores semelhantes. Assim como o Al, uma das características do solo da região é a presença de Fe em altas concentrações.

As concentrações de fluoreto acima de 1,5mg/L no solubilizado foram encontrados somente na amostra de solo Divisa, local de maior disposição do resíduo.. Segundo Mirlean, Casartelli e Garcia (2002), solos da região em estudo (solos arenosos),

pobres em matéria orgânica e argilominerais, favorecem a penetração rápida das precipitações, e como os compostos atmosféricos de flúor são altamente solúveis, o fluoreto deve facilmente atingir o lençol freático. Os compostos de flúor presentes na atmosfera são diluídos e arrastados, rapidamente. Quando as concentrações de fluoreto são altas no solo, a maioria dos estudos aponta os efeitos das emissões industriais sobre a concentração deste composto. De acordo com Wenzel e Blum (1997 apud MACEDO; MORRIL, 2008) o aumento do fluoreto em amostras de solo, no caso da poluição antropogênica, está associado a compostos liberados em regiões metalúrgicas.

Macedo e Morril (2008) concluíram que o risco de contaminação pelo flúor é baixo em solos pouco ácidos, mas aumenta em condições fortemente ácidas tanto quanto em condições alcalinas. A ocorrência no solo também pode ser explicada pela baixa absorção pelas plantas, devido à baixa disponibilidade desse elemento, já que as plantas absorvem pouca quantidade de flúor e somente na forma de íon fluoreto.

Estudos da concentração de fluoreto na água demonstram que a poluição da atmosfera por fluoreto propaga-se por grandes extensões (das fábricas até o ponto da coleta a distância pode atingir mais de 10km). Supõe-se que a concentração de fluoreto nas águas subterrâneas possa caracterizar o nível de contaminação atmosférica determinado para este elemento (MIRLEAN; CASARTELLI; GARCIA, 2002).

Já os metais são solúveis em pH mais baixo, como o usado nas soluções para análise do lixiviado, como no ensaio realizado conforme a NBR 10005:2004. Por outro lado, os metais podem estar na forma de compostos estáveis ou insolúveis em água (PIRES, MATTIAZZO, 2007). Estes resultados podem ser explicados pelo pH mais ácido presente nas amostras de solos Divisa e Referência se comparados ao solo Muro, de acordo com os valores apresentados na Figura 36 de pH do solo.

Segundo Camargo (2012), aumentando-se o pH próximo a faixa entre 6,0 - 7,0, a quantidade de Fe<sup>2+</sup> solúvel pode diminuir de forma significativa se comparado ao pH mais ácido. Como o ponto Muro apresentou o pH mais alto e uma maior concentração de metais, é possível sugerir que a forma presente no solo do elemento Fe está na forma insolúvel (Fe<sup>+3</sup>)

Com o resultado do extrato solubilizado e do lixiviado para as amostras de solo, é possível sugerir, de acordo com a Lei nº 13577:2009, no "caput" do § 1º que separa as áreas em classes distintas e que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da

qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas que a área em estudo pode ser definida como:

Área Remediada para o Uso Declarado: área, terreno, local, instalação, edificação ou benfeitoria anteriormente contaminada que, depois de submetida à remediação, tem restabelecido o nível de risco aceitável à saúde humana, considerado o uso declarado.

De acordo com o Art. 6° da Resolução CONAMA 420:2009, adotando-se os termos Valor de Prevenção-VP e Valor de Investigação-VI e baseando-se no Art. 13 desta Resolução, sugere-se que o solo da área em estudo pode ser classificado como Classe 3 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que VP e menor ou igual ao VI. Esta classificação baseia-se pela presença de altos teores de Al e Fe, necessitando maiores investigações para definir se estes parâmetros são de ocorrência e/ou anomalia natural do solo ou por interferência antrópica.

Com os resultados obtidos para as amostras de solo é possível sugerir aos responsáveis pela área e de acordo com Art. 34 da Resolução CONAMA 420:2009 que os mesmos submetam ao órgão ambiental competente proposta para a ação de intervenção a ser executada sob sua responsabilidade, devendo a mesma, obrigatoriamente, considerar:

- O controle ou eliminação das fontes de contaminação;
- O uso atual e futuro do solo da área objeto e sua circunvizinhança;
- A avaliação de risco à saúde humana;
- As alternativas de intervenção consideradas técnica e economicamente viáveis e suas consequências;
- O programa de monitoramento da eficácia das ações executadas;
- Os custos e os prazos envolvidos na implementação das alternativas de intervenção;
- Propostas para atingir as metas estabelecidas.

Os resultados encontrados neste trabalho são semelhantes ao estudo feito por Cunha (2005 pg. 56):

Assim, pode-se dizer que a areia de fundição disposta no terreno em questão, originária da produção de ferro fundido, não acrescentou metais tóxicos ao ambiente. Ainda, repara-se que a concentração dos elementos Cu e Zn é maior na camada mais superficial da área de estudo. Esta constatação pode ser explicada pelo fato de que estes elementos são

considerados micronutrientes vegetais e acumulam-se juntamente com a matéria orgânica na parte mais superficial do solo.

Apesar de alguns parâmetros sugerirem toxicidade devido à elevada ocorrência nas amostras coletadas, como é o caso do Al e do Fe, não foi possível determinar uma relação direta com o resíduo de AFUF depositada temporariamente no local para estes metais, pois sua ocorrência em valores elevados é característica dos solos da região.

Já os valores encontrados de Fluoreto acima dos padrões estabelecidos pela NBR 10006:2004 podem sugerir contaminação de origem industrial, já que o ponto amostral Divisa teve valores bem acima dos valores orientadores para Fluoreto. Este ponto recebeu resíduo de ADFs e outros resíduos industriais ao longo dos anos, o que justificaria a presença deste composto em maior quantidade para as amostras coletadas neste ponto. O Fluoreto é o único parâmetro entre os analisados que permite sugerir que o resíduo AFUF contribuiu para contaminação da área avaliada, visto que os resultados para todas as amostras de AFUF apresentaram os valores para Fluoreto superiores aos valores preconizados pela NBR 10006:2004 nos resultados dos solubilizados.

#### 4.4 ÁGUA

# 4.4.1 Análise Físico-Química da água.

Os valores obtidos para os parâmetros Sólidos Totais (ST), Sólidos Suspensos (SS), Nitrogênio(N), Dureza, Turbidez, pH ,Oxigênio Dissolvido (OD), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Fenol, Formaldeído, Metais (Al,Fe,Cr) e Temperatura estão representados na Tabela 18. Estes parâmetros e os resultados da análise microbiológica serviram de base para o cálculo do IQA.

Tabela 18 - Resultados das análises químicas para os pontos de coleta.

Parâmetro	Agosto/11		Setembro/11		Outubro/11		Novembro/11		Janeiro/12		Março/12		Maio/12		Julho/12										
	LD mg/L	MO	CA	JU	МО	CA	JU	МО	CA	JU	MO	CA	JU	МО	CA	JU	MO	CA	JU	МО	CA	JU	MO	CA	JU
DQO	2,000	20,00	190,00	13,00	50,00	319,00	39,00	10,00	124,00	29,00	31,00	136,00	25,00	48,40	310,00	96,80	31,00	330,00	21,00	10,00	211,00	10,00	4,80	66,90	14,00
DBO5	2,000	6,90	65,00	4,50	18,00	110,00	15,00	4,00	45,00	12,00	10,00	59,00	9,00	17,00	101,00	30,00	9,00	104,00	6,00	4,00	70,00	5,00	3,00	24,00	5,00
Oxigênio Dissolvido	0,000	8,80	3,10	9,00	8,00	3,70	8,20	2,70	0,00	3,40	8,40	7,10	9,40	7,70	4,50	9,00	13,30	6,50	12,40	6,50	6,00	6,30	4,40	2,80	4,20
Dureza Total	1,500	16,00	69,00	14,00	14,00	62,00	18,00	14,00	88,00	16,00	20,00	49,00	16,00	22,00	18,00	63,00	21,00	157,00	23,00	7,20	48,00	21,60	19,00	81,00	17,00
Cloretos	1,500	4,20	34,70	3,50	2,80	41,00	4,90	130,60	29,20	2,80	3,50	40,30	4,20	4,10	3,40	16,50	5,60	140,40	6,30	5,80	129,40	6,80	4,70	60,00	5,40
Nitrogênio Total Kjedhal	0,200	3,96	26,80	4,02	0,53	43,10	0,51	0,20	24,10	0,70	1,80	43,80	2,25	3,15	29,20	2,47	1,47	167,00	2,15	1,46	133,00	1,80	2,15	55,70	2,04
Sólidos Suspensos	1,000	4,00	52,00	6,00	24,00	92,00	28,00	42,00	100,00	34,00	8,00	22,00	9,00	28,00	10,00	36,00	52,00	170,00	36,00	20,00	44,00	40,00	28,00	25,00	14,00
Sólidos Totais	1,000	105,00	684,00	109,00	206,00	730,00	248,00	101,00	459,00	103,00	112,00	410,00	96,00	126,00	107,00	177,00	460,40	916,00	186,00	132,00	637,00	173,00	98,00	361,00	249,00
Turbidez	0,100	13,43	11,42	12,79	9,12	12,30	8,53	8,85	14,60	8,17	6,53	18,40	6,30	10,72	9,68	5,01	3,92	9,03	3,95	2,13	13,81	4,15	7,93	4,85	8,01
pH	0,010	8,56	7,76	8,30	7,07	7,53	7,13	7,75	7,78	7,52	8,17	7,88	8,09	7,12	6,99	6,90	7,57	7,66	7,35	7,10	8,25	7,21	6,93	7,49	6,83
Formaldeido	0,500	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fenol	0,003	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Teor de Alumínio	0,100	1,51	0,39	2,00	1,20	0,58	1,45	0,10	0,10	0,51	0,24	0,20	0,31	0,06	1,33	0,25	1,30	0,49	0,93	1,14	0,70	1,21	0,32	0,61	0,68
Teor de Ferro Total	0,070	2,31	9,41	2,93	2,44	11,00	2,32	2,33	9,60	2,64	2,22	9,78	2,40	2,94	3,57	4,23	2,26	4,50	3,06	2,57	2,89	3,83	1,91	2,10	2,03
Teor de Cromo Total	0,005	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Temperatura	°C	15	17	16	15	18	15	16	18	17	17	19	17	18	19	17	15	17	16	16	18	16	15	17	16

Legenda: MO- Montante; CA- Cano; JU- Jusante. Valores de 0,00 é igual a Não detectado.

As análises realizadas nas amostras de água, considerando-se Montante e Jusante, demonstram valores elevados para DBO, mas mantiveram estáveis, e dentro dos limites os valores para OD. Segundo a Resolução CONAMA 357:2005, limites de DBO estabelecidos pela Resolução para as águas doces de classes 2 e 3, poderão ser elevados, caso o estudo da capacidade de auto depuração do corpo receptor demonstre que as concentrações mínimas de OD não serão desobedecidas. Esse comportamento pode ser observado nos resultados para as amostras de água desse estudo, com exceção dos meses de outubro/2011 e julho/2012 para os três pontos de coleta. Para as amostras no ponto Cano, o OD ficou dentro do limite apenas nos meses de Novembro/2011, Março e Maio/2012. Buscando-se justificar estes resultados, os parâmetros da Tabela 18 foram relacionados entre si (BBO/OD/N/Temperatura, pH, etc.) bem como a pluviometria dos períodos com alteração significativas, não sendo possível justificar estes resultados com os dados aqui apresentados tanto para os três pontos de coleta nos meses de Outubro/2011 e Julho/2012, como para o Ponto Cano nos meses de Novembro/2011 e Março, Maio/2012. Conforme Casagrande, Korf e Pereira (2012), cursos de água mais rasos (como é o caso do arroio em estudo) possuem maior influencia da biomassa presente nos sedimentos, além de maior facilidade de mistura e à criação de maiores turbulências na superfície, a qual contribui para a degradação da DBO.

Embora não seja o único, o pH é um importante indicador de qualidade da água e da extensão da poluição em cursos de água. Corpos hídricos não poluídos geralmente apresentam uma variação nos valores de pH próximo da neutralidade (CORADI; FIA; PEREIRA RAMIREZ, 2009). A Resolução CONAMA 357:2005 define que para manutenção da vida aquática, o pH deve situar-se entre 6,0 e 9,0 (BRASIL, 2005).

Nos três pontos de coletas durante o período amostral o pH oscilou entre 6,83 e 8,56, mantendo-se, portanto dentro dos parâmetros estipulados pelo CONAMA 357:2005.

Importante ressaltar que nos casos onde a água for rica em carbonatos (maior alcalinidade) oriundos principalmente das calagens de solos, e aqui no caso a disposição de um resíduo alcalino, o gás carbônico se combina a esses sais, transformando-os em bicarbonatos, os quais formam uma solução tampão, com maior capacidade de manter um quadro mediano dos valores de pH (BASCARÁN, 1979 apud RIZZI, 2001).

Segundo Guimarães (2007), de um modo geral, a solubilidade de muitos metais aumenta com o decréscimo do pH, havendo relação direta entre este e a solubilidade, ou seja, quanto mais ácido for o pH do meio, maior será a mobilidade destes elementos. Como o pH das amostras de água apresentou-se mais alcalino, sugere-se ser este o fator que contribuiu

para a detecção de metais (Al e Fe) na água do arroio. Para o elemento Al a maioria das amostras ficou acima do limite permitido pela Resolução CONAMA 357:2005 que é de 0,2mg/L, e que pode também estar relacionado a característica do solo da região, que contém altos teores de Al. Para o elemento Fe somente a amostra Cano ficou superior (acima de 5,mg/L) nos meses de Agosto, Setembro, Outubro e Novembro (CONAMA, 2011). O formaldeído foi detectado em apenas uma amostra (Cano) no mês de março, sem que fosse possível levantar uma hipótese plausível para este resultado.

#### 4.4.2 Coliformes Termotolerantes.

A investigação de Coliformes Totais e *E. coli* (Termotolerantes) para os pontos de amostragem de águas superficiais são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Análise microbiológica.	LD >2419,2 NMP/100 ml	. Resultado expresso em x 10 <sup>5</sup> .

	Monta	nte	Can	0	Jusante			
Mês	C.Totais	E.coli	C.Totais	E.coli	<b>C.Totais</b>	E.coli		
ago/11	1	0	272,3	34,5	0	0		
set/11	2	0	1986,3	129,1	6,3	0		
out/11	13	1	2419,2	203,4	7,4	4,1		
nov/11	9,8	1	1119,9	72,8	9,7	1		
jan/12	6,3	0	2419,2	50,4	16	3,1		
mar/12	28,2	1	2419,2	25,3	23,3	0		
mai/12	28,8	0	2419,2	26,9	14,8	0		
jul/12	14,8	1	410,6	103,9	16,1	0		

Segundo Piasentin et al.(2009), a aplicação da bactéria coliforme fecal *E.coli* (termotolerante) para indicar poluição sanitária mostra-se mais significativo que o uso da bactéria coliforme total, porque as bactérias fecais estão restritas ao trato intestinal de animais de sangue quente. A presença de coliformes termotolerantes em um manancial é um indicador de contaminação recente, oriunda principalmente de despejo de esgoto doméstico e da presença de animais próximos às margens do manancial (RODRIGUES et al., 2012). A determinação da concentração dos coliformes assume importância como parâmetro indicador da possibilidade da existência de microorganismos patogênicos, responsáveis pela transmissão de doenças de veiculação hídrica, tais como febre tifóide, febre paratifóide, desinseria bacilar e cólera.

Piasentin et al.(2009) observaram que a concentração de coliformes totais aumentaram paulatinamente, com picos de maior concentração no verão, e associaram esta tendência à alteração do padrão de uso e ocupação do ponto em estudo. Nas amostras estudas

este padrão de concentração parece se repetir, pois a concentração de Coliformes Totais foi aumentando à medida que a temperatura ambiente também aumentava nos meses que costumam ter temperagturas mais elevadas como novembro e março. Exceção ocorreu no mês de Julho/2012, onde a temperatura era mais baixa, mas houve um sensível aumento na pluviometria (144mm), sugerindo que este aumento possa ter promovido um maior carreamento de material para o arroio.

Northington e Harsey (2009) verificaram também que a entrada de poluentes antropogênicos do tipo efluente sanitários em córregos, diminui a abundância e riqueza de peixes e invertebrados por alteram significativamente a qualidade da água. Esta observação é importante, pois mesmo ocorrendo um aumento na quantidade de Coliformes ao longo do período amostral, a quantidade de peixes e organismos aquáticos aumentou ao longo deste período, confirmando novamente a hipótese de que a recuperação da vegetação ciliar e aquática está exercendo a função de ciclagem na matéria orgânica existente na água sem prejudicar a oxigenação.

Para verificar se a pluviometria teria influência sobre os dados obtidos foi realizada uma comparação entre a quantidade de coliformes e pluviometria, já que o ponto Cano foi identificado pela direção da empresa como sendo um cano para coleta de água pluvial.

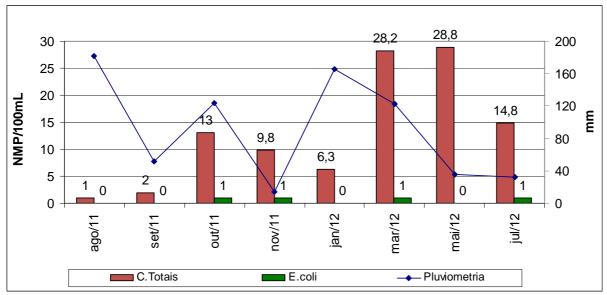


Figura 38 - Resultado de Pluviometria e Coliformes Totais e E.coli para Montante.

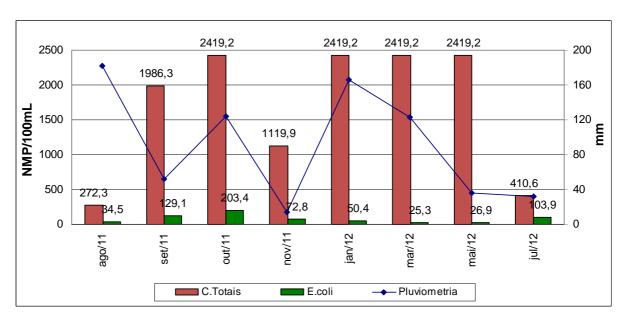


Figura 39 - Resultado de Pluviometria e Coliformes Totais e E.coli para Cano.

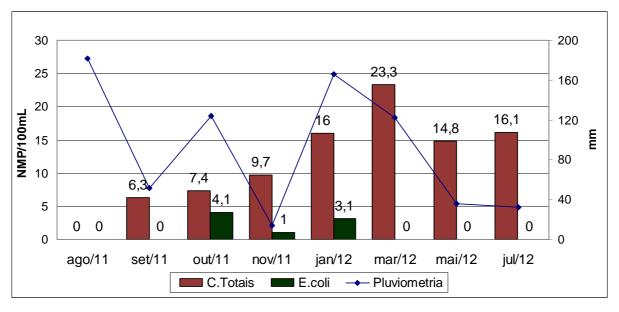


Figura 40 - Resultado Pluviometria e Coliformes Totais e E.coli para Jusante

É possível observar que a pluviometria parece não ter tido influência sobre os resultados obtidos e a quantidade registrada de Coliformes Totais e *E.coli* encontrados para o ponto Cano. Estes resultados e com base na Resolução CONAMA 357:2005 que limita em 4.000mg/L a presença de Coliformes Totais em corpos de água para a classe 4, permitem afirmar que o ponto Cano trata-se de efluente sanitário e não água pluvial como informado pela direção da empresa. E caso seja lançamento realizado pela empresa, desrespeita a Resolução CONAMA 430/2011 de lançamento de efluentes em águas superficiais. É importante ressaltar que as contagens obtidas para Coliformes Totais foram elevadas também para os pontos Montante e Jusante e as amostras apresentaram-se contaminadas com *E. coli* indicando que com base na análise microbiológica o corpo de água estudado pode ser

classificado como Classe 4 (CONAMA, 2011). Ouyang, Zhu e Kuang (2005), em estudo realizado para avaliar a contaminação de riachos próximos a cidades e de áreas rurais, observaram que o esgoto urbano e rural são as principais fontes de contaminação de águas superficiais.

# 4.4.3 Índices de Qualidade da água.

Os dados obtidos durante o período amostral foram utilizados para o cálculo do IQA mensal conforme a Figura 41. O IQA é utilizado para avaliação da qualidade de águas superficiais (KÖNIG et al. 2008). Os valores obtidos classificam os pontos amostrais como Ruim (Montante e Jusante) e Péssimo (Cano). Este resultado pode ser explicado levando-se em conta o peso atribuído a cada parâmetro, em função de sua importância na qualidade, variando entre 0 e 1. Os parâmetros que representam maior importância para o cálculo do IQA são pH (0,12) Coliformes Totais (0,15), OD (0,17) e DBO (0,10). No caso das amostras do estudo, os parâmetros de Coliformes Totais e DBO<sub>5</sub> foram altos, indicando a presença de matéria orgânica em grande quantidade proveniente do esgoto doméstico que é lançado diretamente no arroio pela maioria das residências da região.

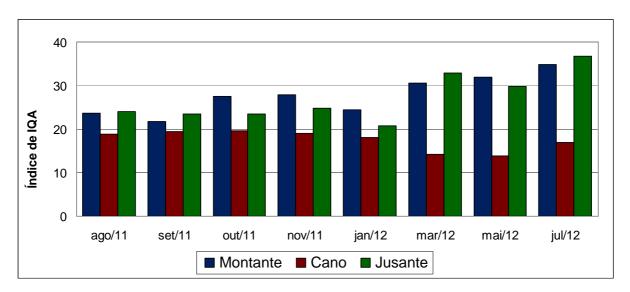


Figura 41 - Valores de IQA mensal para os pontos amostrados.

Observando-se a Figura 41 é possível constatar que houve uma melhora no índice de qualidade da água- IQA para os pontos de amostragem Montante e Jusante, com destaque para o ponto Jusante. Apenas no mês de janeiro/2012 este quadro não se manteve. Aqui se faz necessária uma observação referente à coleta do mês de janeiro/2012, que foi realizada durante um período chuvoso, ocorrendo o carreamento de material para o arroio, e possivelmente influenciando nos resultados da coleta.

Conforme abordado no item 4.2 "Caracterização da área de estudo" houve uma recuperação da vegetação da mata ciliar e da vegetação lêntica com destaque para o ponto Jusante, que apresenta maior quantidade de plantas aquáticas, sugerindo ser este um fator importante na melhora dos índices de qualidade de água pelo processo de autodepuração.

A Figura 42 mostra a comparação dos resultados do IQA com o índice pluviométrico que buscou avaliar se a pluviometria teve influência sobre os resultados encontrados. Foi possível observar que nos meses de agosto/2011 e janeiro/2012 houve o maior índice pluviométrico.

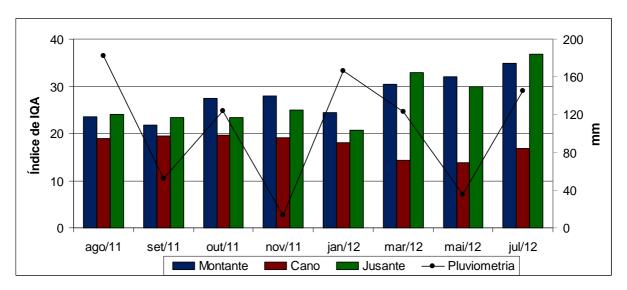


Figura 42 - IQA e índice pluviométrico do período.

Observando a Figura 42, verifica-se que o aumento da quantidade de chuvas não aumentou os valores do IQA como sugere Coradi et al. (2009), que observou o aumento dos valores de IQA durante o período de maior ocorrência das chuvas. Segundo o autor, isso pode ser atribuído, provavelmente, ao efeito diluição que ocorre m função do aumento da vazão dos cursos de água e a consequente redução na concentração de contaminantes, tal como observado por Molina et al. (2006) e Coradi et al. (2009). Observando a Figura 42, constata-se que o segundo maior índice de IQA registrado para o ponto de coleta Montante foi no mês de maio onde ocorreu um dos menores índices pluviométricos. Para ambos os pontos (Montante e Jusante) houve uma diminuição do IQA no mês de janeiro, mês com alto índice pluviométrico, diferente do que ocorreu em julho, onde houve um aumento do IQA e aumento do índice pluviométrico. Estes resultados sugerem que o índice pluviométrico teve pouca influência nos resultados do IQA.

Silva et al. (2006) encontraram menores valores de OD nos meses chuvosos comparados aos demais meses e, Molina et al. (2006 apud CORADI et al., 2009) justificaram

o fato, devido ao aumento dos sólidos em suspensão e da turbidez, além do aumento da matéria orgânica no ecossistema aquático que, para sua decomposição microbiana, consome grande parte ou a totalidade do OD. A baixa taxa fotossintética do fitoplâncton associada à redução da transparência do meio aquático devido aos sólidos em suspensão também está relacionada à redução do OD (CORADI, 2009). Em cursos de água como o que foi realizado o monitoramento, cujo leito e as margens são arenosos, o aumento da quantidade de chuva pode interferir no valor do IQA pelo aumento do transporte de sedimento e solapamento das margens.

No entanto, assim como observado por Coradi et al. (2009), nas amostras analisadas, apesar do aumento da concentração de nutrientes nos corpos de água e decréscimo nas concentrações de OD para os meses de outubro e julho, não foi verificado o aumento nos valores de DBO.

Levando-se em conta os parâmetros analisados e a análise microbiológica, o corpo de água estudado pode ser classificado como Classe 4 de acordo com a Resolução CONAMA 357:2005, que limita em 4.000mg/L a presença de *E. coli* em águas superficiais para os pontos Montante e Jusante. Já para o ponto Cano, baseando-se no CONSEMA 128:2006, os parâmetros analisados apontam como sendo local de lançamento de efluente sanitário, com altas concentrações de *E.coli*. Com base na Resolução CONAMA 430:2011 Art. 4 § 1º o lançamento no corpo receptor não deve exceder a capacidade de suporte, ou seja, valor máximo de determinado poluente que o corpo hídrico pode receber, sem comprometer a qualidade da água e seus usos determinados pela classe de enquadramento (BRASIL, 2012). A quantidade verificada de *E. Coli* para o ponto Jusante pode ser atribuída ao ponto Cano, comprometendo assim a qualidade da água e servindo de parâmetro para classificação das águas do arroio em estudo como Classe 4 segundo a Resolução CONAMA 420:2009.

De acordo com a Resolução CONAMA 357:2005 Art.9 § 2º nos casos onde a metodologia analítica disponível for insuficiente para quantificar as concentrações das substâncias como as apresentadas na Tabela 18, os sedimentos e/ou biota aquática poderão ser investigados quanto à presença eventual dessas substâncias a fim de se avaliar a qualidade da água.

### 4.4.4 Resultado para Fluorescência de Raios X para água.

O resultado da Fluorescência de Raios X (Tabela 20) nas amostras coletadas na água do arroio mostram como elemento majoritário o enxofre.

Água Si Fe Al K Ca S Ti P Zr Mn Zn Cu Sr Rb Ge Amostra Montante Agosto/11 Cano Jusante Montante Setembro/11 Cano Jusante Montante Outubro/11 Cano **Jusante** Montante Novembro/11 Cano Jusante Montante Janeiro/12 Cano Jusante Montante março/12 Cano Jusante Montante Maio/12 Cano Jusante Montante Julho/12 Cano Jusante Abril/12 Poço Legenda

Tabela 20 - Resultado da análise de Fluorescência de Raios X para água.

Legenda

Elemento majoritário

Elemento menor quantidade

Elemento traço

No resultado das amostras de água, o elemento majoritário foi o S, seguido do Si em menor quantidade. O Si presente na água justifica-se pela característica do solo da região que é arenoso, e pelo carreamento de sedimentos das margens do arroio. Também aparece em algumas amostras de água o Cu como elemento traço.

Segundo Hubuss et al. (2005), o S está presente na água na forma de o íon sulfato e o gás sulfídrico, sendo que íon sulfato tem grande importância na manutenção do ecossistema.

Apesar de ser de ocorrência natural em corpos aquáticos, Hubuss et al. (2005) salientam que a concentração desse elemento vem aumentando, sendo que as principais fontes de S nos ambientes aquáticos são: decomposição de rochas, chuvas (lavagem da atmosfera) e agricultura (através da aplicação de adubos contendo enxofre). O transporte de gases e material particulado presente atmosfera, contendo enxofre e, posterior precipitação com as chuvas, tem sido apontada como a principal causa para o aumento da concentração de enxofre em águas superficiais. Segundo Osório Filho et al. (2007), a média mensal da quantidade de SO<sub>4</sub> que entra no solo pela água da chuva é de 0,8 kg por hectare, e em solos com cobertura de gramíneas (necessitam baixas quantidades de S), grande parte do sulfato percola nos perfis do solo contaminando a água. O enxofre também é um subproduto indesejável da queima dos combustíveis fósseis, já que a gasolina e o óleo Diesel, por exemplo, possuem em sua formulação dióxido de enxofre (PETROBRÁS, 2012).

Uma hipótese levantada para a presença de enxofre como elemento majoritário nas amostras de água, mas que necessitaria de maiores investigações é de que esteja relacionada à presença de BTEX proveniente da lavagem dos tanques de armazenamento de um posto de combustível próximo ao arroio, segundo informações da diretoria da empresa onde foi realizado este estudo.

O elemento cobre (Cu) que aparece como elemento traço chama a atenção por estar presente em quase todas as amostras de água, inclusive na água subterrânea (poço). De acordo com Montovani (2009) apesar da presença desse elemento ser de ocorrência natural, estudos têm revelado um aumento na concentração do Cu devido às aplicações sucessivas de inseticidas e herbicidas para controle de pragas (a calda bordalesa é um exemplo). Em solos arenosos o Cu é rapidamente lixiviado, podendo ocorrer a contaminação das camadas mais profundas, contaminando as águas subterrâneas (MONTOVANI, 2009).

# 4.5 INVESTIGAÇÃO DE CONTAMINANTES: FENOL, FORMALDEÍDO E BFA.

A investigação para verificar presença de Fenol, Formaldeído e BFA nas amostras de solo e água não detectou a presença destes compostos. De acordo com Cunha (2005 apud PIZZOLATO et al. 1996), em termos ambientais, este tipo de investigação é importante, pois mesmo em baixas concentrações (acima de 0,01mg/L) os compostos fenólicos podem ser nocivos a saúde humana.

No Brasil, mais especificamente no RS, a Resolução CONSEMA 128:2006 permite ou recomenda o lançamento de efluentes líquidos nos corpos hídricos por suas fontes

poluidoras com valores máximos de fenol total de 0,1mg L-1(ANEXO II). O mesmo autor salienta que seus estudos mostraram que o BFA é raramente observado em águas superficiais. Suas pesquisas detectaram concentrações muito pequenas deste composto em águas superficiais, visto que é rapidamente biodegradado no meio ambiente, além de apresentar baixo potencial bioacumulativo.

A NBR 10004:04 indica a metodologia do *Standard Methods* para a determinação de fenol total em águas, utilizando o método de extração com clorofórmio, onde os compostos fenólicos destiláveis por vapor reagem com 4-aminoantipirina em pH 7,9 ± 0,1 na presença de ferrocianeto de potássio para formar um corante colorido de antipirina. Este corante é extraído da solução aquosa com clorofórmio e a absorbância é medida a 460 nm. A metodologia utilizada pelo laboratório neste trabalho foi a recomendada para fenol e formaldeído, não detectando presença destes compostos. Para o BFA foi utilizado o método EPA 8270-C, não detectando a presença deste composto nas amostras.

A não detecção do fenol e BFA em águas superficiais pode ser explicada segundo Lanttazio, Lanttazio e Cardinali (2006) pelo fato de que os fenóis são solúveis em água e com poucas exceções, a solubilidade em água aumenta com o número de grupos hidroxila presentes. Alguns compostos fenólicos são solubilizados em hidróxido de sódio e carbonato de sódio em meio líquido com pH alcalino. As amostras de água em estudo não apresentaram pH ácido, variando de 6 a 8, sugerindo que pode contribuir para uma maior solubilidade deste composto no local.

Nas amostras de solo da área em estudo o fenol não foi detectado, contrariamente a que foi observado por Cunha (2005), que analisou a quantidade de fenol em solos com e sem disposição de resíduos de fundição. Nos solos sem o resíduo, Cunha (2005) detectou a concentração de fenol de 15,9mg/kg na superfície e 8 mg/kg nas camadas mais profundas e no solo com disposição de resíduo areia de fundição a quantidade encontrada para a superfície foi de 34 mg/kg e 8mg/kg nas camadas mais profundas. A matéria orgânica presente nas camadas mais superficiais foi apontada pelo autor, como responsável pela diferença encontrada (CUNHA, 2005). Plaza-Bolaños et al. (2012), analisaram solos de uma província no sudeste da Espanha e detectaram limites inferiores ao aplicado pela legislação espanhola que é de 10 mg/kg para os compostos fenólicos. Segundo os autores, os compostos fenólicos são menos persistentes no solo, por serem mais solúveis em água, dificultando sua detecção.

Corroborando com os resultados encontrados neste trabalho, Cunha (2005), apresentou ensaios de solubilização onde foi detectado fenol nas areias de fundição a serem

descartadas, tanto na AV como na AFUF. Entretanto, nas amostras de solos realizadas neste estudo, esse parâmetro não foi mais detectado, indicando que o fenol presente no material pode ter se diluído ou degradado pela ação do meio em que se encontra possivelmente em função do tipo de solo ser arenoso, diferente do solo estudado por Cunha (2005) que é argiloso.

# 4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As análises estatísticas estão apresentadas na seguinte ordem: solo e resíduo AFUF (areia destorroada), solo (Muro, Divisa e Referência), água (agrupando os pontos de coleta Montante, Cano e Jusante) e IQA.

# 4.6.1 Resultado da análise estatística para solo e resíduo AFUF (areia destorroada).

Foi realizada uma comparação dos pontos de coleta de solo e da areia destorroada em relação às variáveis químicas e a correlação dessas variáveis com base nos dados obtidos dos ensaios de lixiviação e solubilização. Para a comparação do solo com o resíduo foram utilizadas somente as variáveis do solo e do solubilizado cujos valores ficaram acima do limite detectável em ao menos uma das quatro amostras (solo e areia destorroada). Para esta análise utilizou-se o método da Análise PCoA.

A análise de coordenadas principais agrupou as três amostras de solo (Muro, Referência e Divisa) e a amostra da areia destorroada (Solubilizado) conforme similaridade das concentrações/valores das variáveis químicas analisadas (Figura 43). Os dois primeiros eixos da ordenação explicaram 89% da variação nos dados químicos das quatro amostras. O primeiro eixo (PCo1) explicou 69% da variação nas condições químicas e separou as amostras da areia destorroada e do solo Divisa das amostras de solo do Muro e Referência, sendo que as amostras do Muro e de Referência foram as mais similares entre si (Figura 43). As variáveis químicas relacionadas a essa segregação foram valores mais elevados de fluoreto, alumínio e nitrato nas amostras de areia destorroada e solo Divisa, enquanto que as amostras de solo Muro e Referência caracterizaram-se por valores mais elevados de sódio, zinco e cloretos.

O segundo eixo (PCo2) explicou 20% da variação nas condições químicas e separou a amostra de areia destorroada das três amostras de solo (Figura 43). As amostras de solo diferenciaram-se das amostras de areia destorroadas por valores menores de fenol, manganês, surfactantes e ferro (Figura 43). O aumento dos valores de fluoreto esteve positivamente correlacionado ao aumento nas concentrações de alumínio, ferro, fenol,

manganês, surfactantes e nitrato e negativamente correlacionado com os valores de sódio, cloretos e zinco.

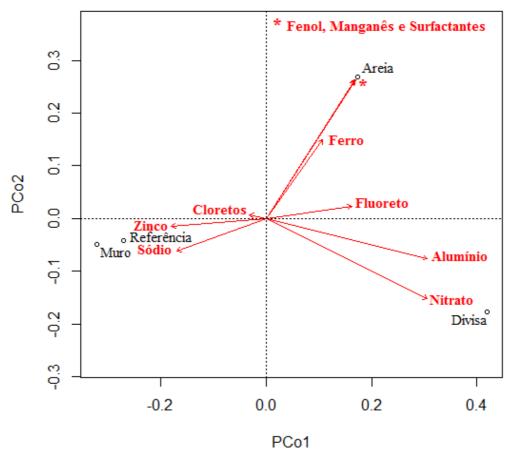


Figura 43 - Ordenação das amostras de solo e areia destorroada.

Com base nas características químicas analisadas.

# 4.6.2 Análise estatística do solo.

A análise estatística do solo foi baseada nos resultados da investigação de metais no solo (Fe, Al e Cr). Para a comparação entre os três locais ao longo do período estudado utilizou-se Análise Kruskal-Wallis.

Os teores de cromo e alumínio foram similares entre os três locais analisados considerando os valores obtidos nos meses de agosto/11, novembro/11 e março/12 (cromo: H=3,652; df=2; p=0,161 e alumínio: H=2,489; df=2; p=0,288). Entretanto, os valores de ferro variaram entre os locais (H=6,489; df=2; p=0,039), sendo que os valores mais elevados foram verificados nas amostras Muro (Figura 44).

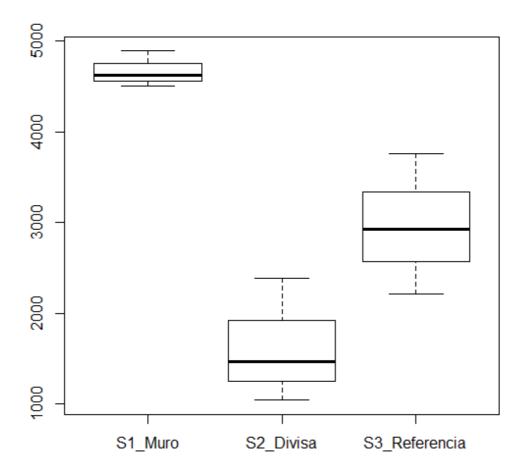


Figura 44 - Variação dos teores de ferro.

Nos três locais analisados conforme dos teores mensurados nos meses de agosto/11, novembro/11 e março/12.

#### 4.6.3 Analise estatística da água - Comparação das variáveis entre Montante e Jusante.

A comparação entre as variáreis da água entre os pontos Montante e Jusante foi realizada por meio do Teste dos Postos como Sinais de Wilcoxon.

Entre as variáveis da água apenas o teor de nitrogênio total e Fe total diferiram entre Montante e Jusante (nitrogênio total: Z=-1,9604; p=0,050 e ferro: Z = -2,3805; p-value = 0,016), sendo que os maiores valores foram verificados no ponto Jusante (Figura 45). Não foram verificadas diferenças entre Montante e Jusante para o IQA (Z=0,9802; p=0,383), DBO (Z=-0,2106-; p=0,883), DQO (Z=-0,2106; p=0,891), OD (Z=0,2807; p=0,813), SS (Z=-0,0701; p=0,968), ST (Z=-1,5403; p=0,148), turbidez (Z=1,1202; p=0,313), pH (Z=1,8204; p=0,078), dureza (Z=-1,0647; p=0,375), cloretos (Z=-1,0633; p=0,328), Al (Z=-0,7001; p=0,547), coliformes totais (Z=0,5601; p=0,641) e  $E.\ coli\ (Z=-0,3037; p=0,75)$ .

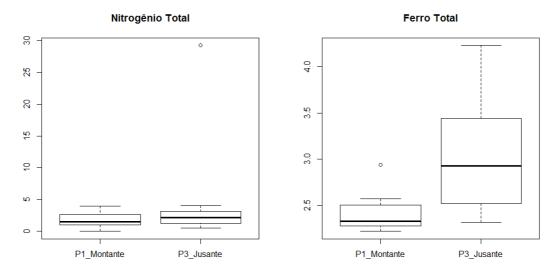


Figura 45 - Nitrogênio total (esq.) e Ferro total (dir.).

A variação do nitrogênio foi pequena entre Montante e Jusante, mas mesmo assim foi significativamente maior na Jusante. O mesmo ocorreu na comparação entre os teores de ferro nesses locais, entretanto a diferença entre Montante e Jusante se mostrou mais evidente para este elemento.

#### 4.6.4 Análise estatística da água

Para a análise das correlações entre as variáveis da água nos pontos Montante e Jusante utilizou-se a Análise das Coordenadas Principais. Essa análise multivariada foi realizada através da ordenação dos locais de amostragem com base nas características físicas, químicas e biológicas da água e correlação entre essas variáveis (Figura 46 e Figura 47). A Análise de Coordenadas Principais apresentada na Figura 47 agrupou amostras de água conforme similaridade das variáveis entre os pontos amostrais (Montante e Jusante) ao longo das oito coletas temporais. É possível visualizar que os dois primeiros eixos da ordenação explicaram 56% da variação na condição químicas, físicas e biológica da água nos dois pontos amostrais ao longo das oito amostragens temporais. O primeiro eixo (PCo1) explicou 35% e o segundo eixo (PCo2) explicou 21% da variação nas condições químicas, físicas e biológicas da água ao longo das oito amostragens. A similaridade das amostras seguiu um padrão temporal, no qual as amostras de Montante e Jusante apresentaram uma alta similaridade na maioria dos meses estudados, exceto nos meses de outubro/2011, janeiro/2012 e julho/2012 quando ocorreram diferenças mais evidentes entre os pontos Montante e Jusante de acordo com as variáveis da água. As variações nos meses de outubro/ 2011 e julho/2012 foram representadas principalmente por um aumento nos valores de cloretos a Montante e a variação no mês janeiro/2012 pelo aumento do nitrogênio a Jusante.

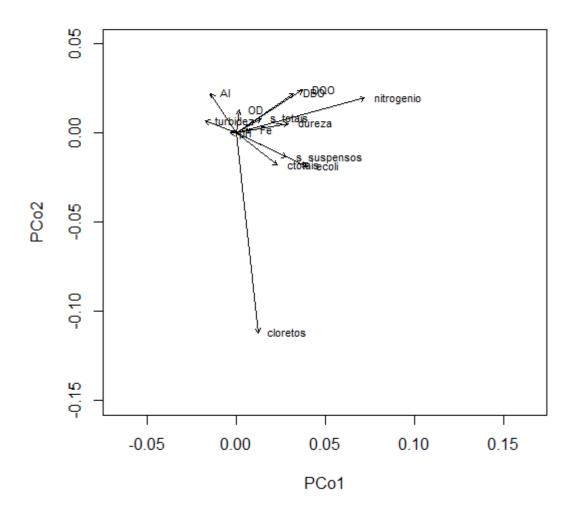


Figura 46 - Ordenação das amostras de água.

Com base nas características, físicas químicas e biológicas analisadas.

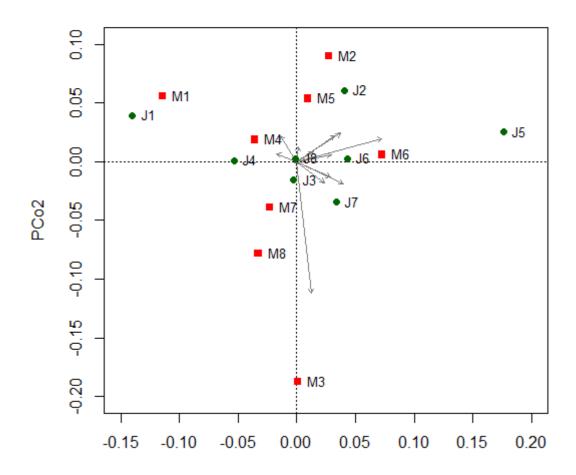


Figura 47 - Ordenação das amostras de água.

Conforme similaridade das variáveis entre os pontos amostrais (Montante e Jusante) ao longo do período amostral. As letras correspondem aos locais (M=montante e J=jusante) os respectivos números as datas de amostragem (1=agosto/2011, 2=setembro/2011, 3=outubro/2011, 4=novembro/2011, 5=janeiro/2012, 6=março/2012, 7=maio/2012 e 8=julho/2012)

# 4.6.5 Analise do IQA e Pluviometria

Na Tabela 21 são apresentadas as correlações de Pearson entre pluviometria e IQA, e em negrito a correlação significativa (p<0,05).

	mm	Montante	Cano	Jusante
mm	1	-0,091	0,106	-0,002
Montante	-0,091	1	-0,672	0,876
Cano	0,106	-0,672	1	-0,8588
Jusante	-0,002	0,876	-0,680	1

Em negrito as correlações significativas (p<0,05).

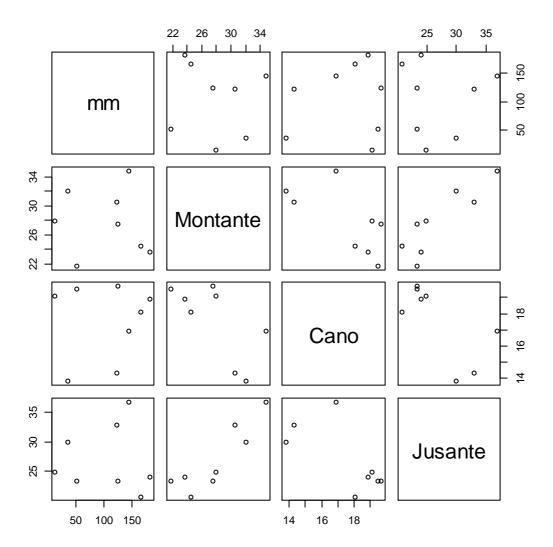


Figura 48 - Representação gráfica para correlação entre índice pluviométrico e IQA.

De acordo com a tabla 21, observa-se que a precipitação não influenciou nos valores do IQA nos três pontos amostrais ao longo dos meses analisados (p>0,05). Os valores

de IQA do Cano não estiveram correlacionados com os valores calculados para Montante e Jusante (p=0,068, p=0,063, respectivamente). Entretanto os valores de IQA de Montante e Jusante estiveram positivamente correlacionados (p=0,004). Esse resultado indica o aumento do IQA no ponto Montante representava um aumento no ponto Jusante, ao longo dos meses amostrados.

Esses estudos corroboram com os resultados encontrados neste trabalho onde o impacto gerado no local do estudo pode ter sido abrandado devido à autodepuração do corpo hídrico e a restauração da vegetação, não tendo influência importante sobre o IQA, mas observado na macrofauna como observado por BARBOSA et al.(2006); MARQUES; BARBOSA (2005); POMPEU, ALVES, CALLISTO (2005); CORBI (2006); NORTHINGTHON, HERSEY (2006); STRIEDER et al.(2006); KÖLLING et al. (2008); AMORIM E CASTILLO (2009); PAULA e FONSECA-GESSNER (2010); NUNES et al. (2010).

# 4.7 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA.

Para avaliação da água subterrânea, foram utilizados os resultados da coleta da água do poço artesiano que abastece a empresa. O resultado da análise na água do poço está representado na Tabela 22.

Tabela 22 - Análise da água do poço artesiano onde ND=(não detectado).

Mês Abril/2012			
Parâmetro	LD mg/L	Resultado	PORTARIA 2914/2011
DQO	2,000	30	N/D
DBO5	2,000	12	N/D
Oxigênio Dissolvido	0,000	8,9	N/D
Dureza Total	1,500	31	500mg/L
Cloretos	1,500	1	N/D
Nitrogênio Total Kjedhal	0,200	0,58	ND
Sólidos Suspensos	1,000	2	N/D
Sólidos Totais	1,000	87	1.000mg/L
Turbidez	0,100	0,37	< 5 UT
pН	0,010	7,78	6 a 9,5
Formaldeído	0,500	0	N/D
Fenol	0,003	0	N/D
Teor de Alumínio	0,100	0	0,2mg/L
Teor de Ferro Total	0,070	0,08	0,3mg/L
Teor de Cromo Total	0,005	0	0,05mg/L

Não foi detectada a presença de coliformes Termotolerantes nem *E.coli* na amostra analisada. De acordo com a Portaria 2914/2011 que estabelece procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de

potabilidade, a água do local da amostra estaria apta para consumo para todos os parâmetros analisados com exceção do Fe. Para os parâmetros estabelecidos pelo CONAMA 396:2008 a amostra em questão encontra-se dentro dos padrões orientadores. Aplicando-se o índice de qualidade da água-IQA com os dados da Tabela 22 e mais a análise microbiológica, o mesmo ficou em 40,5, sendo classificado como ruim na tabela para o Estado do Rio Grande do Sul, sugerindo que o IQA não seria o índice mais adequado para análise de água subterrânea e de consumo. Segundo Khalil, Ouarda e St-Hilaire (2011) existem deficiências na aplicação de parâmetros como o IQA na avaliação da qualidade da água, sendo necessária uma abordagem mais ampla para este tipo de avaliação. Para os compostos fenólicos analisados, é possível sugerir que o resíduo de AFUF depositado no local não contaminou a água subterrânea, não sendo detectados na amostra de água do poço.

# 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

# 5.1 CONCLUSÕES

Na caracterização ambiental, o resíduo AFUF não excedeu os limites no extrato lixiviado em nenhum dos parâmetros de acordo com a ABNT NBR 10005:2004, não sendo considerado um resíduo Classe I - perigoso nas condições do presente trabalho. Já o extrato solubilizado das amostras em estudo apresentou alguns valores que excederam os limites da ABNT NBR 10006:2004. São eles: Fenol, Fluoreto, Al e Fe, permitindo classificar o resíduo como Classe IIA – Não Inerte.

Nas análises químicas, o percentual de perda ao fogo diminui gradativamente da amostra de areia preparada (alta concentração de resina com fenol) para a amostra destorroada e regenerada (baixa concentração de resina) sugerindo, que o fenol, presente nos moldes, com o aquecimento é transferido para a atmosfera por gaseificação.

Na caracterização do solo foi possível observar valores elevados para Al e Fe, destacando para estes dois elementos, o ponto de coleta Muro que teve a maior concentração nas três amostragens. Para o elemento Cr os valores encontrados em todas as amostras estão de acordo com os valores de referência orientadores para solos industriais conforme a Resolução CONAMA 420:2009.

Os metais Al, Fe e Cr foram relacionados com o índice pluviométrico do período para analisar se houve influência sobre a quantidade destes metais no solo. Com exceção do Fe (Muro/Março/2012), a quantidade de chuva parece diminuir a quantidade dos metais Fe e Al presentes no solo, sugerindo que estes elementos encontram-se na forma que facilite sua lixiviação. Já para o Cr o comportamento é inverso, sendo que as maiores concentrações desse elemento do solo foram detectadas nos períodos de maior pluviometria.

Na caracterização ambiental, o resultado do extrato lixiviado para as amostras de solo, mostrou que os parâmetros encontram-se dentro dos limites estipulados de acordo com a ABNT NBR 10005:2004. Já no extrato solubilizado os parâmetros de Al, Fe e Fluoreto excederam o limite preconizado pela ABNT NBR 10006:20004. O Al determinado na solubilização foi superior a 0,2mg/L para todos os solos, sendo que o solo Divisa foi o que apresentou maior concentração.

A concentração de fluoreto acima de 1,5mg/L no solubilizado foi detectado somente na amostra de solo Divisa, local onde ocorreu a maior disposição de resíduos de fundição ao longo do tempo.

Os valores encontrados de Fluoreto acima dos padrões estabelecidos pela NBR 10006:2004 podem sugerir contaminação de origem industrial, já que o ponto amostral Divisa teve valores bem acima dos valores orientadores para Fluoreto.

Na avaliação da qualidade da água os valores obtidos para o IQA classificam os pontos amostrais como Ruim (Montante e Jusante) e Péssimo (Cano). Foi realizada uma comparação dos resultados do IQA com o índice pluviométrico e verificou-se que o aumento da quantidade de chuvas não aumentou os valores do IQA, mas o índice teve um aumento ao longo do período com destaque para o ponto Jusante que apresenta maior quantidade de plantas aquáticas.

No resultado da Fluorescência de Raios X para as amostras de água, o elemento majoritário foi o S, seguido do Si em menor quantidade.

A investigação para verificar presença de Fenol, Formaldeído e BFA nas amostras de água e solo não detectou a presença destes compostos. Os limites utilizados para detecção foram: 0,05mg/kg (BFA), 0, 003mg/kg (Fenol) e 1,1mg/g (Formaldeído), sendo os dois últimos baseados na ABNT NBR 10004:2004.

Na avaliação da água subterrânea, de acordo com a Portaria 2914/2011, a água do poço estaria apta para consumo para todos os parâmetros analisados com exceção do Fe. Para os parâmetros estabelecidos pelo CONAMA 357:2005 a amostra em questão encontra-se dentro dos padrões orientadores.

A análise estatística aplicada aos dados levantados corrobora com os resultados encontrados neste trabalho onde o impacto gerado no local do estudo pode ter sido abrandado devido à autodepuração do corpo hídrico e a restauração da vegetação, não tendo influência importante sobre o IQA, mas observado na macrofauna.

Com relação à degradação ambiental gerada com a disposição de AFUF os procedimentos sugeridos para recuperação estão se mostrando efetivos para recuperar a cobertura vegetal. Como consequência a qualidade ambiental total da área pôde ser observada fazendo com que melhorasse também a qualidade de água, sendo possível visualizar organismos aquáticos como peixes e macroinvertebrados considerados bioindicadores. Estes não eram detectados no início do trabalho (Agosto/2011), voltando a ocorrer simultaneamente com melhora da cobertura vegetal da área, da mata ciliar e da vegetação lêntica, que interfere nos fluxos de estabelecimento das comunidades aquáticas e autodepuração.

# 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Seria enriquecedor em trabalhos futuros do ponto de vista da pesquisa e como uma continuação deste trabalho, incluir estudos de fisiologia vegetal com o objetivo de levar em conta os efeitos dos contaminantes armazenados e do estresse sobre o desenvolvimento da planta através da alteração do índice de área foliar. Esta pesquisa indicaria se ocorreu absorção ou não em quantidades acima do limite pelas plantas de fenol. Os resultados poderiam justificar o fato de não haver sido detectado fenol na área com disposição do resíduo AFUF.

A continuidade do monitoramento da área é sugerida como forma de verificar se os contaminantes encontrados no local e no resíduo serão estabilizados, ou absorvidos pela vegetação e organismos aquáticos.

Como o BFA não foi detectado nas amostras de solo e água, ensaios de ecotoxicidade em organismos aquáticos seriam de grande relevância para avaliar a presença deste composto. Recomenda-se também que o CONAMA passe a considerar os contaminantes considerados disruptores endócrinos, entre eles o BFA, como passíveis de controle, estabelecendo limites para os efluentes industriais, águas superficiais e solos devido serem estes compostos extremamente danosos aos seres humanos e ao meio ambiente.

Aplicar o Índice Biótico de Famílias de macroinvertebrados bentônicos como bioindicadores da qualidade da água para avaliar as mudanças ocorridas no ambiente com a disposição do resíduo AFUF e a recuperação da cobertura vegetal da margem e da vegetação aquática.

Realizar uma investigação de contaminantes em profundidade e deslocamento da pluma de contaminação para determinar a profundidade da contaminação e o deslocamento da pluma de contaminação Tais técnicas caracterizam-se pela interpretação de estruturas a partir de propriedades geológicas locais e do contraste entre as propriedades físicas dos materiais em subsuperfície, como por exemplo, a resistividade ou condutividade elétrica, a permissividade dielétrica, o magnetismo, a densidade, etc.

Um monitoramento poderia ser realizado dentro do processo produtivo para saber em que temperatura os compostos fenólicos são eliminados dos moldes e quais os gases gerados durante o processo de aquecimento. Esses dados seriam importantes para confirmar a transferência dos compostos fenólicos para a fase gasosa justificando a necessidade do controle de emissões gasosas nas empresas.

Realizar estudos para verificar a quantidade de metais e fenol absorvidos pela parte aérea das plantas no local por ser um dos índices mais utilizados para a avaliação da biodisponibilidade desses elementos no solo. Costa (2005) também destaca a importância de estudos "in situ" para este tipo de avaliação, pois os extratores usualmente empregados em ensaios laboratoriais não conseguem simular as reações naturais que ocorrem na rizosfera. Estes resultados são importantes, pois a mobilidade dos metais está relacionada ao potencial de contaminação de águas subterrâneas e superficiais.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIFA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO. Revista da ABIFA- Fundição e Matérias Primas. Ed. 77. 26 p. Ano 2007.
Revista da ABIFA- Revista da ABIFA Fundições e Materiais. Ed. 123. Ano XIII, agosto 2010.
Guia Abifa de Fundição. Anuário 2012. p. 22.
CEMP (Comissão de Estudos de Matérias Primas) n° 120: Materiais para Fundição – <b>Determinação da Perda ao Fogo</b> . São Paulo: ABIFA, 2003.
CEMP (Comissão de Estudos de Matérias Primas) n° 081: Materiais para Fundição – <b>Determinação da Distribuição Granulométrica</b> . São Paulo: ABIFA, 2003.
COMISSÃO DE MEIO AMBIENTE. <b>Manual de regeneração e reuso de areias de fundição</b> . São Paulo: ABIFA p. 1- 49. 1999.
ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. <b>NBR 14001:</b> Sistema de Gestão Ambiental – Requisitos com orientação para uso. São Paulo, 2004. 27 p.
NBR ISO 14031: Gestão Ambiental: Avaliação de Desempenho Ambiental Diretrizes. Norma Técnica. Rio de Janeiro - RJ, 2004, 32 p.
NBR 10004: Resíduos sólidos: Classificação. Rio de Janeiro, 2004, 71 p.
NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004. 16 p.
NBR 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 3 p.
NBR 10007: Amostragem de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro. 2004. 21 p.
NBR 15984: Areia Descartada de Fundição — Central de processamento, armazenamento e destinação — (CPAD), Rio de Janeiro, 2011, 17 p.
NBR 7211: Agregados para concreto – Especificação. Rio de Janeiro, 2005, 10p.
NBR 12671: Areia coberta e descoberta para fundição - Determinação da resistência à tração a frio - Método de ensaio, Rio de Janeiro, 1992.
ADEGAS, Roseane Gonçalves. <b>Perfil ambiental dos processos de fundição ferrosa que utilizam apenas areias no Estado do Rio Grande do Sul</b> . 2007. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2007.

ADEGAS, Roseane Gonçalves; BERNARDES, Andrea Moura. Avaliação do gerenciamento das areias geradas nas fundições de ferro do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. **FEPAM** 

**em Revista**, Porto Alegre, v.2, n. 1, p. 4-10, jan./dez. 2008

ALVEZ, Gustavo Antonio Ruffeil et al. Atividade da Álcool Desidrogenase e Lactato Desidrogenase em plantas jovens de Ipê-Amarelo (Tabebuia serratifolia (Vahl) Nicholson) em Condições de Déficit Hídrico e Alagamento. In. REUNIÃO CIENTÍFICA DA REDE CTPETRO AMAZÕNIA. 3., Manaus.AM. 2010.

AMERICAN FOUNDRY SOCIETY – AFS. Disponível em: http://www.afslibrary.com/. Acesso em: 18 out. 2011.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B. et al. Solubilidade de Metais Pesados Tratados com Resíduo Siderúrgico. **Revista Brasileira Ciências do Solo**, n. 16, p. 9-21, 1997.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION (Ed.) Standard methods for examination of water and wastewater. 21. ed. Washington: APHA, 2005.

AMORIM A.C.; CASTILLO; R., Macroinvertebrados Bentônicos Como Bioindicadores da Qualidade da Água do Baixo Rio Perequê, Cubatão, São Paulo, Brasil. **Biodiversidade Pampeana**, 1679-6179 PUCRS, Uruguaiana, 7(1):16-22, 2009. ISSN 1679-6179.

ARAÚJO, José Ribamar Gusmão et al. Alteração na atividade de peroxidase e concentração de fenóis em microtangerinas (*Citruss pp.*) infectadas por *Phytophthora parasítica*. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 6, n. 1, p. 1-5, jan./mar. 2008. ISSN 1980-4849/1679-2343.

ANA. Agencia Nacional de águas. Portal da Qualidade de águas. Disponível em: <a href="http://pnqa.ana.gov.br/IndicadoresQA/IndiceQA.aspx.">http://pnqa.ana.gov.br/IndicadoresQA/IndiceQA.aspx.</a> Acesso em: 26 nov.2011.

ANDRADE, Ricardo M. et al. Foundry sand recycling in the troughs of blast furnaces: a technical note. **Journal of Materials Processing Technology** 159 125–134. 2005. doi:10.1016/j.jmatprotec.2003.10.021.

ANDRADE, André F. M.; AMARAL, Nelson M. B.; MANZUR, Nelson. Teor de zinco, cádmio e chumbo em plantas de arroz em solos incubados com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.14, n. 10, p. 1087–1093, 2010.

ANDRADE Rodrigo da Rocha et al. Avaliação do Índice de Qualidade de água (IQA) do Lago Guaíba, RS no período de 2000 a 2009. In. SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL- ABES, 8, 2012, Porto Alegre, Anais... Porto Alegre, RS, 2012.

ARAÚJO, Ademir Sergio Ferreira; MONTEIRO, Regina Teresa Rosim. Biological Indicators of soil quality. **Biosci. J.** Uberlândia, v. 23, n. 3, p. 66-75, July./Sept. 2007.

ARIAS, Ana Rosa Linde et al. Utilização de bioindicadores na avaliação de impacto e no monitoramento da contaminação de rios e córregos por agrotóxicos. **Ciência e Saúde Coletiva**, vol. 12, n. 001. p 61-72. 2007. ISSN: 1413-8123.

BACCHI, Denise de La Corte; LANDIM, Paulo Milton Barbosa; ESTON, Sergio Médici. Aspectos e impactos ambientais de pedreira em área urbana. Revista Escola Minas v.59 n. 1 Ouro Preto Jan./Mar. 2006. doi.org/10.1590/S037044672006000100007.

BALENSIEFER, Mauricio. Recuperação de áreas degradadas. 115 p.Ed. SOBRADE. 2011.

BARBOSA, Luiz. Mauro et al. Manual para Recuperação de Áreas Degradadas do Estado De São Paulo: Matas Ciliares do Interior Paulista. Projeto de Políticas Públicas FAPESP nº 03/06423-9, São Paulo: Instituto de Botânica de São Paulo GEF – Global Environment Facility da SMA, 2006.

BARROS Yara Jurema et al., Indicadores de qualidade de solos de áreas de mineração e metalúrgica de chumbo. II – Mesofauna e Plantas. **Revista Brasileira Ciências do Solo,** n. 34 p. 1413-1426, 2010.

BARTEL, B. et al. Inputs to the active indole-3-acetic acid pool: de novosynthesis, conjugate hydrolysis, and indole-3-butyric acid b-oxidation. Journal of Plant Growth Regulatio.n.20: 198–216, 2001.

BECHARA, Fernando Campanhã et al. Unidades Demonstrativas de Restauração Ecológica através de Técnicas Nucleadoras de Biodiversidade. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 5, supl. 1, p. 9-11, jul. 2007.

BERTONCINI, E. I.; MATTIAZZO, M. E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira Ciências do Solo**, n. 23, p. 737-744, 1999.

BENTOMAR Disponível em <a href="http://www.bentomar.com.br/bentomar/produtos/resina-e-catalisadores.html">http://www.bentomar.com.br/bentomar/produtos/resina-e-catalisadores.html</a> Acesso em: 06 Out. 2011.

BESERRA, Marli Rocha et al. O Bisfenol A: Sua Utilização e a Atual Polêmica em Relação aos Possíveis Danos à Saúde Humana. **Revista Eletrônica TECCEN, Vassouras**, v. 5, n. 1 p. 37-46, jan./abr., 2012.

BEZERRA, Silvia Helena Loli. **De Professor para Professor a Pratica da Educação Ambiental na Sala de Aula.** 2010. 113f. Dissertação (Mestre em Ciências) Programa de Pós-Graduação em Educação Agrícola, Área de Concentração em Educação Agrícola. Universidade Rural Federal do Rio de Janeiro. Serotopédica, RJ. 2010.

BIANCO, C. et.al. Análise Quantitativa de Plastificante em Solo de Aterro Sanitário. In. CBECiMat - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18, **Anais...** 2008, Porto de Galinhas, PE, 2008.

BIOLLO, S.M.; SCHNEIDER, I.A.H. Utilização da Areia de Fundição na Fabricação de Blocos Cerâmicos. **Fundição Matérias-Primas**. V. 6, p.54-58,2003.

BORGES, Sandro Gasparetto. **Síntese e Caracterização de Resinas Fenólicas Líquidas do Tipo Novolaca Aplicáveis no Processo de Pultrusão**. 2004. 129f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-Escola de Engenharia- Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2004.

BRASIL, AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS- ANA. Portal da Qualidade de águas. Disponível em: http://pnqa.ana.gov.br/IndicadoresQA/IndiceQA.aspx.. Acesso em: 26 Nov. 2012.

BRASIL, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis-IBAMA. Instrução Normativa nº **04 de 13 de abril de 2011**. Visa Estabelecer procedimentos para elaboração de Projeto de Recuperação de Área Degradada - PRAD ou Área Alterada,

para fins de cumprimento da legislação ambiental, bem como dos Termos de Referência constantes dos Anexos I e II desta Instrução Normativa. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 de abril de 2011.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº **2.914, de 12 de dezembro de 2011.** Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF 13 de dezembro de 2011.

BRASIL, CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução n° **357 de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF, 17 de março de 2005. Disponível em: <a href="http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf">http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf</a>>. Acesso em: 03 Set. 2011. 23 p.

	Resolução	n <sup>o</sup>	001	de	<b>23</b> (	de j	janeiro	de	<b>1986</b> .	Estal	belece	e as	definiç	ões,	as
responsa	abilidades,	os ci	ritério	s bá	sicos	s e a	as diretr	izes	gerais	para	uso e	e imp	lementa	ação	da
Avaliaçã	ăo de Impa	cto A	Ambie	ental	com	o ui	m dos ii	nstru	mentos	da P	olític	a Nac	cional d	lo Me	oie
Ambien	te. <b>Diário (</b>	Oficia	al da	Uniã	o, p.	254	18 - 2549	, Br	asília, I	DF. 17	7 feve	reiro	de 1986	5.	
								,	,						

Resolução nº **430 de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, DF, 13 de maio de 2011.

Resolução nº **420 de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**, Nº 249, p. 81-84, Brasília, DF, 30 dez. 2009.

Resolução nº **396 de 03 de abril de 2008.** Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Brasília, DF, 07 abril 2008.

CALHEIRO, D.; METZ, D.C; KULAKOWSKI, P.M.; MORAES, C.A.M. Avaliação da reciclagem de AFUF. IN: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 65., **Anais...** ,2010, Rio de Janeiro, RJ, 2010.

CALLISTO, M.; GOULART M. Macroinvertebrados Bentônicos como Ferramenta para Avaliar a Saúde de Riachos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. V.6, n.1, p.81-82, 2001.

CAMARGO de, O. A. **Reações e interações de micronutrientes no solo.** 2006. Artigo em Hypertexto Disponível em:

<a href="http://www.infobibos.com/Artigos/2006\_3/micronutrientes/Index.htm">http://www.infobibos.com/Artigos/2006\_3/micronutrientes/Index.htm</a>. Acesso em: 27 Jun. 2012.

CARLSSON, Lisa A. M.; BERGFUR, Jenny; MILBERG, Per. Comparison of data from two vegetation monitoring methods in semi-natural grasslands. Environmental Monitoring and Assessment. n. 100 p.235–248, 2005.

- CARVALHO, J. Dos S. et al. Alterações Na Biomassa Microbiana de Um Argissolo Sob Cultivo de Pessegueiro e Doses de Agromineral Fonte de Potássio. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS, 20, 2011 Pelotas, **Anais...**, Pelotas, RS, 2011.
- CASAGRANDE, R.L.; KORF, E.P.; PEREIRA, L.A. Monitoramento das Águas do Rio Passo Fundo e Calibração do Modelo de Qualidade Qual2k. In. SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL- ABES, 8, 2012, Porto Alegre, **Anais...** Porto Alegre, RS, 2012.
- CASOTTI, Bruna Pretti; BEL FILHO, Egmar, CASTRO, Paulo Castor. Indústria de fundição: situação atual e perspectivas. **BNDES Setorial** 33, p. 121-162, 2011.
- CASSELLS, A.C.; CURY, R.F. Oxidative stress and physiological, epigenetic and genetic variability in plant tissue culture: implications for micropropagators and genetic engineers. **Plant Cell, Tissue and Organ Culture**, v.64, p.145 -157, 2001.
- CASTRO, Sebastião Venâncio. **Efeitos de metais pesados presentes na água sobre a estrutura das comunidades bentônicas do Alto Rio Das velhas MG**. 2006. 110 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2006.
- CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2007). Solo. Disponível em: www.cetesb.sp.gov.br. Acesso em: 28 Jul.2011.
- CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2001). Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, São Paulo SP.
- CILLA, M. S.; MORELLI, M. R. Uso de Resina Poliuretano Vegetal como Aglomerante para Moldes de Areia do Sistema de Cura a Frio. *Revista da ABIFA- Fundição & Matérias-Primas* Ano XI- Ed.137, p. 80-87, 2011.
- COELHO Maria Cristina S. Mautempo Dias. **O formaldeído em ambiente laboral: determinação do ácido fórmico em urina de trabalhadores de uma fábrica de produtora de formaldeído.** 2009. 142 f. Dissertação (Mestrado) Toxicologia Analítica, Clínica e Forense. Faculdade de Farmácia. Universidade de Porto. Portugal. 2009.
- COLVARA, J.G.; LIMA, A.S.; SILVA, W.P. Avaliação da contaminação de água subterrânea em poços artesianos no sul do Rio Grande do Sul. **Brazilian Jounal Food Technology**., II SSA, janeiro 2009.
- CORADI, P. C.; FIA, R.; PEREIRA-RAMIREZ, O. Avaliação da qualidade da água superficial dos cursos de água do município de Pelotas-RS, Brasil. **Revista Ambiente & Água An Interdisciplinary Journal of Applied Science**: v. 4, n. 2, 2009. ISSN = 1980-993X doi:10.4136/1980-993X.
- CORAZZA, Rosana Icassatti. Gestão ambiental e mudanças da estrutura organizacional. **RAE-eletrônica**, v. 2, n. 2, jul-dez. 2003. ISSN 1676-5648.

CORBI, Juliano José et al. Diagnóstico Ambiental de Metais e Organoclorados em Córregos Adjacentes a Áreas de Cultivo de Cana-De-Açúcar (Estado De São Paulo, Brasil). **Quimica Nova**, v. 29, No. 1, 61-65, 2006.

COSTA, Epitágoras Oliveira et al. Percolação de Poluentes em Solos Após Aplicação de Resíduos de Fábrica de Papel Reciclado. **Revista Floresta**, Curitiba, PR, v. 39, n. 2, p. 409-418, Cutiriba, PR, 2009.

COSTA, Luis Antonio. **Desenvolvimento e validação de metodologia de análise de Bisfenol em amostras de águas naturais por CG-EM**. 2008. 80 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Campo Grande, MS, 2008.

COSTA, Cláudia Neves. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul.** 2005. 110 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) — Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2005.

COSTA, C.; PINTO, S.; VENTORINI, L. A.; VIEIRA, A. Areia descartada de fundição em substituição ao agregado fino em misturas asfálticas para pavimentação. **Revista da ABIFA-Fundição & Matérias- Primas** - Ano XIII - Agosto – Ed. 123. p. 100-110. 2011.

CUNHA, Andréia Brito. Estudo da Contaminação por compostos Fenólicos de uma área Impactada por Resíduo de Areia de Fundição. 2005.113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Escola de Engenharia e Materiais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2005.

CUNHA, et al. Estudo da Contaminação por Compostos Fenólicos de uma área Impactada por Resíduo de Areia de Fundição. In. SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 5. 2006.ABES-RS, PUCRS, Porto Alegre, CDROM. Trabalho 142, 2006.

Da SILVA, G. V.; JARDIM, W. F. Um novo índice de qualidade das águas para proteção da vida aquática aplicado ao Rio Atibaia, Região de Campinas/Paulínia-SP. **Química Nova** 29 (4): 689-694.2006.

DEKLERK, G. J.; et al. The formation of adventitious roots: new concepts, new possibilities. **In Vitro Cell.Dev. Biol.** 35:189 – 199; 1999 b.Farmer, E. E.; Ryan, C. A. 1999.

DUGAN, Robert S.; DEES, Nikki H. The characterization of total and leachable metals in foundry molding sands. **Journal of Environmental Management**. USA. V. 90, p. 539-548, 2009.

DUGAN, Robert S.; KUKIER, Urzsula; LEE Brad. Blending foundry sands with soil: Effect on dehydrogenase activity. **Science of the Total Environment** v.357, p. 221 – 230, 2006. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.04.032

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA Solos. Disponível em: <a href="mailto:</a> <a href="http://www.cnpso.embrapa.br/producaosoja/tab/tab\_4\_1.htm">http://www.cnpso.embrapa.br/producaosoja/tab/tab\_4\_1.htm</a> <a href="http://www.c

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA Solos. Disponível em: <a href="http://www.cnpso.embrapa.br/producaosoja/tab/tab\_4\_1.htm">http://www.cnpso.embrapa.br/producaosoja/tab/tab\_4\_1.htm</a> Acesso em: 26 nov. 2011.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. Beneficial reuse of foundry sand: A review os state pratices. Disponível em:

<a href="http://www.epa.gov/sectors/sectorinfo/sectorprofiles/metalcasting/reuse.pdf">http://www.epa.gov/sectors/sectorinfo/sectorprofiles/metalcasting/reuse.pdf</a>> Acesso: 18 Out. 2011.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites. Office of Emergency and Remedial Response. USEPA. Disponível em:

<a href="http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/soil/pdfs/ssg\_main.pdf">http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/soil/pdfs/ssg\_main.pdf</a>>. Acesso: 03 abr. 2011.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY- EFSA. Scientific Opinion on Bisphenol A: evaluation of a study investigating its neurodevelopmental toxicity, review of recent scientific literature on its toxicity and advice on the Danish risk assessment of Bisphenol A **EFSA Journal.** V. 8(9):1829.116 p. doi:10.2903/j.efsa.2010.1829.

FADIGAS, Francisco de S. et al. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.10, n. 3, p. 699–705, 2006.

FAGUNDES, Alexandre Borges. **Mapeamento do gerenciamento das areias a verdes de fundição no Estado do Paraná sob a ótica da Produção mais Limpa: Uma contribuição para o estabelecimento de estratégias**. 2010. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Área de Concentração: Gestão Industrial, da Gerência de Pesquisa e Pós-Graduação, do Campus Ponta Grossa, da UTFPR. Ponta Grossa, PR. 2010.

FAGUNDES, A. B.; VAZ, C. R.; OLIVEIRA, I. L. O fortalecimento do setor de fundição através da aplicação de conceitos e metodologias ambientais: os excedentes de areia de fundição em foco. **Revista ADMpg Gestão Estratégica**. V. 2, n. 2, p. 27-34. 2009.

FERNANDES, D. L. Areias de fundição aglomeradas com ligantes furânicos. Itaúna: SENAIDR. MG, 2001.

FERREIRA, Wendy Carniello et al. Regeneração Natural Como Indicador de Recuperação de Área Degradada a Jusante da Usina Hidrelétrica de Camargos, Mg. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.34, n.4, p.651-660, 2010.

FIA, O.R.; FIA, F.R.L.; MATOS, A.T. Efeito do Fenol Sobre o Desempenho Agronômico da *Typha latifolia* L. Engenharia Ambienal, v.6, n.3, p.641 - 659, 2009.

FIORILLO, Celso Antonio Pacheco. **Curso de direito ambiental brasileiro.** 5. ed. São Paulo: Saraiva, 2006. 428 p. ISBN 85-02-04590-3

FOSTER, Richard. **Revista Impacto.** Disponível em:

<a href="http://www.revistaimpacto.com.br/necessidades-desnecessarias">http://www.revistaimpacto.com.br/necessidades-desnecessarias</a>. Acesso em: 29 out.2011.

FRANCHINI, Júlio Cezar et al.Dinâmica de Íons em Solo Ácido Lixiviado com Extratos de Resíduos de Adubos Verdes e SoluçõesPuras de Ácidos Orgânicos. **Pesquisa Agropecuária. Brasíleira, Brasíleia,** v.34, n.12, p.2267-2276, dez. 1999.

GASPAR, R, C, et al., Caracterização de Areia de Fundição via Tratamento de Regeneração Termo-Mecânico. In. CONGRESSO ANUAL DA ABM, 63, p. 3713-24, Julho/Agosto, São Paulo, Brasil, 2008.

GASTALHO, C.; BARREIROS, I., VANESSA R. Determinação do pH e acidez de uma amostra de solo. Acta Farm.. V.9, Universidade de Coimbra, Faculdade de Farmácia, 2009.

GOIÁS - GERÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO TÉCNICO EM SERVIÇOS E AMBIENTES COORDENAÇÃO DA ÁGUA. Manual de vigilância ambiental e instruções de coleta para ensaios laboratoriais. Programa de Vigilância da Qualidade de Água para Consumo Humano no Estado de Goiás.

GOOGLE EARTH. Acesso em: 26 jul. de 2011.

GOMES, Marco Antonio Ferreira; FILIZOLA, Heloisa Ferreira. Indicadores de qualidade de solo de interesse agrícola. EMBRAPA. Publicações. Jaguaraúna.

GONÇALVES, G.K.; MEURER, E.J. Disponibilidade de Fósforo em Solos Cultivados com Arroz Irrigado por Alagamento no Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 32:2745-2750, 2008, Número Especial.

GORRICK,S.; RODRÍGUEZ,J.F. Sediment dynamics in a sand bed stream with riparian vegetation. **Water Resource Research**, V.48, Issue2, February,2012 DOI: 10.1029/2011WR011030.

GRÜTZMACHER, Douglas D. et al. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.** v.12, n. 6, p. 632–637, 2008.

GUERRA, Sidney Cesar Silva. **Direito ambiental:** legislação. 3. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2007. xvi, 640 p. ISBN 978-85-375-0101-6.

GUIMARÃES, Valéria . Resíduos de Mineração e Metalurgia: Efeitos Poluidores em Sedimentos e em Espécie Biomonitora Rio Ribeira De Iguape – SP. 2007. 16f. Tese (Doutorado em Geoquímica) Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica. Universidade de São Paulo -Instituto De Geociências. São Paulo, SP. 2007.

JI. S.; L.WAN; Z. FAN. The toxic compounds and leaching characteristics of apent foundry. **Water, Air, and Soil Pollution** v. 132 p. 347–364, 2001.

JONES, B; HATFIELD, R. Screening legume forages for soluble phenols, polyphenol oxidase and extract browning. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. V. 67, Issue 1, pages 109–112, 2005, DOI: 10.1002/jsfa.2740670117.

HARTWING, Irineu et.al. Associated mechanisms of aluminum tolerance in plants. **Ciências Agrárias**, v. 28, n. 2, p. 219-228, abr./jun. 2007.

HOBUSS, Cristiane et.al. Ciclo do Enxofre. Universidade Federal de Pelotas-Insituto de Química e Geociências Departamento de Química Analítica e Inorgânica., 2009.

KAISER, Douglas Rodrigo. Nitrato na solução do solo e na água de fontes para consumo humano numa microbacia hidrográfica produtora de fumo. 2006.114 f. Dissertação

- (Mestrado em Ciências do solo) Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração em Processos Físicos e Morfogenéticos do Solo. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, RS, 2006.
- KEFELI, V; KALEVITCH, S.; M.V.BORSARI, B. Natural Growth Inhibitors and Phytohormones in Plants and Environment.. 340p. Dordrecht; Boston: Kluwer Academic Publishers, 2003.
- KEMERICH, Pedro Daniel da Cunha et al. Concentrações de Metais em Solos Sob Diferentes Usos em Bacia Hidrográfica. In. SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL- ABES, 8, 2012, Porto Alegre, **Anais...** Porto Alegre, RS, 2012.
- KHALIL, B; OUARDA, T. B. M. J; ST-HILAIRE, A., A statistical approach for the assessment and redesign of the Nile Deltadrainage system water-quality-monitoring locations. **Journal of Environmental Monitoring**, 2011, 13, 2190.DOI: 10.1039/c0em00727g.
- KÖNING, Rodrigo et al., Qualidade das águas de riachos da região norte do Rio Grande do Sul (Brasil) através de variáveis físicas, químicas e biológicas. **Pan-American Journal of Aquatic Sciences** v. 3(1): 84-93. 2008.
- LANTTAZIO, V.; LANTTAZIO, M.T. CARDINALI. Papel de fenóis na mecanismos de resistência de plantas contra fungos patógenos e insetos Fitoquímica: Avanços em Pesquisa, 2006: 23-67 ISBN: 81-308-0034-9.
- LEMOS, Mara Magalhães Gaeta. A Experiência de São Paulo no Estabelecimento de Valores Referência.In. SEMINÁRIO SUL-BRASILEIRO DE GERÊNCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS.1.2012, Porto Alegre. **Anais**.... Porto Alegre, RS, 2012. p.17-34.
- LIMA, C. V. S., et. al. Bioacumulação de chumbo por girassol em argissolo vermelhoamarelo distrófico arênico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., 2007, Gramado. **Anais...** Gramado: 2007.
- LIMA, Cristiane Andrade. **Avaliação de risco ambiental como ferramenta para o descomissionamento de uma indústria de metalurgia de zinco.** 2009. 131 f. Tese (Doutorado em Ciências) Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.
- LIMA, Gileno Vitor Mota. **Ação de Auxinas e Cofatores Fenólicos no Enraizamento In Vitro de Variedades de Cana-de-Açúcar (Saccharum Officinarum L..** 2010. 96 f. (Mestrado em Botânica) Programa de Pós-Graduação em Botânica da Universidade Federal Rural de Pernambuco, PE, 2010.
- LIU, Jie et al. A novel approach to rapid detection of acute water toxicity and its policy implications for grassroots sustainable environmental monitoring. **Journal of Environmental Monitoring**., 2012. DOI: 10.1039/c2em11010e.
- LUZ, A.B.; LINS, F.F. CT2005-106-00 Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações Pág. 107 a 126, Rio de Janeiro, 2005.
- LOPES, Luis Rogério Natividade. Avaliação dos Resíduos Sólidos de Areia Resinada em Fundição de Aço Através da Recuperação Térmica. 2009. 111 f. Dissertação. (Mestrado

em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais. Departamento de Engenharia Ambiental. Universidade Federal da Bahia. Salvador, BA, 2009.

LUGLI, Francesco. **Modelagem numérica de processos de fitorremediação de solos.** 2011. 155 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2011.

MACHADO, Sandro Lemos et al. Estudo da influência da contaminação do solo por metais pesados derivada das emissões atmosféricas de uma metalúrgica desativada no município de Santo Amaro - BA. In: SIMPÓSIO ÍTALO - BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 5., Maceió, 2010, v.1, p. 1-9, 2010.

MACEDO, L.S.; MORRIL, V.B. Toxicidade dos Ametais no Solo e nas Plantas:Uma Revisão de Literatura. **T ecnol. & Ciên. Agropec.**, João Pessoa, v.2., n.2, p.39-42, jun. 2008.

MAGALHÃES, Marcio Osvaldo Lima et al. Use of industrial waste to reduce the toxicicity of cadmium and zinc in contaminated soils. **Ciência Florestal**, Vol. 21, No. 2, Apr-Jun, 2011, p. 219-227. 2011. ISSN: 0103-9954 EISSN: 1980-5098.

MANTOVANI, Analú. Composição Química de Solos Contaminados por Cobre: Formas, Sorção e Efeito no Desenvolvimento de Espécies Vegetais. 2009. 178f. Tese (Doutorado em Ciências do Solo)- Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-Faculdade de Agronomia, Porto Alegre, RS, 2009.

MARCOVITCH, Jacques. **Crescimento Sustentável.** Entrevista concedida a revista **Metalurgia e Materiais** em maio de 2008. V. 64 n. 588, Mai.2008.

MARGESIN, Rosa; SCHINNER, Franz. Manual for Soil Analysis –Monitoring and AssessingSoil Bioremediation. 370p. Ed. Springer, Berlin, Alemanha, 2005.

MARKER, Andreas. Avaliação Ambiental de Terrenos com Potencial de Contaminação: Gerenciamento de Riscos em Empreendimentos Imobiliários. **Guia CAIXA: Sustentabilidade ambiental**. Caderno 2 CAIXA. Uma publicação realizada no âmbito da Cooperação Técnica Brasil – Alemanha. 164 p., Brasília, 2008. ISBN: 978-85-86836-12-1.

MARQUES, M. M.. BARBOSA, F. Biological Quality Of Waters From An Impacted Tropical Watershed (Middle Rio Doce Basin, Southeast Brazil), Using Benthic Macroinvertebrate Communities As An Indicator. **Hydrobiologia** 457: 69-76. 2005.

MARQUES, M. M. G. S.; BARBOSA, F. A. R. Eficiência de alguns parâmetros da comunidade de macroinvertebrados utilizados na avaliação da qualidade de água. In: SEMINÁRIO REGIONAL DE ECOLOGIA, 8; Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais, UFSCCAR, 1999, São Carlos - SP. Anais... São Carlos-SP, p. 113.1999.

MEBS, R.; PINHEIRO, I. Gohr; PINHEIRO, A. Evolução de metais em dois solos com disposição de resíduos gerados em indústria de fundição. REA – **Revista de estudos ambientais** v.9, n. 2, p. 51-61, jul./dez, 2007.

MERCK. **100206 Fenol**. Merck Chemicals Brazil. Disponível em <a href="http://www.merck-chemicals.com/brazil/fenol/MDA\_CHEM-100206/p\_p2eb.s1LILgAAAEWXeEfVhTl">http://www.merck-chemicals.com/brazil/fenol/MDA\_CHEM-100206/p\_p2eb.s1LILgAAAEWXeEfVhTl</a> Acesso: 17 Agos.2011.

\_\_\_\_\_104003 Solução de formaldeído mín. 37 %. **Merck Chemicals Brazil.** Disponível em: <a href="http://www.merck-chemicals.com/brazil/solucao-de-formaldeido-min-37-%25/MDA\_CHEM-104003/p0u2b.s1LthYAAAEWtOEfVhTl">http://www.merck-chemicals.com/brazil/solucao-de-formaldeido-min-37-%25/MDA\_CHEM-104003/p0u2b.s1LthYAAAEWtOEfVhTl</a> Acesso: 17 Agos.2011.

MELO, Vander de Freitas et al. Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. **Revista Química Nova**, v. XY, n. 00, p. 1-8, 2011.

MIGUEL Paulo Sergio Balbino et al. Efeitos tóxicos do Al no crescimento das plantas: mecanismos de tolerância, sintomas, efeitos fisiológicos, bioquímicos e controle genético. **CES Revista,** v. 24 p. 3-13 Juiz de Fora, MG, 2010.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. Relatório Técnico 61. Perfil da Fundição. Brasília, 2009. MOLDES MARTINS. Disponível em: <a href="http://www.moldesmartins.com.br/site/index.php?option">http://www.moldesmartins.com.br/site/index.php?option</a>> Acesso em: 18 Set.2011.

MIRLEAN, N.; CASARTELLI, M.R.; GARCIA, M. Propagação da Poluição Atmosférica por Flúor nas Águas Subterrâneas e Solos de Regiões Próximas às Indústrias de Fertilizantes (Rio Grande, RS). **Quimica. Nova**, Vol. 25, No. 2, 191-195, 2002.

MONTAGNER, E.; RIBEIRO, M. L.; MATTA, M. H. R. 2008. Análise cromatográfica (CG-EM) de Bisfenol A com e sem derivação. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. 31., 2008. Centro de Convenções do Hotel Monte Real Resort. Águas de Lindóia, SP, 2008.

MOOSHER, L; MORAES C.A.M. Regeneração de Areia de Fundição por Método Termo-Mecânico. In: CONGRESSO INTERNACIONAL-ABM, 65, 2010, Rio de Janeiro. Congresso da ABM - Internacional. São Paulo: ABM, 2010. v. 1. p. 3454-3464.

MORAES, C.A.M; NUNES, S.S; SEVERO,J.; MOOSHER, L. Aspectos Ambientais e Tecnológicos do Desenvolvimento de Coprodutos de Fundição. In. CONGRESSO ABM INTERNACIONAL, 67., 2012, Rio de Janeiro. **Anais**... São Paulo: ABM, 2012. v. 1. p. 2732-2741.

MORAES, Carlos Alberto Mendes et al. Avaliação de areia fenólica usada de fundição regenerada em escala industrial por método mecânico. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA PARA O MEIO AMBIENTE, 3. 2012, Bento Gonçalves. **Anais...** do Congresso Internacional de Tecnologia para o Meio Ambiente. Bento Gonçalves: FIEMA, 2012. v. 1. p. 1-8.

MORAES, C. A. M., GASPAR, R., ROCHA, L. K., BREHM, F. A., GARCIA, A. C. Aplicação de Ferramentas do Programa de Produção Mais Limpa na Gestão de Resíduos de uma Fundição. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v.4, n. 1, p. 59-63, 2007.

MORAES, C. A. M., Reciclagem de Resíduos de Fundição: Uma análise crítica. In: CONGRESSO INTERNACIONAL ANUAL DA ABM, 57,2002, São Paulo, SP, 2002.

MORAES, C. A. M.; KIELING, A. G.; CALHEIRO, D.; PIRES, D. C.; AREND, C. O.. Elaboração de um plano de gerenciamento de resíduos sólidos em uma empresa de fundição. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE, 2, 2010, Bento Gonçalves. CD-ROM 2 CITMA. Caxias do Sul: A&S Criação, 2010. v. 1. p. 1-8.

- MORAES, C.A.M.; ARENDT, C.; SIMON, L.; NETO. F. A. EVALD, D.C. Minimização da geração de resíduos em pequenas fundições: limitações e avanços. In: FÓRUM INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO MAIS LIMPA, 5, 2009, Porto Alegre. **Anais.** Porto Alegre. ABES, 2009.
- MOREIRA, Maria Teresa P. O. T. **Contaminação Ambiental Associada às Areias de Fundição**. 2004. 235 f. Portugal. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2005.
- MORELLI, Gabriela Lipparelli. **Utilização do cimento de fosfato magnésio como ligante na produção de moldes de areia para a fundição**. 2005.100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, 2005.
- NEISS, U. G.: FIORENTIN, G. L.; MARMELS, J. The larva of *Allopodagrion brachyurum* De Marmels, 2001 (Odonata: Zygoptera: Megapodagrionidae) from Southern Brazil. **Zootaxa v.** 2836: 44–50, 2011.
- NETO, Humberto Bicca. **O perfil do solo.** [2011?]. [SI]. Disponível em: <a href="http://www.escola.agrarias.ufpr.br/perfildosolo.html">http://www.escola.agrarias.ufpr.br/perfildosolo.html</a>. Acesso em: 04 mai. 2011.
- NOHATTO, M. A. et al. Teor de Fenóis Totais em Plantas de Arroz Submetidas à aplicação de Herbicidas. In.. XXVIII CBCPD, 3 a 6 de setembro de 2012, Campo Grande, MS / Área 2 Fisiologia e metabolismo de herbicidas, p.298-302.
- NORTE, J.J.; NDAKIDEMI, P.A.; LAUBSCHER, C. P. Efeitos dos antioxidantes, reguladores de crescimento de plantas e ferindo na excreção composto fenólico durante micropropagação de *Strelitzia reginae*. **Jornal Internacional de Ciências Física** v.. 7 (4), pp 638-646, 2012.
- NORTHINGTON, R. M.; ANNE E . HERSHEY, A., Effects of stream restoration and wastewater treatmentplant effluent on fish communities in urban streams. **Freshwater Biology**.v.51,1959–1973. 2006. doi:10.1111/j.1365-2427.2006.01626.x.
- NUNES, Marcos Vinicius et al.A Utilização dos Macroinvertebrados Bentônicos para Avaliação de Impacto Ambiental em um Trecho Degradado do Rio Mandú em Pouso Alegre-Mg. In. ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO Universidade do Vale do Paraíba. 13., João Pessoa, PB, 2011.
- NÚÑEZ, Washington Peres; MORAES, Carlos Alberto Mendes; BREHM, Feliciane Andrade. Adição de areia de fundição em mistura asfáltica para pavimentação. **Revista Pavimentação**, Ano 2. Set., P. 30-36, 2007.
- ODJEGBA, Victor J.; FASIDI, Ishola O. Phytoremediation of heavy metals by *Eichhornia crassipes*. **Environmentalist**, n. 27, p. 349-355, 2007.
- OLIVEIRA, Alex Sandro Viana. **Avaliação da Regeneração de Areia Usada de Fundição a Base de Resina Fenólica.** 2011.77f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia) Curso de Engenharia Mecânica. Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, RS, 2011.

OSÓRIO FILHO, B. D. et al. Deposição do enxofre atmosférico no solo pelas precipitações pluviais e respostas de culturas à adubação sulfatada em sistema plantio direto. Ciência Rural. 37: 712-719.2007. ISSN 0103-8478.

OUYANG, T.; ZHU; KUANG, Y. River water quality and pollution sources in the Pearl River Delta, China. Journal. Environmental Monitoring., 2005, 7, 6 64 – 669.2005. DOI:10.1039/b504475h.

OZYIGIT, Ibrahim Ilker. Phenolic changes during in vitroorganogenesis of cotton (*Gossypium hirsutum*L.) shoot tips. **African Journal of Biotechnology** v. 7 (8), pp. 1145-1150, 17 April, 2008. DOI: 10.5897/AJB07.396.

PANAZZOLO, Diego Felipe. Estudo da Viabilidade de Utilização de Agregados Artificiais e Areia Verde de Fundição da Confecção de Blocos de Concreto para Pavimentação. 2007, 117f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Civil), Ciências Exatas e Tecnológicas. Universidade do Vale do Rio dos Sinos, SãoLeopoldo, RS.2007.

PAULA, M.C.; FONSECA-GESSNER, A.A. Macroinvertebrates in low-order streams in two fragments of Atlantic Forest in different states of conservation, in the State of São Paulo (Brazil). **Brazilian Jounal. Biology**, 2010, vol. 70, no. 3, p. 899-909, 2010.

PAVANELLI, Luciana da Conceição. **Diagnóstico ambiental das áreas susceptíveis a Contaminação por metais no pólo industrial de Fundição em Loanda, Paraná**. 2007. 154 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear-Materiais). Programa de Pòs-Graduação em Tecnologia Nuclear. IPEN — Autarquia Aassociada à Universidade de São Paulo. São Paulo, SP. 2007.

PEDRON, Fabrício de Araújo. **Mineralogia, Morfologia e Classificação de Saprolitos e Neossolos Derivados de Rochas Vulcânicas no Rio Grande do Sul.** 2007. 160f. Tese. (Doutorado em Ciências do Solo) Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, Brasil, 2007.

PEDROTTI, M.; MISTURA C.M. Avaliação de Aspectos E Impactos Ambientais do Processo Produtivo de Uma Metalúrgica de Pequeno Porte. **Revista CIATEC** – **UPF**, vol.2 (2), p.22-45, 2010. doi: 10.5335/ciatec.v2i2.1893.

PEIXE Tiago S.; NASCIMENTO Elizabeth S. Análise de fenol em amostras de urina de trabalhadores e no ar de fundição de metais. **Revista Brasileira de Toxicologia.** V. 21, n. 2 p. 60-69, 2008.

PEIXE, T.S.; NASCIMENTO, E.,S.; ROSA, H.V.. Determinação de fenol urinário por cromatografia em fase gasosa emtrabalhadores que utilizam resinas fenólicas em fundições. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas. **Brazilian Journal of Pharmaceutical** Sciencesvol. 42, n. 2, abr./jun., 2006.

#### PETROBRÁS DISTRIBUIDORA S/A. Disponível em:

http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/deolhonocombustivel. Acesso em: 19 de Dez. 2012.

PIASENTIN, Adriana Miólla et al., Índice de Qualidade da Água (IQA) do Reservatóriotanque Grande, Guarulhos (Sp): Análise Sazonal e Efeitos do Uso e Ocupação do Solo. São Paulo, UNESP, Geociências, v. 28, n. 3, p. 305-317, 2009.

PIEDRAS, Sérgio Renato Noguez et al..Macroinvertebrados bentônicos como indicadores de qualidade de água na Barragem Santa Bárbara, Pelotas, RS, Brasil **Ciência Rural**, v.36, n.2, p.494-500, 2006.ISSN 0103-8478.

PINHO, Luana, et al. Tópicos Especiais Macroinvertebrados Bentônicos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Limnologia** - nº 35 v.2, p.37-38, 2006.

PIRES, Daniel Canello. **Aplicação da análise do fluxo de materiais em uma indústria de fundição com produção mais limpa**. 2011.157 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo, RS, 2011.

PIRES, A.M.M.; MATTIAZZO, M.E. Cinética de Solubilização de Metais Pesados por Ácidos Orgânicos em Solos Tratados com Lodo de Esgoto. **Revista. Brasileira Ciências Solo**, 31:143-151, 2007.

PIZZOLATO, T. M, Desenvolvimento de metodologia analítica para a determinação de Compostos orgânicos, por cromatografia gasosa, utilizando extração em fase sólida. 1997 Tese (Doutorado), Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Porto Alegre, 1997.

PLAZA-BOLAÑOS, Patrícia et al., Evaluation of soil contamination in intensive agricultural areas by pesticidesand organic pollutants: south-eastern Spain as a case study. **Journal of Environmental Monitoring**., 2012. DOI: 10.1039/c2em10993j.

POMPEU, P. P.; ALVES, M. C. B.; CALLISTO, M. The effects of urbanization on biodiversity and water quality in the Rio das Velhas basin, Brazil. **American Fisheries Society Symposium**, 47:11–22, 2005

PRZYBYSZ, Carlos H. et. al. Avaliação do possível crescimento e resistência de espécies fúngicas ao formol. **Revista Saúde e Pesquisa**, v.2, n. 3, p. 325-331, set./dez. 2009 - ISSN 1983-1870.

QADDOURY, A.; AMSSA, M. Effect of exogenous indole butyric acid on root formation and peroxidase and indole-3-acetic acid oxidase activities and phenolic contents in date Palm offshoots. **Bot. Bull. Acad. Sin.**, N. 45, p. 127-131. 2004.

RAMBO, Balduino A. **A fisionomia do Rio Grande do Sul: ensaio de monografia natural.** 3ª ed. São Leopoldo: Ed. UNISINOS, 2001.

REIS, Ademir; TRES, Deisy R.; SCARIOT, Eliziane C.. Restauração na Floresta Ombrófila Mista através da sucessão natural. Pesquisas Florestais. Brasileiras, Colombo, n.55, p. 67-73, jul./dez. 2007.

**Revista Matéria** vol.13, p. 19-24, n. 2, 2008.

RIO GRANDE DO SUL, CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE - CONSEMA. Resolução nº 128 de 24 de novembro de 2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Brasília, DF, 24 de novembro de 2006. Disponível em: <a href="http://www.sema.rs.gov.br/upload/Resolu%C3%A7%C3%A30%20CONSEMA%20n%C2%">http://www.sema.rs.gov.br/upload/Resolu%C3%A7%C3%A30%20CONSEMA%20n%C2%</a>

BA%20128 2006%20-

%20Fixa%C3%A7%C3%A3o%20de%20Padr%C3%B5es%20de%20Emiss%C3%A3o%20de%20Efluentes%20L%C3%ADquidos.pdf>. Acesso em: 09 Set.2011.

RIO GRANDE DO SUL, CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – CONSEMA. Lei nº **11.520 de 03 de agosto de 2000.** Institui o Código Estadual do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul e dá outras providências. Ministério Público do Estado do Rio Grande do Sul. Expediente nº 3600-08.01/98-5 DDM/FSD - 1W.

\_\_\_\_\_ SECRETARIA DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE- SEMA.Portaria nº **89 de 16 de março de 1989**. Dispõe Sobre Critérios e Padrões de Efluentes Líquidos a Serem Observados por todas as Fontes Poluidoras que Lancem seus Efluentes nos Corpos D'água Interiores do Estado do Rio Grande Do Sul. **Diário Oficial** de 29/março/1989.

\_\_\_\_\_. SECRETARIA DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE- SEMA. Dados sobre a Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos. Disponível em: <.http://www.sema.rs.gov.br/> Acesso: 27 jul. 2011.

\_\_\_\_\_. FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIS ROESSLER – FEPAM. **Fepam em Revista**, Porto Alegre, v.2, n. 1, jan./dez. 2008.

RIZZI. N. E. Índices de qualidade de água. Sanare. **Revista. Técnica Sanepar**, Curitiba, v. 15, n.15, p. 11-20, jan./jun. 2001.

RODRIGUES, Guilherme Dias; SILVA, Luis Henrique Mendes; SILVA, Maria do Carmo Hespanhol. Alternativas verdes para o preparo de amostras e determinação de poluentes fenólicos em água. **Química Nova**, Vol. 33, No. 6, 1370-1378, 2010.

RODRIGUES, Alexandre Couto et al. Peroxidases Activity dnd Total Phenols in the Tissue *Rootstockof Prunus* Sp. in the Vegetative Development and Rest Periods. **Ciência Rural**, v. 32, n. 4, 2002. ISSN 0103-8478.

RODRIGUES, J. R. D. et al. Avaliação da qualidade das águas de duas áreas utilizadas para recreação do rio Piracuama-SP. **Revista Biociências**, Taubaté, v. 15, n.2, p. 88-94, 2012.

SÁNCHEZ, Luis Enrique, Avaliação Ambiental estratégica e sua aplicação no Brasil. Palestra proferida no Seminário Rumos da Avaliação Ambiental Estratégica no Brasil. 2., Instituto de Estudos Avançados da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2008.

SANTAMARTA, J. A ameaça dos disruptores endócrinos. **Revista Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável.** Volume 2, número 3, julho/setembro, 2001.

SANTO, Alessandra Argolo do Espirito. **Influência da poluição atmosférica e variáveis ambientais no comportamento de bioindicadores de solo no entorno de uma metalurgia de cobre na Bahia.** 2004. 126 f. Dissertação. (Magister Scientiae) Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Biomonitoramento, Instituto de Biologia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2004.

SÃO PAULO, GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO. Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009 de São Paulo. Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas. Diário Oficial do Estado, Seção I - pág. 01 em 13 de julho de 2009.

SÃO PAULO, COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÂO PAULO- CETESB. IQA. Disponível em: <a href="http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/%C3%81guas-Superficiais/42-%C3%8Dndice-de-Qualidade-das-%C3%81guas-%28iqa%29.">http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/%C3%81guas-Superficiais/42-%C3%8Dndice-de-Qualidade-das-%C3%81guas-%28iqa%29.</a>. Acesso em: 19 set. 2011.

SCHEUNEMANN, Ricardo. **Regeneração de areia de fundição através de tratamento químico via processo Fenton**. 2005. 85 f. Florianópolis, SC. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2005.

SCHEUNEMANN, Ricardo et al., Recuperação Térmica de Areia Fenólica Utilizada em Moldes de Fundição: Resultados Preliminares do Estudo de Viabilidade Econômica. In. CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, ICTR, Costão do Santinho, Florianópolis, SC., 2004.

SILVA, Melissa et al.. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do soloe lençol freático. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v.11, n.1, p.108–114, 2007.

SILVA, Tatiane. Comparativo Entre os Regulamentos Existentes para Reutilização dos Resíduos de Fundição. 2007, 119f. Universidade Federal de Santa Catarina. Monografia de Conclusão do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2007.

SILVA. Marcio Luis Busi. et al. Biorremediação de Aquífero Contaminado Com Fenol Utilizando Bioestimulação Aeróbia. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO. 1., SÃO PAULO, SP, 2009.

SILVA, M. A. S. et al. Propriedades Físicas E Teor De Carbono Orgânico De Um Argissolo Vermelho Sob Distintos Sistemas De Uso e Manejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. p.30: 329-337, 2006.

SIQUEIRA, Ludmila Pugliese. **Monitoramento de Áreas Restauradas no Interior do Estado de São Paulo, Brasil**. 2002. 128f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais). Programa de Pós-Graduação em Recursos Florestais. Universidade de São Paulo. São Paulo, SP 2002.

SISTEMA BRASILEIRO DE CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS. EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro RJ. 1999 412 p. 1ª Edição.

SOLOMONS, Graham W.T. **Química Orgânica**. 7 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, v. 2, 2002.

SOUZA, A.V.; PEREIRA, A.M.S. Enraizamento de plantas cultivadas in vitro. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais.**, v.9, n.4, p.103-117, 2007.

SOUZA, Juliane Marques; BINKOWSKI, Patrícia. As Transformações dos Sistemas Agrários no Vale do Caí, Rio Grande do Sul. Disponível em:

http://www.cnpat.embrapa.br/sbsp/anais/Trab\_Format\_PDF/187.pdf. Acesso em: 03 Out. 2011.

SOUZA, Adilson Raimundo. **Gerenciamento de Resíduos Sólidos. Uma análise Crítica**. 2004, 116 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Metalúrgica). Programa de Pós-Graduação em

Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG, 2004.

SOUZA, Maurício Novaes. **Degradação e recuperação ambiental e desenvolvimento sustentável.** 2004. 393f. Tese (Ciência Florestal- Magister Scientiae) Programa de Pós-Graduação em Ciência Floresta da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2004.

SPADOTTO, Claudio A. et al. Monitoramento do Risco Ambiental de Agrotóxicos: princípios e recomendações. Documento 2. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuário-EMBRAPA. Jaguariúna, SP, 2004. ISSN 1516-4691.

STRECK, Edemar Valdir 2002. Solos do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: EMATER, 107 p. 2002.

STRIEDER, Milton Norberto et al. Medidas biológicas e índices de qualidade de água de uma microbacia com poluição urbana e de curtumes no sul do Brasil. **Acta Biológica Leopondensia** 28(1) p. 17-24, janeiro/abril, 2006.

TAVARES, Silvio Roberto de Lucena. **Fitorremediação em solo e água de áreas contaminadas por metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos.** 2009. 371 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil — COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

TEDESCO, J. M. Caracterização dos diferentes tipos de solo do RS .In. SEMINÁRIO SUL-BRASILEIRO DE GERÊNCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS.1.2012, Porto Alegre. **Anais**.... Porto Alegre, RS, 2012. p.17-34.

TERRES, Cedeli de Andrade; MÜLLER, Marcelo M.L. Proposta de recuperação de área degradada às margens do arroio engenho na Vila Concórdia, Guarapuava-Pr. UNICENTRO - **Revista Eletrônica Lato Sensu.** Ed. 5, 2008. ISSN: 1980-6116.

TIBURTIUS Regina L.; ZAMORA-PERALTA Patrício; LEAL, Elenise S. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Revista Química Nova**, v. 27, n. 3, 441-446, 2004.

TOLEDO, L.G.; NICOLELLA, G. Índice de Qualidade de Água em Microbacia sob Uso Agrícola e Urbano. **Scientia Agricola**, v.59, n.1, p.181-186, jan./mar. 2002.

TROBEC, M. et al. Fluctuations of different endogenous phenolic compounds and cinnamic acid in the first days of the rooting process of cherry rootstock 'GiSelA 5' leafy cuttings. **Plant Physiology**, p.589-597, 2005.

U.S.EPA. – United States Environmental Protection Agency (2002). Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites. Office of Emergency and Remedial Response. Disponível em:

<a href="http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/soil/pdfs/ssg\_main.pdf">http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/soil/pdfs/ssg\_main.pdf</a>>. Acesso em: 03 abr. 2011.

VASQUEZ, B.A.F.; MACHADO, M.R.F. Recuperação de Mata Ciliar em Dois Trechos do Rio Jacuí/Rs, Brasil. **Revista de estudos ambientais** v. 14, n. 2esp, p. 84-95, 2012. ISSN 1983 1501.

VIECELI, N. C. et al. Influence of the solvent polarity and pH over the extraction of bisphenol A from samples of sanitary landfill leachate. **Transactions on Ecology and The Environment,** Vol 148, 011. ISSN 1743-3541.

VIEIRA, Maria Cristina Ribeiro. Adsorção de metais pesados nas partículas em suspensão nas águas naturais: Influências das características físico-químicas das superfícies. 2000. 107 f. Dissertação (Mestrado Engenharia do Ambiente) Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2000.

VON DER OHE, Peter Carsten et al. Water quality indices across Europe-a comparison of the good ecological status of five river basins. **Journal of Environmental Monitoring.** 2007,9, 970–978.. 2007. DOI: 10.1039/b704699p.

WERNER, Elias Terra et al. Meios de cultura, reguladores de crescimento e fontes de nitrogênio na regulação da calogênese do pau-brasil (*Caesalpinia echinata Lam.*). **Acta Botânica Brasiliense**. vol.24 n.4 Feira de Santana Oct./Dec. 2010. ISSN 0102-3306.

XU, Muqi et al. Use of PFU protozoan community structural and functional characteristics in assessment of water quality in a large, highly polluted freshwater lake in China. **Journal of Environmental. Monitoring**, 20 05,7, 670–674671. doi:10.1039/B504396B.

ZOBY, J. L. G.; OLIVEIRA, F.R. Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil. **Caderno de Recursos Hídricos**. Agência Nacional de Águas-ANA. Brasília, DF, 2005.

ZOBY, José Luiz Gomes. Panorama da Qualidade das Águas Subterrâneas no Brasil. In. CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. 15. 2008. Natal, **Anais**... Natal, RN, p. 224-241.