

Ministério da Saúde

FIOCRUZ

Fundação Oswaldo Cruz



ESCOLA NACIONAL DE SAÚDE PÚBLICA
SERGIO AROUCA
ENSP

“Avaliação de contaminação por metais em matrizes ambientais em área de cimenteiras. Estudo de caso - Cantagalo, RJ”

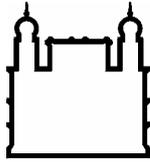
por

Felipe Oliveira dos Santos

Dissertação apresentada com vistas à obtenção do título de Mestre em Ciências na área de Saúde Pública e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Aldo Pacheco Ferreira

Rio de Janeiro, março de 2012.



Ministério da Saúde

FIOCRUZ
Fundação Oswaldo Cruz



Esta dissertação, intitulada

“Avaliação de contaminação por metais em matrizes ambientais em área de cimenteiras. Estudo de caso - Cantagalo, RJ”

apresentada por

Felipe Oliveira dos Santos

foi avaliada pela Banca Examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.^a Dr.^a Cristina Baptista Maia

Prof.^a Dr.^a Ana Maria Cheble Bahia Braga

Prof. Dr. Aldo Pacheco Ferreira – Orientador

À minha família.

Agradecimentos

Aos meus pais, Marcos e Sandra, e meu irmão, Caio, por todo apoio, incentivo e, principalmente, paciência ao longo desses anos.

Aos meus irmãos de coração e às minhas *fifthies*, por serem a família que nós escolhemos.

A Rafaela Carneiro, por ser mais que uma amiga, uma inspiração.

Aos amigos Pedro Ferreira, Maria Carolina Henriques e Luciana Ramos, pelo alinhamento de vidas.

Ao meu orientador, professor Aldo Pacheco Ferreira, pela determinação e auxílio, me guiando e ensinando, permitindo gerar este trabalho.

Aos profissionais e estudantes que participaram do Projeto Inova Ensp 2010, intitulado: “Estudo propositivo para implantação de ações de vigilância em saúde nas atividades de coprocessamento de resíduos em cimenteiras no Brasil”, especialmente a Thomas Manfred Krauss e a Ana Maria Cheble Bahia Braga, pelo auxílio nas coletas do período de chuva; assim como a todos os profissionais das instituições municipais e estaduais que deram suporte à obtenção de dados aqui apresentados.

Ao professor Reinaldo Calixto de Campos *in memoriam*, pela disponibilização do Laboratório de Absorção Atômica da PUC-Rio para que as minhas análises de água fossem realizadas.

À professora Cristina Baptista Maia pela disponibilização laboratorial para análise de sedimento no Departamento de Química Analítica/UFRJ.

Ao professor Humberto Brevilato Novaes pela disponibilização do Laboratório da QualityLab/Bio-Rio/UFRJ para que as minhas análises de sedimento fossem realizadas.

Ao técnico do Laboratório de Absorção Atômica da PUC-Rio, Rodrigo Araújo Gonçalves, pela ajuda nas técnicas a serem utilizadas no processo de análise de metais na água.

Ao gerente operacional do Laboratório da QualityLab/Bio-Rio/UFRJ, Rodolfo Lorençatto, pelo auxílio nas técnicas relacionadas ao processo de análise de metais no sedimento.

“Não há fatos, só interpretações.”

Friedrich Nietzsche.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE QUADROS	x
ABSTRACT	xi
RESUMO	xii
I. APRESENTAÇÃO	1
II. INTRODUÇÃO	2
III. REFERENCIAL TEÓRICO	7
III.1 Processo de fabricação do cimento	7
III.2. Características da indústria de cimento	8
III.3. Coprocessamento de resíduos	10
IV. PERGUNTA DE PESQUISA	16
V. OBJETIVOS	17
V.1. Objetivo geral	17
V.2. Objetivos específicos	17
VI. ASPECTOS ÉTICOS	18
VII. JUSTIFICATIVA	19
VIII. CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL: Saúde Humana x Metais	20
IX. MATERIAL E MÉTODOS	28
IX.1. Desenho do Estudo	28
IX.2. Área de Estudo	28
IX.3. Coleta de Dados	31
IX.3.1 Amostragem	31

IX.3.2. Procedimento de Descontaminação	35
IX.3.3. Coleta e Análise de Água de Sub-Superfície	35
IX.3.4. Coleta e Análise de Sedimento	36
IX.3.4.1. Tratamento das Amostras de Sedimento	36
X. RESULTADOS e DISCUSSÃO	40
X.1. Água de Sub-Superfície	40
X.2. Sedimento	45
X.3. Metais no Ambiente	54
XI. CONCLUSÕES	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático do processo de fabricação de cimento.	8
Figura 2. Localização do município de Cantagalo, RJ - Brasil.	29
Figura 3. Jazida de calcário (A) e Indústria de cimento (B) em Euclidelândia, Cantagalo, RJ.	30
Figura 4. Mapa com os pontos de amostragem georeferenciados, Cantagalo, RJ.	33
Figura 5. Esquema da análise de água de sub-superfície, adaptado de APHA (2005a).	36
Figura 6. Esquema da análise de sedimento, adaptado da metodologia 3025 da EPA (1996).	38
Figura 7. Esquema da análise de Hg em sedimento, adaptado da metodologia 3025 da EPA (1996).	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Limites máximos de emissão de poluentes regulamentados pela Resolução 264/1999 do CONAMA.	12
Tabela 2. Resíduos que podem atuar como combustíveis alternativos	14
Tabela 3. Teores de alumínio, cobre, ferro, manganês e zinco em água de sub-superfície no período de seca (agosto/2010) em Cantagalo, RJ.	42
Tabela 4. Teores de alumínio, cobre, ferro, manganês e zinco em água de sub-superfície no período de chuva (março/2011) em Cantagalo, RJ.	43
Tabela 5. Valores-guia de qualidade do sedimento (SQGs) para cádmio, cromo, cobre, mercúrio, chumbo, níquel e zinco, adaptada do trabalho de Burton (2002).	46
Tabela 6. Teores de alumínio, ferro e manganês, quantificados por Buchman (1999), para sedimentos de água doce.	47
Tabela 7. Teores de alumínio, cádmio, chumbo, cobre, ferro, manganês, níquel e zinco em sedimento no período de seca (agosto/2010) em Cantagalo, RJ.	49
Tabela 8. Teores de alumínio, cádmio, chumbo, cobre, ferro, manganês, níquel e zinco em sedimento no período de chuva (março/2011) em Cantagalo, RJ.	50
Tabela 9. Teores de mercúrio em sedimento no período de chuva (março/2011) em Cantagalo, RJ.	53
Tabela 10. Comparativo entre os teores de metais água de sub-superfície obtidos no presente estudo, valores referenciados na literatura e os regulamentados pela Resolução CONAMA 357.	57

Tabela 11. Comparativo entre os teores de metais em sedimento obtidos no presente estudo, valores referenciados na literatura e os valores-guia de qualidade do sedimento (SQGs). **59**

LISTA DE QUADROS

- Quadro 1.** Resíduos que podem atuar como combustíveis alternativos na atividade de coprocessamento nos fornos de clínquerização da indústria cimenteira. **13**
- Quadro 2.** Correlação dos níveis de mínimos riscos (MRLs) dos metais com seus respectivos efeitos toxicológicos, baseado nos valores da ASTDR (2012). **26**
- Quadro 3.** Amostras de água (A) e de sedimento (S) coletadas no córrego Bom Vale e no rio Negro, Cantagalo, RJ. **34**
- Quadro 4.** Quadro comparativo com as médias dos valores de alúminio, cobre, ferro, manganês e zinco, obtidos nos períodos de seca (agosto/2010) e de chuva (março/2011) para as amostras de água coletadas em Cantagalo, RJ. **41**
- Quadro 5.** Quadro comparativo com as médias dos valores de cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco, obtidos nos períodos de seca (agosto/2010) e de chuva (março/2011) para amostra de sedimento coletadas em Cantagalo, RJ. **52**

ABSTRACT

As the quantity of hazardous industrial wastes increases significantly owing to rapid industrialization, its appropriate management is required to reduce adverse impacts on humans and ecosystems. This work evaluated the metals presence in sediment and water samples, cement plant region, Cantagalo, Rio de Janeiro. The relevance of research based on co processing activity in cement kilns as well as its impacts on health and the environment. For some metals, the analyzed levels would not comply with limits established in state, or federal legislation. The methodology was relevant for issues concerning assessment of vulnerability attributable to exposure to environmental pollution, and for public health.

Keywords: Co processing, Environmental Health, Metals, Water and Sediment.

RESUMO

A quantidade de resíduos sólidos industriais tem aumentado significativamente em decorrência da industrialização, e o seu gerenciamento adequado é necessário para reduzir o impacto ao meio ambiente e aos ecossistemas. Neste trabalho foi avaliada a presença de metais em amostras de sedimento e de água, da região de cimenteiras, Cantagalo, Rio de Janeiro. A relevância da pesquisa baseou-se na atividade de coprocessamento de resíduos em fábricas de cimento, bem como seus impactos sobre a saúde humana e o meio ambiente. Para alguns metais os níveis analisados ultrapassaram limites estabelecidos na legislação estadual e federal. O método aplicado apresentou-se de grande pertinência para avaliação dos aspectos de vulnerabilidade atribuível à poluição ambiental e de relevância à saúde pública.

Palavras-chave: Coprocessamento, Saúde Ambiental, Metais, Água e Sedimento.

I. APRESENTAÇÃO

Esta dissertação é parte dos objetivos e, por conseguinte, um produto do Projeto Inova Ensp 2010, intitulado: “Estudo propositivo para implantação de ações de vigilância em saúde nas atividades de coprocessamento de resíduos em cimenteiras no Brasil”.

Temos como expectativa que este estudo possa ser um suporte para as empresas de cimento em suas tomadas de decisão, gerando reflexões sobre sua atuação para que operacionalizem processos e produtos que gerem menos danos ao ambiente. Da mesma forma, queremos dar subsídios com os dados obtidos desta pesquisa para os gestores ligados às instituições do país, que possuam como função a regulação, a orientação e a educação, proporcionando aplicação e implementação de procedimentos normativos. Dedicamos, também, às Instituições acadêmicas, para que, em desdobramentos futuros, possam aprofundar pesquisas no tema e possibilitar melhoras no setor cimenteiro. Enfim, espera-se que possa ser útil às populações envolvidas nos problemas relacionados às fábricas de cimento.

II. INTRODUÇÃO

O cenário mundial do início da década de 1970 foi propício para a criação de instrumentos legais e normativos destinados à redução dos impactos ambientais causados pelas atividades humanas, bem como para a criação de organismos públicos capazes de realizar o controle e a fiscalização das atividades poluidoras (Bursztyn, 2001).

O livro *Primavera Silenciosa*, da bióloga americana Rachel Carson, publicado em 1962, ampliou o leque de argumentos daqueles que defendiam o meio ambiente, resultando no aumento das pressões sobre os governos para que fossem estabelecidas medidas visando à redução da poluição para níveis aceitáveis e para que a degradação ambiental descontrolada fosse reparada (Carson, 2001).

Segundo Ascelrad (2004), é impossível separar sociedade e meio ambiente, pois objetos, práticas e sentidos interagem e conectam-se através da água, do solo e da atmosfera, e, por esse caráter indissociável entre sociedade e ambiente, a reprodução da sociedade se constitui em projeto social e ecológico ao mesmo tempo. Isso ficou evidente quando os problemas da sociedade contemporânea, resultados da adoção de um modelo de desenvolvimento que privilegiou o crescimento econômico em curto prazo, geraram impactos ambientais indesejáveis, fazendo com que os custos socioambientais fossem arcados pela comunidade sujeita aos danos e pela sociedade em geral, originando conflitos que colocaram em cheque o modelo vigente (Blumenschein, 2004).

A abordagem para o estabelecimento de ações que apontam para novos processos produtivos, mais compatíveis com o meio ambiente e com a justiça social, tem como base os princípios de sustentabilidade que se fundamentam para a preservação e equilíbrio de ecossistemas e para que os ciclos naturais sejam considerados. Sinaliza, assim, que os processos produtivos devam ser norteados por princípios da ecologia, considerando-se os ciclos biogeoquímicos, a diversidade e equilíbrio dinâmico (Capra, 2005). Porém, o problema é agravado na medida em que a implantação de

determinados empreendimentos gera injustiças ambientais, uma vez que os custos dos impactos socioambientais recaem sobre as comunidades atingidas, sem que elas sejam, de fato, consideradas sujeitos ativos da atividade em questão (Zhou et al., 2005).

O intenso desenvolvimento industrial, no começo da segunda metade do século XIX, proporcionou ao mundo a sensação de que o processo de industrialização facilitaria a sua conquista de bens materiais e, conseqüentemente, o seu enriquecimento. O modelo de produção desconsiderava como relevantes, os já visíveis efeitos deletérios sobre a saúde, tanto dos trabalhadores, quanto das populações circunvizinhas e dos ambientes nos quais se inseriam os diversos processos produtivos (Pinto Junior, 2009).

Recentemente, já na segunda metade do século XX, acreditava-se que a tecnologia garantiria o crescimento econômico e seria instrumento para a erradicação da pobreza. Assim, o sistema econômico lançou-se à produção, sem preocupações com a origem da matéria prima e, menos ainda, com o destino dos resíduos (Milanez & Teixeira, 2001) por elas gerados.

Gradativamente, países responsáveis pela geração de maiores volumes de resíduos compreenderam que o lixo, que não pode ser reciclado, deve ser utilizado para a geração de energia, e que somente lixo não reciclável ou que não tenha potencial energético deva ser destinado a aterros sanitários. A União Europeia, por exemplo, vem manifestando preocupação com a geração e destinação de resíduos, baseada na constatação que, a cada ano, dos dois bilhões de toneladas de lixo produzidos, 40 milhões constituem-se de resíduos perigosos, estimando-se o incremento de 40% desse volume até 2020 (EU, 2000; EU, 2010).

No início dos anos 1990, premidas pela nova legislação ambiental brasileira, muitas indústrias – sobretudo as químicas – tiveram que mudar a destinação habitual dos resíduos tóxicos que geravam, incorporando as determinações legais estabelecidas. Nesse período, as indústrias cimenteiras, seguindo a tendência de diversificar fontes de energia e reduzir custos, foram atraídas por empresas

gestoras de resíduos para substituírem parte dos combustíveis até então utilizados, por resíduos de diferentes processos sendo, muitos deles, tóxicos.

Com o objetivo de reduzir os custos de produção relacionados à energia, a indústria cimenteira ampliou sua disposição para incinerar resíduos industriais nos fornos rotativos de clínquer de cimento, substituindo parte dos combustíveis convencionais por diversos tipos de resíduos gerados em outras unidades industriais (Santi & Sevá, 1999; Santi & Cremasco, 2006). Essa possibilidade de substituição energética tem se desenvolvido nos últimos anos, tendo em vista, entre outros aspectos, a preparação de *blends*¹ compostos por misturas de diferentes tipos de resíduos, visando a uma maior eficiência energética. Em alguns casos, o resíduo é processado com a finalidade única de substituição dos componentes inorgânicos da farinha crua, ou seja, da alumina, da sílica ou do óxido de ferro, não havendo geração de energia térmica (Braga, 2000).

No que diz respeito à carga térmica, esta é necessária de forma contínua e é de cerca de mil toneladas de combustível para queima nas plantas menores e, mais de cinco mil toneladas, nas plantas de maior porte (Braga, 2000), o equivalente a 39,48% do consumo final de energéticos no país (Santi & Sevá, 1999). Para o processamento de 3.600 toneladas de clínquer, principal componente do cimento, em um único forno por dia, é necessário um forno rotativo de maior capacidade que, consumindo somente óleo combustível, consumirá cerca de 300 toneladas desse energético, ou seja, dez caminhões-tanque (Monteiro & Mainier, 2009). Segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Cimento (2011), operam, atualmente, 79 fábricas em todo território brasileiro. Deste total, 48 são integradas, isto é, possuem fornos de clinquerização, sendo que apenas 36 estão licenciadas para o coprocessamento de resíduos.

No entanto, a aplicação dessa tecnologia vem provocando profundas controvérsias quanto aos possíveis riscos à saúde e ao meio ambiente. Apesar da existência de significativos instrumentos

¹ *Mistura de diferentes resíduos químicos em um coquetel que alimenta o forno de cimento, substituindo parte do combustível ou da matéria prima virgem.*

legais, a prática gera polêmica entre trabalhadores, população, profissionais de saúde, ambientalistas, cientistas e representantes do Governo. Embora as empresas ressaltem as vantagens do processo em questão, a aplicação de tecnologia tão controversa requer cautelosa ponderação entre as vantagens e desvantagens para o conjunto social e meio ambiente.

O coprocessamento² de resíduos constituídos de compostos orgânicos nos fornos de clínquer em condições operacionais inadequadas (tempo de combustão, temperatura, turbulência) pode elevar muito a emissão desses compostos poluentes perigosos para a atmosfera (Maringolo, 2004). Segundo Santi (2003), os metais pesados são também emitidos pelas indústrias cimenteiras; com valores variando de 1 a 5% do material particulado, dependendo da composição da matéria prima utilizada. Adicionalmente, tem também a emissão de compostos orgânicos tóxicos – dioxinas e furanos, hidrocarbonetos – como resultado da combustão incompleta dos combustíveis utilizados ou de produtos sintetizados durante a combustão.

A emissão de material particulado é um problema crônico do ponto de vista ambiental, pois o ambiente e as regiões do entorno dessas fábricas são visivelmente impactados por essa emissão. Se por um lado a exposição a esse material particulado possui efeitos toxicológicos e alterações graves à saúde como: enfermidades do aparelho respiratório, da pele e transtornos à visão (conjuntivite, queimadura nas córneas), além de gastrite, dermatites e bronquites crônicas associadas a enfisema pulmonar (Plunkett, 1974; Santi, 2003); por outro há ainda lacunas a serem pesquisadas sobre os impactos causados nos diferentes ecossistemas circunvizinhos a essas regiões.

A presente dissertação busca ser uma contribuição ao setor cimenteiro a partir deste estudo de caso onde se pesquisou a presença de metais em sedimento e água sub-superficiais do entorno do setor cimenteiro de Cantagalo, RJ. Pretende-se, também, concatenar e discutir os impactos e conflitos causados pelo processo de produção de cimento. Entretanto, os impactos gerados pelo setor não se

² Técnica de utilização de resíduos sólidos industriais a partir do processamento desses como substituto parcial de matéria-prima e/ou de combustível no sistema forno de produção de clínquer, na fabricação de cimento (Resolução CONAMA 264/1999).

resumem à dimensão ambiental. Há casos em que o processo produtivo do cimento gera também conflitos de ordem social, com problemas que atingem tanto os trabalhadores no interior das fábricas, como as comunidades que habitam em seu entorno. As distintas complexidades e particularidades dos atores sociais envolvidos remetem ao uso de ferramentas e processos participativos que possam vir a auxiliar na busca por soluções.

III. REFERENCIAL TEÓRICO

O conhecimento do cimento existe desde a antiguidade, tendo na construção das pirâmides um clássico exemplo do seu uso pelos Egípcios. Os povos Gregos e os Romanos utilizavam tufo vulcânico misturado à cal na formulação do cimento que até hoje ainda mantém em pé diversos tipos de construções (Buonicore & Davis, 1992).

Em 1824, um inglês, Joseph Aspdin, patenteou um cimento artificial formulado a partir da calcinação de calcário argiloso, o qual foi chamado de Portland, devido ao concreto que se obtinha com esse cimento, assemelhar-se a uma famosa pedra de construção proveniente da Ilha de Portland, nas vizinhanças da Inglaterra. Esse fato marcou o início da indústria do cimento Portland, conforme a conhecemos. O *clínquer* resultante da queima de uma mistura de argila e calcário ou de materiais semelhantes é a sua matéria prima, sendo conhecido como cimento Portland para se distinguir do cimento natural, da pozolana ou de outros cimentos (Cavalcanti, 1998).

III.1. Processo de fabricação do cimento

O cimento mais comumente utilizado é composto de 96% de clínquer e 4% de gesso em massa, em sua composição. O *clínquer* é produzido a partir da transformação térmica em fornos giratórios a elevadas temperaturas, de um material rochoso contendo, normalmente, 80% de carbonato de cálcio (CaCO_3), 15% de dióxido de silício (SiO_2), 3% de óxido de alumínio (Al_2O_3) e, quantidades menores de outros constituintes como o ferro, o enxofre e outros (Cerqueira & Alves, 1999). Esses materiais são encontrados em jazidas de calcário, localizadas nas proximidades dos fornos de produção de clínquer. A matéria-prima é misturada e moída finamente, sendo submetida a um processo de aquecimento que leva à produção final do clínquer (**Figura 1**).

Figura 1. Diagrama esquemático do processo de fabricação de cimento



Fonte: Google Imagens, 2010.

A energia necessária à secagem, calcinação e sinterização do *clínquer* é obtida pela queima de uma variedade de combustíveis, dos quais os mais comumente empregados são o carvão mineral, gás natural e óleo combustível.

III.2. Características da indústria de cimento

Segundo dados do *World Business Council for Sustainable Development* (2002) as principais características da indústria de cimento são:

- **Produto essencial.** O cimento é o principal componente do concreto, que por sua vez, é o segundo material mais consumido do planeta.

- **Uso intensivo de capital.** A indústria cimenteira é uma das indústrias mais intensivas em capital: o custo de uma nova fábrica pode ser equivalente a três anos de receitas. As fábricas modernas têm frequentemente capacidades de produção nominais superiores a 1 milhão de toneladas por ano. Uma vez construídas, as fábricas podem ter vidas úteis da ordem dos 50 anos.

- **Uso intensivo de energia.** Para produzir uma tonelada de cimento, é necessário o equivalente entre 60 e 130 kg de combustível e 110 kWh de energia elétrica. Mão-de-obra pouco intensiva. As fábricas modernas encontram-se bastante automatizadas. O funcionamento de uma fábrica de grandes dimensões pode ser assegurado por menos de 200 pessoas.

- **Produto homogêneo.** O cimento é um produto global fabricado em milhares de instalações locais. Existe uma variedade limitada de tipos de cimento, pelo que é geralmente possível substituir entre si produtos de diferentes produtores.

- **Mercado composto por empresas locais e globais.** A indústria tem vindo a consolidar-se globalmente, mas as grandes empresas internacionais ainda representam menos de um terço do mercado mundial. Muitas empresas menores são ainda detidas pelas famílias fundadoras, enquanto que algumas das indústrias nacionais são essencialmente detidas pelo Estado, como é o caso da indústria cimenteira chinesa.

- **Papel importante na questão das alterações climáticas.** A indústria do cimento é responsável por 5% do CO₂ produzido pelo ser humano em escala mundial. O CO₂ é o gás de efeito de estufa que mais contribui para as alterações climáticas.

- **Indústria moderna nos países em desenvolvimento.** As fábricas construídas em países em desenvolvimento, onde a indústria tem continuado a expandir-se e a desenvolver novas instalações, podem ser mais limpas e mais eficientes do que as existentes nos países desenvolvidos, que foram construídas há 10, 20 ou até mesmo 30 anos.

- **Um produto pesado e de baixo custo.** Devido ao seu peso, o abastecimento de cimento por transporte terrestre é dispendioso e geralmente limitado a uma área delimitada por um raio de cerca de 300 km em torno de cada fábrica. Em termos de preço por tonelada, é mais barato efetuar a travessia do Oceano Atlântico com 35.000 toneladas de carga do que transportá-las por rodovia num raio de 300 km.

III.3. Coprocessamento de resíduos

As primeiras práticas da queima de resíduos como fonte energética alternativa no processo de produção do cimento em fornos de clinquerização deram-se na década de 1960, no Canadá, Estados Unidos da América e em alguns países europeus (Santos Neto, 2008). Na década de 1970, já se iniciara uma busca a combustíveis alternativos para a fabricação de cimento.

Segundo Cavalcanti (1998) são utilizados combustíveis alternativos como pneus usados, papel velho, resíduos de madeira, resíduos de indústrias de fármacos, petróleo, petroquímica, e outros, em período anterior à década de 70, porém, esse fato, atualmente, não se modificou, e assim, nem sempre as normas são atendidas para este fim. Entretanto, a prática só foi assimilada correntemente quase à mesma época que adotada no Brasil, na década de 1990 (Cerqueira & Alves, 1999).

No Brasil, a Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente, nº 264 de 26 de agosto de 1999 (CONAMA 264/1999), regulamenta os procedimentos, critérios e aspectos técnicos e específicos de licenciamento ambiental para o coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer. Nessa Resolução CONAMA excluem-se do coprocessamento os resíduos domiciliares brutos, os resíduos de serviços de saúde, os radioativos, explosivos organoclorados, agrotóxicos e afins. Os limites estabelecidos para emissão atmosférica estão apresentados na **Tabela 1** (Conama, 1999).

Já para o Estado do Rio de Janeiro não há uma norma específica para o coprocessamento, porém a regulamentação para esse procedimento está descrita na Diretriz para Licenciamento de Processos de Destruição Térmica de Resíduos (DZ-1314.R-0), da Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA) que estabelece diretrizes para o licenciamento de processos de destruição térmica de resíduos, como parte integrante do Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras - SLAP (Feema, 1993).

Uma vez que a produção de cimento é altamente dependente de energia, cuja fonte são combustíveis fósseis com preços crescentes no mercado (Milanez *et al.*, 2009), a redução dos custos operacionais se tornou um desafio às indústrias cimenteiras. Com o intuito de estabelecer uma opção que seja eficiente tanto no âmbito econômico quanto no ambiental, estas indústrias aderiram à substituição parcial dos combustíveis convencionais pelos alternativos, incorporando a prática de coprocessamento de resíduos à sua cadeia produtiva (Giannopoulos *et al.*, 2007). Com isso, alguns benefícios estão agregados, como: recuperação energética, conservação de combustíveis não renováveis e o uso de instalações já existente (Conesa *et al.*, 2008).

Tabela 1. Limites máximos de emissão de poluentes regulamentados pela Resolução 264/1999 do CONAMA

Poluente	Limites Máximos de Emissão
HCl	1,8 kg/h ou 99% de redução
HF	5 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂
CO*	100 ppmV, corrigido a 7% de O ₂
MP	70 mg/Nm ³ farinha seca, corrigido a 11% de O ₂
THC (expresso como propano)	20 ppmV, corrigido a 7% de O ₂
Mercúrio (Hg)	0,05 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂
Chumbo (Pb)	0,35 mg/ Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂
Cádmio (Cd)	0,10 mg/ Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂
Tálio (Tl)	0,10 mg/ Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂
(As+Be+Co+Ni+Se+T)	1,4 mg/ Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂
(As+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+Se+Sn+Te+Zn)	7,0 mg/ Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂

O coprocessamento consiste na substituição parcial de matérias-primas ou de combustíveis por resíduos químicos em um processo industrial de altas temperaturas, de tal forma que o resíduo é destruído. As cinzas geradas são incorporadas ao produto, mas que não alteram a sua qualidade (Ract *et al.*, 2003).

A produção de cimento requer elevadas temperaturas, cerca de 1450-1600°C para os materiais e em torno de 2000°C para os vapores de combustão (Schuhmacher *et al.*, 2002; Schuhmacher *et al.*, 2004; Navia *et al.*, 2006) para a queima da mistura que compõe o *clínquer*.

Os resíduos são manipulados formando misturas que são chamadas de *blends*, para assim serem inseridos nos fornos de clínquer. Essas misturas são realizadas levando em conta as

propriedades de cada resíduo, como: pH, %Cl, % água, poder calorífico (Milanez *et al.*, 2009). Sendo assim, os *blends* são combinados com resíduos que resultem numa mistura com propriedades de acordo com a necessidade e compatibilidade do processo. Exemplos desses resíduos estão presentes na **Quadro 1**.

Quadro 1. Resíduos que podem atuar como combustíveis alternativos na atividade de coprocessamento nos fornos de clínquerização da indústria cimenteira.

COMBUSTÍVEIS SECUNDÁRIOS		
Sólidos	Líquidos	Gasosos
Resíduos de papel ou de papelão	Resina ácida	Gás de aterro sanitário
Coque de petróleo	Óleo combustível usado	Gás de pirólise
Pó de grafite	Lama com óleo	
Carvão de madeira (vegetal)	Hidrocarbonetos poliaromáticos	
Resíduos de borracha	Aromáticos clorados	
Pneus velhos	Outros compostos cíclicos aromáticos	
Caixa de bateria	Alcatrão	
Terra de branqueamento	Resíduos de Petroquímica	
Óleo de ardósia (óleo de corte)	Resíduos de indústrias de tintas (resíduo de laca)	
Turfa	Resíduos químicos	
Madeira (apara e casca de madeira)	Resíduos de solventes	
Casca de arroz	Resíduos de destilação	
Caroço de azeitona	Suspensão de ceras	
Casca de coco	Lama/borra de asfalto	
Lixo doméstico		
Sucata		
Lodo de esgoto		
Folhas de polietileno		
Folhas de Alu-PE		
Restos de fraldas		
Resto de tapete		
Papel fotográfico		
Bentonita ativa		

Combustível proveniente do lixo (BRAM)		
Areias com óleo		

Fonte: Liebl & Gerger, 1993

O poder calorífico é uma característica com demasiada importância, uma vez que os resíduos utilizados devem apresentar capacidades energéticas similares aos combustíveis convencionais, suficientes para promover a combustão necessária dentro dos fornos (Sprung, 1992), caso contrário a sua queima se daria sem finalidade prática (Siqueira, 2005). Além disso, o resíduo deve conter propriedades que não alteram a qualidade e o processo de fabricação do produto. Sendo assim, é afirmado que dependendo do poder calorífico de determinados resíduos, este processo de queima é capaz de reduzir a utilização dos combustíveis não renováveis, como carvão ou óleo combustível, para alimentação dos fornos na reutilização de resíduos como combustíveis (Marques, 1993; Siqueira, 2005).

O processo de manipulação de resíduos para composição dos *blends* agrega novos riscos à cadeia de produção e uso de cimento. A problemática deste processo se constitui nos diversos impactos sobre a saúde e ao meio ambiente, provenientes de uma parcela dos poluentes que é dispersa juntamente com as emissões atmosféricas e com o produto final (Milanez *et al.*, 2009).

Os níveis de poluição são dependentes das características do sistema operacional, da matéria-prima utilizada e da composição química dos combustíveis. Os poluentes emitidos em maior quantidade pelas indústrias de cimento são: o material particulado, dióxido de carbono, óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio. Há também a emissão dos vários poluentes perigosos, porém em menor concentração, tais como: dioxinas e furanos, os metais tóxicos como mercúrio, chumbo, cádmio, arsênio, antimônio e cromo, os produtos de combustão incompleta e os ácidos halogenados (Santi, 2003).

No segmento ambiental, a queima de resíduos produz riscos ao meio ambiente, principalmente na área de emissão de metais pesados e dioxinas (Porto & Fernandes, 2006). Podendo-se concluir que os resíduos devem ser tratados de forma individualizada e sistemática, haja vista que muitos apresentam elevada periculosidade.

IV. PERGUNTA DE PESQUISA

- Quais os teores e os possíveis impactos ambientais por metais de interesse à saúde e ao ambiente sob a área de influência das indústrias cimenteiras da região de Cantagalo, RJ?

V. OBJETIVOS

V.1. Objetivo Geral

Analisar os metais de importância à saúde e ao meio ambiente nas matrizes ambientais, água e sedimento, na área de influência das indústrias cimenteiras da região de Cantagalo, RJ.

V.2. Objetivos Específicos

- Pesquisar no córrego Bom Vale, os níveis de metais no sedimento e na água;
- Descrever os possíveis impactos dos metais sobre a saúde humana e ambiental;
- Analisar a origem e a atividade geradora dos resíduos industriais utilizados no coprocessamento das cimenteiras da região de estudo;
- Propor estratégias de intervenção e avaliação dos impactos à saúde ao ambiente.

VI. ASPECTOS ÉTICOS

O estudo cumpriu os princípios éticos contidos na Declaração de Helsinki e atendeu às Normas para realização de pesquisa em seres humanos (Resolução 196/96 do Conselho Nacional de Saúde). Para tal foi submetido ao Comitê de Ética em Pesquisa da Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca/FIOCRUZ (CAEE 0155.0.031.000-10).

VII. JUSTIFICATIVA

A fabricação de cimento é uma atividade que apresenta elevado potencial poluidor, visto que em todas as etapas de fabricação há emissão de poluentes ao meio ambiente. Em algumas regiões, a confluência de fábricas propicia o aparecimento de pólos cimenteiros, como acontece no Município de Cantagalo, Rio de Janeiro, onde são produzidos: o Cimento Votoran, pelo maior fabricante nacional, o Grupo Votorantim; o Cimento Mauá, do maior fabricante mundial de cimento, o grupo francês Lafarge; e o Cimento Alvorada, produzido pela Holcim.

A geração de resíduos representa um dos maiores desafios para as sociedades contemporâneas. O crescimento populacional e o constante desenvolvimento das indústrias obrigam a busca de soluções para o manejo adequado dos resíduos. Um grande problema ambiental e social que ocorre hoje no Brasil e em todo o mundo é a destinação de resíduos gerados nas mais variadas atividades. Tendo em vista esse problema, cresce a cada dia a procura de estudos científicos por empresas e pela sociedade em geral visando desenvolver alternativas de tratamento/destinação para esses resíduos.

Sabe-se que o acesso pleno às informações ambientais pode contribuir para se avaliar a dimensão e a importância dos bens naturais, sociais e culturais disponíveis e, ao mesmo tempo, proporcionar respostas que, de alguma forma, resultem na preservação e no equilíbrio do meio ambiente, evitando um efeito devastador e irreversível para a qualidade de vida das populações expostas aos impactos ambientais por cimenteiras.

VIII. CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL: Saúde Humana x Metais

Os metais estão presentes no meio ambiente de forma natural, porém processos naturais e atividades antropogênicas possibilitam o incremento pelo descarte destes no ambiente, os tornando disponíveis e assim potencializando impactos sobre a saúde humana (Porfírio, 2006).

A seleção dos metais a serem analisados levou em consideração principalmente a regulamentação, mas não só se referem aos existentes na Resolução CONAMA 264/1999, uma vez que foram adicionados os metais alumínio, ferro e manganês, que apesar de serem abundantes e integrantes da constituição geológica de rochas, apresentam toxicidade, podendo causar injúrias à saúde humana.

Os metais classificam-se em essenciais e não essenciais, podendo apresentar caráter tóxico ou não. Porém, a toxicidade de cada metal está relacionada ao tempo de exposição e à dose aferida. Dentre os metais essenciais estão o cobalto, o **cobre**, o **chromo**, o **ferro**, o magnésio, o **manganês**, o **níquel**, o selênio e o **zinco**. A deficiência destes elementos no organismo pode provocar disfunções imunológicas e o seu excesso pode ser considerado tóxico (Santos *et al.*, 2005). Dentre os metais não essenciais, ou tóxicos ao homem, estão o **alumínio**, o arsênio, o **cádmio**, o **chumbo**, o estanho e o **mercúrio**. O arsênio, o **chumbo** e o **mercúrio** são as três substâncias mais tóxicas segundo a classificação realizada pela lista de prioridade de substâncias tóxicas da *Agency of Toxic Substances & Disease Registry – ATSDR* (2007).

Segundo Kazantzis (2000), outro problema se refere ao risco de volatilização dos metais e de seus sais. Signoretti (2008) classifica o comportamento dos metais dentro dos fornos de cimento em três classes distintas:

. Não voláteis, que quando se encontram na matéria-prima ou combustível são incorporados em sua totalidade no clínquer. **Chromo**, **cobre**, **manganês** e **zinco** são exemplos de metais não voláteis.

. Semi-voláteis, que tem parte de sua concentração volatizada devido à alta zona de clínquerização no forno de cimento, para posterior condensação na zona de entrada do forno, reingressando na matéria-prima, realizando um processo cíclico dentro do forno. A maior parte do **cádmio** e do **chumbo** é incorporada ao clínquer e a parte não se condensa é capturada junto ao material particulado nos filtros de saída de gases das chaminés.

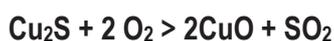
. Não voláteis, que apresentam alta volatilidade. Alguns sais oriundos de alguns metais como o **mercúrio** possuem alta volatilidade e, caso haja a presença de ânions desses sais nos resíduos que são coincinerados (o cloreto é um exemplo típico), estes metais poderão passar sem grandes dificuldades pelos filtros, necessitando o seu controle na entrada de matéria-prima e de combustível.

A disposição dos resíduos industriais não passíveis de reutilização e reciclagem constitui-se em um problema legal e ambiental, que vem preocupando cada vez mais as empresas geradoras, em função da pressão exercida pela comunidade e pelos órgãos de controle, no sentido de dispor estes resíduos de forma ambientalmente adequada. Concomitantemente, ainda existe o problema do aumento da concentração de metais no cimento produzido por fábricas que queimam resíduos. Apesar de haver estudos que indicam serem esses metais inertizados no cimento após sua cura, não existe comprovação de que tais materiais não sejam danosos à saúde dos funcionários das empresas de cimento ou dos trabalhadores da construção civil, quando inalados ou em contato com a pele juntamente com as partículas de cimento.

O princípio da conservação requer que a massa de todos os metais introduzidos num forno de clínquer seja igual à massa saindo do sistema. Os metais podem entrar no sistema-forno junto com os combustíveis, matérias-primas ou resíduos combustíveis e devem sair incorporados no clínquer, adsorvidos no pó de forno ou como emissões atmosféricas pelo equipamento de controle de poluição. Tais emissões podem ser sólidas ou gasosas dependendo da volatilidade do metal (Mantegazza, 2004).

Estas observações são bastante apropriadas quando são considerados os efeitos adversos dos metais tóxicos para qualquer organismo vivo. Estes efeitos estarão relacionados, não só à dose, mas também à forma química, já que, principalmente esta última, afetará a biodisponibilidade e a toxicidade destes elementos. Por exemplo, **mercúrio** torna-se mais biodisponível quando se apresenta sob a forma de metil mercúrio. Quando presente no ambiente sob esta forma, este metal é acumulado em organismos e transportado ao longo de uma cadeia através do consumo alimentar. A ingestão dos alimentos contaminados por metil mercúrio pode causar efeitos adversos à saúde dos seres vivos incluindo seres humanos. A intoxicação de seres humanos por metil mercúrio introduzido no organismo através da ingestão de peixe contaminado, em Minamata - Japão, (Salado & Prado-Filho, 1987) é apenas um dos exemplos de biomagnificação deste composto.

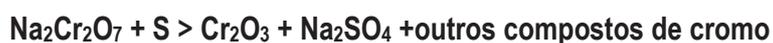
No caso do **cobre**, a exposição à poeira e finos de cobre pode causar irritação nos olhos, nariz e garganta, semelhantes à gripe e associados ao sabor metálico na boca, febre e calafrios, bronco constrição e tosse. Os níveis excessivos desse metal no organismo inibem os grupos sulfidrilas das enzimas, tais como glicose-6-fosfatase e glutathione redutase, os quais são responsáveis por proteger o organismo contra os danos provocados pelos radicais livres. A intoxicação aguda por cobre causa a erosão do epitélio gastrointestinal associado à necrose do fígado e dos rins. Além disso, o elemento **cobre** causa doenças ligadas à genética. Ao serem queimados resíduos com certos compostos de **cobre** têm-se as reações, a seguir.



Segundo Koury & Donangelo (2003) existe uma relação de antagonismo entre o **cobre** e o **zinco**: as concentrações de **cobre** decrescem à medida que a concentração de **zinco** aumenta. Ainda há relação com o **ferro** e o estanho que também competem com o **cobre** no processo de absorção intestinal, ou seja, à medida que se aumenta a concentração de **ferro** ou de estanho, diminui-se a concentração de **cobre** (Pekelharing *et al.*, 1994).

Embora o **cobre** seja um metal essencial, a exposição a altos níveis deste pode se tornar tóxico. Já foram observados diferentes efeitos como: irritação nos olhos, nariz e boca, dores de cabeça, tonturas, náusea, diarreia, danos no fígado e no rim e morte (ATSDR, 2004). Ainda não se sabe se este é um metal que pode ser cancerígeno ou não, pois ainda não há estudos suficientes que possam comprovar. Estudos também sugerem que a sua alta dose possa causar um decréscimo na taxa de crescimento fetal.

Quanto ao elemento **romo**, sua principal via de introdução no organismo é a respiratória e, a absorção pelas vias aéreas superiores e pulmões pode causar câncer. Os compostos de **romo** podem interagir com o DNA resultando em danos estruturais e funcionais do mesmo, com efeitos celulares, causando aberrações cromossômicas. A seguir, são demonstradas algumas reações de compostos de **romo** quando presentes nos resíduos incinerados.



O **cádmio** é um metal não essencial, presente na crosta terrestre e não é encontrado em seu estado puro (Malavolta, 1994). Geralmente se encontra associado a outros metais, sendo obtido quase sempre como um subproduto de minérios de **zinco**, **chumbo** e **cobre** (Paim *et al.*, 2006). Processos

como a mineração e o refino dos metais, a fabricação e a aplicação de fertilizantes, a combustão fóssil, incineração de lixo e eliminação de resíduos representam fontes de exposição antropogênicas.

A presença do **cádmio** no organismo leva à síntese da proteína metalotioneína que sequestra o metal e o inativa (Cardoso & Chasin, 2001). O **cádmio** compete por esta mesma proteína com o **cobre** e o **zinco**. Órgãos como o fígado e o rim apresentam grande quantidade desta proteína, retendo então maior quantidade deste metal. A exposição prolongada ao **cádmio** pode causar câncer nos rins, fígado, estômago e próstata; danos nos rins, pulmões e no sistema reprodutor; hipertensão, doenças do coração, enfisema, catarata, porosidade nos ossos, dentre outros (Hallenbeck, 1984; Souza *et al.*, 1998).



O **níquel** apresenta-se na atmosfera sob a forma de sulfato de **níquel** e seus óxidos. Estudos epidemiológicos demonstram um risco aumentado de câncer nasal e pulmonar dos trabalhadores expostos. Apresenta, também, riscos ao sistema imunológico. A seguir, são apresentadas algumas reações quando são incinerados compostos de **níquel**.



O **zinco** é um elemento presente na crosta terrestre e pode ser encontrado no solo, no ar e na água devido a processos naturais e atividades antropogênicas como a mineração, a produção de aço, a queima de carvão e a incineração (ATSDR, 2005a). A exposição a este metal se dá através do ambiente, pela ingestão ou inalação do **zinco** presente na água, no ar e no solo; da ocupação, como por exemplo, os trabalhadores de mineradoras; e através da ingestão de qualquer alimento, uma vez que é um elemento essencial.

O **zinco** tem um papel fundamental na manutenção do sistema imune, nos processos fisiológicos e metabólicos, como a síntese de enzimas e aminoácidos, apresenta propriedades antioxidantes, dentre outros (Maluf, 2009). Embora seja um elemento essencial, ele pode se tornar tóxico em altas concentrações, atuando no sistema nervoso, sendo capaz de provocar mutações e câncer (Marecek *et al.*, 1986). Ao relacionar o **zinco** com outros metais, cabe lembrar que o aumento de **ferro** no organismo inibe a absorção de **zinco**; o aumento de **zinco** reduz a absorção de **cobre**, outro metal essencial; e a presença de **zinco** e **cádmio** no organismo resulta no aumento da toxicidade do **cádmio** (Azevedo & Chasin, 2003).

O **ferro** exerce um papel importante na manutenção de funções básicas da vida, como o transporte de oxigênio ao formar a hemoglobina ao se combinar com proteínas e **cobre** (ASTDR, 2005b). Os problemas de saúde relacionados ao **ferro** estão relacionados a sua deficiência em sua grande maioria, como por exemplo a anemia. Todavia, doses elevadas deste metal podem envenenar ou até mesmo levar ao óbito uma criança que ingira tal dose.

O processo de produção de cimento impacta o ambiental desde a extração de matérias-primas até a logística do produto final. Esses impactos poderão influenciar a saúde humana, constituindo então um problema de saúde ambiental. Como já mencionado, os aspectos toxicológicos dos metais presentes no processo produtivo irá depender da sua concentração. Para uma melhor visualização desta relação, elaborou-se o **Quadro 2**, baseado nos dados da ASTDR (2012).

Quadro 2. Correlação dos níveis de mínimos riscos (MRLs) dos metais com seus respectivos efeitos toxicológicos, baseado nos valores da ASTDR (2012).

Metal	Via	Duração	MRLs	Alvo Final	Sistemas afetados	Carcinogênico
Al	Oral	Intermediária	1.0 mg/kg/dia	Neurológico	Locomotor (Muscular e Ósseo), Nervoso e Respiratório.	Não
		Crônica	1.0 mg/kg/dia	Neurológico		
Cd	Inalatória	Aguda	0.00003 mg/m ³	Respiratório	Cardiovascular (Coração e Vasos), Gastrointestinal, Nervoso, Renal, Reprodutor, Respiratório e Embrionário	Sim
		Crônica	0.00001 mg/m ³	Renal		
	Oral	Intermediária	0.0005 mg/kg/dia	Muscular		
		Crônica	0.0001 mg/kg/dia	Renal		
Cr(*)	Oral	Intermediária	0.005 mg/kg/dia	Hematológico	Imunológico, Renal e Respiratório.	Sim
		Crônica	0.001 mg/kg/dia	Gastrológico		
Cu	Oral	Aguda	0.01 mg/kg/dia	Gastrológico	Gastrointestinal, Hematológico e Hepático.	Não
		Intermediária	0.01 mg/kg/dia	Gastrológico		
Fe	Oral	Crônica	200 mg/evento	N/A	N/A	N/A
Hg	Inalatória	Crônica	0.0002 mg/m ³	Neurológico	Embrionário, Gastrointestinal, Nervoso, Ocular e Renal.	Não
		Crônica	0.04 ug/m ³	Neurológico		
Ni	Inalatória	Intermediária	0.0002 mg/m ³	Respiratório	Cardiovascular, Hepático, Nervoso e Respiratório	Sim
		Crônica	0.00009 mg/m ³	Respiratório		
Pb	Oral	Aguda	0.02 mg/kg/dia	Gastrológico	Cardiovascular, Embrionário, Gastrointestinal, Hematológico, Locomotor, Nervoso, Ocular, Renal e Reprodutor.	Não
		Crônica	0,045 mg/kg/dia	Neurológico		
Zn	Oral	Intermediária	0.3 mg/kg/dia	Hematológico	Gastrointestinal, Hematológico e Respiratório.	Não
		Crônica	0.3 mg/kg/dia	Hematológico		

MRLs – Do inglês *Minimal Risk Levels*.

N/A – Não Aplicável

Aguda – 1 a 14 dias / Intermediária – 15 a 364 dias / Crônica – 1 ano ou mais

(*) É considerado como Cr VI, que é um elemento carcinogênico (Schuhmacher *et al.*, 2004).

Os níveis de mínimos riscos (do inglês *minimal risk levels – MRLs*) são estimativos de exposição diária às substâncias perigosas sem a o risco de efeitos adversos, efeitos não cancerígenos sobre a saúde durante a exposição (ASTDR, 2012). Com esses valores é possível avaliar os possíveis impactos das concentrações desses metais no ambiente e sua direta influência com a saúde humana.

IX. MATERIAL E MÉTODOS

IX.1. Desenho do Estudo

Um estudo de levantamento, onde a quantificação das concentrações de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn foi realizada pela coleta e análise de amostras retiradas dos pontos mais representativos do sítio de estudo para caracterização das quantidades presentes na água e no sedimento do córrego Bom Vale, em período de seca e de chuva. Tanto a coleta como a análise dos materiais para determinação do teor de metais seguiram os métodos de referência para cada elemento em questão.

IX.2. Área de Estudo

O município de Cantagalo está localizado na região centro-norte fluminense, distando 180 quilômetros da capital do Estado do Rio de Janeiro, sendo integrante da Região Serrana. Caracteriza-se, sob o ponto de vista geológico, pela extensão, qualidade e facilidade de acesso de suas jazidas de calcário (**Figura 2**), presentes em seu relevo fortemente ondulado, com elevação do topo arredondado e declives variando de 30° a 40°, constituindo as serras de Santa Rita da Floresta, Quilombo, Água Quente, Bela Vista e da Batalha. Devido ao desmatamento da Mata Atlântica originária, a sua vegetação presente é formada predominantemente por gramíneas com arbustos esparsos, tendo poucas áreas de vegetação mais densa. Seu clima é Tropical de Altitude, mesotérmico, apresentando regime alternado de estação chuvosa com estação seca, tendo mais de 80% de precipitações nesta, enquanto sua temperatura varia entre 19° e 26° (Cantagalo, 2011).

Atualmente, a Indústria assume a liderança na geração de renda, com destaque para o setor cimenteiro, já que o município conta com um pólo industrial que comporta três grandes indústrias, instaladas no distrito de Euclidelândia (Cantagalo, 2010).

Em 2008, o IBGE realizou uma pesquisa que aponta Cantagalo como o terceiro município em potencial poluidor do Estado do Rio de Janeiro, ficando atrás somente dos municípios do Rio de Janeiro e de Volta Redonda.

Figura 3. Jazida de calcário (A) e Indústria de cimento (B) em Euclidelândia, Cantagalo, RJ.



Fonte: Google Imagens, 2010.



(B)

Fonte: Google Imagens, 2010.

IX.3. Coleta de Dados

IX.3.1. Amostragem

As matrizes ambientais, água e sedimento, foram coletas em duas campanhas: uma no período de seca (agosto/2010) e outra no período de chuva (março/2011), em pontos de amostragem determinados por suas representabilidades dentro da área de estudo.

Na área de estudo, encontram-se dois corpos d'água o rio Negro e o córrego Bom Vale. É no córrego Bom Vale que há as instalações das indústrias cimenteiras, dispostas linearmente numa extensão de aproximadamente 8 km. Ele é um manancial de correnteza fraca, pouco caudaloso, sem quedas d'água, com poucos meandros acentuados, servindo para captação de água para consumo e

abastecimento e, além de ser o receptor dos efluentes das indústrias ali implantadas, desembocando no rio Negro. Sendo assim, a seleção dos pontos de amostragem para realizar a avaliação da possível contaminação por metais levou em consideração qual localização teria uma maior significância para evidenciar a situação, segmentada da seguinte forma:

. Córrego Bom Vale: Antes das indústrias, no início do córrego, como controle; açude alimentado pelo fluxo do córrego; em frente às indústrias; entre as indústrias e depois das indústrias.

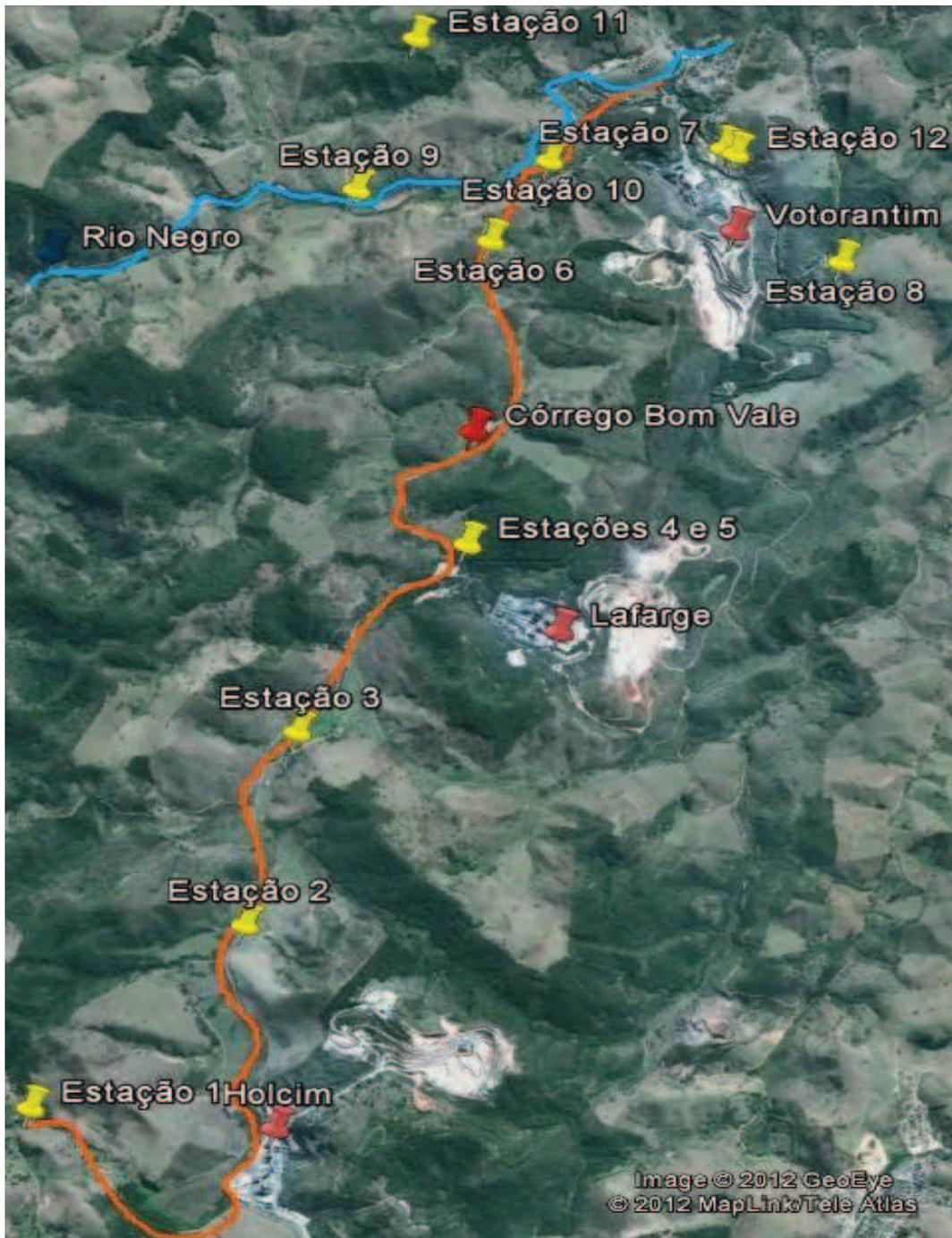
. Rio Negro: pontos para averiguar a influência das indústrias e na Represa Caldeirão, que é alimentada pelo rio.

Selecionou-se um ponto na torneira pública no bairro Industrial, distrito de Euclidelândia, onde há o consumo pela população. Neste ponto, somente foram coletadas amostras de água.

Logo, obtiveram-se 12 pontos de coleta de água e 11 pontos de coleta de sedimento.

A partir do georeferenciamento dos pontos de amostragem com a utilização de aparelhos de GPS foi possível elaborar um mapa para a visualização da área de estudo (**Figura 4**). As amostras coletadas foram codificadas de acordo com a matriz, ordenação e período (**Quadro 3**).

Figura 4. Mapa com os pontos de amostragem de água e de sedimento georeferenciados, Cantagalo, RJ.



Fonte: Google Maps, 2011.

Quadro 3. Amostras de água (A) e de sedimento (S) coletadas no córrego Bom Vale e no rio Negro, Cantagalo, RJ.

ESTAÇÃO	COORDENADAS	AMOSTRAS (SECA)	DATA	AMOSTRAS (CHUVA)	DATA	DESCRIÇÃO
1	S 21°58'29.1" WO 42°18'03.0'	A07.2010 S07.2010	04/ago/10	A09.2011 S09.2011	16/mar/11	Início do córrego Bom Vale
2	S 21°57'46.2" WO 42°17'18.6"	A08.2010 S08.2010	04/ago/10	A08.2011 S08.2011	16/mar/11	Entre a Holcim e a Lafarge
3	S 21°57'00.5" WO 42°17'07.7"	A09.2010 S09.2010	04/ago/10	A07.2011 S07.2011	16/mar/11	Açude
4	S 21°56'16.1" WO 42°16'32.2"	A05.2010 S05.2010	03/ago/10	A06.2011(*) S06.2011(*)	16/mar/11	Em frente a Lafarge
5	S 21°56'15.4" WO 42°16'32.2"	A10.2010 S10.2010	05/ago/10	A06.2011(*) S06.2011(*)	16/mar/11	Efluente da Lafarge
6	S 21°55'04.2" WO 42°16'27.4"	A04.2010 S04.2010	03/ago/10	A10.2011 S10.2011	16/mar/11	Entre a Lafarge e a Votorantim
7	S 21°54'41.7" WO 42°15'38.6"	A01.2010 S01.2010	03/ago/10	A03.2011(**) S03.2011(**)	16/mar/11	Em frente a Votorantim
8	S 21°55'08.6" WO 42°15'13.8"	A02.2010 S02.2010	03/ago/10	A04.2011 S04.2011	16/mar/11	Depois de todas as indústrias
9	S 21°54'51.6" WO 42°16'55.8"	A11.2010 S11.2010	05/ago/10	A05.2011 S05.2011	16/mar/11	Rio Negro I
10	S 21°54'44.7" WO 42°16'15.2"	A03.2010 S03.2010	03/ago/10	A11.2011 S11.2011	16/mar/11	Rio Negro II
11	S 21°54'16.4" WO 42°16'42.7"	A06.2010 S06.2010	04/ago/10	A01.2011 S01.2011	16/mar/11	Represa Caldeirão
12	S 21°54'43.1" WO 42°15'36.1"	A12.2010	05/ago/10	A02.2011	16/mar/11	Torneira da praça do Bairro Industrial

(*) – Mesma estação, vide que uma obra no local unificou os dois pontos de amostragem.

(**) – S 21°54'44.7" / WO 42°15'31.8"

IX.3.2. Procedimento de Descontaminação

Todo o material utilizado na amostragem, estocagem, processamento e análise de amostras ambientais como: vidrarias, frascos, espátulas de plástico e tubos de polietileno, foram descontaminados com solução aquosa de Extran® a 10% durante 24 horas, rinsados com água Milli-Q e transferidos para solução de ácido nítrico (1:10), onde permaneceram durante 48 horas, e novamente lavados com água Milli-Q e guardados em sacos plásticos até o uso. O material de aço inoxidável não precisou de descontaminação.

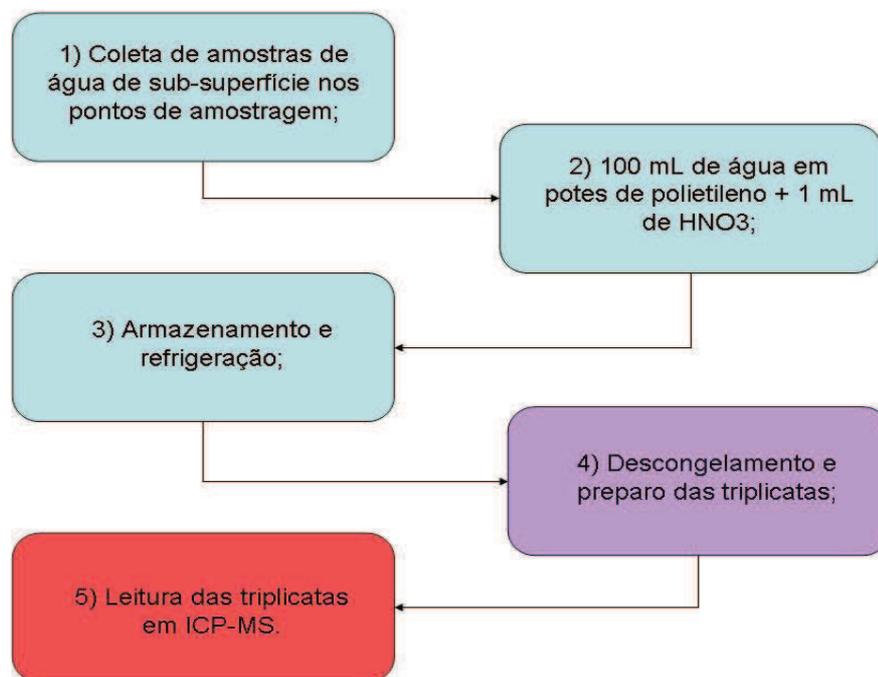
Para evitar contaminação exógena, o contato das amostras com as mãos é evitado pelo uso de luvas descartáveis e todo material de plástico é branco para garantir ausência de metais.

IX.3.3. Coleta e Análise de Água de sub-superfície

Os procedimentos para coleta seguiram as recomendações estabelecidas em APHA (2005a). A coleta de água foi próxima à margem dos corpos d'água estudados, aproximadamente a 20 cm de profundidade, em frascos de polietileno, onde é adicionado ácido nítrico concentrado (Falqueto, 2008; Santana & Barroncas, 2007) para evitar perdas por adsorção às paredes do frasco e cessar a atividade microbiana. As amostras foram preservadas, codificadas e acondicionadas sob refrigeração.

Os metais foram analisados quanto à fração total (**Figura 5**), que consiste da fração dissolvida e fração suspensa, englobando as fontes de contaminação natural e antrópica. As amostras foram descongeladas para que o procedimento analítico tivesse início, sem nenhum pré-tratamento. A leitura das amostras, em triplicata (APHA, 2005a), foi realizada através de espectrofotometria de massa por ionização acoplada por plasma (ICP-MS), no aparelho Agilent Technologies 7500 series.

Figura 5. Esquema da análise de água de sub-superfície, adaptado de APHA (2005a).



IX.3.4. Coleta e Análise de sedimento

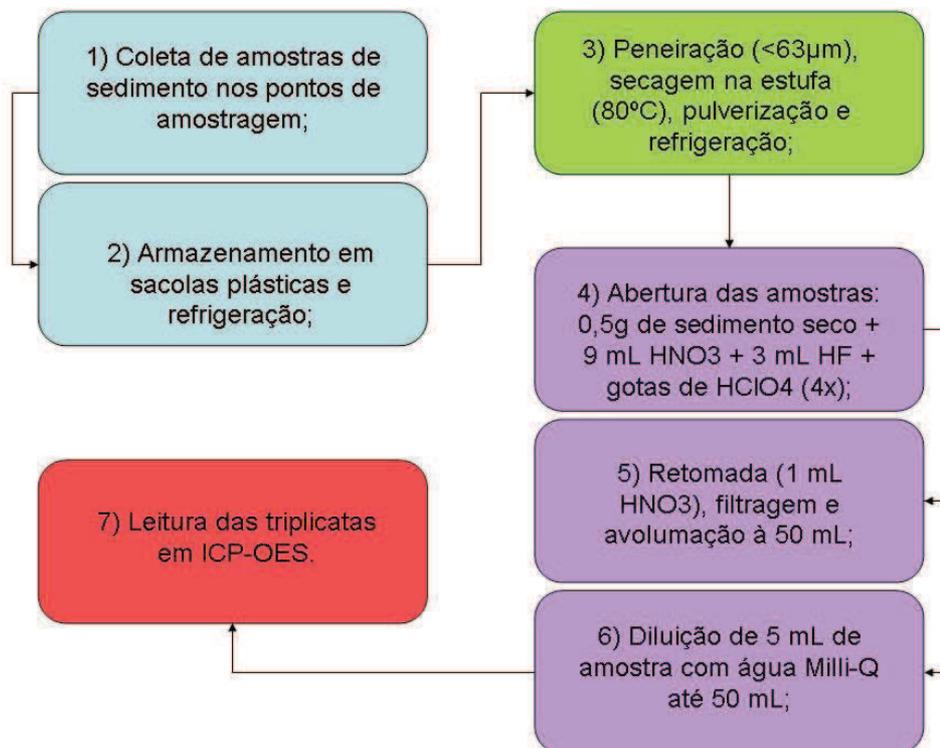
Com uma draga tipo Ekman, em aço inoxidável de alta resistência, retirou-se uma fração superficial (± 10 cm) do sedimento, que segundo Forstner & Wittmann (1981) é a camada recente ou biologicamente ativa e que está diretamente em contato com a coluna d'água. Apenas a parte central do material coletado foi utilizada, a fim de evitar a contaminação com vestígios da liga metálica que compõe o amostrador. As amostras foram depositadas em sacolas plásticas, codificadas e acondicionadas sob refrigeração e encaminhadas ao laboratório.

IX.3.4.1. Tratamento das amostras de sedimento

No laboratório, as amostras receberam tratamento antes de serem analisadas. Primeiramente, foram peneiradas com auxílio da água do local, que estava junto com o próprio sedimento, para

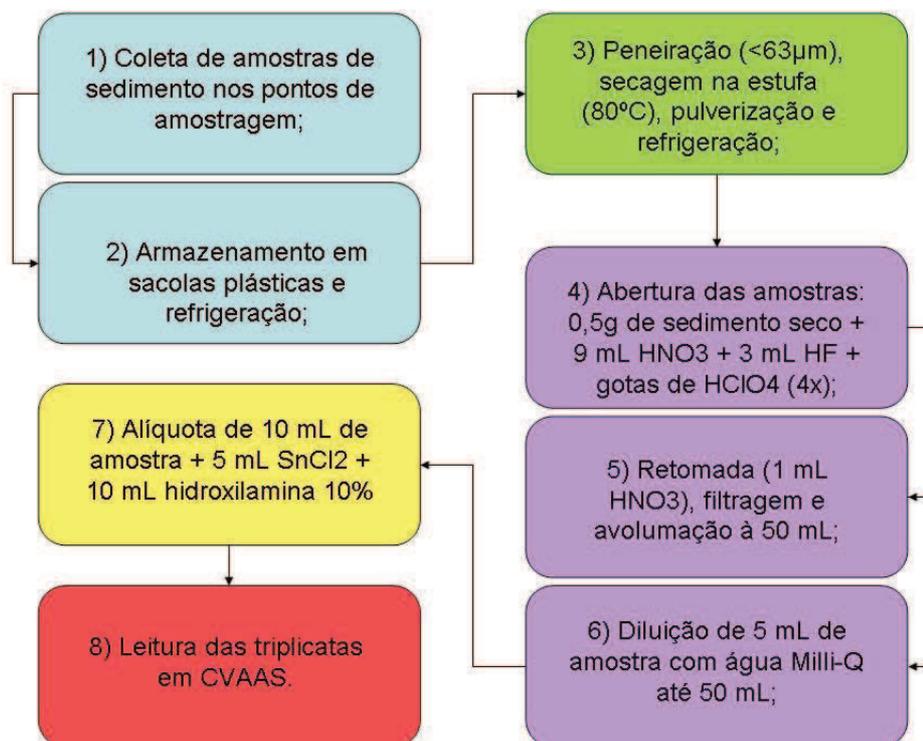
separar a fração silte, de 62 a 3,94 μm (CONAMA, 2004), que é a de maior relevância em estudos ambientais, em uma peneira de aço inoxidável; depois secas em estufa à 80° Celsius; e então pulverizadas, em almofariz de porcelana, para posterior digestão ácida (ácidos nítrico, fluorídrico e perclórico) em *beckers* de teflon na placa de aquecimento, evaporando os ácidos, levando a quase secura das amostras, baseando-se na metodologia 3052 da EPA (1996). Este procedimento, denominado abertura das amostras, foi realizado quatro vezes para cada triplicata de amostra. Em meio ácido e em condição de temperatura mais elevada, toda a amostra é digerida e quase todas as fases metálicas são solubilizadas (Almeida, 2010). Após as aberturas, é adicionado 1 mL de HNO_3 , há filtragem das amostras e depois a transferência quantitativa para balão de 50 mL. Dilui-se 5 mL de amostra com água Milli-Q até 50 mL em tubos falcon e refrigeração (**Figura 6**). Os brancos passaram pelos procedimentos que as amostras. Segundo Moreira et al. (2002), os elementos associados a estruturas de sílica não são comumente dissolvidos por este procedimento, assim como eles não estão geralmente disponíveis no ambiente. A determinação dos metais deu-se através de espectrofotometria de massas ótica (ICP-OES), no aparelho Optima 7000 DV, da PerkinElmer.

Figura 6. Esquema da análise de sedimento, adaptado da metodologia 3052 da EPA (1996).



Só foi possível realizar a análise para mercúrio (Hg) nas amostras do período de chuva (março/2011). As alíquotas de cada triplicata utilizada para a análise de Hg passaram pelos mesmos tratamentos propostos pela metodologia 3052 da EPA (1996). Após as aberturas, adicionou-se cloreto de estanho e hidroxilamina 10% (**Figura 7**) para a determinação por espectrometria de absorção atômica por vapor frio (CVAAS), conforme indicado em APHA (2005b), no equipamento AAnalyst 200, da PerkinElmer.

Figura 7. Esquema da análise de Hg em sedimento, adaptado da metodologia 3052 da EPA (1996).



X. RESULTADOS e DISCUSSÃO

X.1. Água de sub-superfície

As concentrações encontradas no período de seca (agosto/2010) estão dispostas na **Tabela 3**. Os pontos de amostragem foram divididos em quatro grupos: córrego Bom Vale, Açude, rio Negro e Torneira para auxiliar na verificar da contribuição de cada um deles no local de estudo. As amostras do Açude foram agrupadas em um grupo separado ao do córrego Bom Vale por apresentar um caráter de represamento, não fazendo parte direta do fluxo do córrego, diferente das demais, apesar de ser alimentado pelas águas deste córrego. Já as amostra do ponto 11 (represa Caldeirão) foram colocadas no grupo das do rio Negro, mesmo tendo uma característica deposicional, como o açude, pela questão do foco do trabalho ser o córrego Bom Vale. O ponto 1, início do córrego Bom Vale, é o ponto de amostragem controle, tendo suas amostras coletadas na nascente.

Os metais Cd, Cr, Hg, Pb e Ni não foram detectados.

A Resolução CONAMA 357/2005 define os padrões de qualidade da água para corpos de água de classe 2, sendo utilizada como parâmetro para avaliar os dados obtidos. Os resultados deste período de seca apresentam valores de Al, Fe e Mn superiores aos permitidos pela CONAMA 357/2005 (**Tabela 3**). As concentrações encontradas no período de chuva (março de 2011) encontram-se na **Tabela 4**. Assim como no período de seca, Cd, Cr, Hg, Pb e Ni não foram detectados. Também estão em destaque os valores acima dos permitidos pela CONAMA 357.

O ponto 10 não foi considerado, uma vez que não foram detectadas concentrações dos metais desejados, não sendo possível avaliar se foi ocasionado por um erro de coleta ou por um experimental.

Os mesmos metais (Al, Fe e Mn) apresentam concentrações acima do padrão havendo um aumento moderado em relação com o período de coleta anterior.

As **tabelas 3 e 4** mostram que há um padrão similar na distribuição das concentrações nos períodos de seca e de chuva, mostrando uma tendência de aumento das concentrações na chuva em relação a seca, contudo o perfil não se altera, apesar das diferenças pontuais. Esses dados ficam melhor observados no **Quadro 4**, que demonstra através de médias essa tendência. Nota-se que para alumínio não houve alteração e apesar da concentração estar superior ao da CONAMA 357, fica difícil fazer um julgamento, pois são valores muito próximos ao legislado. O cobre e o zinco também não se alteraram, estando ambos abaixo dos limites. O ferro, que em ambos os períodos de coleta se encontra com valores acima do permitido obteve um pequeno aumento da seca para chuva, já o manganês obteve um valor dobrado na chuva, ficando assim acima do permitido, porém, assim como o alumínio, com um valor muito próximo ao legislado.

Quadro 4. Quadro comparativo com as médias dos valores de alumínio, cobre, ferro, manganês e zinco, obtidos nos períodos de seca (agosto/2010) e de chuva (março/2011) para as amostras de água coletadas em Cantagalo, RJ.

Metais	Média Seca	Média Chuva	CONAMA 357
Alumínio (mg/L)	0,135	0,14	0,1
Cobre (mg/L)	0,001	0,002	0,009
Ferro (mg/L)	0,62	0,84	0,3
Manganês (mg/L)	0,071	0,143	0,1
Zinco (mg/L)	0,003	0,003	0,18

Tabela 3. Teores de alumínio, cobre, ferro, manganês e zinco em água de sub-superfície no período de seca (agosto/2010) em Cantagalo, RJ.

Estações	Córrego Bom Vale												Torreia	CONAMA 357
	1 (C)	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12			
Alumínio (mg/L)	0,031	0,042	0,079	0,002	0,053	0,39	0,27	0,17	0,16	0,39	0,028	0,007	0,1	
Cobre (mg/L)	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,001	<0,0001	0,001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,009	
Ferro (mg/L)	0,55	0,21	0,45	0,093	0,40	1,52	0,73	0,28	0,90	1,43	0,83	0,015	0,3	
Manganês (mg/L)	0,084	0,046	0,060	0,036	0,045	0,12	0,040	0,041	0,061	0,19	0,053	<0,00003	0,1	
Zinco (mg/L)	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,004	0,003	0,004	0,002	0,004	0,001	0,002	0,18	

(C) – Controle

Tabela 4. Teores de alumínio, cobre, ferro, manganês e zinco em água de sub-superfície no período de chuva (março/2011) em Cantagalo, RJ.

Estações	Córrego Bom Vale						Rio Negro			Torneira		CONAMA 357	
	1 (C)	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
Alumínio (mg/L)	0,05	0,120	0,052	0,052	0,100	0,30	0,440	0,140	0,220	ND	0,01	0,003	0,1
Cobre (mg/L)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,004	0,001	0,002	0,005	0,002	ND	0,000	0,001	0,009
Ferro (mg/L)	0,87	0,45	0,37	0,37	1,300	1,10	1,40	0,43	1,30	ND	1,60	0,01	0,3
Manganês (mg/L)	0,310	0,100	0,100	0,100	0,250	0,130	0,170	0,059	0,140	ND	0,210	0,000	0,1
Zinco (mg/L)	0,001	0,002	0,001	0,001	0,004	0,004	0,006	0,008	0,004	ND	0,002	0,003	0,18

(C) – Controle / ND – Não Detectado

Para alumínio foram encontrados valores acima do normatizado nas estações: 3, 7 (em frente à Votorantim), 8 (depois de todas as indústrias) e 9 em ambos os períodos de coleta, e nos pontos 2 (entre a Holcim e a Lafarge), no período de chuva, e 10, no período de seca. Observa-se, também que não houve um aumento linear das concentrações. No ponto 3, o açude, houve a detecção de um valor maior que o normatizado para Al, podendo estar relacionado com o caráter lântico do ambiente, possibilitando uma acumulação deste metal, havendo diminuição de concentração não significativa da seca para a chuva, logo, pode-se crer que este metal está depositado, não havendo contribuição exógena.. Na seca, o ponto 7 apresenta uma concentração quase 4 vezes maior que o permitido e devido a sua localização poderia ser justificado esse valor como um aporte direto da indústria, contudo o ponto 10, que não recebe aporte direto das indústrias, também apresentou o mesmo valor, fazendo-se necessária uma investigação mais apurada, vide que além disso, o outro ponto localizado no rio Negro (9), também, apresentou valores acima do padrão. Não há um aumento linear das concentrações, o que refuta que houvesse um acúmulo progressivo ao longo do curso do córrego. Durante o período de chuva há um aumento dos valores em relação ao período de seca, evidenciados nos pontos 2 e 8, isso é, provavelmente, fruto das lixiviação dos ambientes do entorno.

O ferro apresenta violações aos valores padrões em quase todos os pontos de coleta. Os níveis de ferro dissolvido geralmente aumentam devido ao carreamento de solos (Gomes et al., 2010), produto de processos de erosão das margens dos rios. O intenso processo de erosivo em suas margens, verificado inclusive, na área de estudos, principalmente no ponto 7, cujo valor chegou a ser 5 vezes o permitido, poderia ser uma das causas das anomalias para o elemento ferro observadas nos cursos d'água estudados.

O manganês apresenta um considerável aumento do período de seca para o de chuva, com concentrações até 3 vezes maior que o permitido. Assim como os outros metais, isso pode ter ocorrido devido à lixiviação, erosão e carreamento durante o período das chuvas.

Ressalta-se que os pontos presentes no rio Negro apresentaram-se com valores fora do permitido assim como os do córrego Bom Vale, o que dificulta avaliar a influência das indústrias nesses resultados.

Nas amostras do ponto 12 (água de torneira), não houve nenhum metal com concentração acima do permitido pela CONAMA 357/2005 em ambos os períodos de coleta.

X.2. Sedimento

As amostras de sedimento também foram coletadas em dois períodos assim como as de água. Permanece a mesma divisão dos grupos (córrego Bom Vale, Açude, rio Negro), com exceção do último (Torneira), uma vez que no ponto 12 só foram coletadas amostras d'água. Lembrando que o ponto 1, início do córrego Bom Vale, é o ponto de amostragem controle.

Com a falta de uma legislação nacional que disponha a respeito da qualidade dos sedimentos enquanto estes ainda compõem o ambiente natural, exceto a resolução CONAMA 344/2004, que aborda sobre dragagem e disposição de sedimentos dragados, esta avaliação é realizada, adotando-se os SQGs (do inglês, *Sediment Quality Guidelines*) internacionais, que são dados quantitativos designados através de fortes evidências científicas, baseados em revisões de estudos toxicológicos laboratoriais e de campo, com o intuito de proteção dos organismos (Gray, 2008), podendo ser aplicado para todos os tipos de sedimento. Ressalta-se que os SQGs não são critérios regulatórios. O CONAMA 344/2004 se baseia em valores obtidos do *Environment Canada* (Smith et al., 1996) para sua legislação.

Segundo Mozeto e colaboradores (2007), em ambientes de água doce os principais SQGs são TEL/PEL/SEL. O TEL (*Threshold Effect Level*) representa a concentração abaixo da qual não se espera que aconteçam efeitos adversos (Smith et al., 1996); o PEL (*Probable Effect Level*), a

concentração acima da qual os efeitos adversos são esperados a ocorrer frequentemente (Smith et al., 1996); e o SEL (*Severe Effect Level*), demarca que os sedimentos são altamente poluentes, vide que a ocorrência de efeitos adversos nos organismos presentes neles é esperada quando essa concentração é excedida (Persaud et al., 1993).

Baseando no trabalho de Burton (2002), elaborou-se a **tabela 5** com os valores guia. Nela, ainda está incluído o ERL (*Effect Range Low*), que representa a concentração química que abaixo dela os efeitos adversos são raramente observados (Long & Mongan, 1991), sendo utilizado pela *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) nas regulamentações dos EUA (Buchman, 1999).

É importante ressaltar que nos estudos de metais no sedimento há um aspecto limitante quanto à determinação da ocorrência natural ou antropogênica desses elementos (Falqueto, 2008).

Tabela 5. Valores-guia de qualidade do sedimento (SQGs) para cádmio, cromo, cobre, mercúrio, chumbo, níquel e zinco, adaptada do trabalho de Burton (2002).

SQGs (mg/kg)	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Zn
Threshold Effect Level (TEL) ^a	0,6	37,3	35,7	0,17	35	18	123
Severe Effect Level (SEL) ^a	10	110	110	2	250	75	820
Probable Effect Level (PEL) ^a	3,53	90	197	0,49	91,3	36	315
NOAA – Effect Range Low (ERL) ^b	1,2	81	34	0,2	46,7	20,9	150
Environment Canada (TEL) ^c	0,6	37,3	35,7	0,17	35	18	123

^a MacDonald et al., 2000

^b Buchman, 1999

^c Smith et. al, 1996

Para alumínio, ferro e manganês não foram encontrados SQGs. Acredita-se que não foram gerados esses valores, pois são metais que fazem parte da constituição natural de vários tipos de sedimentos. Contudo, Buchman (1999) quantifica para o NOAA os teores *background* que os sedimentos de água doce apresentam desses metais, servindo de guia para esta avaliação (**Tabela 6**).

Tabela 6. Teores de alumínio, ferro e manganês, quantificados por Buchman (1999), para sedimentos de água doce.

Metais	Média Seca	Média Chuva	Buchman, 1999
Alumínio (%)	11,9	5,8	0,26
Ferro (%)	7	4,8	0,99 - 1,8
Manganês (mg/kg)	1674	791	400

Primeiramente, pode-se observar que em ambos os períodos de coleta os valores obtidos estão acima dos designados. Apesar dos valores padrão estipulados por Buchman (1999) serem frutos da derivação de diferentes bases dados, esses valores podem, possivelmente, não estar refletindo a real constituição do sedimento presente na área de trabalho, isso é corroborado pela presença de alumino-silicatos na bacia hidrográfica do Paraíba do Sul (Gomes *et al.*, 2010). Vê-se, também, que há uma redução de aproximadamente 50% dos valores encontrados nos três metais do período de seca para o de chuva, isso pode ser justificado, uma vez que o alumínio e o ferro são elementos que se ligam a outros metais, servindo como transporte ou meio de deposição no sedimento (Falqueto, 2008).

Além disso, um fator preocupante é que a fração dos sedimentos analisados, a silte, é onde se inicia o processo de deposição, sendo uma fração lábil, uma vez que os metais ainda não foram incorporados, estando, então, biodisponíveis. Logo, constitui-se um problema, já que este metal pode ter sido levado no período de chuva para outras localidades.

As concentrações de todos os metais encontradas no período de seca (agosto/2010) estão apresentadas na **Tabela 7** e as obtidas no período de chuva (março/2011) estão dispostos na **Tabela 8**.

Tabela 7. Teores de alumínio, cádmio, chumbo, cobre, ferro, manganês, níquel e zinco em sedimento no período de seca (agosto/2010) em Cantagalo, RJ.

Estações	Córrego Bom Vale											Açude					Rio Negro				
	1 (C)	2	4	5	6	7	8	9	10	11	Média	TEL	PEL	SEL	ERL	TELEC					
Alumínio (mg/kg)	141983	150050	130150	138817	113693	36193	46943	102166	149083	131850	167717	118967,73	-	-	-	-					
Cádmio (mg/kg)	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2	1	1,82	0,6	3,53	10	1,2					
Chumbo (mg/kg)	149	51	69	53	57	48	57	27	121	92	16	67,27	35	91,3	250	46,7					
Cobre (mg/kg)	66	78	79	94	68	50	62	80	38	34	53	63,82	35,7	197	110	34					
Cromo (mg/kg)	78	97	109	146	99	68	86	108	59	55	89	90,36	37,3	90	110	81					
Ferro (mg/kg)	73616	66049	84169	78709	91772	53242	57979	77349	61586	56396	68112	69907,18	-	-	-	-					
Manganês (mg/kg)	1584	1186	3628	2282	4471	1156	914	1015	895	981	299	1673,73	-	-	-	-					
Níquel (mg/kg)	56	62	59	69	49	33	47	66	27	25	45	48,91	18	36	75	20,9					
Zinco (mg/kg)	84	147	147	152	130	142	131	134	119	109	45	121,82	123	315	820	150					

(C) – Controle

Tabela 8. Teores de alumínio, cádmio, chumbo, cobre, ferro, manganês, níquel e zinco em sedimento no período de chuva (março/2011) em Cantagalo, RJ.

Estações	Córrego Bom Vale					Açude					Rio Negro							
	1 (C)	2	4	5	6	7	8	8	3	9	10	11	Média	TEL	PEL	SEL	ERL	TELEC
Alumínio (mg/kg)	106583,6	90830,31	39845,31	39845,31	139100,3	65836,98	35775,31	19585,31	13945,31	68565,31	21340,31	58295,76	-	-	-	-	-	-
Cádmio (mg/kg)	0,47	0,53	1	1	1,06	0,78	<LQ	0,54	<LQ	0,82	0,54	0,75	0,6	3,53	10	1,2	0,6	
Chumbo (mg/kg)	47,28	27,58	<LQ	<LQ	28,41	29,47	<LQ	<LQ	<LQ	34,58	24,5	31,97	35	91,3	250	46,7	35	
Cobre (mg/kg)	73,26	46,97	46,96	46,96	64,33	30,69	36,64	88,1	14,7	27,04	49,88	47,78	35,7	197	110	34	35,7	
Cromo (mg/kg)	100,03	64,12	86,55	86,55	123,4	49,59	55,36	87,26	25,15	42,42	86,27	73,34	37,3	90	110	81	37,3	
Ferro (mg/kg)	71244,79	33836,45	41796,45	41796,45	113376,5	42916,45	31351,45	50636,45	18646,45	40336,45	50878,12	48801,45	-	-	-	-	-	
Manganês (mg/kg)	1326,2	571,99	721,97	721,97	2396,04	732,04	808,89	589,54	259,24	376,77	199,99	791,33	-	-	-	-	-	
Níquel (mg/kg)	44,68	35,1	35,21	35,21	46,08	18,84	21,08	48,48	9,12	15,43	43,03	32,02	18	36	75	20,9	18	
Zinco (mg/kg)	123,86	111,12	95,91	95,91	99,02	87,57	74,43	101,67	42,95	69,86	49,61	86,54	123	315	820	150	123	

(C) – Controle / LQ (Cu) – 1,2 mg/kg /LQ (Cd) – 0,2 mg/kg

Os resultados que ultrapassaram os SQGs estão demarcados para cada um deles. Observa-se que os valores obtidos encontram-se, em sua quase totalidade, acima dos designados pelos SQGs, e na grande maioria dos pontos de amostragem. Não foram detectadas concentrações de mercúrio.

O cromo foi o único elemento que apresentou concentrações superiores ao valor de SEL. O ponto 5 (efluente da Lafarge), durante as coletas da seca, e o ponto 6 (entre a Lafarge e a Votorantim), nas coletas da chuva, foram os pontos cujas concentrações foram mais altas. Devido às suas proximidades com as cimenteiras, pode-se pensar que esses valores sejam fruto de ações antrópicas, contudo, por serem casos pontuais não se pode afirmar isso com certeza.

Os outros metais (Cd, Cu, Pb, Ni e Zn) apresentaram valores que oscilam entre TEL/ERL/PEL em ambos os períodos de amostragem, exceto o cádmio que só demonstra valores acima dos SQGs no período de chuva. O TEL e o ERL seriam valores limitantes, onde abaixo deles não são observados efeitos adversos, muitos dos dados obtidos são próximos desses valores, servindo como uma sinalização para maiores investigações sobre as origens das concentrações desses metais, e, também, como fontes de alerta para medidas de gestão ambiental da área. Os valores acima do PEL já demonstram que possivelmente são pontos propensos aos impactos à saúde ambiental.

Contudo, como nos resultados do ponto controle (1) também foram superiores aos TEL/ERL/PEL, torna-se complexa a avaliação da fonte desses metais, se são próprios da geologia da bacia do Paraíba do Sul ou se são fruto de ações antrópicas. Adicionalmente, os pontos do córrego Bom Vale e os pontos do rio Negro apresentaram concentrações similares, impossibilitando a averiguação da contribuição direta das cimenteiras no córrego Bom Vale.

Outra observação pode ser feita é quanto à distribuição dessas concentrações, que assim como nas amostras de água, não foram lineares. Porém, ao contrário das de água, as

amostras de sedimento tiveram uma tendência à diminuição das concentrações, como pode ser observado no **Quadro 5**.

Quadro 5. Quadro comparativo com as médias dos valores de cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco, obtidos nos períodos de seca (agosto/2010) e de chuva (março/2011) para amostra de sedimento coletadas em Cantagalo, RJ.

Metais	Média Seca	Média Chuva	TEL	PEL	SEL	ERL	TEL EC
Cádmio (mg/kg)	1,82	0,75	0,6	3,53	10	1,2	0,6
Chumbo (mg/kg)	67,27	31,97	35	91,3	250	46,7	35
Cobre (mg/kg)	63,82	47,78	35,7	197	110	34	35,7
Cromo (mg/kg)	90,36	73,34	37,3	90	110	81	37,3
Níquel (mg/kg)	48,91	32,02	18	36	75	20,9	18
Zinco (mg/kg)	121,82	86,54	123	315	820	150	123

Nota-se que todos tiveram redução nos seus valores, tendo reduções chegando à metade do valor primeiramente encontrado, da seca para chuva, como o chumbo, que assim, não sobre passa os SQGs. Cromo e níquel diminuem seus níveis dos valores guia, de PEL para TEL e ERL, respectivamente. Cobre se manteve acima do TEL. O zinco foi o único que não excedeu os valores guia nos dois períodos de coleta.

A análise de mercúrio só pôde ser realizada no período de chuva (março/2011), devido a inviabilidades laboratoriais. As concentrações detectadas as concentrações se encontram na

Tabela 9.

Tabela 9. Teores de mercúrio em sedimento no período de chuva (março/2011) em Cantagalo, RJ.

Estações	Córrego Bom Vale						Açude		Rio Negro			Média	TEL	PEL	SEL	ERL	TELEC
	1 (C)	2	4	5	6	7	8	3	9	10	11						
Mercúrio (mg/kg)	ND	0,36	0,34	0,34	0,27	<LQ	0,19	ND	ND	<LQ	0,11	0,27	0,17	0,49	2	0,2	0,17

(C) – Controle / LQ (Hg) – 0,1 mg/kg / ND – Não Detectado

Quanto ao mercúrio, vê-se que somente no córrego Bom Vale e em um ponto do rio Negro (11) foram detectadas concentrações deste metal, sendo que no ponto 11 não foi superior aos SQGs. Em contrapartida, não se pode afirmar que essas concentrações são de origem antrópica, pois os dados não são robustos, uma vez que só se pode realizar essa análise nas amostras de chuva, sem ter um comparativo com as de seca, além de não ter sido detectado em alguns pontos e estar abaixo do limite de quantificação noutros. Outro confundidor é o fato do mercúrio ser um elemento de mensuração fidedigna complexa nas indústrias cimenteiras, vide seu desenho da planta de operação, fica difícil seu monitoramento e, assim, geração de dados confiáveis (Schneider & Oerter, 2000).

X.3. Metais no ambiente

O crescimento industrial desordenado gera como conseqüência uma grande liberação de compostos indesejáveis ao meio ambiente, causando danos à fauna e a flora. Desta forma, apesar dos bens minerais contribuírem para o desenvolvimento industrial, eles são, também, fontes poluidoras quando lançados em grande quantidade ao meio ambiente.

O lançamento dos efluentes industriais e domésticos, o intemperismo e outros processos pedogênicos que sobre a rocha matriz geram os elementos-traço podem propiciar um perfil completamente diferente ao da dinâmica de sedimentação encontrada nos ambientes naturais não perturbados (Cotta *et al.*, 2006). Contudo, essas não são as únicas fontes que geram esse tipo de elementos os quais podem, ainda, ser incorporados aos ambientes naturais fontes antropogênicas, por exemplo.

Elementos químicos podem também cruzar limites de matrizes ambientais, ou seja, se há a emissão de uma substância química para a atmosfera, existe a possibilidade dela se distribuir em solos, vegetação, água, biota, etc. Conseqüentemente, a saúde humana também pode ser indiretamente afetada por diferentes vias, tais como consumo de água superficiais ou subterrâneas, absorções pela pele e por via oral das substâncias químicas, e a ingestão de alimentos contaminados. Portanto, para estimativa precisa de risco à saúde, as concentrações químicas em cada um desses meios ambientais devem ser determinadas (Schuhmacher *et al.*, 2004).

Com mais de 85% da população brasileira vivendo em áreas urbanas, as águas de superfície sofrem contaminação devido às atividades antrópicas crescentes, sobretudo, quanto à descarga de resíduos industriais e domésticos e da conseqüente modificação do uso do solo pelos processos de urbanização, contaminação do ar, industrialização e agricultura intensiva (Pitrat, 2010).

De acordo com Abdul-Wahab (2006), o pó de cimento pode causar problemas de saúde por contato com a pele, contato visual, ou por inalação. Risco de lesão depende da duração e nível de exposição e sensibilidade individual. Além disso, os cimentos diferentes têm diferentes ingredientes. Muitos deles contêm substâncias que podem ser perigosos. Assim, o pó de cimento pode ser uma importante via de exposição humana potencial. Isso leva ao agravamento do problema do meio ambiente com o seu impacto não apenas sobre os funcionários que trabalham na fábrica, mas também a comunidade nos bairros.

Os metais estão entre os poluentes ambientais mais comuns e a sua ocorrência em águas e biota indicar a presença de fontes naturais ou antropogênicas (Mohiuddin *et al.*, 2010). A sua ação química tem despertado grande interesse ambiental. Isso se deve, em parte, ao fato de não possuírem caráter de biodegradação (Falqueto, 2008; Cotta *et al.*, 2006), o que determina que permaneçam em ciclos biogeoquímicos globais nos quais as águas naturais são seus principais meio de condução, podendo-se acumular na biota aquática em níveis elevados.

Uma vez no ecossistema aquático, os metais são distribuídos nos diversos compartimentos do ambiente, como solo, sedimento, plantas e animais (Santana & Barroncas, 2007). Estes poluentes quando acumulados nos sedimentos pode voltar para as águas na forma suspensa ou dissolvida e representam um risco potencial para o ambiente aquático (Zakir *et al.*, 2006)

A água é um elemento vital para os organismos vivos e seu uso inadequado para fins diferentes tem causado vários problemas tanto com a qualidade e quantidade deste recurso. Além disso, devido ao aumento exponencial da demanda de água e deterioração da qualidade da água devido à falta de doméstica e industrial de tratamento de efluentes, a água passou a ser considerada um recurso limitado, sendo a principal causa de preocupação em diferentes escalas, do local ao global.

A contaminação de rios, lagos e mananciais é um problema ocasionado por fontes pontuais, como canalizações de esgotos, efluentes industriais, ou por fontes difusas, como águas de escoamento de solos agrícolas, que podem transportar partículas sólidas, pesticidas e fertilizantes (Falqueto, 2008). Esta contaminação pode se intensificar ou declinar de acordo com as características geológicas que compõem a bacia de drenagem: declividade, vegetação, as características de águas pluviais, vários tipos de atividades humanas, além de sua variação ao longo do tempo e do espaço (Chiba *et al.*, 2011).

Com o intuito de estabelecer uma comparação entre os teores de metais água de sub-superfície obtidos no presente estudo, valores referenciados na literatura e a Resolução CONAMA 357, que norteia a interpretação dos dados deste trabalho, elaborou-se a **Tabela 10**.

Tabela 10. Comparativo entre os teores de metais água de sub-superfície obtidos no presente estudo, valores referenciados na literatura e os regulamentados pela Resolução CONAMA 357.

	Al (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Zn (mg/L)
Presente estudo	0,002 - 0,44	<0,0001 - 0,005	0,01 - 1,60	<0,00003 - 0,310	<0,0001 - 0,008
Chiba <i>et al.</i> , 2011	<0,020 - 0,429	<0,004 - 0,029	<0,010 - 3,039	<0,002 - 0,227	<0,004 - 0,412
Gomes <i>et al.</i> , 2010	0,115 - 0,549	0,014 - 0,032	0,046 - 0,418	0,005 - 0,028	0,054 - 0,22
Mohiuddin <i>et al.</i> , 2010	-	0,000407 - 0,000654	0,000171 - 0,000362	<LD(*) - 0,000264	-
Falqueto, 2008	0,75 - 5,6	0,00006 - 0,0091	0,15 - 5,5	0,03 - 0,2	0,00073 - 0,056
Mozeto <i>et al.</i> , 2007	-	<0,008 - 0,045	<0,02 - 2,61	<0,06 - 0,82	<0,02 - 4,66
Santana & Barroncas, 2007	-	0,00 - 0,10	0,00 - 3,00	-	0,00 - 0,21
CONAMA 357	0,1	0,009	0,3	0,1	0,18

(*) Não foi evidenciado o valor de LD – Limite de Detecção.

Observa-se a pluralidade de concentrações de metais nas diferentes localidades dos estudos analisados. Com exceção do estudo de Mohiuddin e colaboradores (2010), todos os outros também utilizam a Resolução CONAMA 357 (2005) como parâmetro de avaliação da contaminação dos recursos hídricos. Nele, ao fazermos uma comparação com os valores desta resolução, observamos que os seus resultados encontram abaixo da regulamentação brasileira. Vale ressaltar, ainda, que no seu estudo ele considera que há uma contaminação por cobre (Cu), mas que assim como os outros metais comparados, se encontra abaixo da Resolução CONAMA 357 (*op cit*).

Em relação aos metais que apresentaram valores acima dos permitidos pela Resolução CONAMA 357 (2005) no presente estudo, foi possível notar que de uma forma geral, todos excedem os valores permitidos para ferro (Fe) e que quanto ao alumínio (Al), somente os

estudos de Gomes e colaboradores (2010) e de Falqueto (2008) ultrapassam os valores permitidos. Os estudos não apresentaram valores maiores que os regulamentados para o manganês (Mn).

Contudo, evidenciou-se que houve uma extrapolação nos valores de cobre (Chiba *et al.*, 2011; Gomes *et al.*, 2010; Santana & Barroncas, 2007) e de zinco (Zn) (Gomes *et al.*, 2010; Santana & Barroncas, 2007).

A análise dos dados obtidos na literatura permitiu denotar a presença constante de metais na água, e que apesar da dificuldade de precisão da fonte desses metais, há o consenso de que as atividades antrópicas exercem forte influência no ambiente (Chiba *et al.*, 2011; Gomes *et al.*, 2010; Mohiuddin *et al.*, 2010; Falqueto, 2008; Mozeto *et al.*, 2007; Santana & Barroncas, 2007).

Os metais, principalmente os metais pesados, em grande concentração, merecem maior preocupação, principalmente por serem não degradáveis, permanecendo por longos períodos no ambiente, principalmente nos sedimentos (Cotta *et al.*, 2006).

A comparação entre os teores de metais em sedimento obtidos no presente estudo, valores referenciados na literatura e os valores-guia de qualidade do sedimento (SQGs), que norteiam a interpretação dos dados deste trabalho, elaborou-se a **Tabela 11**.

Tabela 11. Comparativo entre os teores de metais em sedimento obtidos no presente estudo, valores referenciados na literatura e os valores-guia de qualidade do sedimento (SQGs).

	Al (mg/Kg)	Cd (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Fe (mg/Kg)	Hg (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)
Presente estudo	13945,21 - 167717	<0,2 - 2	25,15 - 146	14,7 - 94	18646,45 - 113376,45	<0,1 - 0,36	199,99 - 4471	9,12 - 69	<20 - 149
Chiba <i>et al.</i> , 2011	702,94 - 32728,26	<0,17 - 0,41	0,83 - 76,88	2,34 - 90,90	1041,83 - 10343,21	-	<7,95 - 275,53	<2,35 - 43,04	<5,34 - 28,29
Mohiuddin <i>et al.</i> , 2010	-	0,0001 - 0,0057	0,0297 - 0,2527	0,016 - 0,2299	-	-	-	0,0158 - 0,0575	0,0097 - 0,0745
Ikenaka <i>et al.</i> , 2010	-	0,03 - 0,406	3 - 81	4 - 12906	-	0,00 - 0,19	-	2 - 75	0 - 63
Falquete, 2008	0,848 - 12,839	0,0057 - 0,07	5,042 - 31,330	1,462 - 17,245	2,528 - 12,848	0,025 - 0,088	0,033 - 1,057	1,046 - 7,961	0,669 - 11,007
Mozeto <i>et al.</i> , 2007	-	<0,02 - 126,554	11,589 - 128,362	1,319 - 127,91	-	0,025 - 2,564	-	<2,5 - 27,5	<5,0 - 663,032
Santana & Barroncas, 2007	-	-	<0,078 - 233	1 - 1919	3 - 11472	-	1 - 746	1 - 336	<0,45 - 421
Cotta <i>et al.</i> , 2006	76,04 - 25723,07	0 - 10	1,13 - 63,97	1,16 - 133,23	1092,34 - 54725,42	-	10,77 - 2785,36	<LQ(*) - 41,31	3,03 - 7569,78
TEL	-	0,6	37,3	35,7	-	0,17	-	18	35
PEL	-	3,53	90	197	-	0,49	-	36	91,3
SEL	-	10	110	110	-	2	-	75	250

(*) Não foi fornecido o valor do Limite de Quantificação.

Como já mencionado anteriormente, não existem valores-guia de qualidade de sedimento (SQGs) para alumínio, ferro e manganês, uma vez que esses metais fazem parte da constituição geológica das rochas que compõem os ambientes, portanto as características dos rios variam não só de acordo com a bacia na qual eles estão localizados (Chiba *et al.*, 2011). Todavia, com a comparação dos resultados encontrados na literatura, podemos embasar essa informação pela proximidade de teores encontrados em diferentes localidades (Chiba *et al.*, 2011; Falqueto, 2008; Santana & Barroncas, 2007; Cotta *et al.*, 2006).

De acordo com a **tabela 11**, a comparação dos teores obtidos na literatura foi feita somente com os valores TEL/PEL/SEL, que são os mais utilizados em avaliação de sedimentos oriundos de cursos hídricos dulcícolas (Mozeto *et al.*, 2007).

Cada estudo utilizou um parâmetro diferente para verificar a possível contaminação de seus sedimentos. Ao fazer a avaliação pelos SQGs utilizados neste trabalho, observou-se que apenas em um estudo (Chiba *et al.*, 2011) concatena suas informações de contaminação com os valores excedidos de SQG, isto é, a afirmação de contaminação por cobre, cromo, níquel e zinco é corroborada pois esses mesmos metais encontram-se acima dos valores estipulados nos SQGs.

O trabalho de Ikenaka e colaboradores (2010) afirma que há contaminação de cobre e de chumbo no seu sedimento analisado. Na comparação com os valores de SQG verificou-se que há valores de cromo, mercúrio e níquel que extrapolam os estipulados. Em Mozeto e colaboradores (2007), a contaminação por cádmio, chumbo, mercúrio e zinco e valores acima dos SQGs para cobre, cromo e níquel. Esses dois trabalhos foram os únicos a verificar a possível contaminação por mercúrio no sedimento. Acredita-se que poucos estudos fazem esse levantamento devido à alta volatilidade deste metal (Signoretti, 2008).

Os trabalhos de Santana e Barroncas (2007), que indica a contaminação por chumbo, cobre, níquel e zinco, e o de Cotta e colaboradores (2006), que sinaliza a contaminação por chumbo, cobre e

zinco, também apresentaram valores acima dos SQGs para cromo. O segundo ainda apresenta valores superiores aos SQGs para cádmio e níquel.

O trabalho de Mohiuddin e colaboradores (2010) não obteve nenhum valor acima dos estipulados nos SQGs, porém é sinalizado que existe uma contaminação por cádmio, chumbo, cobre, cromo e zinco em seu sedimento.

No trabalho de Falqueto (2008), não há a indicação de contaminação por nenhum dos metais estudados pela autora, e, quando comparado com os valores de SQGs, não houve a extrapolação desses valores.

Essas diferenças de classificação da contaminação não constituem um erro, apenas demonstram a fragilidade da avaliação dos teores de sedimento, uma vez que existe uma gama de metodologias que determinam diferentes valores para as concentrações de metais.

Nos últimos anos, a demanda por investigações sobre metais presentes em sedimentos tem crescido. Os sedimentos não devem mais ser vistos como um reservatório ou ambiente de deposição de espécies químicas, mas como um compartimento aquático ativo que desempenha um papel fundamental na redistribuição dessas espécies à biota aquática (Cotta *et al.*, 2006).

A diferença de comportamento entre os metais presentes na água e no sedimento indica que existe uma diferença na mobilidade desses elementos no ecossistema (Santana & Barroncas, 2007).

Os dados sobre os níveis de contaminantes ambientais e riscos à saúde para as populações que vivem perto de fábricas de cimento são muito escassos (Schuhmacher *et al.*, 2004). Sendo assim, a necessidade de explorar estudos de ecossistemas em metais em maior escala do que os estudos toxicológicos se faz cada vez mais urgente (Boyd, 2010).

A queima de resíduos perigosos gera uma enorme diversidade de compostos químicos, muitos dos quais desconhecidos ou pouco pesquisados. Praticamente não há estudos de efeitos sinérgicos

desses compostos tóxicos. Problemas operacionais, sobrecargas nos equipamentos de processo, descontrole de temperatura no processo produtivo, problemas de operação e manutenção nos equipamentos de controle de poluentes e introdução de resíduos incompatíveis com o disposto na Resolução CONAMA 264 (1999), dificilmente são detectados, pois não existe monitoramento contínuo com a agência de controle ambiental, o que não garante regularidade nas emissões.

A incorporação de resíduos inorgânicos ao forno de cimento não se constitui em qualquer tipo de tratamento ou benefício ao processo produtivo e ao produto final. Ao contrário, o sistema tende a funcionar camuflando o processo de diluição de resíduo. Convém ressaltar, que ao fazer parte do produto final sem qualquer transformação físico-química, esses resíduos mantêm suas características iniciais de metais. Os metais nunca são destruídos, no caso da coincineração são incorporados na estrutura cristalina do cimento, representando, portanto, um perigo latente ao meio ambiente e a saúde pública.

Apesar de serem mais difíceis de implementar, os estudos envolvendo a coleta de informações sobre a presença, distribuição, qualidade e quantidade de contaminantes em diferentes matrizes, tais como água e do sedimento, fornecem informações úteis para avaliar os riscos ambientais e, portanto, para a monitorização ecológica e a saúde humana (Zimmer & Zimmer, 2008).

Os resultados alcançados, tanto para água, quanto para sedimento, apontam que as contaminações ambientais podem ser oriundas da atividade coprocessamento, uma vez que especificamente somente esta atividade industrial se localiza na região pesquisada. Embora o córrego e seus afluentes recebam descargas sanitárias sem tratamento ao longo de seu percurso, pela distância e pelo poder de dissolução de contaminantes, há fortes indícios de que os compostos identificados sejam de origem das cimenteiras. O problema é que proporciona potenciais impactos à saúde humana e ambiental provenientes de emissões atmosféricas.

XI. CONCLUSÕES

- As águas do córrego Bom Vale e do rio Negro apresentam teores acima dos regulamentados pela Resolução CONAMA 357 quanto ao alumínio, ao ferro e ao manganês;
- Os sedimentos do córrego Bom Vale e do rio Negro apresentam teores acima dos estabelecidos pelos valores-guia de qualidade do sedimento (SQGs) quanto ao cádmio, ao chumbo, ao cobre, ao cromo, ao mercúrio e ao níquel;
- Por ser um trabalho de levantamento foi possível sondar os teores dos metais de interesse nas matrizes ambientais próximas a região de cimenteiras e, assim, observar que eles estão limiar dos efeitos adversos;
- Foi possível sinalizar a origem pela atividade geradora dessa contaminação ambiental;
- São necessários mais trabalhos para realizar um eficaz monitoramento ambiental, investigando periodicamente essas matrizes ambientais para avaliar as concentrações desses metais;
- Novas matrizes devem ser utilizadas futuramente no monitoramento ambiental, como fauna e flora, uma vez que estes metais se encontram biodisponíveis, analisando, também, a biomagnificação deles;
- Urge aplicação de procedimentos normativos que regulem as atividades de coprocessamento das cimenteiras e, por conseguinte, minimizem ou extingam os potenciais impactos adversos na saúde pública e ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL-WAHAB, S. A. Impact of fugitive dust emissions from cement plants on nearby communities.

Ecological Modelling, 195, pp. 338-348. 2006.

ALMEIDA, D.F. Gestão Ambiental de sedimentos de corrente do rio São Francisco na região de Três

Marias/MG. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia, UFMG. 2010.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. Part 3010 A, B, C. In: APHA; AWWA; WEF

(Org.). Standard methods for examination of water and wastewater. 21th ed. Washington. 1368p.

2005a.

____Part 3112 B. In: APHA; AWWA; WEF (Org.). Standard methods for examination of water and

wastewater. 21th ed. Washington. 1368p. 2005b.

AZEVEDO, F.A. & CHASIN, A.A.M. Metais: gerenciamento da toxicidade. São Paulo: Atheneu, p. 554,

2003.

ASCELRAD, H. Conflitos Ambientais no Brasil. Rio de Janeiro: Relume-Dumara. 294 págs., 2004.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES & DISEASE REGISTRY – ATSDR. Toxicological Profile for Copper. U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. p. 272. 2004.

____ Toxicological Profile for Zinc. U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. p. 307. 2005a.

____ Oak Ridge Reservation: Current and Future Chemical Exposure Evaluation. Public Health Assessment. 2005b.

____ Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (CERCLA) Priority List of Hazardous Substances. 2007. Em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html>> Acesso em: 13/9/2011

____ Minimal Risks Levels (MRLs). 2012.

BOYD, R. S. Heavy metal pollutants and chemical ecology: Exploring new frontiers. *Journal of Chemical Ecology*, vol. 36, p. 46-58. 2010.

BRAGA, T. M. Risco e conflito ambiental sob o signo da (mono) indústria: um estudo sobre políticas ambientais na bacia do rio Piracicaba, Minas Gerais. In: *População e meio ambiente: debates e*

desafios/ Haroldo Torres e Heloisa Costa (organizadores) – São Paulo: Editora SENAC, São Paulo, 2000.

BUCHMAN, M.F. NOAA Screening Quick Reference Tables. NOAA HAZMAT Report 99-1, Coastal Protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, WA. 1999.

BUONICORE, A. J. & DAVIS, W.T. Air Pollution Engineering Manual. Air & Waste Management Association, 918 p., 1992.

BURTON Jr., G.A. Sediment quality criteria use around the world. *Limnology* 3 (2), 65-75.2002.

BLUMENSCHHEIN, R. A sustentabilidade na cadeia produtiva da indústria da construção. Tese de Doutorado. Centro de Desenvolvimento Sustentável. UnB. 2004.

BURSZTYN, M. A difícil sustentabilidade. Política energética e conflitos ambientais. Rio de Janeiro, Garamond. 2001.

CANTAGALO. Atividades Econômicas do Município de Cantagalo, RJ. 2010. Disponível em: <<http://www.cantagalo.rj.gov.br/web/index.php/atividades-economicas>>. Acesso em 16 nov 2010.

___Aspectos Geográficos. 2011. Disponível em: <
<http://www.cantagalo.rj.gov.br/web/index.php/aspectos-geograficos>>. Acessado em 12 fev 2011.

CAPRA, F. As conexões ocultas. São Paulo: Editora Cultrix. 296p. 2005.

CARDOSO, L.M.N. & CHASIN, A.A.M. Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos. Série Cadernos de Referência Ambiental, v. 6, p. 121, 2001.

CARSON, R. Primavera Silenciosa. [Trad. Raul de Popilo]. São Paulo: Edições Melhoramentos. 2 ed. 1964. 305 p. Cap. 2: A obrigação de suportar. P: 15-23. CETEM/MCT, 215 p. 2001.

CAVALCANTI, J. E. A década de 90 é dos resíduos sólidos. Revista Saneamento Ambiental, nº 54, p.16-24. 1998.

CERQUEIRA, J. & ALVES, F. Incineração e Coprocessamento – Alternativas para gestão de resíduos perigosos. Saneamento Ambiental. 59: 18-23. 1999.

CHIBA, W. A. C.; PASSERINI, M. D.; BAIO, J. A. F.; TORRES, J. C.; TUNDISI, J. G. Seasonal study of contamination by metal in water and in sediment in a sub-basin in the Southeast of Brazil. Brazilian Journal of Biology, vol. 71, no. 4, p. 833-843. 2011.

CONESA, J. A.; GÁLVEZ, A.; MATEOS, F.; MARTÍN-GULLÓN, I.; FONT, R. Organic and inorganic pollutants from cement kiln stack feeding alternative fuels. *Journal of Hazardous Materials*. 158 585-592. 2008.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 264/1999, de 26 ago 1999: Licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de co-processamento de resíduos. DOU, 20 mar 2000. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res00/res26400.html>>. Acesso em 15 abr 2010.

____Resolução CONAMA nº 344/2004, de 25 mar 2004: Diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras. DOU, 7 maio 2004. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res04/res34404.xml>>. Acesso em 18 jul 2011.

____Resolução CONAMA nº 357/2005, de 17 mar 2005: Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em 18 jul 2011.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, São Paulo, Brasil. *Química Nova*, vol. 29, no. 1, 40-45. 2006

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. Method 3052: Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices. Revision 0. 1996.

European Union – EU. Diretiva 2000/76/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 4 de Dezembro de 2000 relativa à incineração de resíduos. Jornal Oficial das Comunidades Europeias, L332/91. 2000

____Atividades da União Europeia. Legislação. Ambiente. Introdução. 2010. Disponível em <<http://europa.eu/scadpus/leg/pt/lvb/128066.htm>>. Acesso em 20 maio 2010.

FALQUETO, M., A. Avaliação do Índice de Qualidade da Água (IQA) e dos elementos químicos nas águas e nos sedimentos do rio Corumbataí – SP. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Universidade de São Paulo. 2008.

FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G.T.W. Metal pollution in the aquatic environmental. Berlin: Springer-Verlag, 397p. 1981.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE – FEEMA. DZ-1314.R-0, de 14 set 1993: Diretriz para licenciamento de processos de destruição térmica de resíduos. DOU, 05 out 1993. Disponível em: <<http://comlurb.rio.rj.gov.br/diretriz1314.htm>>. Acesso em 23 mai 2010.

GIANNOPOULOS, D.; KOLAITIS, D. I.; TOGKALIDOU, A.; SKEVIS, G.; FOUNTI, M. A. Quantification of emissions from the co-incineration of cutting oil emulsions in cement plants – Part II: Trace species. *Fuel*. 86 2491-2501. 2007.

GRAY, J. S. & BJØRGESÆTER, A. Setting sediment quality guidelines: A simple yet effective method. *Marine Pollution Bulletin*. 57 221-235. 2008.

HALLENBECK, W.H. Human health effects of exposure to cadmium, *Journal Cellular and Molecular Life Sciences*, v. 40, n. 2, p. 136-142. 1984.

IKENAKA, Y.; NAKAYAMA, S. H. H.; MUZANDU, K.; CHOONGO, K.; TERAOKA, H.; MIZUNO, N.; ISHIZUKA, M. Heavy metal contamination of soil and sediment in Zambia. *African Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 4 (11), pp. 729-739. 2010.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Censo Demográfico 2000 / Dados do Universo / Meso_Microregiões_Distritos_Subdistritos_Bairros. 2008a. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/servidor_arquivos_est/>. Acesso em 16 nov 2010.

____Potencial de Poluição Industrial do Ar no Estado do Rio de Janeiro Concentra-se em 4 Municípios. 2008b. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1154&id_pagina=1->>. Acesso em 16 nov 2010.

____Estimativas da População para 1º de julho de 2009. 2009. Disponível em:
<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2009/POP2009_DOU.pdf>.
Acesso em 16 nov 2010.

KAZANTZIS, G. Thallium in the environment and health effects. *Environmental Geochemistry and Health* n. 22. p. 275–280, 2000.

KOURY, J.C. & DONANGELO, C.M. Zinco, estresse oxidativo e atividade física. *Revista de Nutrição, Campinas*, v. 16, n. 4, p. 433-441, 2003.

LIEBL, P. & GERGER, W. Nutzen und Grenzen beim Einsatz Von Sekundärstoffen. *Zement-Kalk-Gips*. 10: 632-628. 1993.

LONG, E. R. & MORGAN, L .G. The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program. NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, WA, 175 pp + appendices. 1991.

MACDONALD, D. D.; INGERSOLL, C. G.; BERGER, T. A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 39 (1), 20-31. 2000.

MALAVOLTA, E. Fertilizantes e seu impacto ambiental, micronutrientes e metais pesados: Mitos, Mistificação e Fatos. São Paulo: ProduQuímica, p. 153, 1994.

MALUF, J.C.C. Estudo dos Metais-traço (zinco, cádmio e chumbo) em duas regiões do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (SP) sob diferentes pressões antrópicas. Tese de Mestrado. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 125, 2009.

MANTEGAZZA, E. Aspectos ambientais do coprocessamento de resíduos em fornos de produção de clínquer no Estado de São Paulo. São Carlos, págs. 360, 2004.

MARECEK, V.; JÄNCHENOVÁ, H.; SAMEC, Z.; BREZNA, M. Voltammetric determination of nitrate, perchlorate and iodide at a hanging electrolyte drop electrode. *Anal. Chim. Acta.* 185:359. 1986.

MARINGOLO, V. Coprocessamento no Brasil. In: Anais da 4ª Feira Internacional de Meio Ambiente Industrial; 2004; São Paulo: Associação Brasileira de Cimento Portland; 2004.

MARQUES, M. Incineração – Fornos de Cimento é uma boa opção. *Saneamento Ambiental.* 25: 20-23, 1993.

MILANEZ, B.; FERNANDES, L. O.; PORTO, M. F. S. A co-incineração de resíduos em fornos de cimento: riscos para a saúde e o meio ambiente. *Ciência & Saúde Coletiva*. 14(6):2143-2152, 2009.

MILANEZ, B. & TEIXEIRA, B. A. N. Contextualização de Princípios de Sustentabilidade e Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2001. Disponível em: <<http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=REPIDISCA&lang=p&nextAction=Ink&exprSearch=1252&indexSearch=ID>> Acesso em 28 mai 2010.

MOHIUDDIN, K. M.; ZAKIR, H. M.; OTOMO, K.; SHARMIN, S.; SHIKAZONO, N. Geochemical distribution of trace metals pollutants in water and sediment of downstream of an urban river. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 7 (1), 17-28. 2010.

MONTEIRO, L.P.C. & MAINIER, F.B. Experimentos de lixiviação de metais em corpos-de-prova de cimento branco relacionados com a possível contaminação do cimento produzido a partir da queima de resíduos industriais. *Engevista*, v. 11, n. 1. p. 24-31. 2009.

MOREIRA, F. R.; MAIA, C. B.; ÁVILA, A. K. Titanium as a chemical modifier for the determination of cobalt in marine sediments. *Spectrochimica Acta Part B*. 57 2141-2149. 2002.

NAVIA, R.; RIVELA, B.; LORBER, K. E.; MÉNDEZ, R. Recycling contaminated soil as alternative raw material in cement facilities: Life cycle assessment. *Resources, Conservation and Recycling*. 48 339-356. 2006.

PAIM, L.A.; CARVALHO, R.; ABREU, M.P.; GUERREIRO, M.C. Estudo dos efeitos do silício e do fósforo na redução da disponibilidade de metais pesados em área de mineração. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 28-33. 2006.

PEKELHARING, H.L.M.; LEMMENS, A.G.; BEYNEN, A.C. Iron, copper and zinc status in rats fed on diets containing various concentrations of tin. *British Journal of Nutrition*, v. 71, p. 103-109. 1994.

PERSAUD, D.; JAAGUMAGI, R.; HAYTON, A. Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario. Water Resources Branch. Ontario Ministry of the Environment, Toronto, 27 pp. 1993.

PINTO JUNIOR, A. G. As condições de trabalho e saúde dos trabalhadores na queima de resíduos tóxicos em fornos de cimenteiras de Cantagalo, Estado do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado. Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, ENSP/FIOCRUZ. 2009.

PITRAT, D. M. J. J. Avaliação da contaminação por metais em rios: Estudo de Caso da bacia do rio Passaúna. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 231p. 2010.

PLUNKETT, E. R. Manual de Toxicologia Industrial. Enciclopedia de La Quimica Industrial. Madri: Ediciones Urno. Tomo 2. 1974.

PORFÍRIO, D. A. Avaliação dos teores de cádmio, cobre, chumbo, zinco e cromo em mexilhões Perna perna na Ilha do Frade – Vitória, ES. Monografia. Universidade Federal do Espírito Santo. Espírito Santo, p. 30. 2006.

PORTO, M. F. S. & FERNANDES, L. O. Understanding risks in socially vulnerable contexts: The case of waste burning in cement kilns in Brazil. *Safety Science*. 44 241-257. 2006.

RACT, P. G.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Determination of Cu and Ni incorporation ratios in Portland cement clinker. *Waste Management*. 23 281-285. 2003.

SALADO, G. A. & PRADO FILHO, L. G. Contaminação de alimentos por metais pesados. Revisão bibliográfica – *Salusvita*, Bauru, 6 (1). 127 – 149. Trabalho apresentado no Curso de Pós Graduação na disciplina de Química de Alimentos da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. USP – Piracicaba – SP. 1987.

SANTANA, G. P. & BARRONCAS, P., S., R. Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb, Zn) na Bacia do Tarumã-Açu, Manaus – (AM). *Acta Amazônica*. Vol 37(1) 111-118. 2007.

SANTI, A. M. M. & CREMASCO, M. S. Combustíveis e Riscos Tecnológicos Ambientais na Fabricação de Cimento: Avaliação Contextualizada no Município de Barroso, Minas Gerais. III Encontro da ANPPAS. 23-26/05/2006. Brasília, Brasil. 2006.

SANTI, A. M. M. & SEVA, F. A. O. Resíduos renováveis e perigosos como combustíveis industriais. VIII Congr. Brasileiro de Energia, RJ, 1999.

SANTI, M. A. M. Coincinação e coprocessamento de resíduos industriais perigosos em fornos de clínquer: Investigação no maior pólo produtos de cimento do País, Região Metropolitana de Belo Horizonte, MG, sobre os riscos ambientais, e propostas para a Segurança Química. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. 2003.

SANTOS, M.A.V.; BRABO, E.S.; CARNEIRO, B.S.; FAIAL, K.F.; RODRIGUES, I.R.C. Estudo quantitativo de metais presentes na hemolinfa de *Biomphalaria glabrata* (Gastropoda), infectadas e não infectadas com *Schistosoma mansoni*. Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical, v. 38, n. 2, p. 157-160. 2005.

SANTOS NETO, B. C. Proposição de um sistema de gestão na atividade de co-processamento de resíduos industriais em fornos de cimento. Dissertação de Mestrado. Centro Tecnológico, Universidade Federal Fluminense. 2008.

SCHNEIDER, M. & OERTER, M. Limiting and determining mercury emissions in the cement industry. ZKG International 53, p. 121-130. 2000.

SCHUHMACHER, M.; BOCIO, A.; AGRAMUNT, M. C.; DOMINGO, J. L.; DE KOK, H. A. M. PCDD/F and metal concentrations in soil and herbage samples collected in the vicinity of a cement plant. Chemosphere. 48 209-217. 2002.

SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J. L.; GARRETA, J. Pollutants emitted by a cement plant: health risks for the population living in the neighborhood. Environmental Research. 95 198-206. 2004.

SIGNORETTI, V. T. Controle da emissões de NO_x, SO_x e metais pesados quando se utilizam combustíveis alternativos e de alto teor de enxofre na indústria do cimento. Tese de Doutorado. Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá. 2008.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. Press Kit. 2011.

SIQUEIRA, L. C. G. Avaliação do impacto das emissões de metais geradas no coprocessamento de resíduos em fábricas de cimento. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo. 2005.

SMITH, S. L.; MACDONALD, D. D.; KEENLEYSIDE, K. A.; INGERSOLL, C. G.; FIELD, L. J. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystem. *Journal of Great Lakes Research* 22 (3), 624-638. 1996.

SOUZA, S.N.; SILVA, M.S.; LENZI, E.; LUCHESE, E.B. Avaliação de parâmetros referentes ao cádmio como contaminante do lodo de esgoto aplicado num latossolo vermelho escuro. Em: I Seminário sobre Gerenciamento de Biosólidos do Mercosul, Curitiba/PR. Anais do I Seminário sobre Gerenciamento de Biosólidos do Mercosul, p. 155-162. 1998.

SPRUNG, S. Umweltentlastung durch Verwertung von Sekundärstoffen. *Zement-Kalk-Gips*. 5: 213-221. 1992.

WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT - WBCSD. Toward a sustainable cement industry. Substudy 8: climate change. By Ken Humphreys and Maha Mahasenana. 2002.

ZAKIR, H. M.; SHARMIN, S.; SHIKAZONO, N. Heavy metal pollution in water and sediments of Turag river at Tongi area of Bangladesh. *International Journal Lake River*, 1 (1), 85-96. 2006.

ZIMMER, R. K. & ZIMMER, C. A. Dynamic scaling in chemical ecology. *Journal of Chemical Ecology*, vol. 34, p. 822-836. 2008.

ZHOURI, A. L. M.; LASCHESKI, K.; PEREIRA, D. B. Desenvolvimento, sustentabilidade e conflitos socioambientais. In: A insustentável leveza da política ambiental – desenvolvimento e conflitos socioambientais. [organizado por Andréa Zhouri]. Belo Horizonte: Autêntica. 2005. 287p.