

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
ALICE MARQUES PEREIRA LAU

MÉTODOS GEOFÍSICOS, GEOQUÍMICOS E ANÁLISES FÍSICO-
QUÍMICAS NO ESTUDO DE IMPACTO AMBIENTAL POR CURTUME,
RS – BRASIL

CURITIBA
2019

ALICE MARQUES PEREIRA LAU

MÉTODOS GEOFÍSICOS, GEOQUÍMICOS E ANÁLISES FÍSICO-
QUÍMICAS NO ESTUDO DE IMPACTO AMBIENTAL POR CURTUME,
RS – BRASIL

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Doutora, no Programa de Pós-Graduação em Geologia, Área de concentração Geologia Ambiental, linha de pesquisa em Recursos Hídricos, Departamento de Geologia, Setor de Ciências da Terra, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ernani Francisco da Rosa Filho

Coorientador: Prof. Dr. Francisco José Fonseca Ferreira

Coorientador: Prof. Dr. José Pedro Rebés Lima

CURITIBA
2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

L366m

Lau, Alice Marques Pereira

Métodos geofísicos, geoquímicos e análises físico-químicas no estudo de impacto ambiental por curtume, RS – Brasil [recurso eletrônico] / Alice Marques Pereira Lau. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra, Programa de Pós-graduação em Geologia, 2019.

Orientador: Ernani Francisco da Rosa Filho – Coorientador: Francisco José Fonseca Ferreira – Coorientador: José Pedro Rebés Lima

1. Geofísica. 2. Hidroquímica. 3. Geoquímica. 4. Reservas naturais. 5. Curtumes. I. Universidade Federal do Paraná. II. Rosa Filho, Ernani Francisco da. III. Ferreira, Francisco José Fonseca. IV. Lima, José Pedro Rebés. V. Título.

CDD: 551

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO GEOLOGIA -
40001016028P5

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em GEOLOGIA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Tese de Doutorado de **ALICE MARQUES PEREIRA LAU**, intitulada: **MÉTODOS GEOFÍSICOS, GEOQUÍMICOS E ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS NO ESTUDO DE IMPACTO AMBIENTAL POR CURTUME, RS - BRASIL**, sob orientação do Prof. Dr. ERNANI FRANCISCO DA ROSA FILHO, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de Doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 27 de Setembro de 2019.

ERNANI FRANCISCO DA ROSA FILHO
Presidente da Banca Examinadora

ODERSON ANTÔNIO DE SOUZA FILHO
Avaliador Externo (COMPANHIA DE PESQUISA DE
RECURSOS MINERAIS)

VAGNER ROBERTO ELIS
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO)

LUIZ EDUARDO MANTOVANI
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO
PARANÁ)

ALESSANDRA DE BARROS E SILVA BONGIOLO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO
PARANÁ)

Dedico este trabalho a todos que me apoiaram durante
esta caminhada, em especial a minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela benção da vida, pela força e coragem que ele me dá.

Aos meus pais Jair e Celanira, que com seus ensinamentos e carinho sempre me incentivaram a buscar minhas metas, mesmo ficando distante deles. Agradeço pelo incentivo, confiança e apoio. Que sortuda que eu sou de ter vocês meus amores.

Ao esposo Flávio Keller Lau por ser um grande incentivador. Agradeço a compreensão e apoio em várias etapas deste trabalho. Obrigada por tudo!

A minha irmã Cláudia por sempre estar disposta a me ajudar, desde meus primeiros passos. Obrigada minha “Caudinha”!

A Everton Henriques por toda a ajuda no decorrer do trabalho (empréstimo de caminhonete, etc). Obrigada cunhado!

Ao sobrinho Eduardo pela colaboração em etapas de campo. Obrigada Dudu!

Ao orientador Prof. Dr. Ernani Francisco da Rosa Filho pela amizade e apoio no desenvolvimento desta tese.

Ao co-orientador Prof. Dr. Francisco José Fonseca Ferreira por todos os ensinamentos, sugestões, correções e amizade. Grande mestre Prof. Chico! Muito obrigada!

Ao segundo co-orientador Prof. Dr. José Pedro Rebés pelo apoio referente ao equipamento de aquisição de dados eletromagnéticos EM-34 pertencente a UNIPAMPA.

Ao Prof. Dr. Luiz Eduardo Mantovani pela oportunidade do estágio de docência e pelo convívio com essa pessoa muito humana e sábia. Obrigada!

Ao mestre Rodoilton Stevanato pela ajuda nos trabalhos de campo, discussões sobre geofísica e amizade.

Aos professores Dr. João Carlos Dourado, Dra. Maria Cristina de Souza, Dr. Otávio Licht, Dr. Vagner Elis e Dr. Walter Malagutti por suas sugestões ao progresso e melhoria deste trabalho.

Ao geólogo da CPRM Oderson de Souza pela predisposição em colaborar com seus conhecimentos.

A todos os colegas de pós-graduação com quem convivi, em especial a Liliane Manzano pela amizade e parceria. Obrigada Lili!

Aos amigos pós-graduandos do LPGA.

Ao programa de pós-graduação em geologia da Universidade Federal do Paraná.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela bolsa concedida por quase todo o período do doutorado.

Ao LPGA (Laboratório de Pesquisa em Geofísica Aplicada) pelo apoio na aquisição de dados geofísicos.

Ao LAMIR (Laboratório de Análise de Minerais e Rochas) pelo apoio na confecção das lâminas petrográficas e análises por DRX e FRX.

Ao proprietário do curtume Sr. Luiz, pelo acesso a área.

A empresa Grillo Poços Artesianos pelo empréstimo de um medidor de nível estático e dinâmico.

A todos estes meu reconhecimento e consideração.

“Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá.”

Ayrton Senna [1960-1994]

RESUMO

O processo de curtimento produz muitos resíduos, principalmente líquidos, que podem apresentar concentrações elevadas de Cr, Fe, Al e Mn, além de sulfetos, sulfatos e cloretos que, pela carga orgânica podem exaurir o oxigênio nos cursos d'água. O escopo deste estudo é a investigação da subsuperfície rasa por métodos geofísicos (eletrorresistividade, polarização induzida e eletromagnético indutivo - EM), análises físico-químicas das águas superficiais e subterrâneas em nível freático. Além da análise de metais, pH e Eh e geoquímica do solo por Difração (DRX) e Fluorescência de raios X (FRX), na área onde há uma indústria de curtume, no município de Portão – RS, cujas operações ocorrem desde 1993, aproximadamente. A busca pela disposição adequada de resíduos de curtume é recente, uma vez que raros são os levantamentos prévios ou precauções. A geologia da área é caracterizada por sedimentos arenosos quaternários da planície aluvionar do córrego Boa Vista, que recobrem os arenitos da Formação Botucatu e está inserida no sistema hidrográfico da Bacia do Rio dos Sinos, e no Sistema Aquífero Guarani. Entre os principais propósitos deste estudo estiveram a (i) avaliação dos impactos no solo e nas reservas hídricas causados pelos efluentes industriais, (ii) delimitar o alcance da pluma de contaminação e (iii) contribuir para as medidas assertivas de solução ou mitigação dos impactos. Comumente, o Cr, principal metal utilizado neste seguimento, ocorre em minerais na forma trivalente, e por reação redox pode se transformar em Cr⁶⁺ (carcinogênico). Ácidos e sais nos efluentes elevam a quantidade de sólidos totais no solo e nas águas, tornando-os eletricamente mais condutivos. Os resultados geofísicos caracterizaram a pluma por baixas resistividades (< 50 Ω.m), coincidentes predominantemente com baixas cargabilidades (< 3 mV/V), em contraste com índices elevados (> 50 Ω.m e > 3 mV/V), como reflexo do regolito e arenitos subjacentes não contaminados. Os altos valores de condutividade (> 27 mS/m) coincidem parcialmente com os baixos índices de resistividade. Os modelos possibilitaram estimar as dimensões laterais (50 x 60 m) e vertical (7 m) da pluma de contaminação e delinear a direção preferencial do fluxo, em correspondência à declividade do terreno. As análises físico-químicas confirmaram a presença de elementos nocivos ao solo e ao sistema hídrico. Foram detectadas as presenças dos íons Cr³⁺ e Cr⁶⁺, sendo a presença da forma hexavalente o pior cenário, em razão dos danos que pode causar à saúde ambiental e humana. Análises petrográficas dos arenitos mostram uma porosidade intergranular, que perfaz ≈ 25 % e indica a capacidade de armazenamento e transporte de fluídos. A granulometria permitiu classificar as partículas de solo em silte e areia. A DRX apontou um padrão para alguns minerais nos solos, como a caulinita e o quartzo. A formação da caulinita ocorre, principalmente, em ambientes diluídos, com lixiviação ou presença de ácidos orgânicos. Esses ambientes favorecem os processos de oxidação que influenciam na valência de elementos, como o Cr. A FRX apresentou altos valores para dióxido de silício (SiO₂) incluindo o solo do poço branco, auxiliando na compreensão dos padrões da área. A ocorrência de Cr⁶⁺ parece estar associada a ambientes ligeiramente ácidos e oxidantes. Os resultados indicam que a pluma de contaminação é de origem antrópica e restrita as proximidades da fonte causadora e que estudos dessa natureza podem contribuir para o gerenciamento ambiental em caráter global, dada a demanda por produtos oriundos de couro bovino no mundo.

Palavras-chave: geofísica terrestre, hidroquímica, reservas hídricas.

ABSTRACT

The tanning process produces several residues, mostly liquids, which may present elevated concentrations of Cr, Fe, Al and Mn, as well as sulfides, sulfates and chlorides that, due to the organic load, can deplete the oxygen in the watercourses. The scope of this study is the investigation of shallow subsurface by geophysical methods (electrical resistivity, induced polarization and electromagnetic induction-EMI), physicochemical analyses of shallow and ground waters in the phreatic surface. In addition to the metals analyses, were made pH, Eh and soil geochemistry by X-ray diffraction (XRD) and X-ray Fluorescence (XRF), in an area surrounded by a tannery industry in the municipality of Portão – RS, which operations occur since 1993, approximately. Researches about appropriate tannery waste disposal are recent, since are rare the previous studies or mitigation measures. The geology of study area is characterized by quaternary sediments from the alluvial plain of the Boa Vista Creek, which covers the sandstones of the Botucatu Formation and is inserted in the hydrographical system of Rio dos Sinos basin, and in the Guarani Aquifer System. The main goals of this study are (i) to assess the impacts caused by tannery industrial effluents on the soil and water reserves, (ii) delimitation of the contaminant plume and (iv) contribute with assertive measures to the solution and/or mitigation of the impacts. Usually, Chromium (Cr), the main metal used in tannery industry, occurs in minerals in the trivalent form, and by redox reactions in the environment, it can become Cr^{6+} , a carcinogen form. Acids and salts being in effluents increase the concentrations of total solids in soil and water, making them more electrically conductive. The geophysical results have characterized the contamination plume by low resistivities ($< 49 \Omega\cdot\text{m}$), coinciding predominantly with low chargeabilities ($< 3.1 \text{ mV/V}$), in contrast to the elevated indices ($> 50 \Omega\cdot\text{m}$ and $> 3.5 \text{ mV/V}$), of the underlying regoliths and uncontaminated sandstones. The highest conductivity values ($> 27.2 \text{ mS /m}$) coincides partially with lowest resistivities. Models allowed to estimate the lateral (50 x 60 m) and vertical (7 m) dimensions of the contamination plume and to determine the preferred flow direction, corresponding with the terrain slope. Physicochemical analyses showed the presence of elements harmful to the soil and water systems. The presence of chromium ions Cr^{3+} and Cr^{6+} was detected and the occurrence of hexavalent form points to a worst-case scenario, due to the damage that this element can cause to the environmental and human health. Petrographic analyses of the sandstones shows an intergranular porosity, which represents $\approx 25\%$ and indicates the storage capacity and fluids transport. Granulometry allowed the classification of soil particles in silt and sand, and DRX analyses has set a standard for some minerals in soils, such as kaolinite and quartz. Kaolinite is formed mainly in diluted environments, by leaching and presence of organic acids. These environments are favorable to oxidation processes that influence on the valence of some elements, such as Cr. XRF analyses showed high values for silicon dioxide (SiO_2) including at the control well soil, helping to understand the area standards. The occurrence of Cr^{6+} seems to be associated with slightly acid and oxidizing environments. The results indicated the anthropic origin of the contamination plume and its restricted range near its source. Studies of this nature can contribute to global environmental management, given the demand for bovine leather products, worldwide.

Keywords: terrestrial geophysics, hydrochemistry, water reserves.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa geológico da área de estudo. Modificado de CPRM (2006)	6
Figura 2 - Mapa hidrográfico da Bacia do Rio dos Sinos; indicando as principais drenagens, o município de Portão e a área de estudo. Modificado de Carvalho (2004).....	9
Figura 3 - Fluxograma esquemático da fabricação de couros – operações de ribeira (preparo para o curtimento), curtimento e acabamento. Adaptado de Class & Maia (1994).....	13
Figura 4 - Ciclo e especiação do cromo no ambiente (adaptado de Bielicka <i>et al.</i> 2005).....	14
Figura 5 - Mapa simplificado de localização da área de estudo e municípios próximos. Modificado de Google Maps (2015).....	18
Figura 6 - Representação do arranjo dipolo-dipolo (adaptado de Elis, 1999).....	19
Figura 7 - Valores aproximados de resistividade dos tipos comuns de rochas (Kearey <i>et al.</i> 2002).....	21
Figura 8 - Fenômeno de polarização induzida, com decaimento da diferença de potencial e registro num intervalo de tempo definido (Kearey <i>et al.</i> 2002)	23
Figura 9 - Mecanismos de polarização induzida: (A) polarização de membrana; (B) polarização de eletrodo (Kearey <i>et al.</i> 2002)	24
Figura 10 - Representação do modelo esquemático do método eletromagnético indutivo. Modificado de Dentith & Mundge (2014)	28
Figura 11 - Locais de coleta de amostras de águas superficiais, subterrâneas, solos e rochas.....	30
Figura 12 - Poço P1 multinível (475142 E/ 6712996N UTM, cota: 58m).....	32
Figura 13 - Poço P2 multinível (475127 E/ 6713013N UTM, cota: 54,4m)	33
Figura 14 - Poço P3 multinível (475152 E/ 6713027N UTM, cota: 55m).....	34
Figura 15 - Poço PB (475127 E/ 6712812N UTM, cota: 72m).....	35
Figura 16 - Poços preexistentes (P4, P5 e P6)	36
Figura 17 - Mapa de localização da área de estudo indicando todas as linhas de aquisição dos dados geofísicos (geoelétricos e eletromagnéticos), locais de coleta de água (açudes e poços), lagoa de efluentes, solo (poços multiníveis) e curvas de nível.....	47
Figura 18 - Linhas de aquisição geofísica de RES e IP, limite da área de interesse: tracejado amarelo	49

Figura 19 - Linha 1 EW. (A) Pseudoseções de resistividade (painel superior) e de cargabilidade (painel inferior). (B) Modelos de profundidade da resistividade (painel superior) e da cargabilidade (painel inferior)	51
Figura 20 - Linha 2 EW. (A) Pseudoseções de resistividade (painel superior) e de cargabilidade (painel inferior). (B) Modelos de profundidade da resistividade (painel superior) e da cargabilidade (painel inferior)	52
Figura 21 - Linha 3 EW. (A) Pseudoseções de resistividade (painel superior) e de cargabilidade (painel inferior). (B) Modelos de profundidade da resistividade (painel superior) e da cargabilidade (painel inferior)	54
Figura 22 - Linha 4 EW. (A) Pseudoseções de resistividade (painel superior) e de cargabilidade (painel inferior). (B) Modelos de profundidade da resistividade (painel superior) e da cargabilidade (painel inferior)	55
Figura 23 - Linha 5 EW. A: Pseudoseções de resistividade (painel superior) e de cargabilidade (painel inferior). B: Modelos de profundidade da resistividade (painel superior) e da cargabilidade (painel inferior)	57
Figura 24 - Linha 6 EW. A: Pseudoseções de resistividade (painel superior) e de cargabilidade (painel inferior). B: Modelos de profundidade da resistividade (paunel superior) e da catgabilidade (painel inferior).....	58
Figura 25 - Linha 7 EW. A: Pseudoseções de resistividade (painel superior) e de cargabilidade (painel inferior). B: Modelos de profundidade da resistividade (paunel superior) e da catgabilidade (painel inferior).....	59
Figura 26 - Linha 11 SN. A: Pseudoseções de resistividade (painel superior) e de cargabilidade (painel inferior). B: Modelos de profundidade da resistividade (painel superior) e da cargabilidade (painel inferior)	61
Figura 27 - Linha 22 SN. A: Pseudoseções de resistividade (painel superior) e de cargabilidade (painel inferior). B: Modelos de profundidade da resistividade (painel superior) e da cargabilidade (painel inferior)	62
Figura 28 - Linha 33 SN. A: Pseudoseções de resistividade (painel superior) e de cargabilidade (painel inferior). B: Modelos de profundidade da resistividade (painel superior) e da cargabilidade (painel inferior)	63
Figura 29 - Linha 44 SN. A: Pseudoseções de resistividade (painel superior) e de cargabilidade (painel inferior). B: Modelos de profundidade da resistividade (painel superior) e da cargabilidade (painel inferior)	64
Figura 30 - Linha 55 SN. A: Pseudoseções de resistividade (painel superior) e de cargabilidade (painel inferior). B: Modelos de profundidade da resistividade (painel superior) e da cargabilidade (painel inferior)	65
Figura 31 - Mapa de isorresistividade (A) e de isocargabilidade (B) do nível 1 (superficial).....	67
Figura 32 - Mapa de isorresistividade (A) e de isocargabilidade (B) do nível 2 (3 m).....	68
Figura 33 - Mapa de isorresistividade (A) e de isocargabilidade (B) do nível 3 (7 m).....	69
Figura 34 - Mapa de isorresistividade (A) e de isocargabilidade (B) do nível 4 (12 m).....	70

Figura 35 - Mapa de isorresistividade (A) e de isocargabilidade (B) do nível 5 (19 m).....	71
Figura 36 - Mapa de isorresistividade (A) e de isocargabilidade (B) do nível 6 (27 m).....	72
Figura 37 - Mapa de isorresistividade (A) e de isocargabilidade (B) do nível 7 (37 m).....	73
Figura 38 - Modelos de inversão de todos os níveis processados de resistividade (esquerda) e cargabilidade (direita), indicando o modelo de elevação digital (DEM) e as linhas de aquisição geofísicas (topo).....	74
Figura 39 - Resistividade (superior) e cargabilidade (inferior) modelos 3 D	75
Figura 40 - Mapa de condutividade para o dipolo horizontal, espaçamento de 10 m, alcance \approx 7,5 m e perfis sobrepostos	77
Figura 41 - Mapa de condutividade para o dipolo vertical, espaçamento de 10 m, alcance \approx 15 m e perfis sobrepostos	78
Figura 42 - Mapa de condutividade para o dipolo horizontal, espaçamento de 20 m, alcance de \approx 15 m e perfis sobrepostos	78
Figura 43 - Mapa de condutividade para o dipolo vertical, espaçamento de 20 m, alcance de \approx 30 m e perfis sobrepostos	79
Figura 44 - Mapa potenciométrico simplificado.....	80
Figura 45 – Modelo conceitual simplificado da área de estudos.....	85
Figura 46 - Amostra 1 (aumento de 4 x): (a) polarizador descruzado e lâmina sem tingimento, (b) polarizador cruzado e lâmina sem tingimento; (c) polarizador descruzado e lâmina com tingimento, (d) polarizador cruzado e lâmina com tingimento	87
Figura 47 - Amostra 2 (aumento de 4 x): (a) polarizador descruzado e lâmina sem tingimento, (b) polarizador cruzado e lâmina sem tingimento; (c) polarizador descruzado e lâmina com tingimento, (d) polarizador cruzado e lâmina com tingimento	87
Figura 48 - Amostra 3 (aumento de 4 x): (a) polarizador descruzado e lâmina sem tingimento, (b) polarizador cruzado e lâmina sem tingimento; (c) polarizador descruzado e lâmina com tingimento, (d) polarizador cruzado e lâmina com tingimento	88
Figura 49 - Distribuição do tamanho das partículas para amostra 430/17A	89
Figura 50 - Distribuição do tamanho das partículas para amostra 430/17B	89
Figura 51 - Distribuição do tamanho das partículas para amostra 430/17B	90
Figura 52 - Distribuição do tamanho das partículas para amostra 430/17B	90
Figura 53 - Picos dos respectivos minerais, a partir dos difratogramas gerados no <i>software X'Pert Highscore Plus</i> para a amostra 1 (43017 A)	92
Figura 54 - Picos dos respectivos minerais, a partir dos difratogramas gerados no <i>software X'Pert Highscore Plus</i> para a amostra 2 (43017 B)	93

Figura 55 - Picos dos respectivos minerais, a partir dos difratogramas gerados no *software X'Pert Highscore Plus* para a amostra 3 (43017 C) 93

Figura 56 - Picos dos respectivos minerais, a partir dos difratogramas gerados no *software X'Pert Highscore Plus* para a amostra 4 (43017 D) 94

LISTA DE FOTOS

Foto 1 - Imagens do curtume da área de estudo. (A) setor da etapa de ribeira (preparo para o curtimento) - couros e fulões; (B) couros salgados empilhados; (C) setor pós-curtimento: infiltração no solo; (D) canos advindos da indústria com escoamento para a rua lateral (Fonte: o autor)..... 15

Foto 2 - Imagens do curtume da área de estudo. (A) Estação base para o georreferenciamento posicionada na área de estudos; (B) Estacas alinhadas por meio do DGPS e eletrodos de potencial não polarizáveis (Fonte: o autor)..... 26

Foto 3 - Equipamento para aquisição de dados geoeletricos. (A) Sistema Transmissor VIP3000; (B) Sistema Transmissor e bobinas de corrente; (C) Eletrodo metálico de corrente próximo a estaca de balizamento; (D) Gerador: alimentação do transmissor; (E) Sistema receptor multicanal; eletrodo de potencial (recepção): elo amarelo; (F) Equipamento receptor em operação (Fonte: o autor) 27

Foto 4 - Equipamento para aquisição de dados eletromagnéticos. (A) Condutivímetro EM-34-3XL; (B) Bobina transmissora; (C) Bobina receptora – dipolo vertical; (D) bobina receptora – dipolo horizontal; (E) Operação em campo: transmissor (elo branco), receptor (elo amarelo); (Fonte: o autor) 29

Foto 5 - Coletas de amostras de água superficial (Fonte: o autor)..... 37

Foto 6 - Coletas de amostras de água subterrânea por método de baixa vazão..... 38

Foto 7 - Arenito. (A) Afloramento 1 (x: 475015, y:6713256); (B) Amostra 1 (Fonte: o autor) 44

Foto 8 - Arenito. (A) Afloramento 2 (x:475005, y:6713272); (B) Amostra 2 (Fonte: o autor) 44

Foto 9 - Arenito. (A) Afloramento 3 (x:474977, y:6713267); (B) Amostra 3 (Fonte: o autor) 44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais Países Produtores de Couro Bovino 2002 e 2006 (ABDI, 2011) 12

Tabela 2 - Relação entre espaçamentos das bobinas, frequências de operação e profundidades de investigação para sistemas eletromagnéticos indutivos (McNeill, 1980)..... 29

Tabela 3 - Vazão e tempo de recuperação médio para os poços P1, P2, P3 e PB e os poços preexistentes (P4, P5 e P6) na área de estudos..... 36

Tabela 4 - Descrição das análises físico-químicas realizadas nas amostras da lagoa de efluentes da indústria de curtume da área de estudo 39

Tabela 5 - Descrição das análises físico-químicas empregadas nas amostras de águas superficiais (açudes 1 e 2) da área de estudos	40
Tabela 6 - Análises físico-químicas empregadas na análise das águas subterrâneas dos poços piezométricos da área.....	41
Tabela 7 - Análises físico-químicas empregadas na análise dos solos coletados durante as perfurações na área de estudo.....	42
Tabela 8 - Resultados das análises físico-químicas para a lagoa de efluentes da área	81
Tabela 9 - Padrões de referência para as águas (superficiais e subterrâneas) e solos analisados	82
Tabela 10 - Resultados das análises físico-químicas para amostras dos poços P1, P2 e P3 (ver localização na figura 11).....	83
Tabela 11 - Resultados das análises físico-químicas das águas superficiais e subterrâneas dos poços P4, P5, P6 e PB (ver localização na figura 11).....	84
Tabela 12 - Resultados das análises físico-químicas dos solos dos poços P1, P2, P3 e PB (ver localização na Fig. 11).....	85
Tabela 13 - Percentual de composição química para as amostras de solo do poço PB, P1, P2 e P3, respectivamente.....	91

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E ORGANIZAÇÃO DA TESE	1
1.1 Introdução	1
1.2 Justificativa.....	3
1.3 Hipótese.....	4
1.4 Objetivos.....	5
1.4.1 Geral.....	5
1.4.2 Específico.....	5
CAPÍTULO 2 - CONTEXTO GEOLÓGICO, HIDROGRÁFICO E HIDROGEOLÓGICO	6
2.1 Geologia regional	6
2.1.1 Formação Serra Geral.....	7
2.1.2 Formação Botucatu	7
2.1.3 Formação Sanga do Cabral.....	8
2.2 Geologia local.....	8
2.3 Hidrografia.....	9
2.4 Hidrogeologia	10
CAPÍTULO 3 - DESCRIÇÃO E LOCALIZAÇÃO DA ÁREA	12
3.1 Contextualização – estado da arte	12
3.1.1 Trabalhos anteriores.....	16
3.2 Localização	18
CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1 Métodos geofísicos geoeletricos.....	19
4.1.1 Eletroresistividade	19
4.1.2 Polarização Induzida (IP).....	22
4.1.3 Técnica, arranjo e equipamentos utilizados na aquisição geoeletrica.....	25

4.2 Método eletromagnético indutivo (GCM)	27
4.3 Perfuração dos piezômetros e métodos de análises físico-químicas	30
4.4 Granulometria à laser, difração e fluorescência de raios-X.....	42
4.5 Petrografia microscópica	43
CAPÍTULO 5 - AQUISIÇÃO DE DADOS	45
5.1 Aquisição de dados diretos e indiretos	45
CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E ARTIGOS CIENTÍFICOS.....	48
6.1 Resultados e discussões	48
6.1.1 Métodos geoeletricos	48
6.1.2 Método eletromagnético indutivo (EM)	76
6.2 Análises físico-químicas e potenciométrica do aquífero freático.....	79
6.3 Petrografia microscópica	86
6.4 Geoquímica de solo: granulometria, difração e fluorescência de raio-X.....	88
6.4.1 Granulometria.....	88
6.4.2 Fluorescência de raios-X.....	90
6.4.3 Difração de raios-X.....	92
6.5 Artigos	94
6.5.1 Artigo 1.....	95
6.5.2 Artigo 2.....	113
CAPÍTULO 7 - CONSIDERAÇÕES FINAIS – CONCLUSÕES	135
REFERÊNCIAS	138

INTRODUÇÃO E ORGANIZAÇÃO DA TESE

A presente tese está estruturada em 7 capítulos. O primeiro é destinado à introdução, justificativa, hipótese e objetivos. O capítulo 2 apresenta os aspectos referentes ao contexto geológico, hidrográfico e hidrogeológico da área de estudos.

O terceiro capítulo contém a descrição da área, estado da arte, trabalhos anteriores relacionados ao estudo e localização. Já o capítulo 4 é destinado a fundamentação teórica (materiais e métodos). O capítulo 5 descreve a aquisição de dados diretos e indiretos.

O capítulo 6 contempla os resultados, bem como os dois artigos elaborados e submetidos aos periódicos científicos. As considerações finais são apresentadas no capítulo 7.

1.1 Introdução

A demanda por produtos oriundos de couros bovinos faz com que a indústria dos curtumes tenha um crescimento acelerado. A necessidade por vestuários, calçados, entre outros provenientes do couro, são fatores determinantes para esse aumento. O Brasil ocupa a quarta posição na produção mundial de couros bovinos, decorrente de um dos maiores rebanhos do mundo, sendo detentor de 450 curtumes, cuja produção de couros está localizada principalmente no sul e sudeste do país (ABDI, 2011).

O processo de curtimento produz muitos resíduos, principalmente líquidos, em razão do grande volume de água empregado em todas as etapas. Estes resíduos podem apresentar concentrações elevadas de Cr, Fe, Al, Mn e Hg, além de sulfetos, sulfatos e cloretos. Estes dejetos também apresentam alta carga orgânica que podem exaurir todo o oxigênio dissolvido nos cursos d'água, causando grandes danos ao ambiente, além da geração de odores. Por todos esses fatores, a indústria de curtumes é considerada uma das mais potencialmente impactantes, em termos ambientais (Nunes & Luiz, 2006).

O cromo, principal elemento empregado neste segmento, tornou-se um problema de saúde pública devido a seus efeitos tóxicos mesmo em baixas concentrações e pelo fato de ser amplamente distribuído no ambiente (ATSDR, 2012).

Normalmente, a presença de cromo em águas está associada à contaminação de origem antrópica. O curtimento ao Cr é relativamente econômico e conta com uma infraestrutura técnica bem estabelecida. Couros tratados com Cr apresentam afinidade com uma gama de produtos químicos empregados no estágio de pós-curtimento (Guterres, 2011). Atualmente, nenhum agente curtente é capaz de substituir completamente o sulfato básico de Cr na produção de toda a gama de itens com qualidade, custos de fabricação competitivos e facilidade de execução (SAMMARCO, 2006).

O presente trabalho apresenta o desenvolvimento de um estudo da superfície e subsuperfície rasa por meio de métodos geofísicos (eletrorresistividade, polarização induzida e eletromagnético indutivo - EM), análises físico-químicas, geoquímica de solo e análise microscópica de lâminas de rocha na área onde há uma indústria de curtume do tipo integral (opera todos os processos de curtimento), no município de Portão, no estado do Rio Grande do Sul - Brasil.

A busca pela disposição adequada de resíduos de curtume é recente, uma vez que são raros os levantamentos prévios ou precauções e nem sempre as medidas adotadas são eficazes.

As metodologias geofísicas estudam as propriedades físicas inerentes aos materiais geológicos, de forma indireta e, portanto, não invasiva. Os métodos geofísicos permitem detectar contrastes entre materiais do subsolo, por meio de medidas com equipamentos de aquisição aérea, terrestre e aquática. Telford *et al.* (1990); Kearey *et al.* (2002), Milsom (2003); Lowrie (2007), descrevem os principais fundamentos teóricos dos métodos.

Os métodos tradicionalmente utilizados em investigação ambiental podem fornecer informações importantes referentes às anomalias, por produtos químicos em subsuperfície. A metodologia geofísica consiste em medidas da resistividade elétrica aparente, da cargabilidade aparente e da condutividade elétrica aparente, visando à determinação do fluxo de água do aquífero livre, o nível freático, e a detecção de anomalias em subsuperfície de substâncias liberadas pelo curtume.

Dentro de um estudo de caracterização geoambiental é imprescindível a utilização de métodos diretos, ou seja, coleta e análise de solo e água para identificar os possíveis contaminantes e suas concentrações. Desta forma, foram construídos poços piezômetros em diferentes profundidades (multiníveis), para coleta de água subterrânea e solo, além da coleta de água em poços preexistentes. Considerando a

ausência de afloramentos no local, foram coletadas amostras de rochas em três afloramentos próximos da área, e no mesmo contexto geológico.

Entre as principais análises físico-químicas propostas para a investigação das águas e solo da área de estudo estão a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química do oxigênio (DQO), potencial hidrogeniônico (pH), sólidos totais dissolvidos (STD), metais (Cr, Hg, Al, Fe, Mg, Mn), sódio, cloretos, cálcio, potencial de oxirredução (redox), entre outros. Além das análises físico-químicas dos solos, foram realizados ensaios geoquímicos de fluorescência e difração de raios-X, e análise granulométrica a *laser* a fim de identificar os padrões da área. Lâminas delgadas de amostras do arenito foram avaliadas enfatizando a porosidade.

Trabalhos como os de Amir *et al.* (2008), Mondal & Singh (2011) e Calheiros *et al.* (2012), são importantes para o entendimento de diferentes metodologias físico-químicas em áreas consideradas altamente propícias ao impacto ambiental, como os curtumes. Rodrigues & Júnior (2009) discutem as metodologias geoquímicas no mesmo contexto, e análises petrográficas macroscópicas em Stradioto *et al.* (2008).

1.2 Justificativa

A presença de ácidos e sais nos efluentes lançados pelos curtumes eleva consideravelmente a quantidade de sólidos totais no solo e na água subterrânea, tornando-os eletricamente mais condutivos, por esse motivo, métodos geofísicos elétricos e eletromagnéticos podem indicar a presença de áreas anômalas.

Os métodos geofísicos apresentam baixo custo e agilidade operacional quando comparados a análises diretas. No entanto, é importante verificar a resposta de diferentes parâmetros, mesmos aqueles inovadores em estudos ambientais, como as respostas de carbabilidade fornecidas pelo método da Polarização Induzida (IP). Deste modo, há um aumento na acurácia dos resultados e na contribuição a tomada de decisões acertadas nas análises diretas, mitigação ou solução dos problemas ambientais.

As análises diretas, por sua vez, permitem confirmar a existência da contaminação, com concentrações anômalas de metais pesados e alterações de valores de alguns parâmetros físico-químicos e indicativos geoquímicos, sugeridos anteriormente pelos métodos indiretos, evidenciando a importância de integração de ferramentas em estudos de caracterização geoambiental.

Trabalhos geofísicos aliados a análises físico-químicas, em alvos potenciais, como os curtumes, apresentam escassez de publicações no Brasil, em contraste com a posição que o país ocupa na produção de couros bovinos, uma das principais justificativas da realização de estudos relacionados à pesquisa ambiental. Neste contexto, trabalhos como os de Cunha & Shiraiwa (2011); Nunes & Luiz (2006); Fachin *et al.* (2006); e Migliorini *et al.* (2006), são de suma importância para a compreensão destas áreas consideradas altamente propícias a ocorrência de impacto ambiental.

1.3 Hipótese

Indícios em campo, tais como coloração, odor, entre outros, apontam que tanto o solo como as reservas hídricas estejam impactadas por resíduos do curtume. Os mesmos resíduos produzem uma pluma de contaminação a partir da fonte e acompanha a topografia do terreno. A pluma contaminante deve conter matéria orgânica e diferentes elementos químicos advindos da indústria, com ênfase para o cromo que em sua forma mais danosa (valência VI) tende a estar presente nas águas subterrâneas e próximas a camada vadosa.

1.4 Objetivos

1.4.1 Geral

Avaliar os impactos no solo, águas superficiais e subterrâneas por produtos químicos de curtume, cujo principal elemento é o Cr, na contribuição ao entendimento acurado e redução de custos em medidas assertivas de solução ou mitigação para a indústria em questão e outras do setor (nacionais e internacionais).

1.4.2 Específicos

- Delimitar a pluma de contaminação, lateralmente e em profundidade.

- Obter a direção preferencial do fluxo de água subterrânea e conseqüentemente do percolado industrial.

- Verificar as alteração do solo, águas superficiais e subterrâneas freáticas na área de estudo.

- Identificar o Cr no sistema hidrogeológico local e verificar outros componentes, entre eles Fe, Al, Mn, Hg, sulfetos, sulfatos, cloretos, que podem contaminar o solo e as reservas hídricas.

- Verificar os padrões físico-químicos naturais da água subterrânea da área de estudo em contraste com as áreas anômalas.

CONTEXTO GEOLÓGICO, HIDROGRÁFICO E HIDROGEOLÓGICO

2.1 Geologia regional

Em um contexto regional identificam-se três unidades litoestratigráficas que apresentam duas litologias distintas, compostas por rochas vulcânicas básicas e intermediárias da Formação Serra Geral e arenitos flúvio-eólicos relacionados às formações Sanga do Cabral e Botucatu. Estas formações estão inseridas na Bacia Sedimentar do Paraná (1.700.000 km²) desenvolvida sobre crosta continental, preenchida por rochas sedimentares e vulcânicas, cujas idades variam do Ordoviciano ao Cretáceo (Rocha, 1997).

Na região também são encontrados depósitos quaternários provenientes da erosão das unidades citadas. Estes depósitos, de acordo com Santos *et al.* (1989), são formados por sedimentos gravitacionais de encosta (eluviões e coluviões) gradando para sistema de leques aluviais e canais anastomosados, com presença de depósitos fluviais subatuais e atuais indiferenciados, com cascalhos e areias de canais fluviais e lamias de planície de inundação. A figura 1 apresenta a geologia da região onde está localizada a área de estudo.

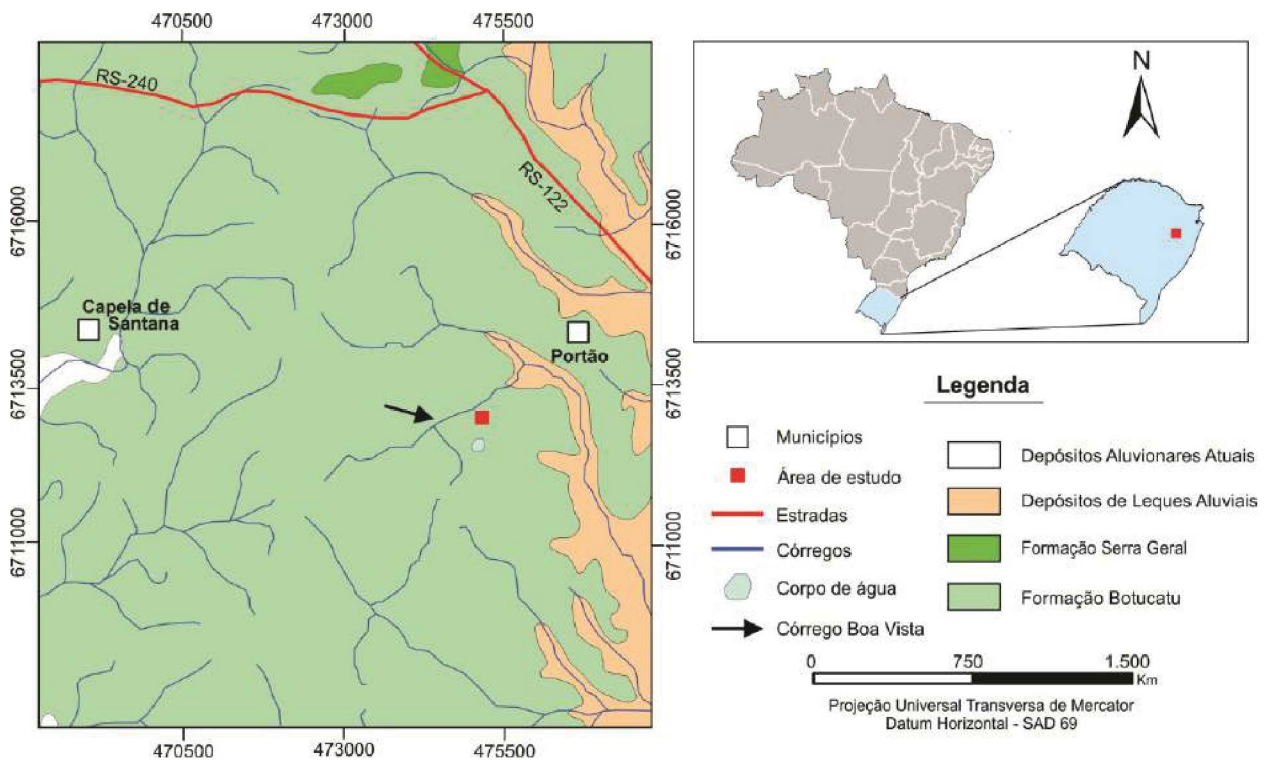


Figura 1 - Mapa geológico da área de estudo. Modificado de CPRM (2006).

2.1.1 Formação Serra Geral

Esta formação é constituída basicamente por basaltos, diabásios, andesitos, dacitos, riocacitos, riolitos e materiais vitrofíricos, com intercalações arenosas, ocupando uma área de aproximadamente 1.200.000 km². Esse conjunto de rochas ultrapassou os limites atuais da Bacia do Paraná, com diques de diabásio observados desde o litoral até o Maciço Central Brasileiro. Intimamente relacionado com a Reativação Waldeniana ou Mesozóica, o vulcanismo foi alimentado por extensas fraturas de tensão, hoje preenchidas por esses diques que em alguns casos exibem dezenas de quilômetros de comprimento e mais de cem metros de espessura (Schobbenhaus *et al.* 1984).

Derrames individuais mostram espessuras de 50 a 100 m e um total acumulado de 650 a 1.500 m de rocha. As idades radiométricas das citadas lavas vão do Jurássico Superior à parte média do Cretáceo Inferior. O volume total dos derrames, que recobrem o Uruguai e a Argentina ao sul, e Goiás e Mato Grosso ao norte, é da ordem de 350.000 km³ (Schobbenhaus *et al.* 1984, Licht & Arioli, 2012).

2.1.2 Formação Botucatu

Representa o maior depósito eólico contínuo do mundo (Schobbenhaus *et al.*, 1984), cobrindo uma área de 1.300.000 km², desde Goiás até o Rio Grande do Sul, atingindo o Paraguai, a Argentina e o Uruguai, raramente ultrapassando 100 m de espessura. De idade jurássico-cretácio, esta unidade é composta por arenitos bimodais médios a finos, localmente grossos e conglomeráticos, com grãos arredondados, geralmente de cor avermelhada, amarelada, cinza-avermelhada ou creme, sendo frequente a presença de cimento silicoso ou ferruginoso (Krebs *et al.* 1999, Pinto & Vidotti, 2019).

É constituída por expressivos pacotes arenosos, maciços ou com estratificações cruzadas, com camadas tabulares ou lenticulares de espessura variável, que podem se estender por grandes distâncias. No terço médio e inferior há maior ocorrência de pelitos, sendo comuns interlaminacões de areia/silte/argila, bem como variações laterais e verticais de fácies. Mais raramente, verifica-se gradação normal/inversa, marcas onduladas de baixo relevo, *ripples* de adesão e linhas de seixos. Quanto ao

ambiente de deposição, as estruturas sedimentares presentes indicam ambiente desértico, com depósitos de dunas e interdunas (Nowatzki, 1997).

2.1.3 Formação Sanga do Cabral

Está formação de idade permiano-triássica não está contemplada no mapa geológico apresentado. Segundo Faccini (2000), o contato inferior dessa unidade é transicional com a Formação Rio do Rastro. No topo, a Formação Sanga do Cabral é delimitada por superfícies erosivas, sobre as quais se assentam os arenitos fluviais da Formação Santa Maria - RS ou os depósitos eólicos da Formação Botucatu.

A formação Sanga do Cabral é uma unidade basal do Grupo Rosário do Sul – RS, constitui-se basicamente por arenitos médios a finos (cerca de 80 % de sua totalidade) e proporções subordinadas de arenitos grossos, ruditos (5 a 10 %) e pelitos (10 a 15 %), sendo considerada cronocorrelata à formação Pirambóia. A ocorrência de concreções carbonáticas com dimensões centimétricas e formatos variados é comum nesta unidade (Faccini, 2000).

Em geral, a unidade apresenta colorações avermelhadas, castanho avermelhadas ou alaranjadas, podendo também, localmente, ocorrer em tons acizentados ou esbranquiçados. Composicionalmente os arenitos variam de litarenitos a arcóseos (Andreis *et al.* 1980; Zerfass, 2000 *In*: Faccini, 2000).

Os ruditos são principalmente brechas e conglomerados polimíticos, com arcabouço formado por grânulos e seixos de rochas ígneas e metamórficas. As litologias pelíticas são constituídas por siltitos e siltitos argilosos, com menor proporção de argilitos, nos quais a illita e a montmorilonita são os argilominerais dominantes. Devido a ocorrência de vertebrados fósseis na base e no topo da Formação, correlacionáveis com unidades da África do Sul, atribuiu-se a deposição ao final do Permiano, início do Triássico (Faccini, 2000).

2.2 Geologia local

A geologia local é caracterizada por sedimentos arenosos quaternários da planície aluvionar do córrego Boa Vista, que recobrem os areno-argilosos da Formação Botucatu. Pode-se definir a partir de observações em campo e, por meio da descrição das sondagens para a construção dos poços piezométricos, os solos desenvolveram-se

de substrato de rochas sedimentares citadas. A composição destes solos é predominantemente arenoso-argiloso, argilo-arenoso-siltoso com colorações entre rosa avermelhado, marrom (claro e escuro) e cinza amarelado. Em níveis mais profundos as sondagens atingiram estratos saprolíticos (alteração da rocha) marcados pela presença de material argilo-arenoso-siltoso, nos quais estruturas sedimentares como estratificação plano-paralelas encontram-se preservadas. Tais estruturas intercalam camadas argilosas com níveis arenosos e siltosos. As sondagens nas porções mais baixas do terreno da área de estudo (abaixo da lagoa de efluentes) atingiram níveis arenosos e argilosos constituídos por material orgânico de cor predominantemente escura: marrom escuro a preto (Carvalho, 2004).

2.3 Hidrografia

Regionalmente a área está inserida na Bacia do Rio dos Sinos cuja área é de 3.800 km² e abrange total ou parcialmente, trinta municípios, dentre estes o de Portão – RS (Figura 2).

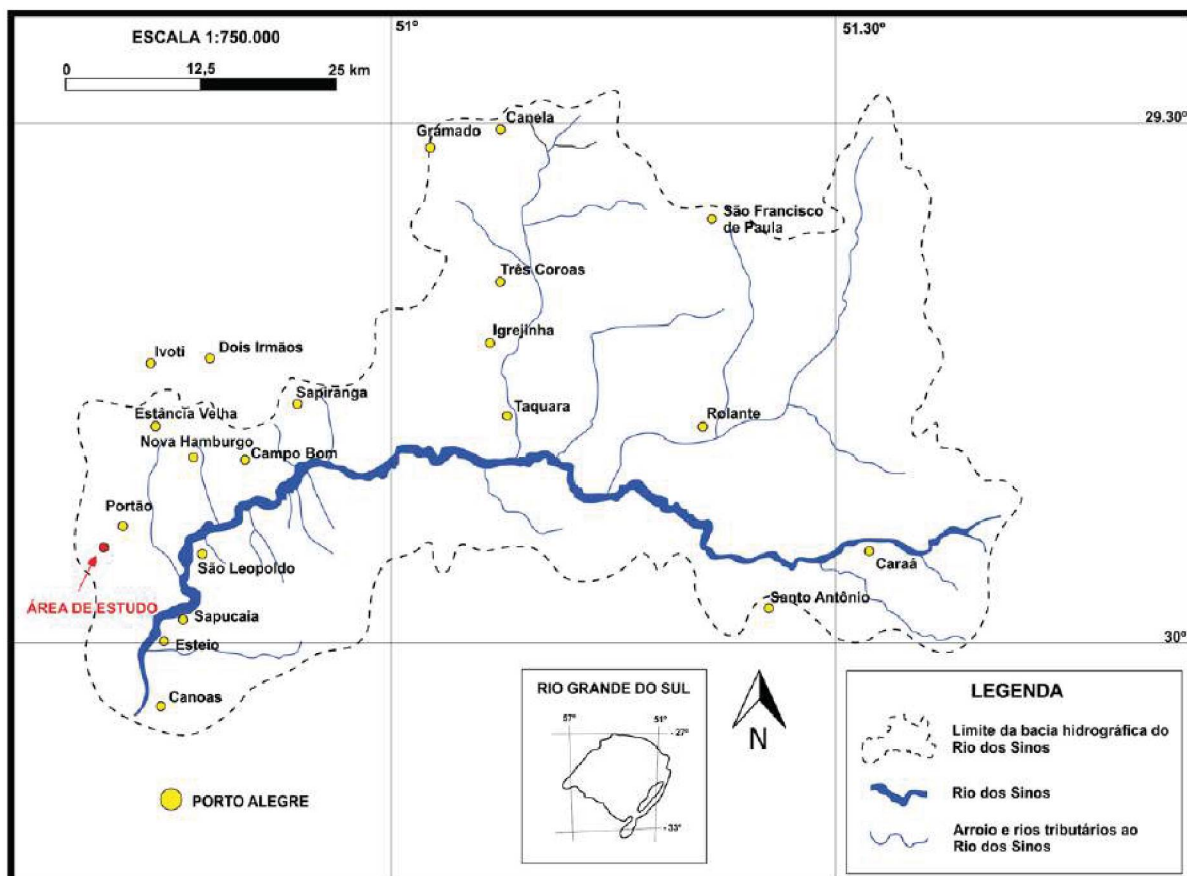


Figura 2 - Mapa hidrográfico da Bacia do Rio dos Sinos; indicando as principais drenagens, o município de Portão e a área de estudo. Modificado de Carvalho (2004).

Os principais afluentes do Rio do Sinos são, no sentido da cabeceira para foz: o rio Rolante, o rio da Ilha e o Rio Paranhana, todos pela margem direita e com nascentes na região serrana (municípios de São Francisco de Paula e Canela). Na porção inferior recebe, ainda, os arroios Pampa, Luiz Rau, João Correa, sapucaia, e outros (COMITESINOS, 2017).

O rio dos Sinos, principal curso de água da bacia, tem suas principais características definidas pela declividade do seu leito: no trecho superior, nos primeiros 25 km, entre as cotas 600 e 60 m o fluxo do rio é bastante rápido e encachoeirado. No trecho médio, com 125 km e entre as cotas 60 e 5 m o rio se desloca normalmente. E no trecho inferior, com 50 km e cuja declividade é praticamente nula, apresenta um escoamento muito lento.

Em um contexto hidrográfico local o córrego Boa Vista e seus afluentes podem ser considerados como os principais meios hídricos existentes no entorno desta área. Esta drenagem apresenta maior relevância devido a proximidade com a área de estudo (cerca de 500 metros). Seu curso inicialmente é de SW para NE até o município de Portão, onde inverte sua direção e segue para sul até desaguar no rio dos Sinos. Apresenta um padrão suavemente meandrante, característico das demais drenagens verificadas na região. Ocorrem também alguns córregos menores e sem direção preferencial (Carvalho & Martins Filho, 2005).

2.4 Hidrogeologia

O contexto hidrogeológico regional apresenta três domínios: derrames basálticos, arenitos e depósitos colúvio-aluvionares, que são constituídas por dois sistemas aquíferos: sendo o primeiro restrito a zonas fraturadas, livres e/ou confinados.

O segundo, composto por arenitos de extensão variável, livre e/ou localmente confinado, constituídos por sedimentos clásticos não consolidados e consolidados, com permeabilidade variável, denominado Sistema Aquífero Guarani (Rocha, 1997).

Segundo Campos (1993), o Sistema Aquífero Serra Geral apresenta-se sobre a forma de derrames sucessivos de lavas, superpostos, onde os sistemas de faturamento (zonas aquíferas) estão relacionadas tanto a esforços tectônicos, gerando fraturas sub-verticais, como a processos de resfriamento que originam descontinuidades sub-horizontais. É explorado, atualmente, por mais de 1.000 poços tubulares, a maioria com

profundidades de 100 a 150 m, com vazões variáveis, sendo que poços situados juntos a lineamentos estruturais ou fraturas, apresentam as maiores vazões (10 a 100 m³/h).

Constituído por um espesso pacote de rochas sedimentares, predominantemente arenosas, o Sistema Aquífero Guarani - SAG, composto pelas formações Botucatu, Rosário do Sul e Sanga do Cabral, é um dos grandes mananciais transfronteiriços do planeta.

As rochas do SAG constituem um pacote de camadas arenosas depositadas na Bacia geológica do Paraná, entre 245 e 144 milhões de anos atrás. A espessura das camadas varia de 50 a 800 m, estando situadas em profundidades que podem atingir até 1.800 metros (Araujo *et al.* 1995).

As reservas permanentes do aquífero são da ordem de 45.000 km³ (ou 45 trilhões de metros cúbicos), considerando uma espessura média de 250 m e porosidade efetiva de 15%. As reservas exploráveis correspondem à recarga natural (média plurianual) e foram calculadas em 166 km³/ano ou 5 mil m³/s, representando o potencial renovável de água que circula no aquífero (Rocha, 1997).

Em um contexto hidrogeológico local a profundidade do nível freático varia de 0,40 m a 1,15 m para cotas entre 54 e 58 m. Para cota de 72 m na área, o nível é de aproximadamente 10,45 m de profundidade. Com os dados altimétricos precisos e os níveis freáticos obtidos nos poços piezométricos foi possível confirmar o sentido de fluxo subterrâneo, sendo preferencialmente de sul para norte em acordo com o relevo local, ou seja, das cotas mais altas para as mais baixas.

Migliorini *et al.* (2006), apresenta o resultado das análises físico-químicas realizadas no estudo da disposição final de resíduos sólidos de curtume como fonte de alteração da qualidade das águas subterrâneas em Cuiabá e Várzea Grande, no estado de Mato Grosso. Dos dois curtumes estudados, o primeiro apresenta elevado teor de Cr, aumento do pH, condutividade elétrica e consequentemente dos STD, associados aos resíduos do curtume. A mesma atribuição se dá aos altos valores de cloreto, condutividade elétrica e STD nas águas do segundo curtume. Embora os dois curtumes estejam em funcionamento por períodos diferentes (anos 2000 e 1986) respectivamente, e usando métodos diferentes de disposição dos rejeitos, não se observou diferenças significativas nas alterações da qualidade das águas subterrâneas nos dois locais.

DESCRIÇÃO E LOCALIZAÇÃO DA ÁREA

3.1 Contextualização - estado da arte

A distribuição da produção mundial de couro entre países confirma a importância crescente dos asiáticos e latino-americanos ao longo da década de 2000. A China tem se mantido na liderança da produção mundial de couro com participação crescente desde a década de 1990 (Tabela 1). Por sua vez, a Itália tem se mantido na segunda colocação da lista dos 10 maiores produtores mundiais de couro desde a década de 1990. Índia e Coreia do Sul também têm se destacado na produção de couro bovino na região asiática. A peculiaridade da Índia é a produção de carne e de couro bovino para consumo exclusivamente interno, pois sua exportação é proibida pelo governo federal, considerando que a vaca é um animal sagrado para a população religiosa indiana (ABDI, 2011).

Os países latino-americanos, liderados pelo Brasil, incluindo Argentina e México, têm aumentado sua participação conjunta na produção mundial. O Brasil tem se destacado com participação crescente de 3,7% em 1998, de 4,1% em 2002, e de 7,3% em 2006, quando passou para a 4ª posição do ranking, superando tradicionais produtores mundiais como a Coreia do Sul e a ex-URSS.

Tabela 1 – Principais Países Produtores de Couro Bovino 2002 e 2006 (ABDI, 2011).

Ranking ⁽¹⁾	2002		2006	
	(milhões de m ²)	(%)	(milhões de m ²)	(%)
1. China	420,4	21,5	613,1	29,1
2. Itália	187,0	9,6	199,5	9,5
3. Índia	135,7	6,9	161,5	7,7
4. Brasil	80,2	4,1	153,0	7,3
5. Coreia do Sul	129,5	6,6	134,4	6,4
6. Ex-URSS	126,5	6,5	113,8	5,4
7. Argentina	43,5	2,2	66,2	3,1
8. México	70,3	3,6	55,0	2,6
9. Turquia	46,7	2,4	50,9	2,4
10. Estados Unidos	73,0	3,7	44,3	2,1
Total – 10 maiores	1.312,8	67,0	1.591,6	75,5
Total – 30 maiores	1.645,1	84,0	1.933,2	91,7
Total – mundo	1.958,2	100,0	2.109,0	100,0

Ao longo das últimas décadas os curtumes brasileiros buscam adequação as exigências do setor por meio da aplicação de tecnologias mais limpas, de melhoramento da qualidade do couro desde a criação dos animais ao processo produtivo e o atendimento as legislações ambientais. No entanto, a indústria coureira, no seu processo produtivo, apresenta potenciais impactos ambientais que residem principalmente no grande uso de recursos naturais, e na produção de resíduos sólidos e efluentes líquidos. O problema está na grande quantidade de água exigida no processo e no uso do cromo como curtente (ABDI, 2011).

A maioria das etapas de transformação de peles em couros gera resíduos líquidos, como pode ser observado no fluxograma das principais etapas de curtimento, conhecidas como ribeira, curtimento e acabamento (Figura 3).

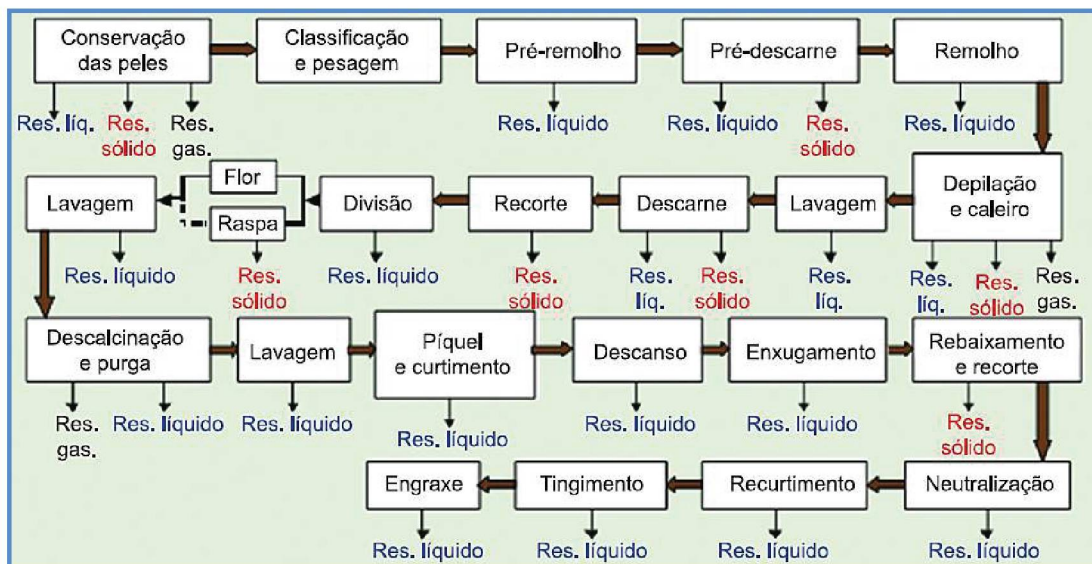


Figura 3 - Fluxograma esquemático da fabricação de couros – operações de ribeira (preparo para o curtimento), curtimento e acabamento. Adaptado de Class & Maia (1994).

O cromo (Cr) é um elemento que pode ser encontrado na natureza, porém não é comum a ocorrência natural de concentrações elevadas em águas. O Cr possui dois estados de oxidação no ambiente natural: trivalente e hexavalente. O Cr^{3+} é pouco móvel nas águas subterrâneas e apresenta baixa toxicidade para o ser humano, enquanto que o Cr^{6+} é altamente móvel e comprovadamente carcinogênico e tóxico, mesmo em baixas concentrações (Calder, 1988).

Em águas subterrâneas a concentração e a mobilidade do cromo (Cr), está diretamente relacionada com o estado de valência dominante (espeiação), que é controlado pelas características químicas e físicas da água, mas principalmente pelas

condições de pH e Eh. O ciclo de especiação do cromo no ambiente pode ser observado na figura 4 (Bertolo *et al.* 2009).

Comumente, o Cr ocorre em minerais na forma trivalente, formando óxidos e hidróxidos de baixa solubilidade. Entretanto, o Cr pode potencialmente passar para a fase líquida quando há uma reação redox que o transforma em cromo hexavalente num ambiente de pH alcalino. A ocorrência natural está agregada às rochas máficas e ultramáficas. Em arenitos a concentração média mundial é de 35 ppm (Marcolan *et al.* 2008).

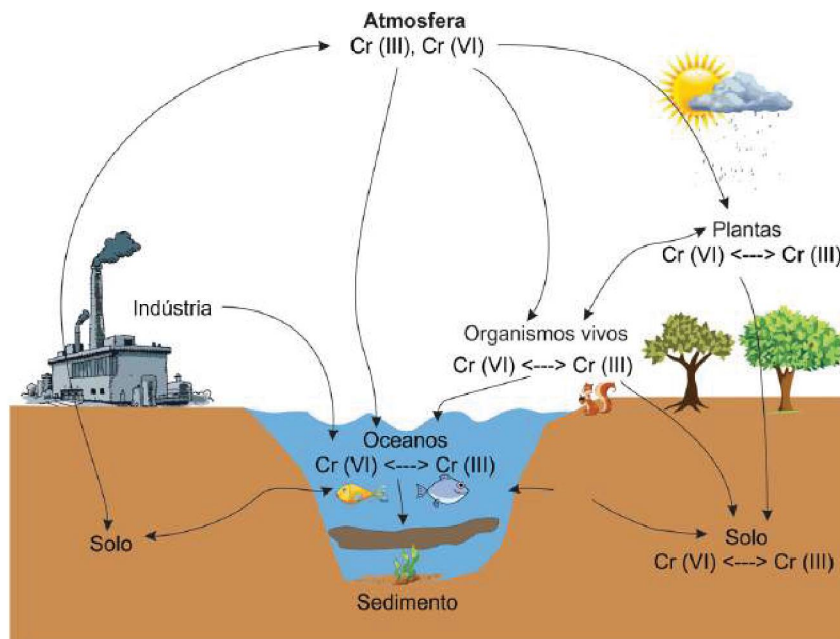


Figura 4 – Ciclo e especiação do cromo no ambiente (adaptado de Bielicka *et al.* 2005).

No Brasil, foi elaborada a portaria MS 2.914/2011 que substituiu a portaria MS 518/2004 e estabelece um valor máximo permitido de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ de cromo na água potável, sendo que não está discriminado em qual valência o mesmo se apresenta.

Devido a complexidade das nossas leis, as questões ligadas aos crimes ambientais apresentam níveis variáveis de abrangência. Resoluções como a do CONAMA (descarte ou reciclagem final adequada do composto) e ABNT NBR 10.004, menos abrangente, que especifica a periculosidade de resíduos como: Perigosos (Classe 1 contaminantes e tóxicos); Não inertes (Classe 2A – possivelmente contaminantes); Inertes (Classe 2B – não contaminantes).

Padrões de potabilidade consideram o Cr total, devido as rápidas mudanças no estado de oxidação sob condições ambientais, mas avalia o pior cenário, a presença de Cr^{6+} (carcinogênico).

As operações de curtimento de couros bovinos na área de estudo iniciaram provavelmente no ano de 1993 e por mais de dez anos se desenvolveram sem medidas de proteção ambiental e informações informais de despejos impróprios. A partir do ano de 2004 e sob nova administração, iniciou-se as primeiras medidas de tratamento dos efluentes gerados pela mencionada indústria, como o reaproveitamento de água e processos de decantação na lagoa de efluentes.

Dados de relatório interno do ano de 2007, da indústria de curtume localizada na área de estudo, apresentam a outorga para a captação de 60,48 m³/dia de água superficial, no Córrego Boa Vista, localizado próximo da área sede da empresa (≈ 500 m), com a finalidade de uso industrial. A vazão máxima permitida, no mesmo ano, para o lançamento de efluentes após tratamento era de 120 m³/dia, para uma vazão de 30 m³/dia. A capacidade produtiva mensal, descrita no mesmo documento acessado internamente, é de 2.000 tapetes bovinos, 4.000 m² de vaquetas asa, 4.000 m² de napa vestuário, entre as principais produções da indústria (Neto, 2007).

Devido ao longo período de disposição inadequada de resíduos, alguns impactos ambientais podem ter ocorrido, como a contaminação das águas e do solo. Inspeções realizadas em campo e relatos informais de extravasamento da lagoa de efluentes enaltecem esta hipótese. A foto 1 A, B, C e D abaixo apresenta imagens do curtume da área, com detalhe para a infiltração de poluentes no solo (Foto 1C).



Foto 1 – Imagens do curtume da área de estudo. (A) setor da etapa de ribeira (preparo para o curtimento) - couros e fulões; (B) couros salgados empilhados; (C) setor pós-curtimento: infiltração no solo; (D) canos advindos da indústria com escoamento para a rua lateral (Fonte: o autor).

3.1.1 Trabalhos anteriores

Trabalhos de Fachin *et al.* (2006) no município de Várzea Grande, no estado de Mato Grosso, empregaram o método da eletrorresistividade, pela técnica do caminhamento elétrico (CE), em arranjo dipolo-dipolo, além do método eletromagnético indutivo (EM) e o georadar (GPR) em local onde resíduos de uma indústria de curtimento eram depositados em valas com o propósito de mapear as plumas de contaminação. Intervalos de resistividade, condutividade e atenuação no sinal do GPR caracterizaram o contaminante. Valores inferiores a 30 Ω .m para a resistividade foram considerados como indicativos da contaminação. Os autores recomendam novos estudos dentro das zonas estudadas, uma vez que não foi possível mapear as valas em razão da extensão da área de investigação.

O trabalho de Cunha & Shiraiwa (2010) descreve a aplicação do método eletromagnético na mesma área em Várzea Grande (MT), com o intuito de determinar o fluxo da contaminação. Os resultados obtidos para o parâmetro da condutividade que caracterizam a contaminação foram superiores a 20 mS/m. Os autores concluíram que a contaminação ficou restrita ao depósito de resíduos, sem um agente condutor (água) que a expandisse.

Elis & Zuquette (2001), no município de Franca, estado de São Paulo realizaram um estudo geofísico com o propósito de caracterizar um área com lançamentos de resíduos com Cr originário da indústria de curtume. Os autores realizaram medidas por meio de caminhamento elétrico (CE) e sondagem elétrica vertical (SEV) para aquisição de dados de resistividade, cargabilidade aparente e potencial espontâneo (SP). A resistividade elétrica foi o método que apresentou resultados mais satisfatórios na determinação das anomalias características do contaminante, em contrapartida, a cargabilidade e o potencial espontâneo auxiliaram na identificação do fluxo subterrâneo.

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

Ye *et al.* (2011), apresenta um estudo geofísico em uma área contaminada por Cr na região da província de Qinghai Haibi, na China, decorrente da produção industrial de dicromato. Foram empregados os métodos da eletrorresistividade, polarização induzida e eletromagnético na caracterização do subsolo. Os modelos 2D indicaram zonas de baixa resistividade e alta cargabilidade no solo argiloso em profundidades entre 15m e 22m, indicativas da contaminação e confirmadas com perfuração e amostragem. As análises de água subterrânea mostraram concentração de Cr de 50 mg.L⁻¹, em contraste com o padrão nacional de 0,05 mg.L⁻¹, e o solo em profundidade de 15 m atingiu 3000 mg/kg, muito acima dos padrões internacionais permitidos. Os autores concluem que quando se trata da contaminação das águas subterrâneas, em pequenas concentrações, não é passível de detecção pelo ensaio geofísico de resistividade, em razão do baixo contraste entre a água e o contaminante.

O estudo de Sankaram *et al.* (2009), descreve o uso da eletrorresistividade na detecção de contaminantes em uma área em Ranipe, distrito de Vellore, na Índia. A área foi interditada pelo órgão ambiental local pois ocorria a disposição de resíduos contendo dicromato de sódio, sais de cromo e sulfato de cromo. Foram realizados ensaios de CE e SEVs, além de análises de solo. Anomalias de baixas resistividades foram encontradas próximas aos locais de disposição dos resíduos (valas), indicando que o contaminante foi carregado pelo fluxo subterrâneo.

Helene *et al.* (2016), apresenta o estudo da aplicação da eletrorresistividade e polarização induzida em área de despejo de resíduos de curtume em 2011, no município de Motuca – SP. Os resultados geofísicos permitiram caracterizar a presença de contaminantes metálicos (Cr) em faixas de solo que recebem leiras de aparas de couro, cuja presença de metal é indicada pela alta cargabilidade (acima de 0,67 mV/V). Decorridos mais de uma década, ainda são reconhecidos indícios de contaminação no solo por cromo, possivelmente devido à dissolução em águas de chuva, infiltração no solo e complexação/retenção por argilominerais.

Gallas (2000) apresenta a integração dos métodos da ER, IP e SP, aplicados no lixão do Alvarenga - SP. Os valores de resistividade abaixo de 50 Ω.m, detectados nas linhas de C.E., indicaram locais atingidos pela pluma de contaminação. Os poluentes contidos na pluma de contaminação acarretaram em baixos valores de cargabilidade (< 14 mV/V) ao meio contaminado. Os resultados do SP permitiram identificar a direção preferencial do fluxo subterrâneo, mesma apresentada pela contaminação.

3.2 Localização

A área de estudo situa-se no bairro Estação Portão, no município de Portão, região metropolitana de Porto Alegre, no estado do Rio Grande do Sul – Brasil. Distante aproximadamente 48 km da mencionada capital Porto Alegre (Figura 5). Tem como referência o Ponto de Amarração (PA) nas coordenadas geográficas (DATUM SIRGAS 2000): latitude $-29,714329^\circ$ e longitude $-51,256816^\circ$.



Figura 5 – Mapa simplificado de localização da área de estudo e municípios próximos. Modificado de Google Maps (2015).

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Métodos geofísicos geoeletricos

Os métodos geofísicos elétricos (eletrorresistividade e polarização induzida) e eletromagnético indutivo (EM), que foram utilizados neste estudo, são ferramentas de destaque em estudos ambientais e hidrogeológicos por conta da ampla gama de variação dos parâmetros medidos em subsuperfície. Com ressalvas para o método IP, com suas aplicações mais recentes em estudos ambientais. Os métodos geofísicos empregados, suas técnicas de aquisição, equipamentos de prospecção e modelos obtidos estão descritos na sequência.

4.1.1 Eletrorresistividade

O método da eletrorresistividade é baseado na geração de um campo elétrico em subsuperfície por injeção de corrente elétrica (I), por intermédio de eletrodos de corrente (metálicos), geralmente A e B, e as diferenças de potencial elétrico (ΔV) resultantes são medidas na superfície por meio de eletrodos de potencial (impolarizáveis), denominados frequentemente de M e N, na área de influência do campo elétrico (Kearey *et al.* 2002). A figura 6 ilustra o princípio de medição de resistividade com uma matriz de dois eletrodos de corrente (AB) e cinco pares de eletrodos de potencial (M1N1 a M5N5) em arranjo dipolo-dipolo.

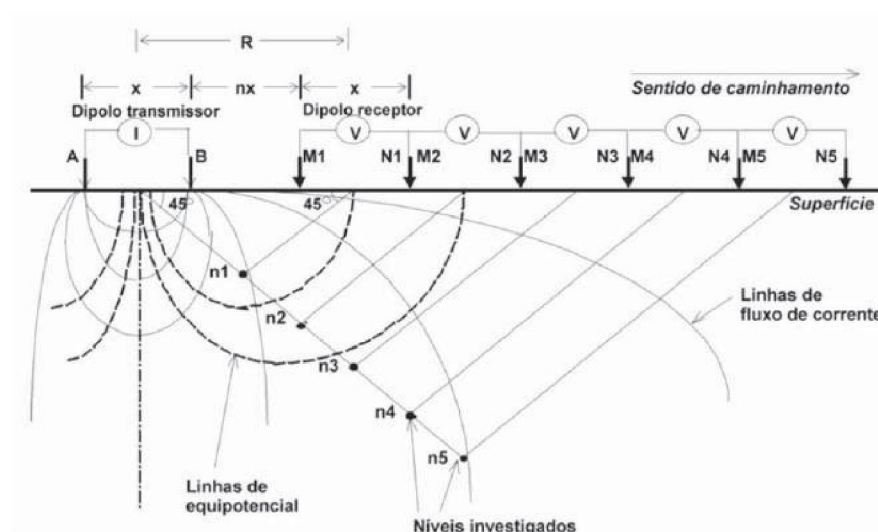


Figura 6 – Representação do arranjo dipolo-dipolo (adaptado de Elis, 1999).

Os circuitos de transmissão e recepção são posicionados em superfície, segundo um arranjo geométrico pré-estabelecido. Os desvios do padrão da diferença de potencial esperados do solo homogêneo fornecem informações sobre a forma e as propriedades elétricas das heterogeneidades de superfície (Telford *et al.* 1990).

A geometria dos dipolos AB (corrente) e MN (potencial) no momento da medida definem o fator geométrico K , que para o arranjo dipolo-dipolo adotado neste estudo, pode ser expresso pela equação (1):

$$K = \pi \cdot n \cdot (n + 1) \cdot (n + 2) \cdot X_{MN} \quad (1)$$

A aplicação da Lei de Ohm que considera o espaçamento entre os eletrodos, representado por um fator K , permite medidas de resistividade aparente (ρ_a) para vários níveis de profundidade conforme equação (2):

$$\rho_a = k \frac{\Delta V}{I} (\Omega \cdot m) \quad (2)$$

O ohm.metro ($\Omega \cdot m$) é a unidade de resistividade, e a diferença de potencial é medida em milivolt (mV), a intensidade da corrente é medida em miliampère (mA) e o coeficiente K em metros (m). Num terreno homogêneo, a profundidade de penetração de corrente aumenta com o aumento da separação dos eletrodos de corrente. A resistividade é o inverso da condutividade elétrica, este parâmetro consiste em uma propriedade particular de cada substância.

A resistividade de solos e rochas está diretamente ligada a fatores como porosidade, mineralogia, saturação e teor de sais dissolvidos. Estas propriedades podem definir a resistividade do material à passagem de corrente elétrica (McNeill 1980; Kearey *et al.* 2002, Milson, 2003).

Dentre os fatores que determinam a resistividade da rocha, os fluídos e a porosidade são os principais. Com a diminuição da porosidade, geralmente aumenta a resistividade.

A condutividade elétrica é mais significativa através de processos eletrolíticos, do que por processos eletrônicos, devido, principalmente, à insuficiência de minerais

condutores na rocha. Os valores aproximados de resistividade dos tipos comuns de rochas estão representados na Figura 7. Na mesma figura se considera os valores de resistividade para a rocha arenito de forma geral e não os diferentes tipos existentes na natureza.

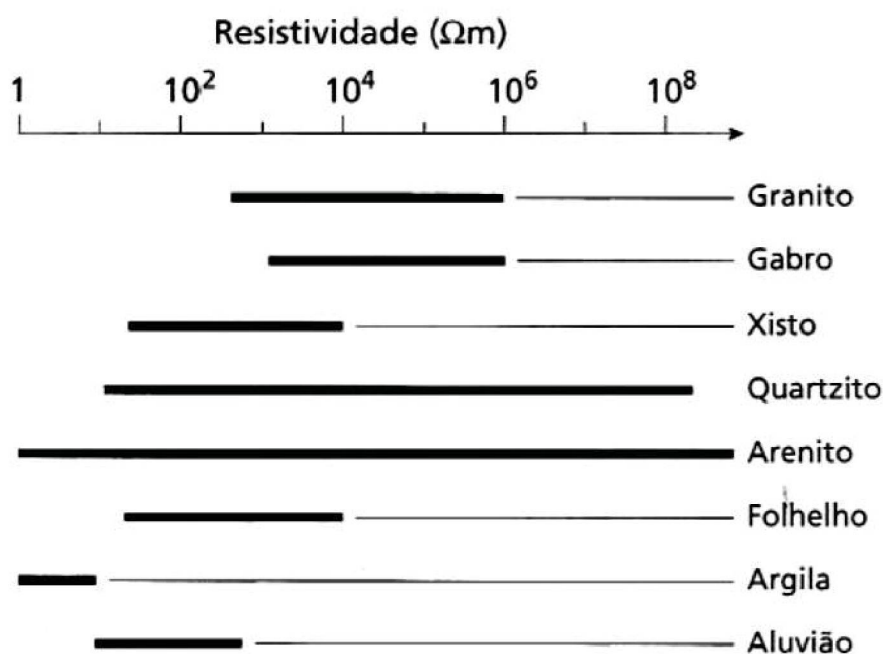


Figura 7 – Valores aproximados de resistividade dos tipos comuns de rochas (Kearey *et al.* 2002).

Este trabalho utilizou a técnica de caminhamento elétrico (CE), em arranjo dipolo-dipolo, com aquisição simultânea do parâmetro de resistividade aparente e cargabilidade aparente. Os dados obtidos para a resistividade e cargabilidade global aparentes são representados inicialmente na forma de pseudoseções, com o propósito de identificar zonas anômalas ao meio investigado. Tratando-se de parâmetros aparentes, a interpretação de uma pseudoseção ocasiona ambiguidades. Deste modo, é imprescindível recorrer a algoritmos ou programas de inversão, para a construção de modelos de profundidade.

O programa usado para a inversão foi o *Zonge 2-D Inversion for Interactive™ IP*, da *Geosoft/Interpex*, onde células representam os dados de resistividade e de cargabilidade aparentes. Este programa usa um método iterativo de inversão denominado *smoothness-constrain* (de Groot-Hedlin & Constable, 1990) que é uma técnica de otimização de mínimos quadrados não lineares, expresso pela equação (3):

$$(JTJ + uF) * d = J^T g - u Fr \quad (3)$$

Onde:

F = matriz de suavização; J = matriz jacobiana das derivadas parciais; r = vetor do logaritmo dos valores de resistividade modelada; u = fator de amortecimento; d = vetor de perturbação do modelo; g = vetor de discrepância.

O vetor **g** contém a diferença entre os valores calculados e medidos de resistividade e cargabilidade. A magnitude deste vetor é frequentemente dada como um valor do erro médio quadrático - *rms (root-mean-square)*. O vetor **d** é uma variação dos valores de resistividade, calculados a partir da equação 3, aprimorando o modelo resultante (Loke, 2004).

4.1.2 Polarização Induzida (IP)

O método IP faz uso da ação capacitiva da subsuperfície para encontrar zonas onde os minerais condutivos estão disseminados dentro de suas rochas hospedeiras.

Este método está baseado na medição das variações de voltagem em função do tempo ou frequência, denominados respectivamente de IP no domínio do tempo e IP no domínio da frequência. Quando usado um arranjo qualquer de eletrodos de corrente e de potencial num modo de corrente contínua, caso a corrente seja abruptamente desligada, a voltagem entre os eletrodos de potencial não cai imediatamente à zero.

Após um grande decréscimo inicial, a voltagem sofre um decaimento gradual e pode levar muitos segundos para atingir o valor zero (Figura 8).

Um fenômeno parecido é observado quando a corrente é ligada. Após um repentino aumento inicial da voltagem, esta aumenta gradualmente durante um intervalo de tempo discreto até um valor estável. Deste modo, o solo age como um capacitor e armazena carga elétrica, ou seja, fica eletricamente polarizado (Keary *et al.* 2002).

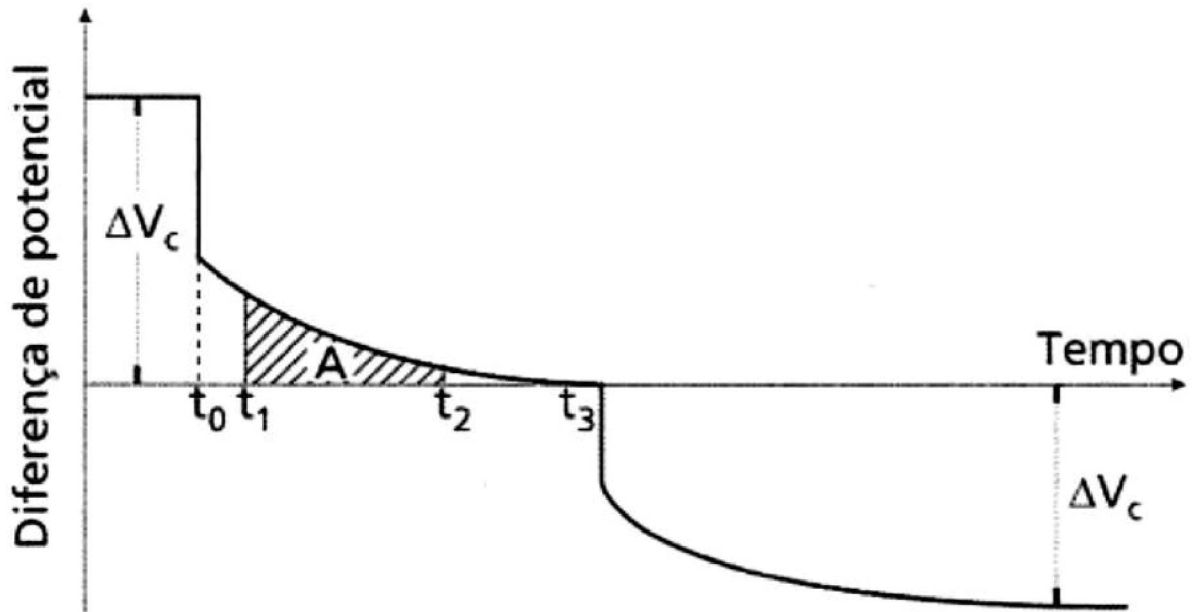


Figura 8 – Fenômeno de polarização induzida, com decaimento da diferença de potencial e registro num intervalo de tempo definido (Kearey *et al.* 2002).

A propriedade capacitiva do solo causa tanto o decaimento transiente de uma voltagem residual quanto a variação da resistividade aparente como uma função da frequência. Os dois efeitos são representações do mesmo fenômeno nos domínios do tempo e da frequência, e são relacionados pela transformada de Fourier. Essas duas manifestações da propriedade de capacitância do solo fornecem dois diferentes métodos de levantamento para as investigações.

A passagem de corrente através de uma rocha como resultado de uma voltagem imposta externamente, é realizada principalmente por fluxo eletrolítico nos fluidos dos poros. A maior parte dos minerais formadores de rochas tem uma carga total negativa em suas superfícies exteriores em contato com o fluido dos poros, e atraem íons positivos para sua superfície (Figura 9A). Os íons negativos e positivos, desta forma, são agrupados de cada lado do bloqueio e, quando a voltagem aplicada é cortada, retomam às suas posições originais após um período finito de tempo, é o fator responsável pelo decaimento gradual da voltagem.

Esse efeito é conhecido como polarização de membrana ou polarização eletrolítica. É mais pronunciado na presença de minerais de argila, nos quais os poros são particularmente pequenos. O efeito diminui com o aumento da salinidade dos fluidos nos poros.

Quando uma diferença de potencial é aplicada em lados opostos do grão, cargas positivas e negativas são acumuladas em lados opostos (Figura 9B). Quando este

potencial é removido, os íons retornam lentamente a seus locais originais e causam um decaimento transitório de voltagem.

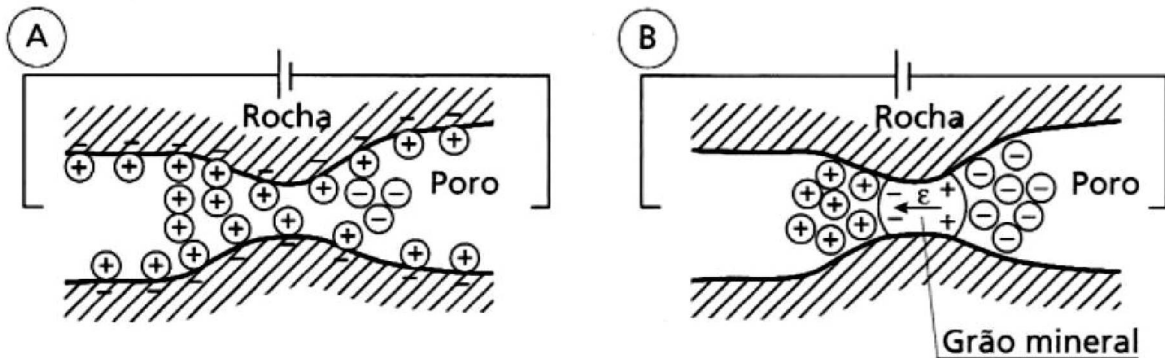


Figura 9 - Mecanismos de polarização induzida: (A) polarização de membrana; (B) polarização de eletrodo (Kearey *et al.* 2002).

As medidas de Polarização Induzida podem ser realizadas de duas formas principais. A medida de um decaimento de voltagem sobre certo intervalo de tempo é conhecida como IP no domínio do tempo. As medidas em duas ou mais frequências é conhecida como IP no domínio da frequência.

As medidas de IP no domínio do tempo foram adotadas para este estudo e envolvem o monitoramento do decaimento da voltagem após a corrente ser desligada. O parâmetro mais comumente medido é a cargabilidade M , definida como a área A sob a curva de decaimento durante um certo intervalo de tempo $t_1 - t_2$ normalizado pela diferença de potencial no estado estacionário ΔV_c de acordo com a equação (4).

$$M = \frac{A}{\Delta V_c} = \frac{1}{\Delta V_c} \int_{t_1}^{t_2} v(t) dt \quad (4)$$

A cargabilidade M , medida em milissegundos ou mV/V , expressa um determinado intervalo de tempo, logo após a corrente ser desligada.

4.1.3 Técnica, arranjo e equipamentos utilizados na aquisição geométrica

A técnica empregada no levantamento dos dados geométricos (Eletrorresistividade e IP) foi o caminhamento elétrico (CE) que consiste na verificação das variações laterais e verticais em profundidade, a partir de medições em superfície. Diversas são as configurações de eletrodos que podem ser utilizadas no CE, como o arranjo dipolo-dipolo adotado neste trabalho e outros como a gradiente, Wenner, Schlumberger, polo-dipolo, etc.

Os arranjos dipolo-dipolo e polo-dipolo são os mais utilizados em levantamentos de eletrorresistividade e IP devido ao baixo acoplamento eletromagnético entre os circuitos. O espaçamento entre os eletrodos de corrente (AB) e de potencial (MN) é fixo e geralmente expresso pelas letras **a** ou **X**, ou seja, **a=AB=MN**. A medida, em que a distância **R** entre os eletrodos de corrente e potencial aumenta, ocorre um incremento na profundidade dos níveis (**n**) de investigação, como pode ser observado na figura 6 supra apresentada.

Os programas utilizados para o processamento dos dados geométricos de resistividade e polarização induzida foram o *Oasis Montaj™* e o *Zonge 2D Inversion for Interactive™ IP*, ambos da *Geosoft/Interpex*, na versão 9.1.

Foi realizado um levantamento planialtimétrico de toda a área de estudo. As linhas de aquisição foram balizadas, os pontos de leitura foram georreferenciados (obtenção das coordenadas X e Y – SIRGAS 2000 - UTM) e obtidos os valores de cotas Z (metros) em diferentes posições do terreno, por meio de um equipamento DGPS (*Differential Global Positioning System*) modelo GNSS-RTK (*Global Navigation Satellite System - Real Time Kinematic*). O equipamento permite, por meio de um coletor tipo *palm top* acoplado ao sistema permite, a adição de informações referentes a cada estação medida, para um bom controle do operador. Para o procedimento de correção diferencial, foi montada uma estação base de referência na área de estudo e ponto de controle pela Estação da Rede Brasileira de Monitoramento Contínuo dos Sistemas GNSS em Porto Alegre – RS (Foto 2). O equipamento DGPS empregado pertence a uma empresa de topografia, com sede no município de Caçapava do Sul – RS.

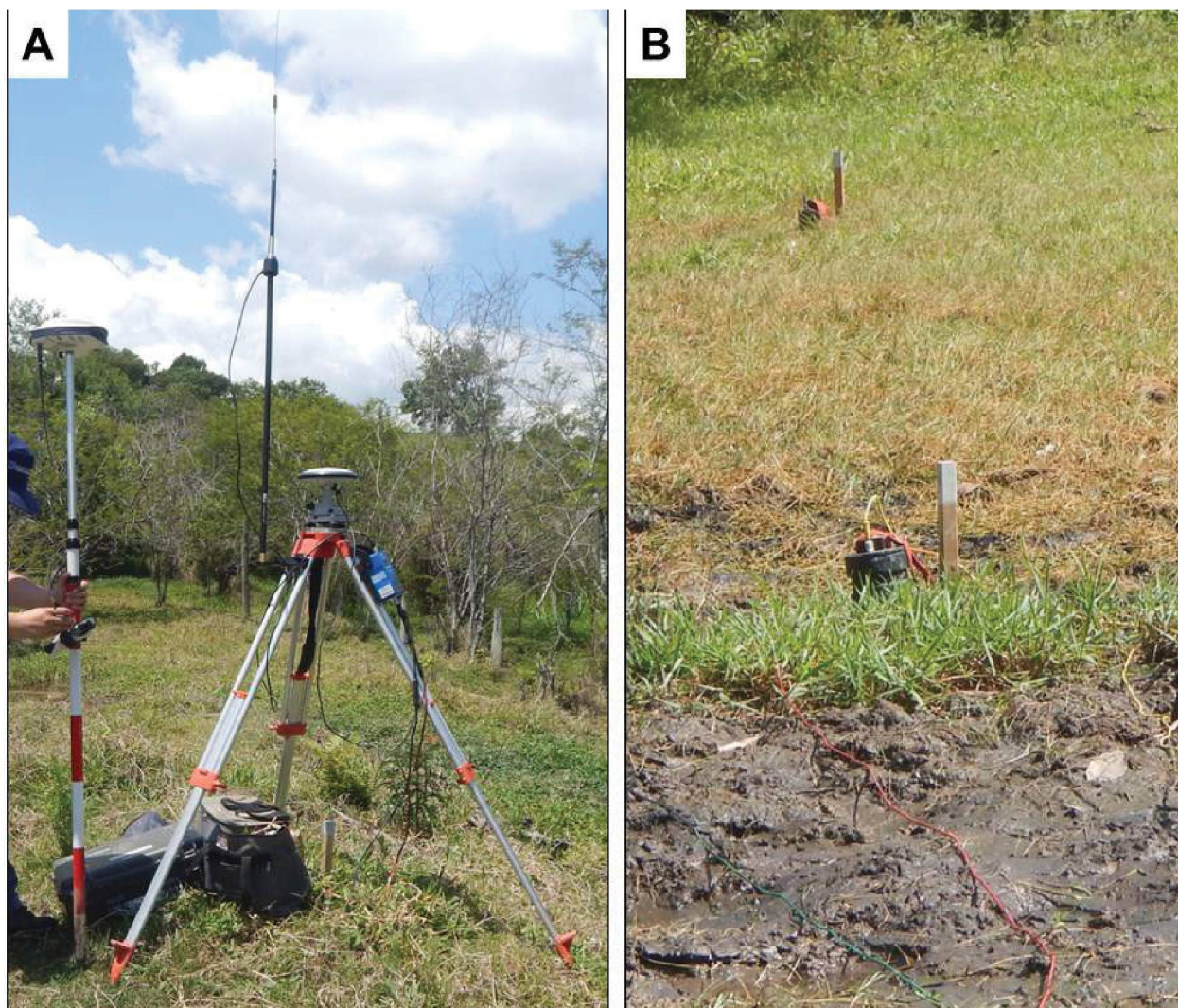


Foto 2 – Imagens do curtiúme da área de estudo. (A) Estação base para o georreferenciamento posicionada na área de estudos; (B) Estacas alinhadas por meio do DGPS e eletrodos de potencial não polarizáveis (Fonte: o autor).

Nas aquisições de dados por meio dos métodos da Eletrorresistividade e Polarização Induzida (IP) usou-se o sistema de recepção multicanal (ELREC PRO) fabricado pela *Iris Instruments* da França, com o transmissor VIP 3000, pertencente ao LPGA/UFPR. Em campo foram usados eletrodos não polarizáveis com uma solução de sulfato de cobre, e eletrodos metálicos para injeção de corrente. A foto 3 A, B, C, D, E e F apresenta os equipamentos utilizados para os dois métodos mencionados.

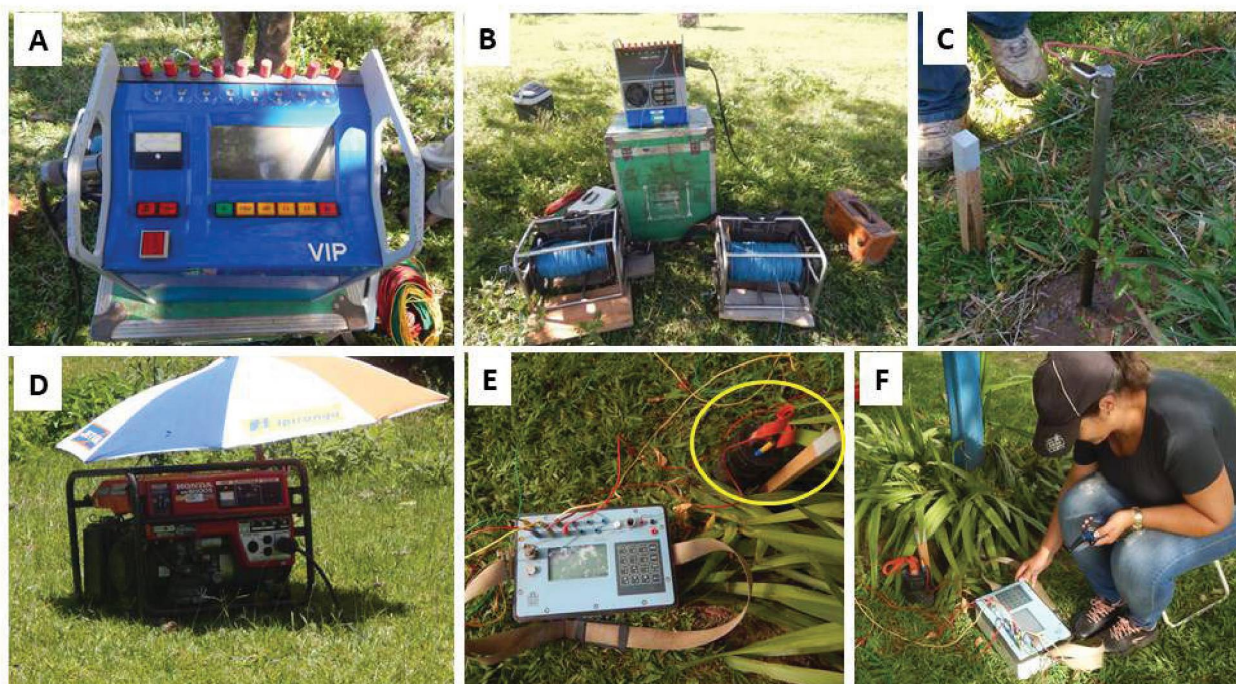


Foto 3 – Equipamento para aquisição de dados geoeletricos. (A) Sistema Transmissor VIP3000; (B) Sistema Transmissor e bobinas de corrente; (C) Eletrodo metálico de corrente próximo a estaca de balizamento; (D) Gerador: alimentação do transmissor; (E) Sistema receptor multicanal; eletrodo de potencial (recepção): elo amarelo; (F) Equipamento receptor em operação (Fonte: o autor).

4.2 Método Eletromagnético Indutivo (GCM)

O método eletromagnético no domínio da frequência - geocondutímetro de investigação rasa ou *Ground Conductivity Meter* (GCM) consiste na geração de ondas eletromagnéticas, as quais se propagam pelo meio geológico e retornam à superfície do terreno na forma de campo eletromagnético secundário, cuja análise permite informações sobre a condutividade elétrica da área (Telford *et al.* 1990).

Os parâmetros envolvidos na propagação de ondas eletromagnéticas são a condutividade elétrica (σ) e a permissividade dielétrica (K) dos materiais de subsuperfície. A condutividade elétrica varia em função do tipo de solo ou rocha, porosidade, permeabilidade, grau de saturação e em função das propriedades eletroquímicas dos fluídos de preenchimento de poros, este último apresenta-se como fator dominante em muitos casos (McNeill, 1980).

O método consiste em uma bobina transmissora (TX), energizada por um fluxo de corrente alternada no terreno, o qual é captado pela bobina receptora (RX),

separadas por uma distância (s). A figura 10 representa o modelo esquemático do método eletromagnético indutivo.

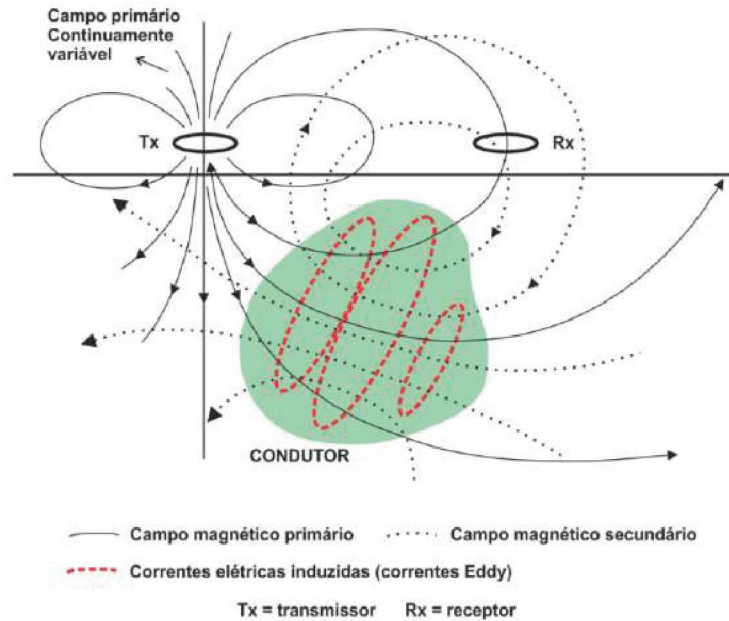


Figura 10 – Representação do modelo esquemático do método eletromagnético indutivo. Modificado de Dentith & Mundge (2014).

A razão entre os campos magnéticos secundário e primário é admitida como linearmente proporcional à condutividade do meio, premissa que permite leituras diretas a partir da simples medida desta razão, para baixa indução (menor espaçamento).

A condutividade aparente, em *siemens* por metro, será indicada pelo equipamento e é definida pela equação (5):

$$\sigma_a = \frac{4}{\omega \mu_o S^2} \left(\frac{H_s}{H_p} \right) \quad (5)$$

Onde: σ_a = condutividade aparente mS/m; H_s = campo magnético secundário;

H_p = campo magnético primário; $\omega = 2\pi f$ (f = frequência em Hz);

μ = permeabilidade magnética; S = espaçamento entre as bobinas (m).

A tabela 2 exemplifica os parâmetros de frequências de operação do equipamento, bem como as profundidades teóricas de exploração e o espaçamento entre as bobinas, os quais foram empregados neste estudo (McNeill, 1980).

Para um espaçamento de 40 m, teoricamente é possível alcançar até 60 m em profundidade.

Tabela 2 – Relação entre espaçamentos das bobinas, frequências de operação e profundidades de investigação para sistemas eletromagnéticos indutivos (McNeill, 1980).

Espaçamento entre as bobinas (m)	Frequência de operação (kHz)	Profundidade para o dipolo horizontal; bobina na vertical	Profundidade para o dipolo vertical; bobina na horizontal
10 metros	6,4 kHz	7,5 metros	15 metros
20 metros	1,6 kHz	15 metros	30 metros

As aquisições dos dados eletromagnéticos foram efetuadas por meio do equipamento EM-34-3XL, fabricado pela *Geonics Ltda* do Canadá, pertencente à Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA (Foto 4).

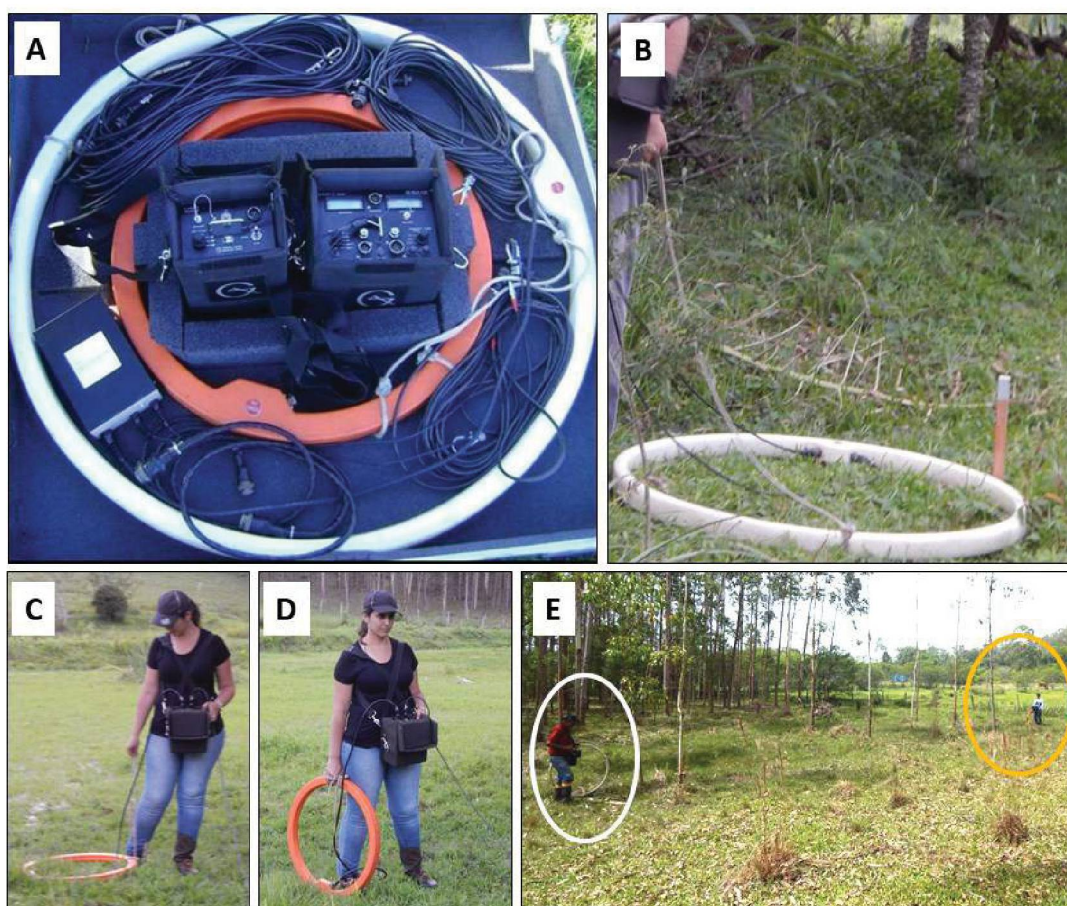


Foto 4 – Equipamento para aquisição de dados eletromagnéticos. (A) Condutivímetro EM-34-3XL; (B) Bobina transmissora; (C) Bobina receptora – dipolo vertical; (D) bobina receptora – dipolo horizontal; (E) Operação em campo: transmissor (elo branco), receptor (elo amarelo); (Fonte: o autor).

4.3 Perfuração dos piezômetros e métodos de análises físico-químicas

As águas superficiais da área de estudo foram coletadas nos açudes artificiais, já as águas subterrâneas e solo foram coletados em poços piezométricos construídos especialmente para este estudo. Além da coleta de material, os mesmos permitiram conhecer de maneira direta o nível freático da área e a confecção do mapa potenciométrico. Também foram coletadas amostras de água subterrânea em outros três poços piezométricos preexistentes simples (única perfuração), cuja a maior profundidade é de 7,10 m. Os locais de amostragem para análises físico-químicas das águas superficiais foram os açudes 1 e 2, as águas subterrâneas e solo nos poços multiníveis P1, P2, P3, branco da área (PB) e somente água nos preexistentes P4, P5 e P6. A figura 11 mostra a localização dos pontos de coleta mencionados, assim como os locais de amostragem de rocha (arenito).

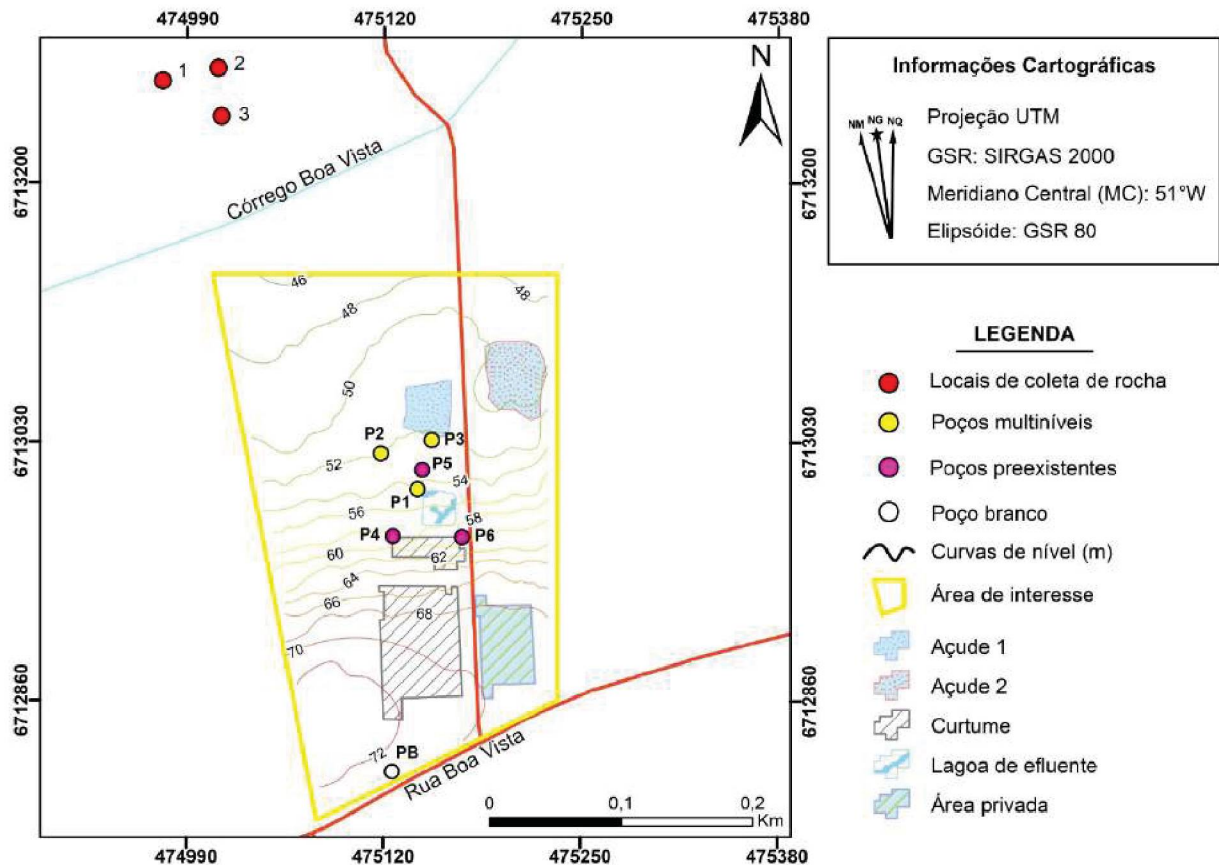


Figura 11 – Locais de coleta de amostras de águas superficiais, subterrâneas, solos e rochas.

Após a aquisição e processamento dos dados indiretos (geofísicos), pode-se obter as áreas anômalas em termos de parâmetros físicos para a provável contaminação do solo e das reservas hídricas. Deste modo, e levando em conta todas as características da área (hidrogeológicas, altimétricas e acessibilidade) foram locados

os poços piezométricos: 3 poços multiníveis cuja profundidade máxima é de 7,25 m, a jusante da indústria e um poço de parametrização ou PB de 16,5 m de profundidade a montante.

Poços multiníveis são dimensionados para, em conjunto, interceptarem o fluxo subterrâneo em toda a extensão ou em seguimentos apropriados do aquífero freático. Os mesmos foram construídos sob a responsabilidade técnica do geólogo contratado (CREA-RS 205685) e conta com a Anotação de Responsabilidade Técnica - ART (nº9213058). A construção dos poços piezométricos foi realizada conforme critérios estabelecidos na ABNT NBR 15.495-1/2007, 15.495-2/2008 e 13.895/97, a fim de garantir a seguridade dos resultados.

Inicialmente, até a profundidade de 1,20 m a perfuração do solo foi realizada por meio de uma cavadeira articulada. Posteriormente, para a perfuração dos poços multiníveis, foi utilizado um trado espiral acoplado em uma máquina retroescavadeira (veículo que permitiu o acesso ao local do furo).

Foram utilizadas brocas de três tamanhos distintos (grande, média e fina). Não foi utilizado nenhum fluido no processo de perfuração dos poços multiníveis. Para a construção dos poços em três profundidades foram utilizados três tubos de tamanhos variados em cada perfuração executada. O poço PB, foi perfurado com uma máquina perfuratriz rotativa que utilizou água de fonte conhecida e pertencente à área de estudo, conforme exigido em norma.

Os materiais utilizados na construção dos poços foram os seguintes:

- ▶ Pré-filtro.
- ▶ Bentonita (selo).
- ▶ Tubos de revestimento com diâmetro de referência de duas polegadas (2")

que atendem as exigências normativas NBR 15495-1/2007.

▶ Filtros especiais com ranhuras de 0,25 mm que atendem as exigências normativas NBR 15495-1/2007.

- ▶ CAP de pressão produzida em polietileno de alta densidade.
- ▶ Tampa de calçada: tampa de proteção para poço.
- ▶ Cimento, areia e brita zero (acabamento).
- ▶ Tubo de 10 polegadas (10"): para acabamento do poço.

As figuras 12 à 15 ilustram os perfis de cada poço piezométrico construído, assim como a descrição técnica-construtiva e litológica.

Os três poços piezométricos multiníveis a jusante foram denominados de poços P1, P2 e P3, além do poço PB a montante.

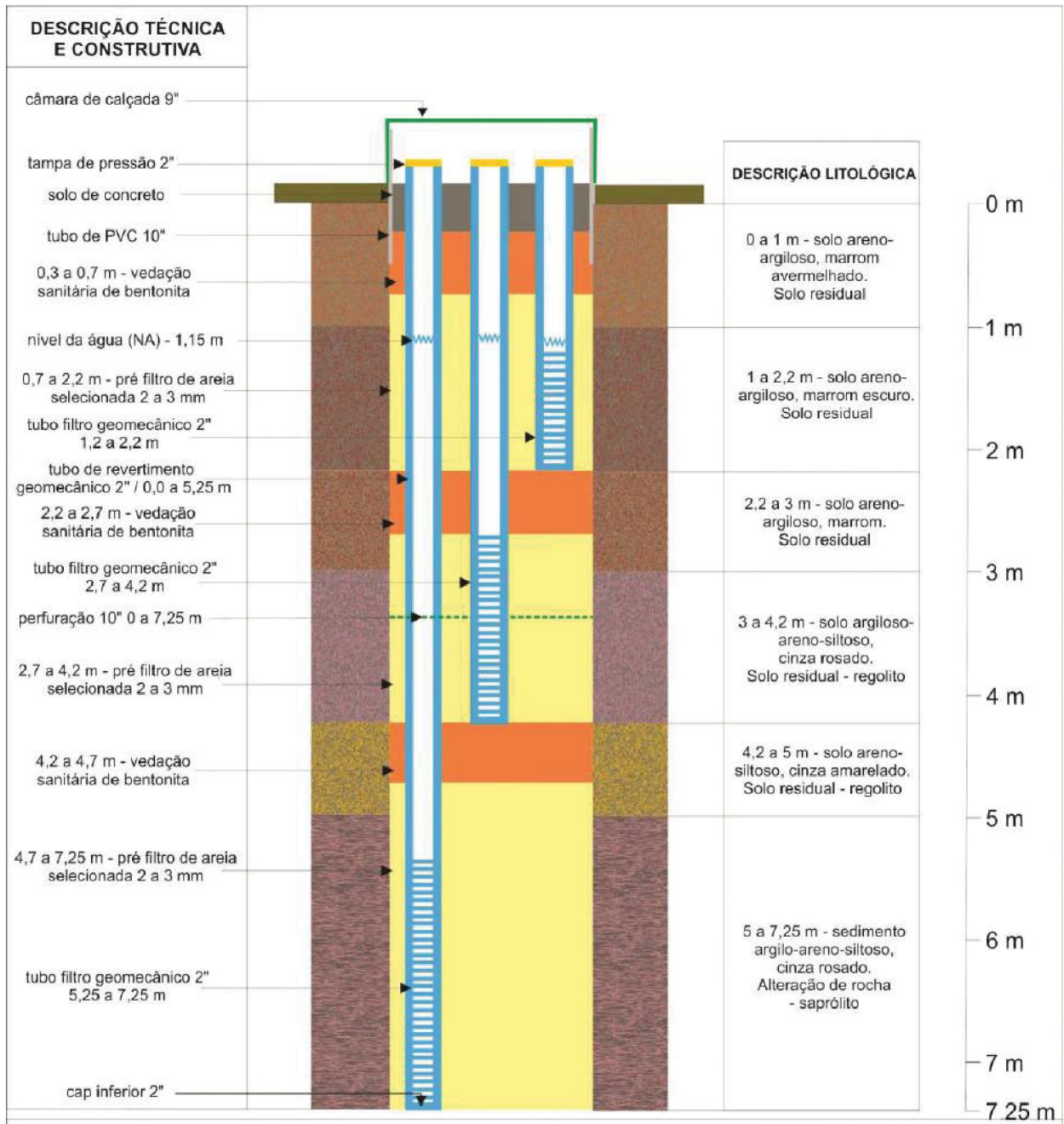


Figura 12 – Poço P1 multinível (475142 E/ 6712996N UTM, cota: 58m).

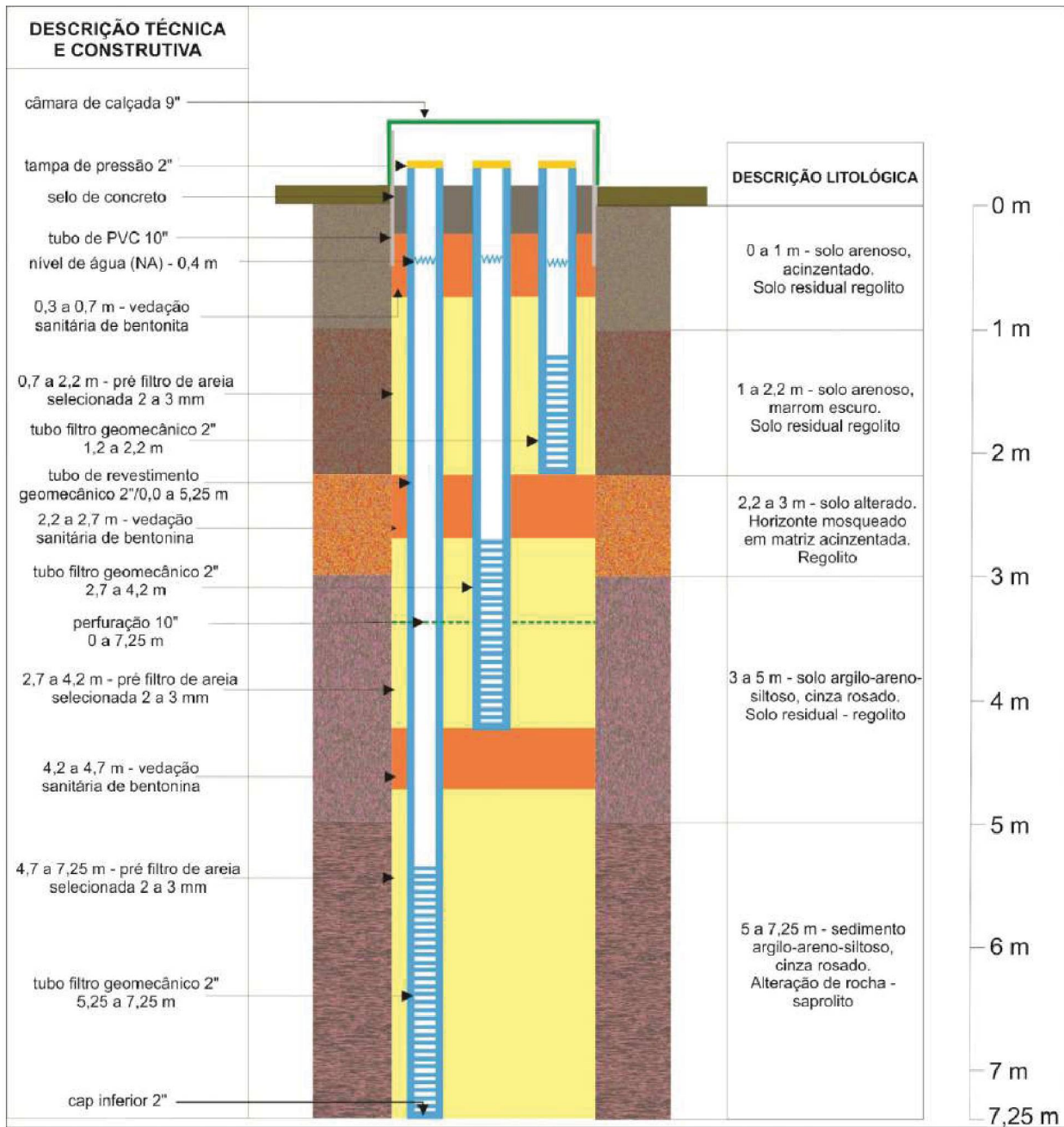


Figura 13 – Poço P2 multinível (475127 E/ 6713013N UTM, cota: 54,4m).

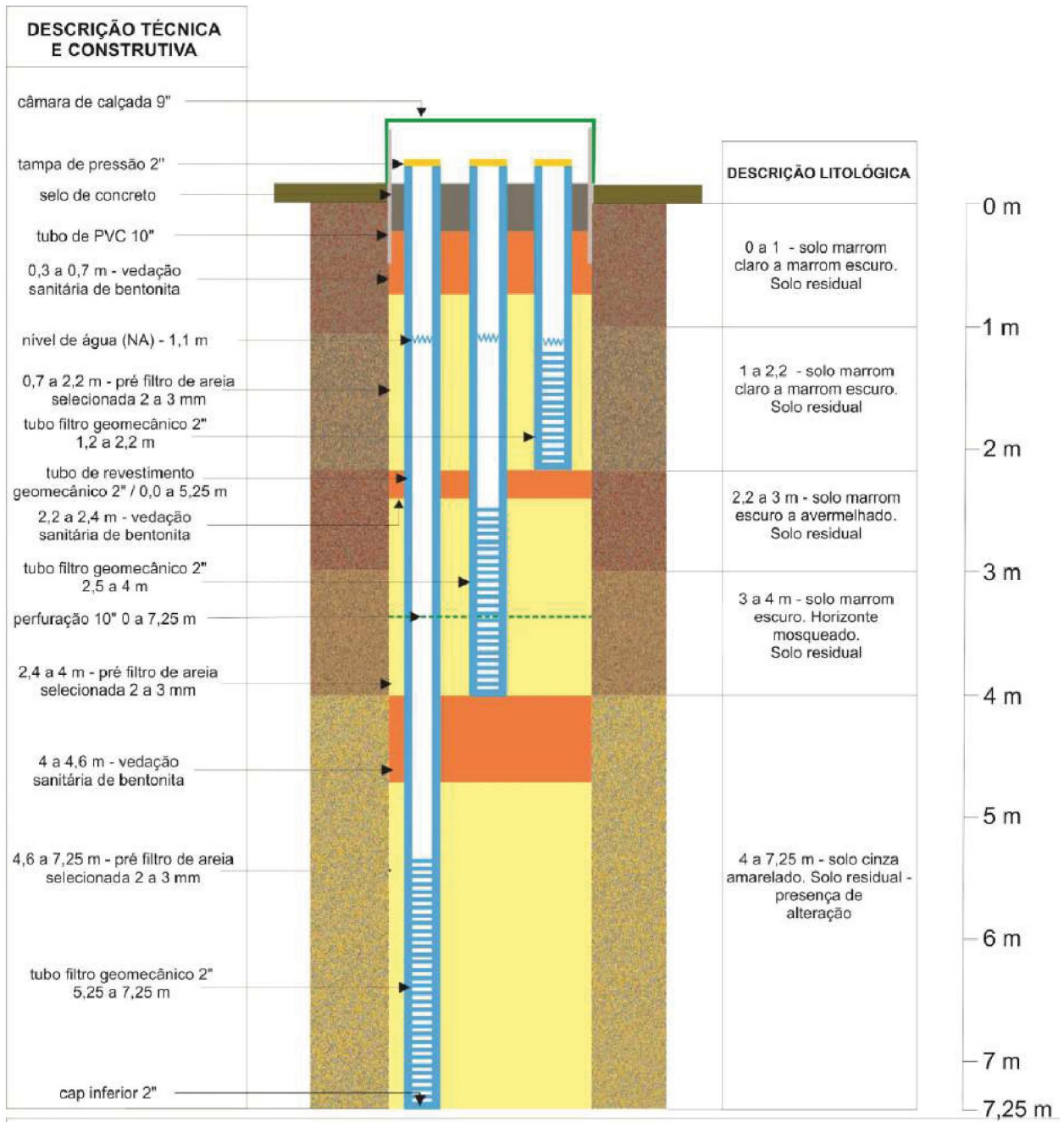


Figura 14 – Poço P3 multinível (475152 E/ 6713027N UTM, cota: 55m).

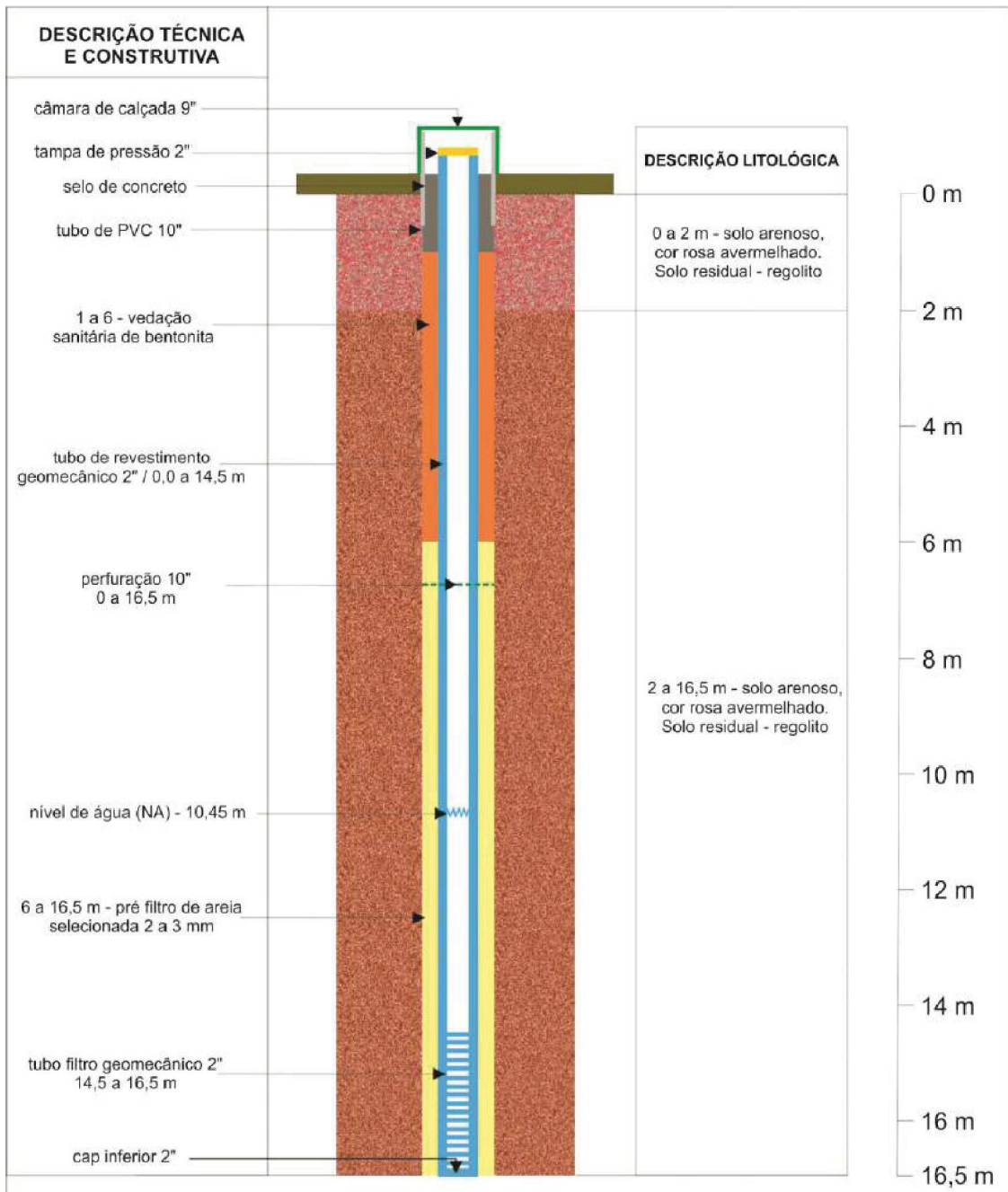


Figura 15 – Poço PB (475127 E/ 6712812N UTM, cota: 72m).

A tabela 3 apresenta a vazão e tempo de recuperação médio para os quatro poços apresentados acima. Essa média foi obtida após quatro esgotamentos em cada poço. O primeiro esgotamento foi realizado por meio de uma bomba manual, considerando a turbidez da água após a construção dos poços. Para os demais esgotamentos foi utilizado um compressor de ar de modelo CSA 8,2/25. Para o esgotamento dos poços multiníveis e do poço preexistente mais raso (2,65 m) foi utilizada a pressão de 1,0 bar (g). Para os outros dois poços preexistentes (4,33 m e 7,10 m) a pressão foi de 1,5 bar e, para o PB de 16,5 m uma pressão de 1,8 bar. A

água retirada dos poços foi armazenada em um recipiente de 200 litros e posteriormente levada para descarte em local apropriado.

A figura 16 ilustra os três poços preexistentes P4, P5 e P6 sobre os quais não foram recuperados os perfis construtivos. As informações de profundidade, vazão e recuperação dos referidos poços estão descritas na mesma figura.

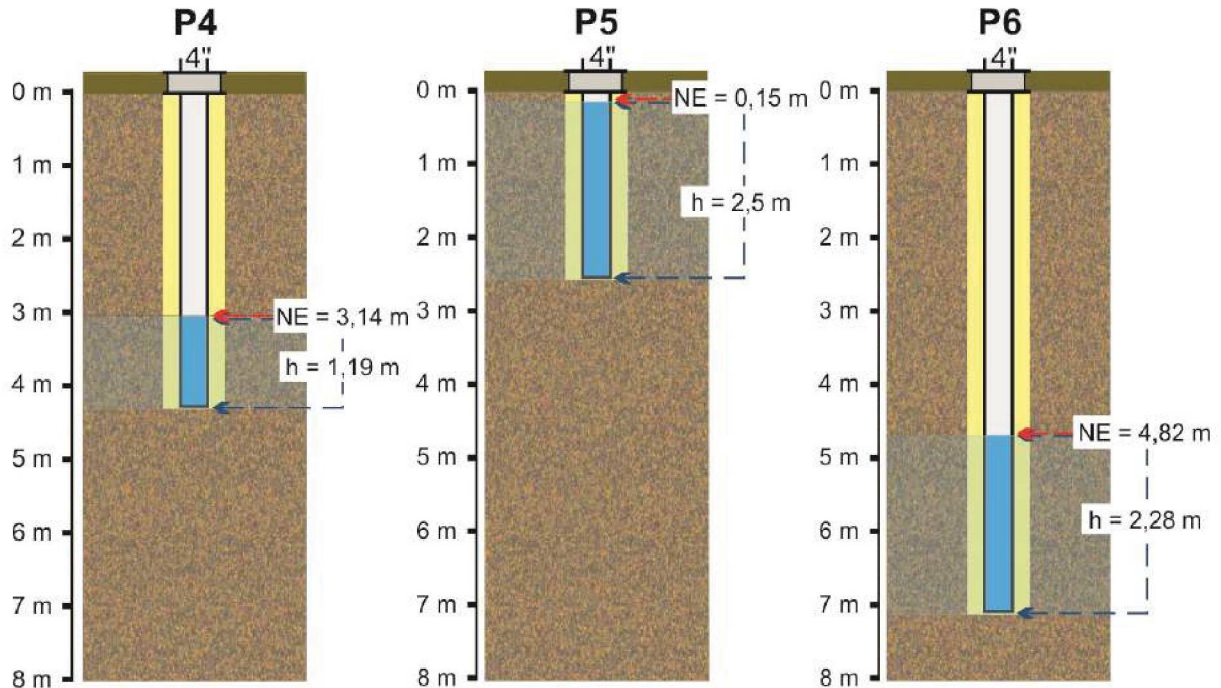


Figura 16 – Poços preexistentes (P4, P5 e P6).

Tabela 3 – Vazão e tempo de recuperação médio para os poços P1, P2, P3 e PB e os poços preexistentes (P4, P5 e P6) na área de estudos.

Poços	Vazão média (l/s)	Recuperação média (horas)
P1	Raso (2,20 m): 0,16947 l/s	Raso: 04:10 h
	Médio (4,20 m): 0,16436 l/s	Médio: 3:59 h
	Profundo (7,25 m): 0,18521 l/s	Profundo: 3:47 h
P2	Raso: 0,16924 l/s	Raso: 2:29 h
	Médio: 0,16518 l/s	Médio: 2:24 h
	Profundo: 0,17966 l/s	Profundo: 2:15 h
P3	Raso: 0,16995 l/s	Raso: 3:03 h
	Médio: 0,16956 l/s	Médio: 3:01 h
	Profundo: 0,18103 l/s	Profundo: 2:55 h
PB	0,10109 l/s	6:47 h
P4	0,12795 l/s	5:21 h
P5	0,20964 l/s	24 min
P6	0,09988 l/s	6:18 h

Durante a perfuração dos poços foram coletadas amostras de solo e observada toda a sua extração para a obtenção do perfil litológico da cada poço. As amostras de solo foram extraídas dos horizontes do poço P1 em 40 e 80 cm, 1,20 m, 3,20 m, 6 m, 6,40 m e 7,20 m, nos horizontes conexos à contaminação nos poços P2 (80 cm) e P3 (2 m) e amostra do poço PB (5 m). As mesmas seguiram as normas ABNT/NBR 10007 : 2004 e ABNT/NBR 16434: 2015. Os procedimentos de amostragem de águas superficiais e subterrâneas seguiram os padrões descritos em (ABNT/NBR 9897, 9898: 1987) e conservação em APHA (2012). O pH e a condutividade foram medidos diretamente no local de amostragem, nos açudes da área, cuja localização pode ser observada na figura 11. A foto 5 ilustra a coleta de águas superficiais nos açudes artificiais e as medidas de pH e condutividade realizadas na área de amostragem.



Foto 5 – Coletas de amostras de água superficial (Fonte: o autor).

A coleta de águas subterrâneas foi realizada pelo método de baixa vazão, seguindo as normativas ABNT/NBR 15847: 2010. Neste método a purga é realizada por meio de taxas de bombeamento reduzidas (entre 0,05 L/min e 1,0 L/min), compatíveis com a capacidade do poço piezométrico, que não causem o rebaixamento excessivo do nível de água, evitando a coleta de água não representativa.

O equipamento e acessórios utilizados na purga são compostos por compressor 12V / controladora de vazão; bomba de bexiga descartável; célula de fluxo; medidor de nível de água. Além de equipamento de controle de alguns parâmetros durante a

purga, como o pH. O aparelho compressor foi desenvolvido pela HS e pertence ao laboratório onde foram realizadas as análises físico-químicas. O mesmo permite amostragens em profundidades de até 50 m. A foto 6 ilustra as coletas de águas subterrâneas em campo por meio do referido método de purga.

Este estudo, com base na bibliografia, enfoca as características essenciais de análises de águas superficiais, subterrâneas e de solo, uma vez que suas aplicações são muito extensas, não se restringindo apenas à verificação de elementos ou compostos poluidores. Na seleção dos parâmetros para análise das águas e solos, se considerou as normas ABNT/NBR 1987 e também os resultados de uma gama de parâmetros obtidos para análise do material líquido colhido na lagoa de efluentes da indústria.



Foto 6 – Coletas de amostras de água subterrânea por método de baixa vazão.

O laboratório onde foram realizadas as análises físico-químicas tem sua matriz localizada em Porto Alegre – RS, 24 anos de atuação em análises químicas e toxicológicas e conta com as certificações da Rede Brasileira de Laboratórios Analíticos em Saúde (REBLAS), Fundação de Amparo à Tecnologia e ao Meio Ambiente (FATMA), Rede Metrológica do RS, Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM), Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e ABNT NBR ISSO/MEC 17025 – CRL 0637. O mesmo laboratório apresentou certificação de calibração dos equipamentos utilizados nas análises deste estudo.

Em um primeiro momento foi realizada a coleta de material da lagoa de efluentes para que, em adição as análises especificadas nas normativas para o contexto de contaminação por resíduos industriais (curtumes), tivéssemos outro indicativo para as análises físico-químicas das águas superficiais e subterrâneas. Além do enfoque para análise de metais, nas amostras de solo da área. Os parâmetros selecionados para a análise do fluído coletado na lagoa supracitada são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Descrição das análises físico-químicas realizadas nas amostras coletadas da lagoa de efluentes da indústria de curtume da área de estudo.

Parâmetros	Limite de quantificação (LQ)	Unidade	Referência do método Analítico
Alumínio total	0,006	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Arsênio total	0,004	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Cádmio total	0,0006	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Chumbo total	0,004	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Cobalto total	0,001	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Cobre total	0,006	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Cromo total	0,003	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Estanho total	0,003	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Ferro total	0,006	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Fósforo total	0,006	mg.L ⁻¹	EPA método 200.7: 2001
Manganês total	0,001	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Mercurio total	0,0002	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Molibdênio total	0,002	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Níquel total	0,001	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Prata total	0,002	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Selênio total	0,007	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Vanádio total	0,004	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Zinco total	0,006	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Coliformes termotolerantes	1,0	NMP/100 mL	SMEWW 22 edição/2012 – 9223B – 2b
Cor verdadeira	10,0	U.C	SMEWW 22 edição, 2120B
Cromo VI	0,031	mg.L ⁻¹	SMEWW 22 edição, 3500 Cr B
DBO	2,00	mg.L ⁻¹	SMEWW 22 edição, 5210 B
DQO	6,00	mg.L ⁻¹	SMEWW 22 edição, 5210 B
Fenóis totais	0,003	mg.L ⁻¹	SMEWW 22 edição, 5530 D
Nitrogênio Amoniacal	0,340	mg.L ⁻¹	SMEWW 22 edição, 4500 NH3C
Nitrogênio total <i>Kjeldahl</i>	0,050	mg.L ⁻¹	SMEWW 22 edição, 4500 N
Odor	-	-	Sensorial
Óleos e graxas animais + vegetais	1,00	mg.L ⁻¹	SMEWW 22 edição, 5520D
Óleos e graxas minerais	1,00	mg.L ⁻¹	SMEWW 22 edição, 5520D
pH à 25°C – bancada	-	-	NBR 14339: 1999
Sólidos sedimentáveis	0,10	mg.L ⁻¹	SMEWW 22 edição, SM 2540 F
Sólidos suspensos totais	2,00	mg.L ⁻¹	SMEWW 22 edição, 2540 D
Substâncias tensoativas que reagem ao azul de metileno	0,100	mg.L ⁻¹	SMEWW 22 edição, 5540 C
Sulfeto	0,064	mg.L ⁻¹	SMEWW 22 edição, 4500 S2-D

A tabela 5 descreve os parâmetros analisados para as águas superficiais coletadas nos açudes artificiais, os limites de quantificação, unidades e referência do método analítico com base nas creditações do INMETRO e EPA (2001).

Tabela 5 – Descrição das análises físico-químicas empregadas nas amostras de águas superficiais (açudes 1 e 2) da área de estudos.

Parâmetros	Limite de quantificação (LQ)	Unidade	Referência do método Analítico
Alumínio	0,006	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Cálcio	0,020	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Cloreto total	0,083	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Cromo total	0,003	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Ferro	0,006	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Magnésio	0,013	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Manganês total	0,001	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Mercúrio total	0,0002	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Nitrato	0,019	mg.L ⁻¹	EPA 9056A/2007
Oxigênio Dissolvido	0,60	mg.L ⁻¹	SMWW, 22ª, método 4500-O G
pH - campo	2,0	-	SMWW, 22ª, método 4500 B
Potássio	0,016	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Sódio	0,12	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Sulfato total	0,101	mg.L ⁻¹	EPA 9056A/2007
Temperatura da amostra	1	°C	SMWW, 22ª, método 2550 B
Alcalinidade bicarbonatos	1,00	mg.L ⁻¹	SMWW, 22ª, método 2320 B
Alcalinidade carbonatos	1,00	mg.L ⁻¹	SMWW, 22ª, método 2320 B
Coliformes termotolerantes	1,0	NMP/100mL	SMEWW, 22ª Edição 2012 -9223B-2b
Condutividade	---	Us/cm à 25 °C	Potenciométrico
Cromo VI	0,031	mg.L ⁻¹	SMWW, 22ª, método 3500 Cr B
Cromo III	0,001	mg.L ⁻¹	SMWW, 22ª, método 3500 Cr B
DBO	2,00	mg.L ⁻¹	SMWW, 22ª, método 5210 B
DQO	6,00	mg.L ⁻¹	SMWW, 22ª, método 5220 B
Nitrogênio Amoniacal total	0,340	mg.L ⁻¹	SMWW, 22ª, método 4500 NH3 C
Nitrogênio total Kjeldahl	0,340	mg.L ⁻¹	SMWW, 22ª, método 4500 N
Óleos e graxas totais	1,00	mg.L ⁻¹	SMWW, 22ª, método 5520 D
Potencial Redox	---	mV	SMWW, 22ª, método 2580 B
Salinidade	---	g/L	Nitrato de Mercúrio
Sólidos Totais Dissolvidos	2,00	SDT/L	SM 2540 C
Sulfeto (H2S não dissociado)	0,002	mg.L ⁻¹	SM 4500 – S2 – D e 4500 – S2 – H
Temperatura do ar	-10	°C	Termométrico

A tabela 6 descreve os parâmetros analisados para as águas subterrâneas coletadas em todos os poços da área, os preexistentes e os locados especialmente para este estudo, assim como os limites de quantificação, unidades e referência do método analítico.

Tabela 6 - Análises físico-químicas empregadas na análise das águas subterrâneas dos poços piezométricos da área.

Parâmetros	Límite de quantificação (LQ)	Unidade	Referência do método Analítico
Alumínio	0,006	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Cálcio	0,020	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Cloreto	0,083	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Cromo	0,003	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Ferro	0,006	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Magnésio	0,013	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Manganês	0,001	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Merúrio	0,0002	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Nitrato (como N)	0,019	mg.L ⁻¹	EPA 9056A/2007
Oxigênio Dissolvido	0,60	mg.L ⁻¹	SMWW, 22ª, método 4500-O G
pH - campo	2,0	-	SMWW, 22ª, método 4500 B
Potássio	0,016	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Sódio	0,12	mg.L ⁻¹	EPA 200.7/2001
Sulfato	0,101	mg.L ⁻¹	EPA 9056A/2007
Temperatura da amostra	1	°C	SMWW, 22ª, método 2550 B
Alcalinidade Carbonatos	1,00	mg.L ⁻¹	
Coliformes termotolerantes	1,0	NMP/100mL	SMEWW, 22ª Edição 2012 -9223B-2b
Condutividade	---	Us/cm à 25°C	Potenciométrico
Cromo hexavalente (Cr VI)	0,031	mg.L ⁻¹	SMWW, 22ª, método 3500 Cr B
Cromo Trivalente (Cr III)	0,001	mg.L ⁻¹	SMWW, 22ª, método 3500 Cr B
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	2,00	mg.L ⁻¹	SMWW, 22ª, método 5210 B
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	6,00	mg.L ⁻¹	SMWW, 22ª, método 5220 B
Nitrogênio Amoniacal	0,340	mg.L ⁻¹	SMWW, 22ª, método 4500 NH3 C
Óleos e Graxas Totais	1,00	mg.L ⁻¹	SMWW, 22ª, método 4500 N
Potencial Redox	---	mV	SMWW, 22ª, método 5520 D
Salinidade	---	g/L	SMWW, 22ª, método 2580 B
Sólidos Totais Dissolvidos (STD)	2,00	mg.L ⁻¹	Nitrato de Mercúrio
Sulfeto	0,002	mg.L ⁻¹	SM 2540 C
Temperatura do ar	-10	°C	SM 4500 – S2 – D e 4500 – S2 – H

A tabela 7 descreve os parâmetros analisados para os solos coletados durante a perfuração dos poços piezométricos localizados especialmente para este estudo, assim como os limites de quantificação, unidades e referência do método analítico.

Tabela 7 - Análises físico-químicas empregadas na análise dos solos coletados durante as perfurações na área de estudo.

Parâmetros	Limite de quantificação (LQ)	Unidade	Referência do método Analítico
Alumínio	0,590	mg/Kg	Preparo: EPA 3050B/1996 Determinação: EPA 200.7/2001
Cobalto	0,140	mg/Kg	Preparo: EPA 3050B/1996
Ferro	0,590	mg/KG	Determinação: EPA 200.7/2001
Manganês	0,140	mg/Kg	Preparo: EPA 3050B/1996
Mercurio	0,02	mg/Kg	Determinação: EPA 200.7/2001
Cromo VI	0,031	mg/Kg	EPA 3060A/1996
Cromo III	0,001	mg/Kg	SMWW, 22ª, método 3500 Cr B
Nitrogênio total Kjeldahl	0,340	mg/Kg	SMWW, 22ª, método 4500 N
pH solução 1:1	---	-	ABNT NBR 10004:2004
Potencial Redox	---	mV	SMWW, 22ª Edição, método 2580 B
Sulfeto	0,100	mg/Kg	SMWW, 22ª Edição, método 4500 D
Umidade	0,0001	%	Gravimétrico

4.4 Granulometria a laser, difração e fluorescência de raios-X

Amostras de solo dos quatro poços perfurados na área de estudo, incluindo o poço de parametrização PB foram analisadas por granulométrica a *laser*, difração e fluorescência de raios-X. As amostras de solo foram selecionadas com base nas áreas anômalas em termos de resultados geofísicos e observações durante a perfuração dos poços piezométricos, tais como coloração, odor, entre outros.

As análises acima citadas foram realizadas no Laboratório de Minerais e Rochas – LAMIR da UFPR. Do poço P1 (multinível) foi selecionada uma amostra de solo coletada a profundidade de 3.20 m, denominada no laboratório de amostra 430/17B. Do poço a jusante do anterior (P2) foi escolhida uma amostra a profundidade de 80 cm, ganhando a nomenclatura de 430/17C no laboratório. Outra amostra selecionada do poço P3 da profundidade de 2 m foi escolhida e renomeada em laboratório de 430/17D. Além das amostras escolhidas dos poços locados a jusante da indústria de curtimento de couros, foi analisada uma amostra de solo de poço PB, considerado desconexo à contaminação e coletada a profundidade de 5 m. O mesmo com denominação de 430/17A em laboratório.

Para a análise granulométrica foi utilizado o granulômetro a *laser* marca CILAS, modelo S3500 - *Microtac* que possibilita a distribuição do tamanho de partículas, em uma ampla faixa, de 0,04 a 500 micras. O mesmo equipamento e o software para

tratamento e interpretação das análises estão configurados para a forma líquida. Para a análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) foi usado o equipamento espectrômetro de Fluorescência de Raios-X da marca *PANalytical*, modelo *Axios Max* e o *software* para interpretação SuperQ 5.3.

O preparo da amostra para a análise por FRX envolveu os seguintes procedimentos: secagem, quarteamento (30 g), moagem (30 g), confecção de pastilhas prensadas (7,0 g de amostra + 1,4 gramas de cera orgânica), ensaio de perda ao fogo a 1.000°C por 2 horas e por fim a análise semiquantitativa (ou varredura química). Análise química semiquantitativa detecta todos os elementos mais pesados que o flúor e presentes acima de 0,1 %, cujo tempo total de varredura é de aproximadamente seis minutos. Para a análise mineralógica por difratometria de raios-X (DRX) utilizou-se o Difratômetro de raios-X, da marca *PANalytical*, modelo *Empyrean*, com detector *X'Celerator*. O *software* utilizado na interpretação dos dados foi o *X'Pert High Score Plus*. O preparo da amostra para a análise de DRX envolveu as seguintes etapas: secagem, quarteamento (30 g), moagem (30 g), confecção da pastilha prensada do pó (não orientado), análise qualitativa e comparação com o banco de dados. A faixa de varredura é de $3.5 - 70^\circ 2\theta$.

A identificação de argilominerais (grupos) é basicamente o quarteamento (30 g), desagregação da amostra (10 g), adição de pirofosfato de Na (0,5 g) e agitação com água desionizada (100mL), “descanso” da proveta, coleta do sobrenadante após duas horas, deposição do material coletado sobre lâminas de vidro para secagem ao ar, leitura de lâmina seca (naturalmente), leitura de lamina calcinada a 550 °C por duas horas (MU), leitura da lâmina solvatada com etilenoglicol após 4 horas (EG), análise quantitativa e comparação dos difratogramas tratados. Com faixa de varredura de 3,0 a $30^\circ 2\theta$.

4.5 Petrografia microscópica

Amostras de arenito da Formação Botucatu foram coletadas nos afloramentos mais próximos, como mostrado na figura 11. As fotos 7, 8 e 9 apresentam as imagens dos afloramentos e das amostras coletadas para a confecção das lâminas delgadas (amostras 1, 2 e 3), cujo principal propósito foi a análise da porosidade, fundamental para estudos que envolvem contaminação do meio hidrogeológico.

Foram confeccionadas duas lâminas para cada amostra, uma com tingimento para enfatizar a porosidade e outra sem, ou seja, seis lâminas no total. As mesmas foram confeccionadas no Laboratório de Minerais e Rochas – LAMIR da UFPR. A análise microscópica das lâminas foi realizada, por meio do microscópio óptico modelo Olympus BX60F-3 e Leica DM2500P, pertencente ao Laboratório de Pesquisa e Ensino em Microscopia (LAPEM) da UFPR.

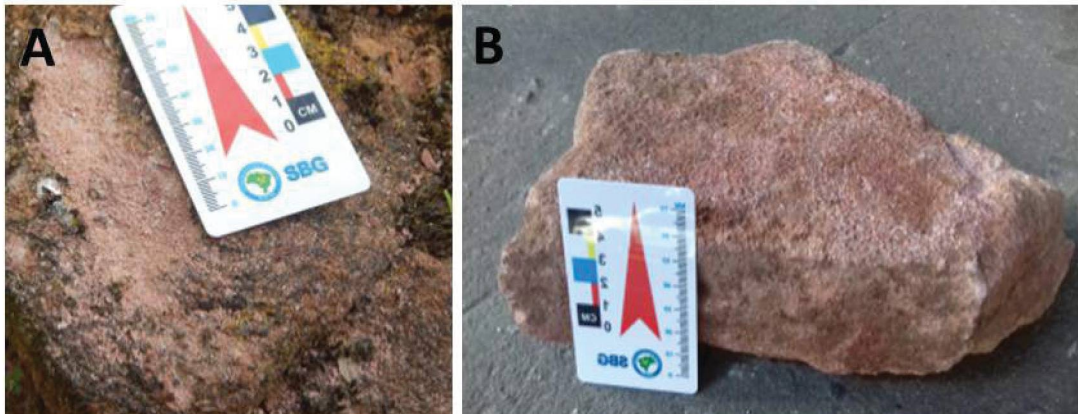


Foto 7 – Arenito. (A) Afloramento 1 (x: 475015, y:6713256); (B) Amostra 1 (Fonte: o autor).

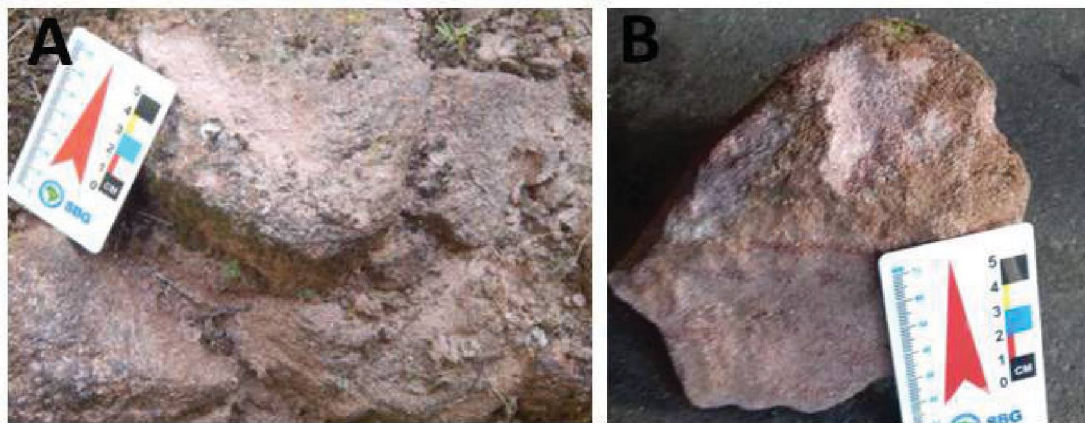


Foto 8 – Arenito. (A) Afloramento 2 (x:475005, y:6713272); (B) Amostra 2 (Fonte: o autor).



Foto 9 – Arenito. (A) Afloramento 3 (x:474977, y:6713267); (B) Amostra 3 (Fonte: o autor).

AQUISIÇÃO DE DADOS

5.1 Aquisição de dados diretos e indiretos

O presente estudo contou com a aplicação de métodos diretos e indiretos de investigação e análise. As aquisições de dados geofísicos, por sua vez, foram realizadas considerando todos os fatores relevantes ao atendimento de uma adequada investigação de detalhe. Os métodos diretos de análises seguiram as normativas específicas e o plano de amostragem da área de estudo.

Para a obtenção dos dados geoeletricos foram executadas doze linhas (sete na direção E-W e cinco na direção N-S), com espaçamento variável entre 10 a 42 m, que constaram de caminhamento elétrico (CE), arranjo dipolo-dipolo ($AB=MN=10m$), seis níveis de investigação em profundidade, com obtenção de dados de resistividade ($\Omega.m$) e cargabilidade (mV/V) aparentes.

Nos mesmos locais, a cada 10 m foram obtidos dados eletromagnéticos (EM), com adição de 110 m, totalizando 1.850 m perfilados (Figura 17). Os dados eletromagnéticos foram adquiridos com espaçamento entre transmissor-receptor de 10 e 20 m e leituras a cada 10 m em dipolo horizontal e vertical, com investigações até 30 m de profundidade, e obtenção da condutividade aparente (mS/m).

Foram gerados mapas de contorno pela interpolação por triangulação - TIN (Triangular Irregular Network) que possibilitaram a visualização em profundidade.

As coletas de amostras para análises físico-químicas da água foram realizadas em posições específicas, como as áreas conexas às assinaturas geofísicas anômalas, em açudes artificiais, na lagoa de efluentes da indústria, nos poços preexistentes, e nos poços piezométricos multiníveis locados especialmente para este estudo, incluindo o poço branco ou de parametrização PB. Alguns parâmetros, como o pH, foram medidos diretamente no local de estudos, seguindo os padrões de amostragem e conservação descritos em APHA (2012).

Os resultados das análises físico-químicas foram comparados aos valores máximos e mínimos aceitáveis segundo as resoluções e normativas brasileiras e num caráter mais geral com as resoluções internacionais. Considerando a variação de litologia e clima das diferentes regiões da Terra. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no capítulo subsequente.

A coleta de solo foi realizada durante a perfuração dos poços multiníveis, na extensão em profundidade de um dos poços a jusante da área (poço P1), e nos demais, nas áreas conexas as assinaturas geofísicas e no poço de parametrização (PB). As mesmas amostras foram homogeneizadas e quarteadas no preparo para análise de minerais em especial os metais, por meio da difração e fluorescência de raios-X, além da análise granulométrica, verificando a possível concentração de elementos atípicos no solo que poderiam influenciar os resultados das áreas contaminadas. Assim como para as análises físico-químicas, os dados geoquímicos estão apresentados no próximo capítulo, onde se buscou uma correlação com os resultados dos métodos indiretos.

A figura 17 apresenta a localização das linhas de aquisição de dados geofísicos e os locais de coleta de amostras de água superficial (açudes), subterrânea (poços multiníveis e preexistentes) e solo (poços multiníveis).

Além das análises de solos, lâminas delgadas de amostras do arenito coletadas nos afloramentos mais próximos da área de estudo, foram avaliadas enfatizando a porosidade. O local de amostragem dessas rochas está fora do polígono que marca a área de interesse, ou seja, está ausente na representação da figura à seguir. No entanto, podem ser observados na figura 11.

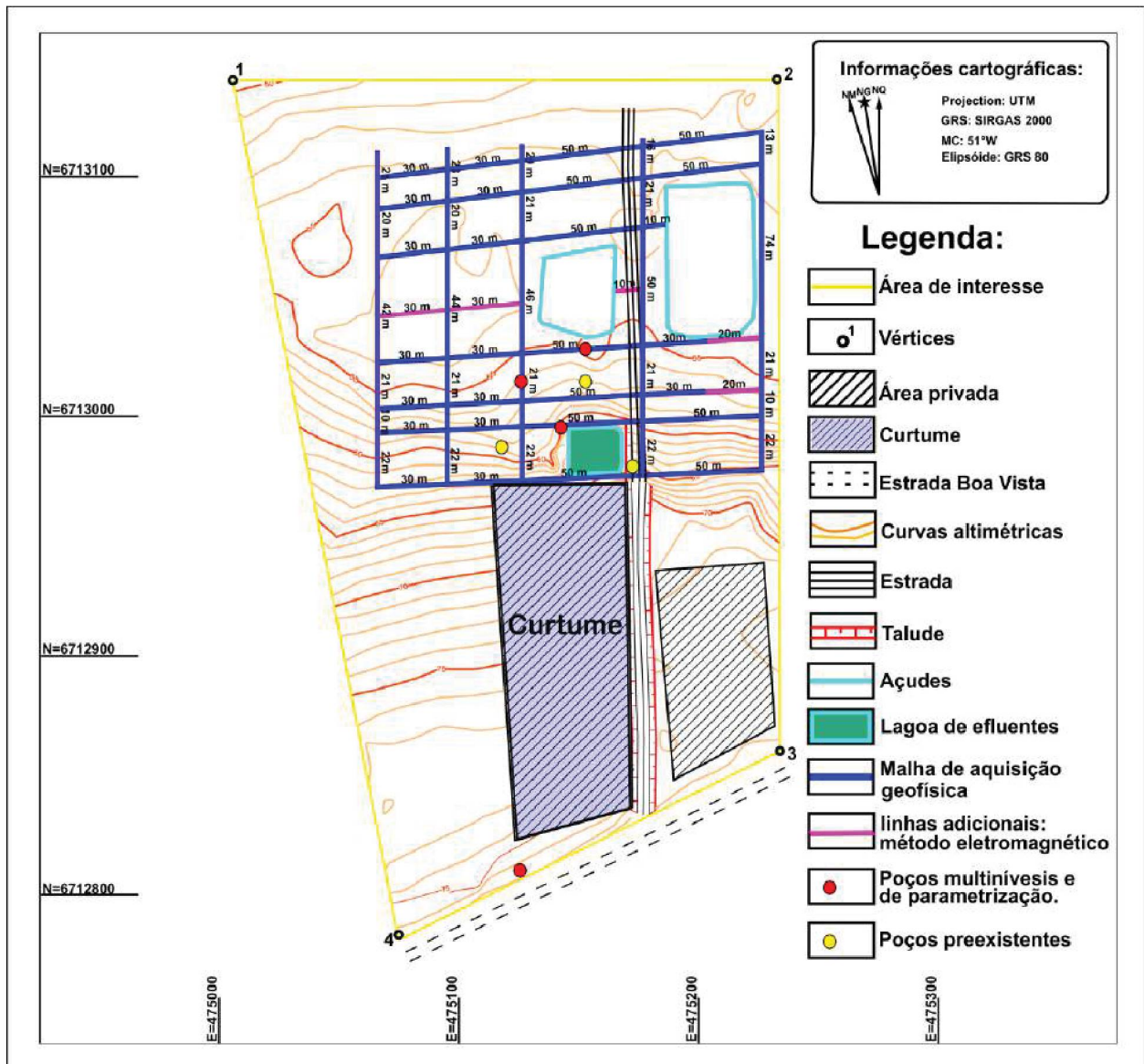


Figura 17 – Mapa de localização da área de estudo indicando as todas as linhas de aquisição dos dados geofísicos (geoeletricos e eletromagnéticos), locais de coleta de água (açudes e poços), lagoa de efluentes, solos (poços multiníveis) e curvas de nível.

RESULTADOS - ARTIGOS CIENTÍFICOS

Este capítulo reúne os resultados do estudo, assim como os dois artigos científicos que fazem parte dos mesmos. O primeiro com enfoque geofísico e dados diretos a eles relacionados, o segundo com os resultados das análises físico-químicas, geoquímicas e petrográficas.

6.1 Resultados e discussões

6.1.1 Métodos geoeletricos

Os dados geofísicos (RES e IP) foram representados em pseudoseções de resistividade e cargabilidade aparentes, dos quais percorreram seus respectivos modelos de inversão, mapas de níveis em profundidade e modelos tridimensionais.

Os resultados são apresentados nesta ordem, no entanto, exclusivamente os modelos de profundidade foram interpretados, por permitirem o delineamento do *background* e das áreas afetadas pela contaminação.

Valores discrepantes ou negativos identificados em algumas pseudoseções de resistividade e cargabilidade não foram introduzidos no processo de inversão. A figura 18 apresenta as linhas de aquisição geofísica para os métodos geoeletricos (EW e SN).

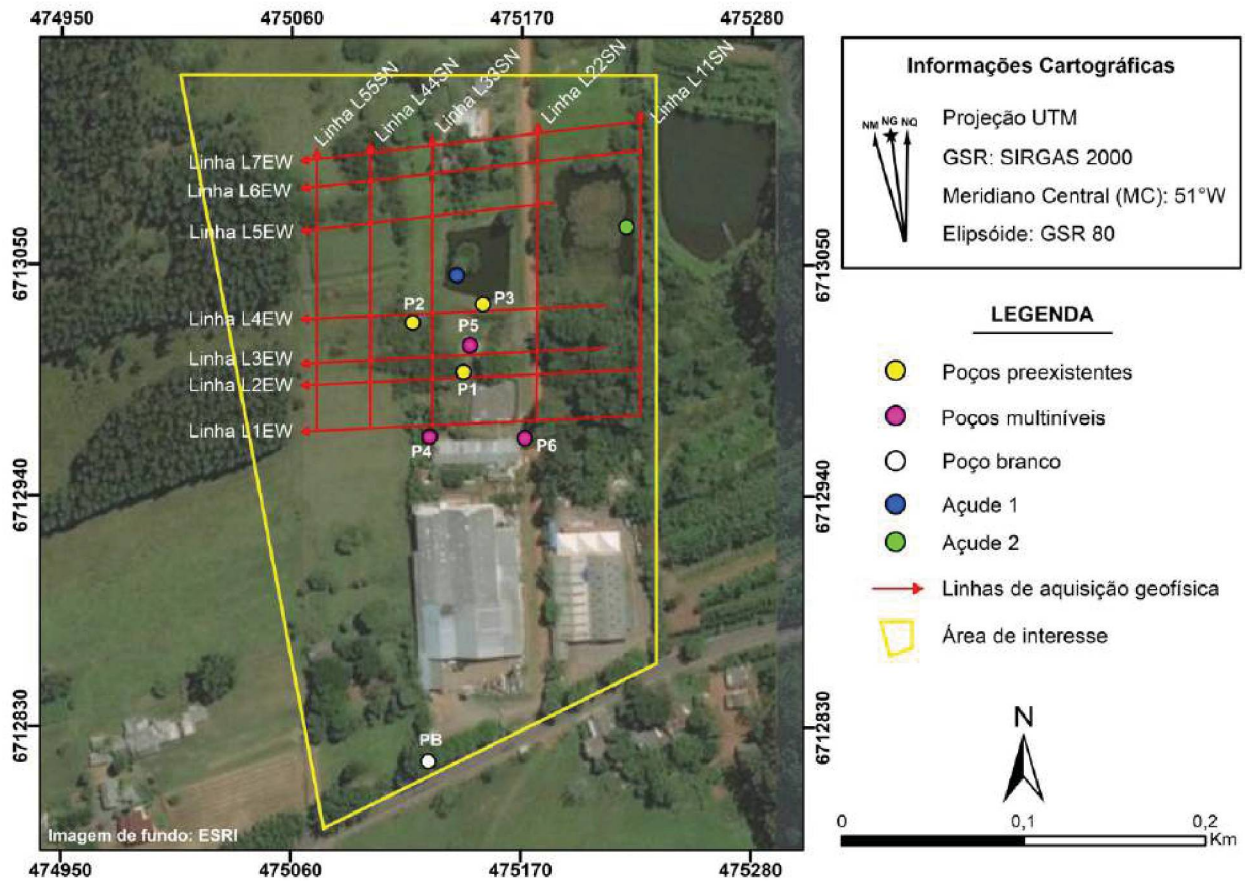


Figura 18 - Linhas de aquisição geofísica de RES e IP, limite da área de interesse: tracejado amarelo.

A figura 19 mostra, respectivamente, as pseudoseções e modelos de resistividade e caragabilidade para a linha 1 EW (a jusante: primeira linha paralela a indústria de curtume) com extensão de 160 m. Os dois últimos modelos de cima para baixo na figura mencionada são os que representam a resistividade e caragabilidade real (inversão), nesta ordem. No modelo para a resistividade real é possível notar os baixos valores, na faixa de 8 à 72 $\Omega.m$. Esses estão presentes na seção de 46 m até 94 m, no entanto, de 46 à 58 m os baixos resistivos iniciam desde a profundidade de 5 m a ≈ 12 m e de 58 à 94 m, desde a superfície até ≈ 12 m. Para a mesma seção, no intervalo de 46 m a 66 m ocorre uma continuidade do percolado para W.

Os valores em torno dos baixos resistivos são de intermediários (101 a 137 $\Omega.m$) a altos (até 660 $\Omega.m$). O intervalo onde os baixos valores para os dois parâmetros investigados tem associação é de 46 à 92m ao longo da seção, com profundidade de no máximo 10 m. Deste modo, é possível delimitar lateralmente e em profundidade um intervalo para amostragem e análise. Os valores altos da seção, para os dois parâmetros, são interpretados como material geológico (solo e rocha da Formação Botucatu) sem a presença de fluídos. Os intervalos de baixa caragabilidade/resistividade

de maior correlação para a seção real da linha 1 EW, estão até a profundidade aproximada de 7 m, interpretadas como as áreas onde o percolado proveniente da indústria está concentrado, considerando os aspectos do terreno (disposição dos efluentes, topografia e sentido de fluxo).

No modelo real para a cargabilidade é possível observar baixos valores, na faixa de 0.7 a 4.7 mV/V, desde o início da seção até os 105 m e da superfície até a profundidade de proximadamente 7 m. No intervalo de 35 a 52 m os baixos valores se estendem a profundidade próxima de 10 m. Essas áreas de baixa cargabilidade estão delimitadas por valores intermediários (4.7 à 8.9 mV/V) que aumentam gradativamente em relação a profundidade, alcançando valores de 8.9 à 16.3 mV/V de 10 m até 40 m de profundidade e também no intervalo de 108 m da seção até seu final, em 160m.

Assim como para a linha L1 EW, a figura 20 apresenta as pseudoseções e modelos de inversão para a linha L2 EW (a jusante: segunda linha paralela a indústria de curtume). O primeiro modelo real da figura 20, para a resistividade, apresenta valores baixos de resistividade de 18 m a 44 m, com início em 5 m de profundidade até ≈ 14 m. De 44 m a 102 m os valores seguem baixos, no entanto, desde a superfície até 7 m de profundidade. Aos 100 m da seção ocorre um baixo resistivo que inicia em superfície e segue até a profundidade máxima modelada, formando um cone e indicando uma continuidade de baixa resistividade. No entanto, esses valores não coincidem com a cargabilidade para a mesma seção o que indica a presença de um fluido não polarizável.

No modelo real para a mesma linha, os baixos para a cargabilidade, encontram-se na faixa de 0.7 a 4.7 mV/V, de 18 m até os 84 m e da superfície até a profundidade de ≈ 7 m. Essa área de baixa cargabilidade está delimitada por valores intermediários que aumentam em relação a profundidade (8.9 à 16.3 mV/V) e de 90m até o final da seção, em 160m. O intervalo onde os valores tem associação de baixa resistividade/cargabilidade é de 20 m a 84 m até a profundidade aproximada de 7 m.

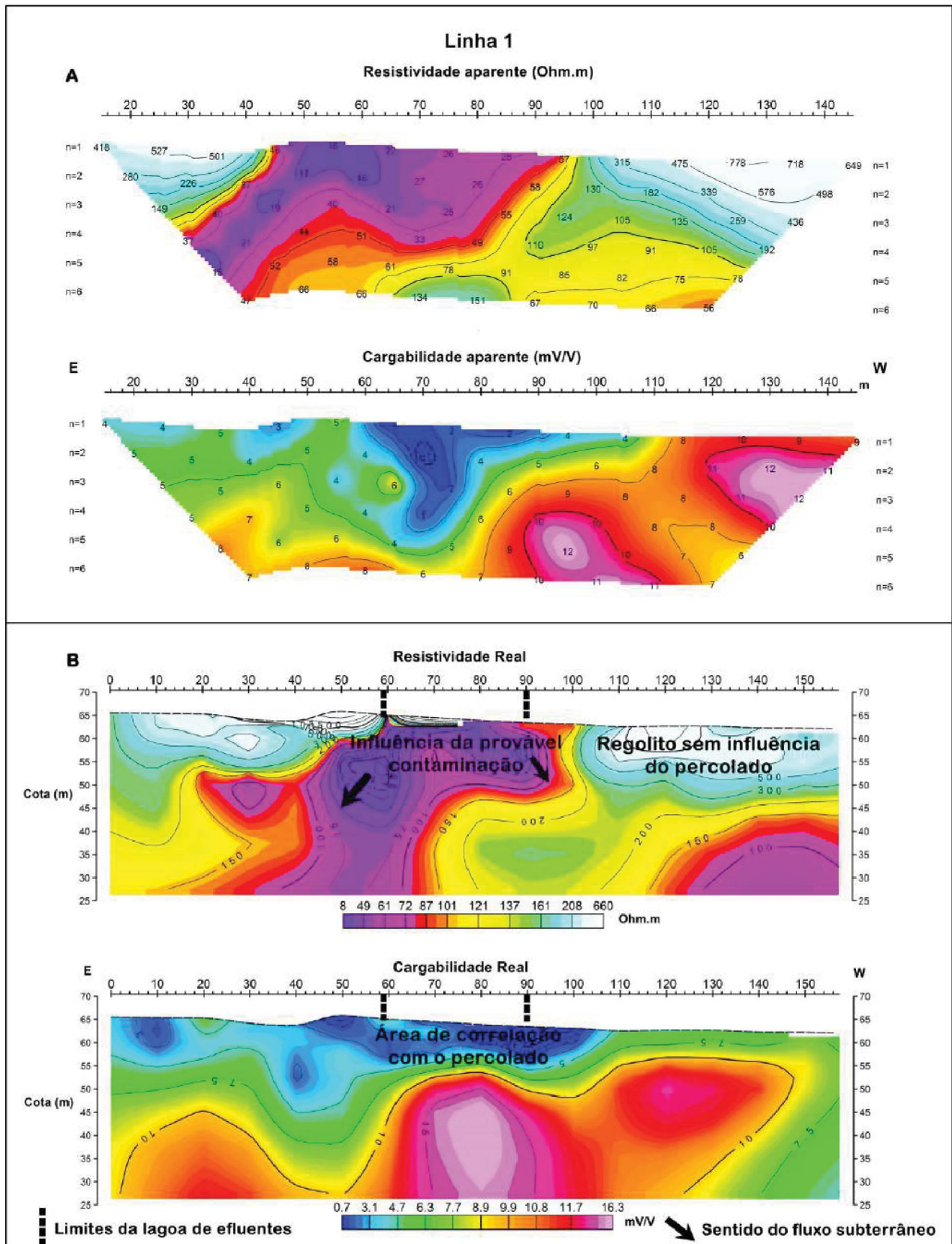


Figura 19 - Linha 1 EW. (A) Pseudoseções de resistividade (painel superior) e de cargabilidade (painel inferior). (B) Modelos de profundidade da resistividade (painel superior) e da cargabilidade (painel inferior).

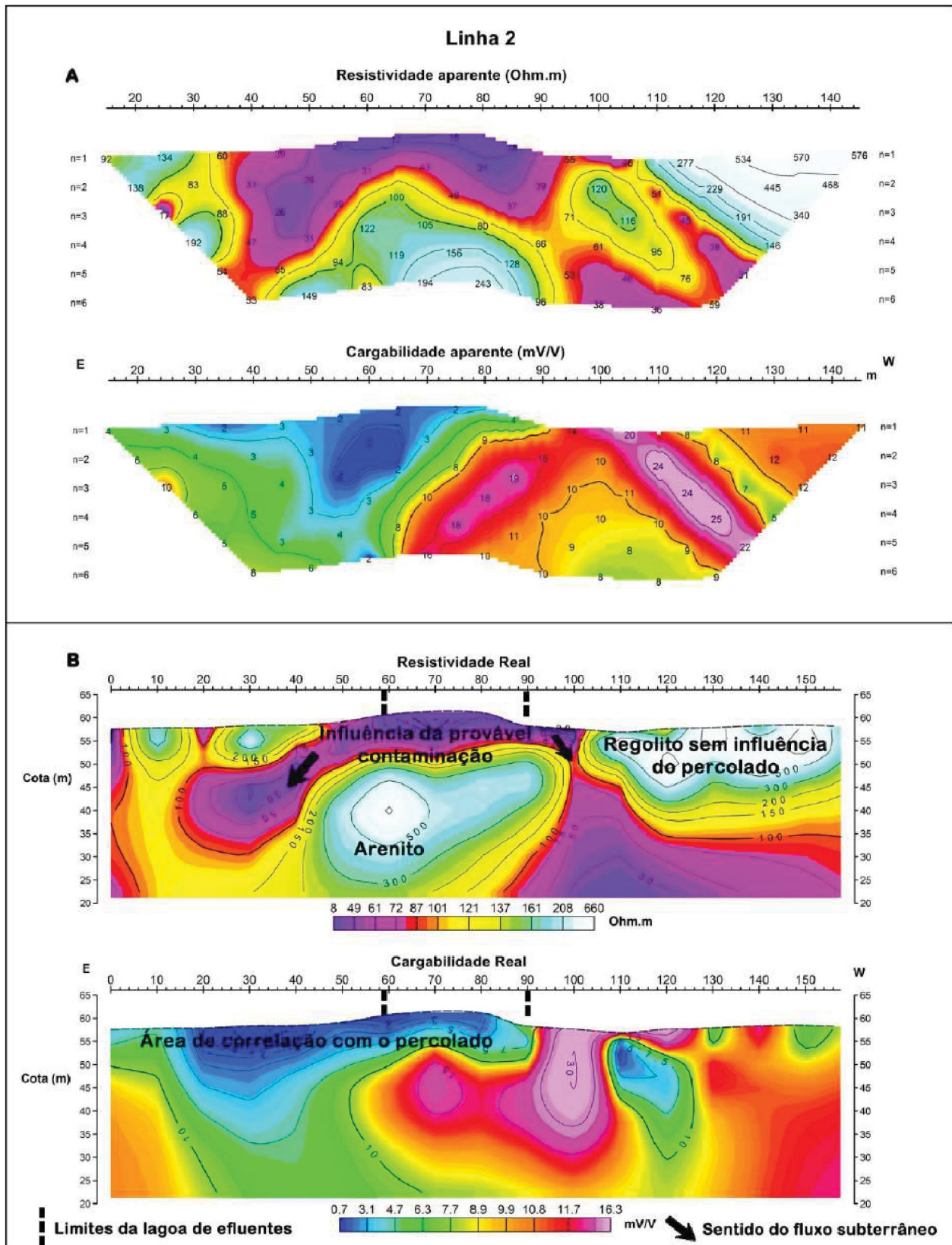


Figura 20 - Linha 2 EW. (A) Pseudoseções de resistividade (painel superior) e de cargabilidade (painel inferior). (B) Modelos de profundidade da resistividade (painel superior) e da cargabilidade (painel inferior).

A figura 21 apresenta, respectivamente, as pseudoseções e modelos de resistividade e cargabilidade para a linha 3 EW. A mesma iniciou na posição de 20 m em relação as linhas L1 e L2 EW, totalizando 140 m até o final da seção em 160 m. A figura 21B painel superior apresenta o modelo real de resistividade, onde os baixos resistivos estão presentes no modelo, com início entre 25 m e 112 m a uma profundidade de até 7 m. A partir de 112 m e acima de 7 m de profundidade os valores são intermediários e altos. No entanto, a seção apresenta uma área com baixos resistivos de 105 m a 160m com início em 20 m até os 35 m de profundidade. Essa área coincide parcialmente com valores baixos de cargabilidade, no intervalo de 136 m a 160 m, nas mesmas profundidades, possivelmente está associada ao aquífero confinado e aos efeitos de borda. No mesmo modelo, podemos observar três intervalos: camada rasa (zona vadosa, aquífero freático), camada intermediária (material geológico sem a presença de fluídos) e camada profunda (aquífero confinado). O intervalo onde os valores tem associação de baixa resistividade/cargabilidade para esse modelo é de 25 m a 112 m até a profundidade aproximada de 7m. De 25 a 112 m e da superfície até a profundidade de aproximadamente 7m estão os valores mais baixos da seção real de cargabilidade (Figura 21B painel inferior). A partir de 112 m e acima de 7 m de profundidade os valores são de intermediários a altos (6.3 a 16.3 mV/V).

A figura 22 mostra, simultaneamente, as pseudoseções e modelos de resistividade e cargabilidade para a linha 4 E-W, também com início na posição 20 m em relação às linhas L1 e L2 EW, totalizando 140 m até o final da seção em 160m.

No modelo real para a resistividade (Figura 22B painel superior), os baixos resistivos estão presentes entre 30 e 84 m da superfície até ≈ 7 m e de 84 a 102 m, com início em 4 m de profundidade até 7 m. Essas áreas de valores baixos estão circundadas por valores altos de resistividade (161 a 660 Ω .m). Logo abaixo dessa camada de valores está uma de valores baixos coincidem com valores intermediários de cargabilidade. Essa camada não apresenta material polarizável e não está associada ao percolado da indústria. A mesma está associada ao solo ou material rochoso, menos resistivo e mais profundo.

O intervalo onde os valores tem associação de baixa resistividade/cargabilidade é de 30 a 78 m e de 84 a 94 m, com profundidade de até 7m. Nos intervalos de 30 a 78 m e de 86 a 94 m estão os valores mais baixos do modelo de cargabilidade real até

A figura 23 ilustra as seções aparentes e os modelos reais para a linha 5 EW que iniciou na posição de 40 m em relação as linhas L1 e L2 EW, totalizando 120 m até o final da seção em 160 m.

O modelo para a resistividade (Figura 23A painel superior) apresenta baixos valores, na área entre 50 e 108 m ao longo do perfil e da superfície até a profundidade de 5 m. Logo abaixo desta área ocorrem valores altos com início em 25 m de profundidade, de 40 a 140 m no perfil. De 140 m o final do modelo e da superfície até a profundidade máxima alcançada pelo modelamento, apresentam a mesma faixa de valores baixos ($< 60 \Omega.m$). O intervalo onde os valores tem associação de baixa resistividade/cargabilidade é de 52 a 108 m e profundidade de até 5 m (Figura 23). Os baixos valores para IP estão presentes de 52 m até o final do perfil (160 m), com profundidade de ≈ 5 m. Acima dessa profundidade e do início da seção até a posição de 50 m os valores são de intermediários a altos.

A figura 24 ilustra as seções aparentes e reais para a linha 6 EW. O modelo da resistividade real (Figura 24B painel superior) mostra os valores baixos da seção entre 80 a 124 m lateralmente e desde a superfície até ≈ 3 m de profundidade. Uma área mais profunda que apresenta valores semelhantes (baixos resistivos) não coincide com a cargabilidade para a mesmo modelo e está associada ao aquífero confinado. O intervalo onde os valores tem associação de baixa resistividade/cargabilidade é de 80 a 124 m ao longo do modelo e até 3 m de profundidade. Os baixos valores de cargabilidade (0.7 a 4.7 mV/V), estão entre 42 m até o final do modelo em 160m (lateral) e da superfície até a profundidade de ≈ 4 m (Figura 24B painel inferior).

A figura 25 ilustra as seções aparentes e modelos de inversão para a linha 7 EW. Os baixos resistivos estão entre 70 a 142 m ao longo do perfil e entre 20 a 40 m de profundidade. O mesmo baixo ocorre na faixa superficial entre 86 e 84 m e 106 a 122 m. Essas faixas coincidem com os baixos IP para o mesmo modelo (Figura 25B painel superior). A área mais profunda que apresentou baixo resistivo não tem correspondência com a seção de cargabilidade. O intervalo onde os valores tem correlação (resistividade/cargabilidade) é de 86 a 84 m e 106 a 122 m a uma profundidade de ≈ 2 m. É possível observar os baixos de cargabilidade (< 4.7 mV/V) de 36 a 142 m e da superfície até a profundidade de ≈ 3 m (Figura 25B painel inferior).

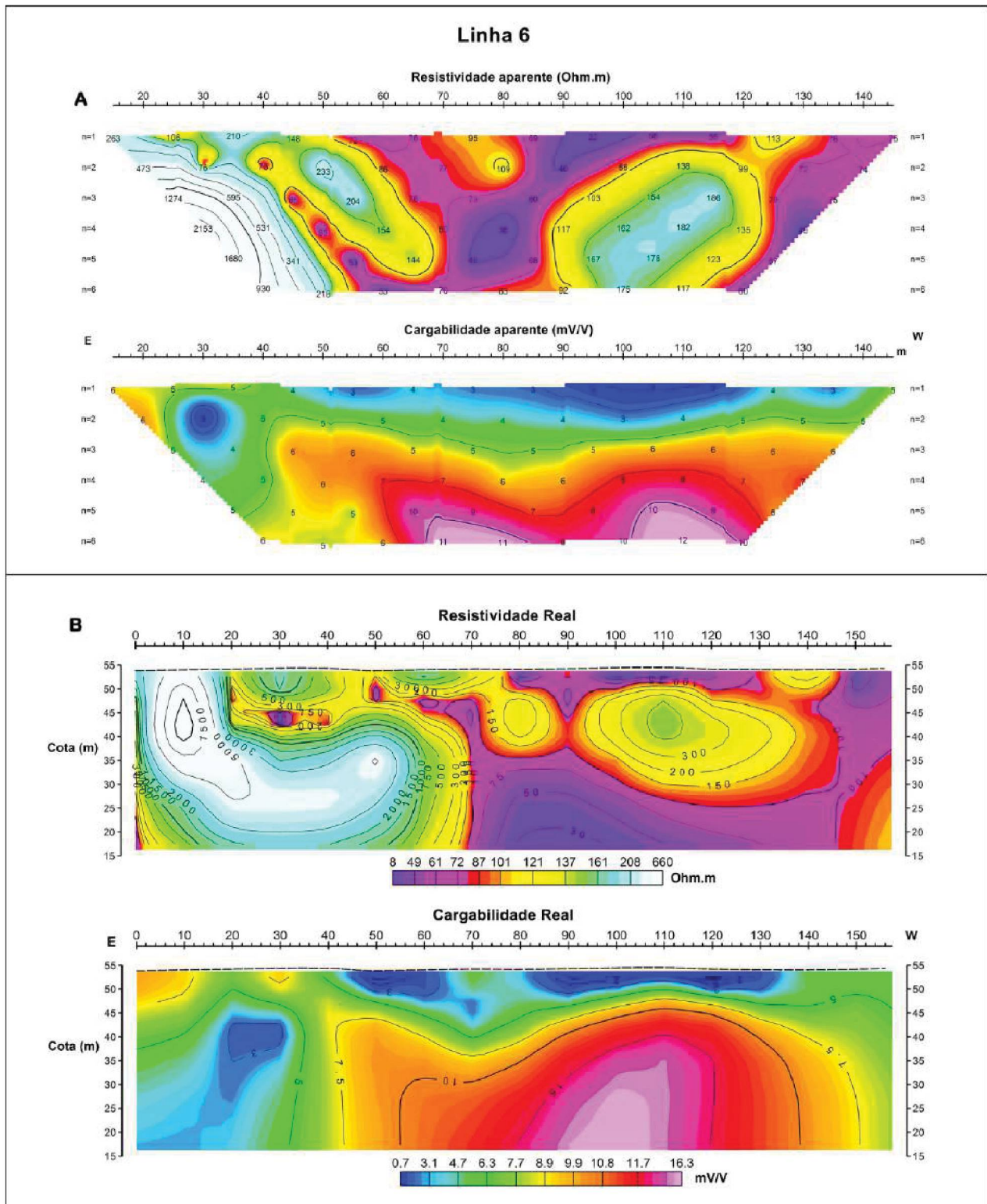


Figura 24 - Linha 6 EW. A: Pseudoseções de resistividade (painel superior) e de cargabilidade (painel inferior). B: Modelos de profundidade da resistividade (paunel superior) e da catgabilidade (painel inferior).

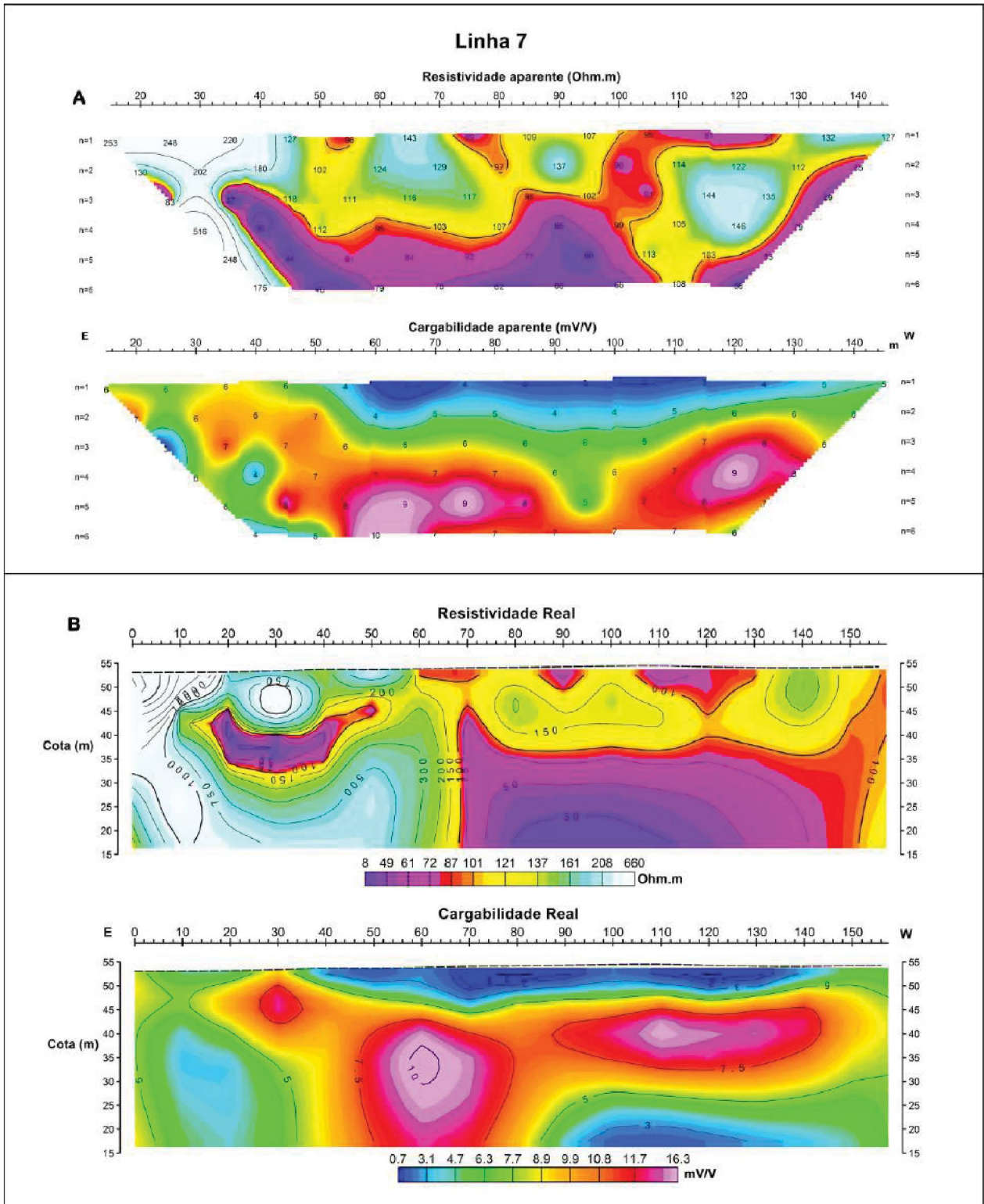


Figura 25 - Linha 7 EW. A: Pseudoseções de resistividade (painel superior) e de cargabilidade (painel inferior). B: Modelos de profundidade da resistividade (paunel superior) e da catgabilidade (painel inferior).

A figura 26 mostra, respectivamente, as pseudoseções e os modelos de profundidade para a resistividade e cargabilidade da linha 11 SN: primeira linha

perpendicular ao curtume da direita para a esquerda (figuras 17 e 18). A mesma com extensão de 140 m.

No modelo da resistividade real predominam os valores altos (161 a 660 $\Omega.m$), com exceção de uma área em formato de pirâmide, cujo o topo inicia em ≈ 20 m chegando ao intervalo de 52 a 82 m na sua base, em 40 m de profundidade (Figura 26B painel superior). O modelo não apresenta relação com o percolado da indústria de curtimento de couros. Os valores baixos de cargabilidade estão concentrados em uma faixa muito superficial do modelo, seguida por uma faixa um pouco mais espessa de valores intermediários, em termos de profundidade, e altos valores de 20 m a 40 m de profundidade (Figura 26B painel inferior).

A figura 27 mostra, respectivamente, as pseudoseções e os modelos de profundidade (resistividade e cargabilidade) da linha 22 SN: segunda linha perpendicular ao curtume da direita para a esquerda, com extensão de 140 m (Figuras 17 e 18). Para a resistividade real predominam os valores altos (161 a 660 $\Omega.m$), com exceção de uma área entre 40 e 60 m e profundidade de 7 m, com valores na faixa de 49 $\Omega.m$ (Figura 27B painel superior). Para o modelo da cargabilidade ocorrem os baixos valores em uma faixa superficial da seção, seguida por uma faixa espessa de valores intermediários, em termos de profundidade, e altos valores de 20 a 40 m em profundidade (Figura 27B painel inferior).

Como pode ser observado na figura 28, a linha 33 SN e seus respectivos modelos de inversão, entre as linhas S-N, é a de maior representatividade da anomalia geofísica. A área coincidente com a baixa cargabilidade em termos de baixo resistivo, vai desde o início do modelo a 55 m e alcance em profundidade de 7 m (Figura 28B painel superior). Os baixos IP (0.7 a 3.1 mV/V) aparecem desde o início do modelo até seu final em 140 m e profundidade máxima de 4 m (Figura 28B painel inferior).

As linhas 44 SN e 55 SN como mostram as figuras 29 e 30 não apresentaram correlação com a contaminação. Os modelos de inversão para as duas linhas apresentaram baixos resistivos mais profundos, entre 25 m e a profundidade máxima processada. Essas áreas possivelmente correlacionadas ao aquífero confinado. Os mesmos modelos para IP apresentaram altos valores, ou seja, desconexos a contaminação.

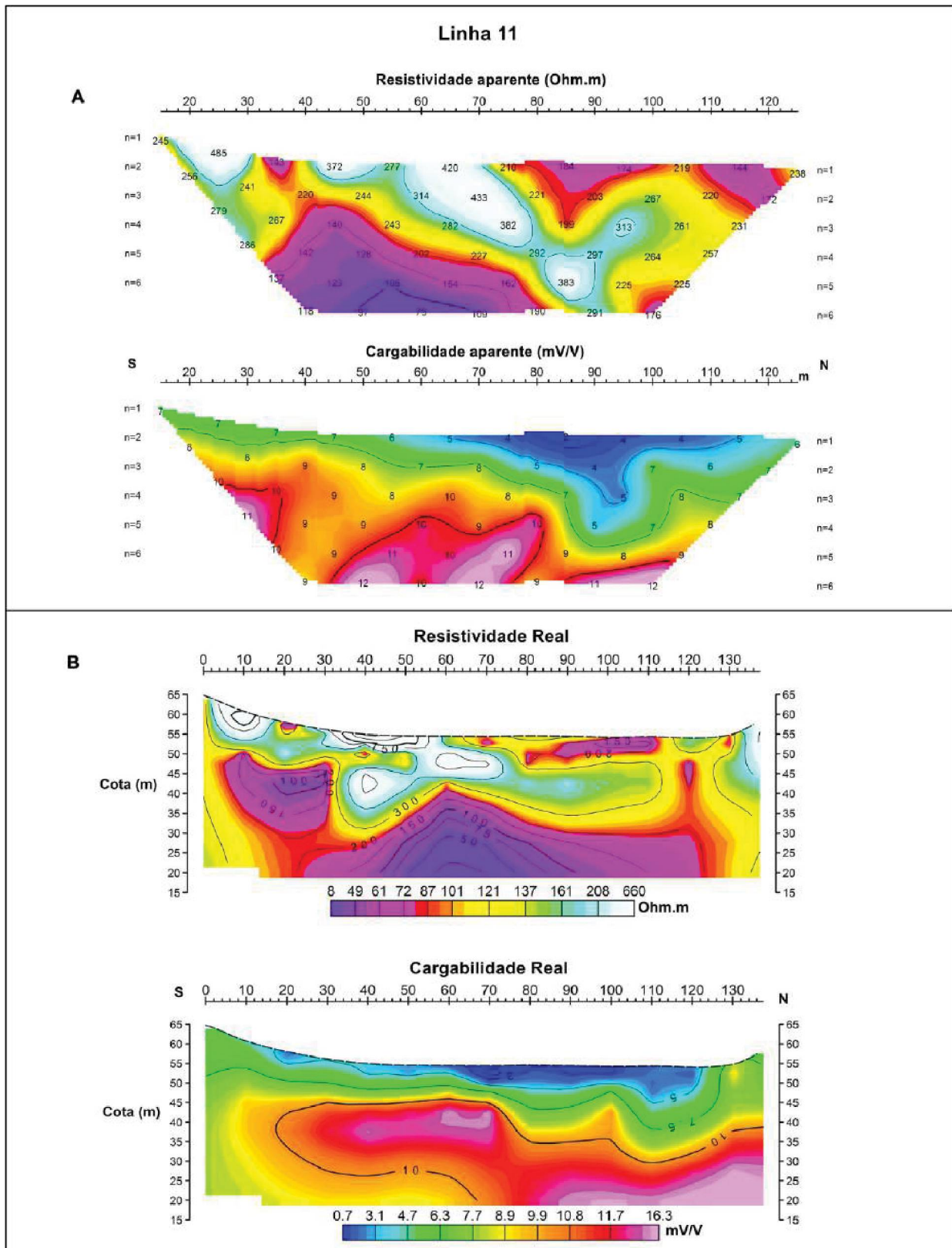


Figura 26 - Linha 11 SN. A: Pseudoseções de resistividade (painel superior) e de cargabilidade (painel inferior). B: Modelos de profundidade da resistividade (painel superior) e da cargabilidade (painel inferior).

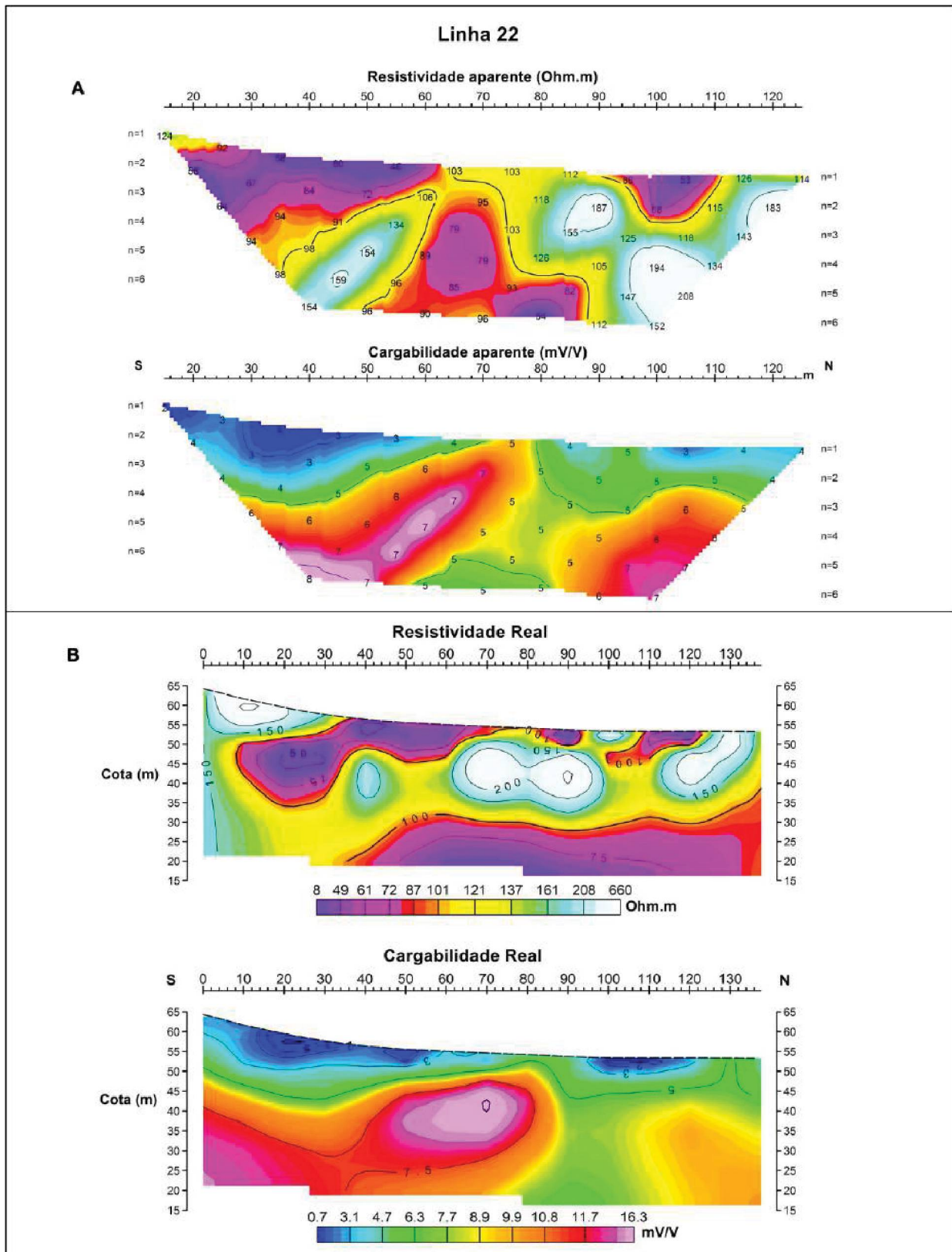


Figura 27 - Linha 22 SN. A: Pseudoseções de resistividade (painel superior) e de cargabilidade (painel inferior). B: Modelos de profundidade da resistividade (painel superior) e da cargabilidade (painel inferior).

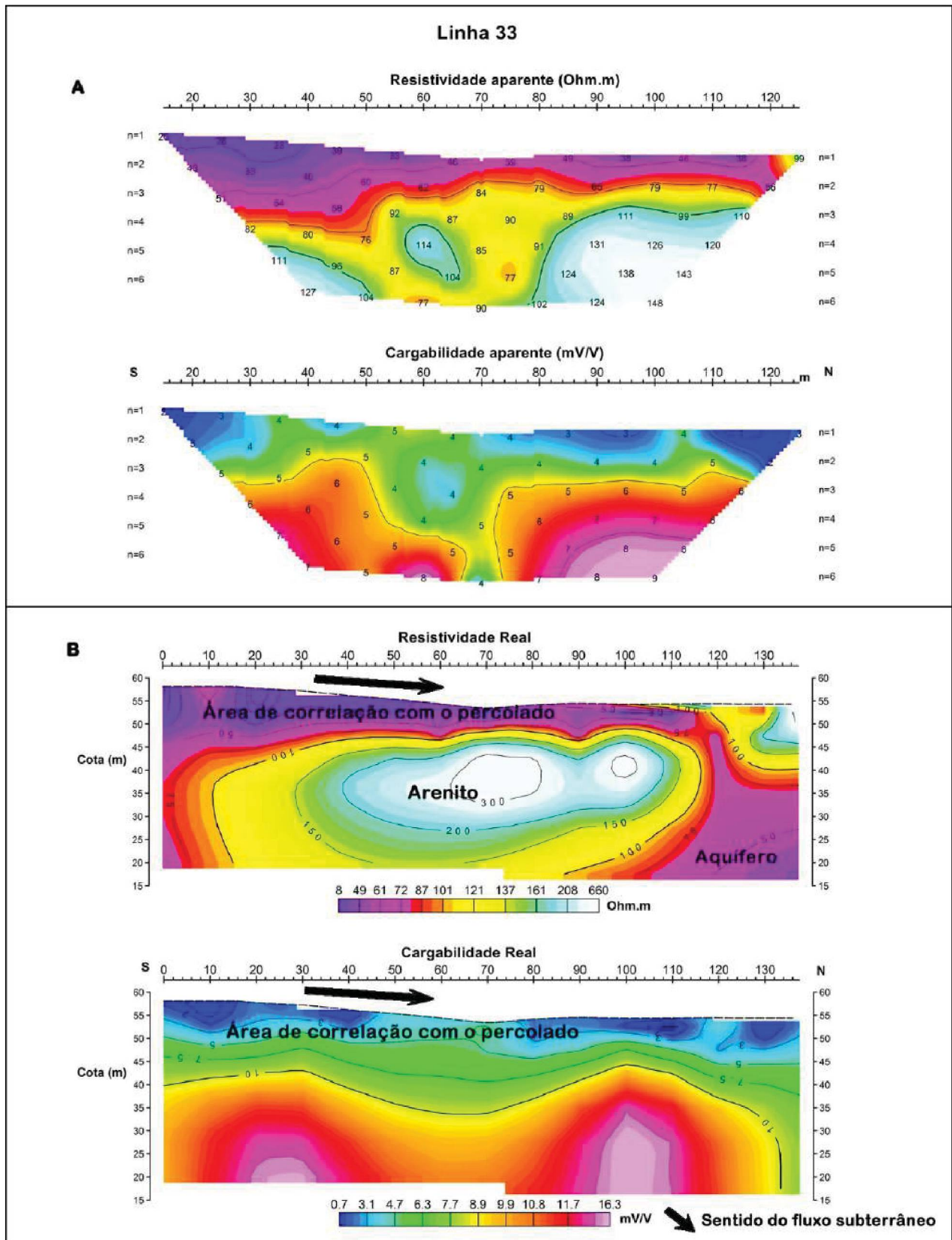


Figura 28 - Linha 33 SN. A: Pseudoseções de resistividade (painel superior) e de cargabilidade (painel inferior). B: Modelos de profundidade da resistividade (painel superior) e da cargabilidade (painel inferior).

As figuras 31 a 37 indicam, respectivamente, os mapas de resistividade e cargabilidade construídos com base nos respectivos modelos de profundidade, dos seguintes níveis de profundidade: nível 1= superficial, nível 2 = 3 m, nível 3 = 7 m, nível 4 = 12 m, nível 5 = 19 m, nível 6 = 27 m e nível 7 = 37 m.

As figuras 31 e 32 exibem com clareza ao contraste entre altos e baixos resistivos que marcam a pluma de contaminação e coincidem parcialmente com os baixos de cargabilidade que também seguem a tendência de fluxo correspondente a topografia do terreno.

A figura 33 revela a continuidade do percolado industrial até a profundidade de 7 m, onde a pluma está em evidência, porém já começa a se dissipar para norte do terreno.

As figuras 34 a 37 mostram a ausência de pluma relacionada a contaminação. Os baixos resistivos e de cargabilidade nestas profundidades são atribuídos ao aquífero profundo. Deste modo, até a profundidade de 7 m a pluma de contaminação fica evidenciada e a partir dos 12 m está ausente nos mapas tanto para a resistividade, como para a cargabilidade. O mesmo pode ser observado no empilhamento (modelo de cerca) dos mapas de resistividade e cargabilidade apresentados na figura 38.

A figura 39 indica os modelos tridimensionais para a resistividade e cargabilidade. Nestes é possível observar as dimensões da pluma, o sentido de deslocamento da mesma para Norte, em concordância com a topografia do terreno, e a coincidência de baixos resistivos com os baixos de cargabilidade.

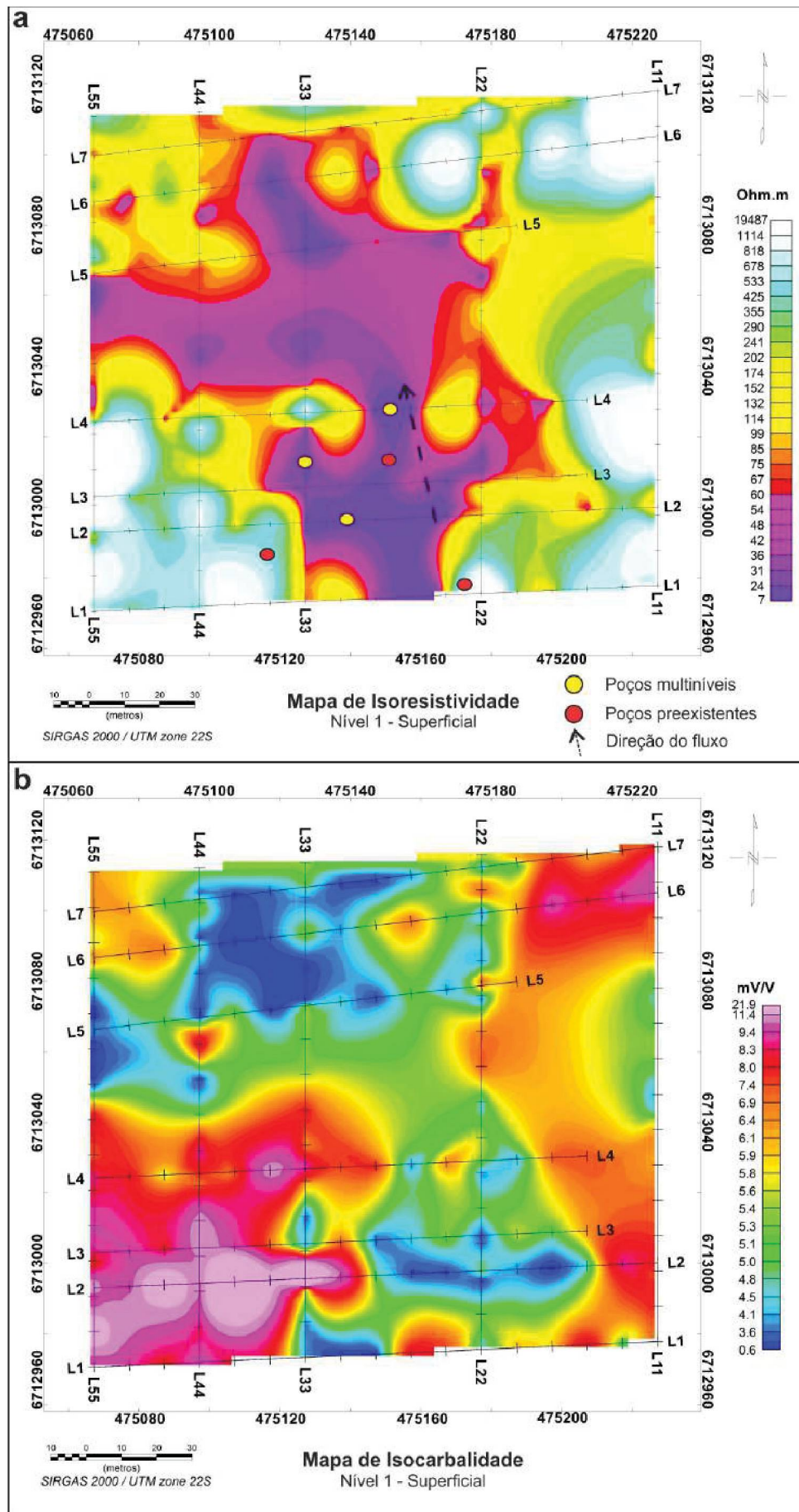


Figura 31 - Mapa de iso-resistividade (a) e de isocargabilidade (b) do nível 1 (superficial).

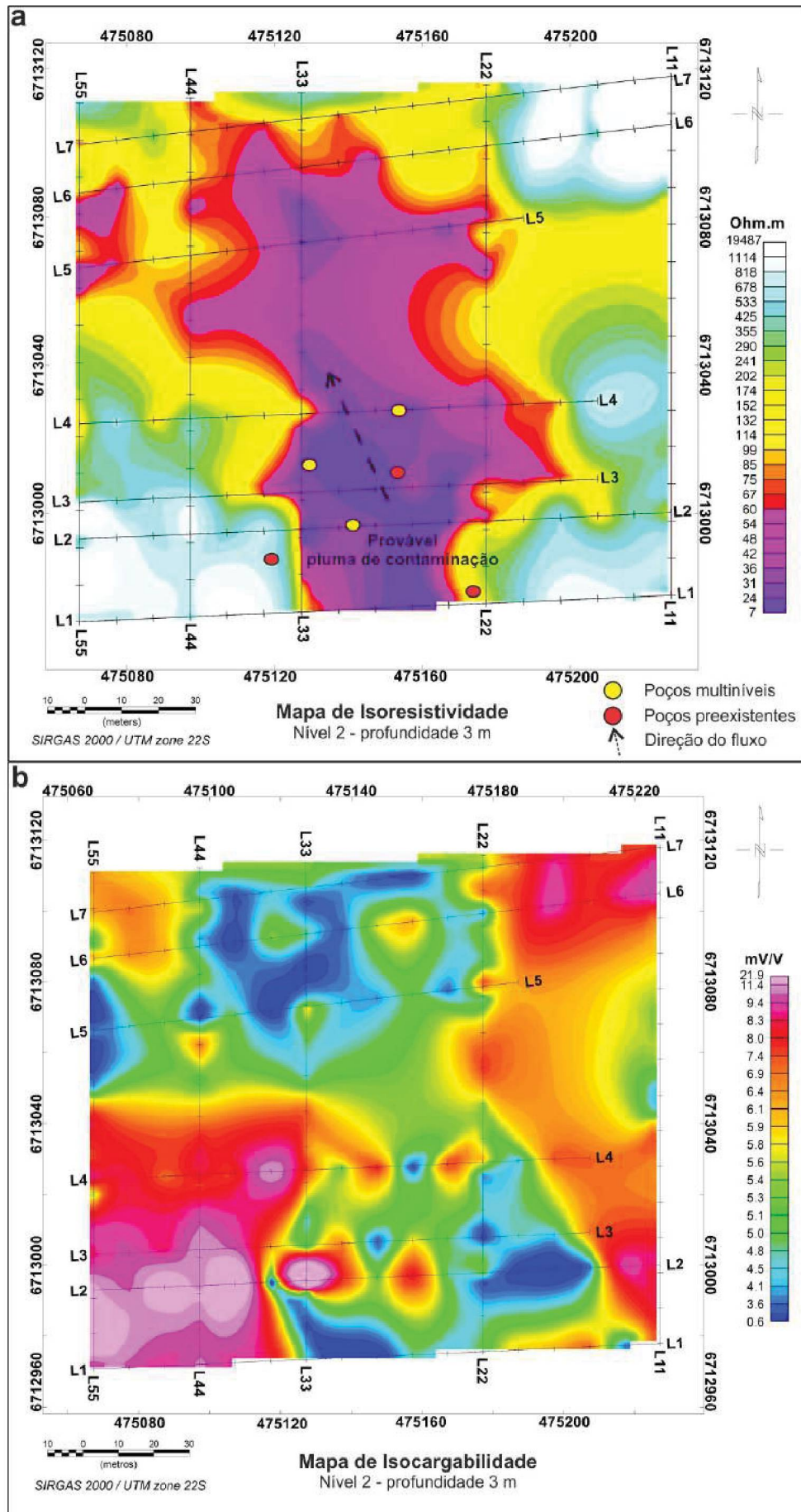


Figura 32 - Mapa de iso-resistividade (a) e de iso-cargabilidade (b) do nível 2 (3 m).

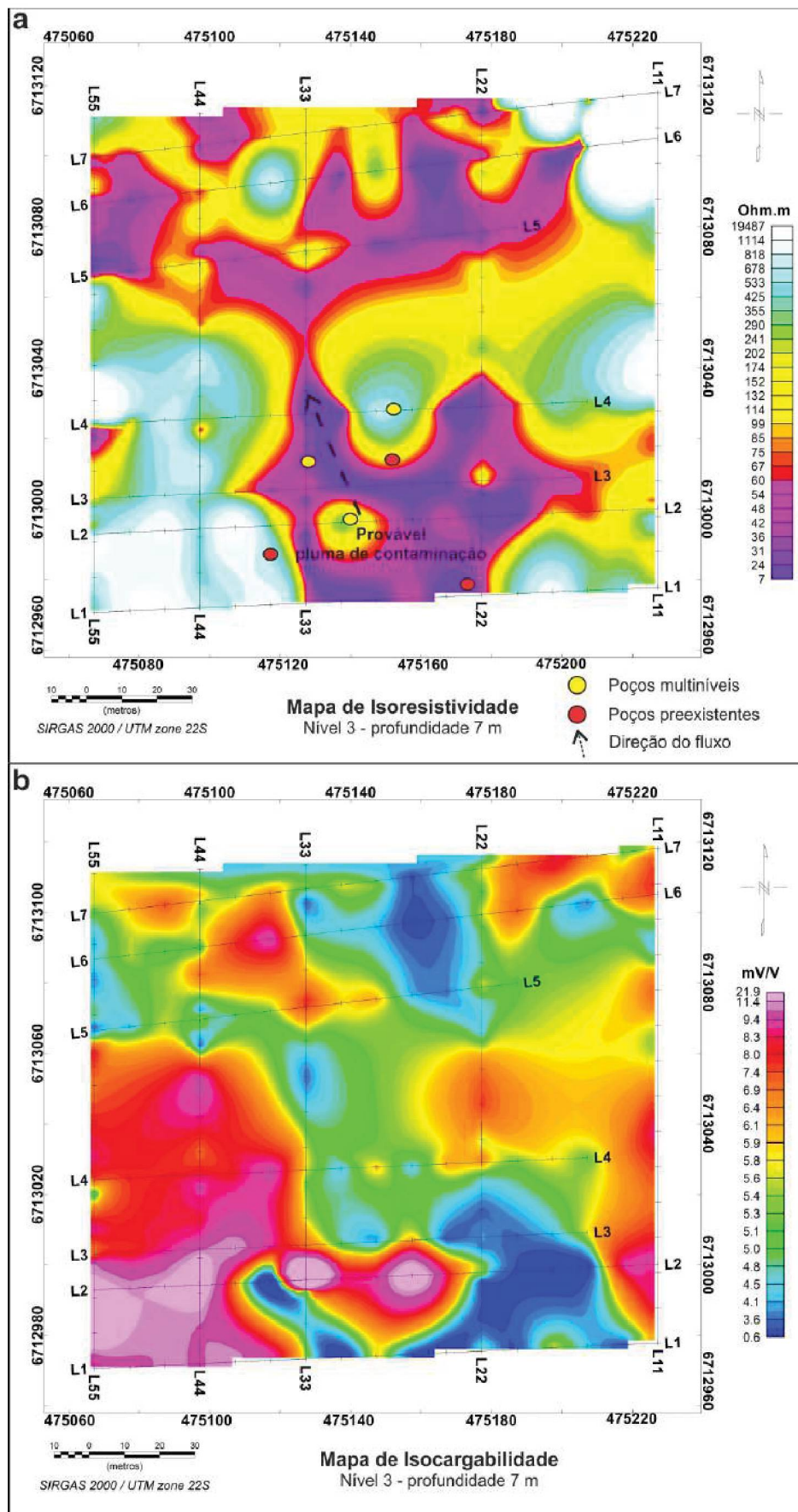


Figura 33 - Mapa de isoresistividade (a) e de isocargabilidade (b) do nível 3 (7 m).

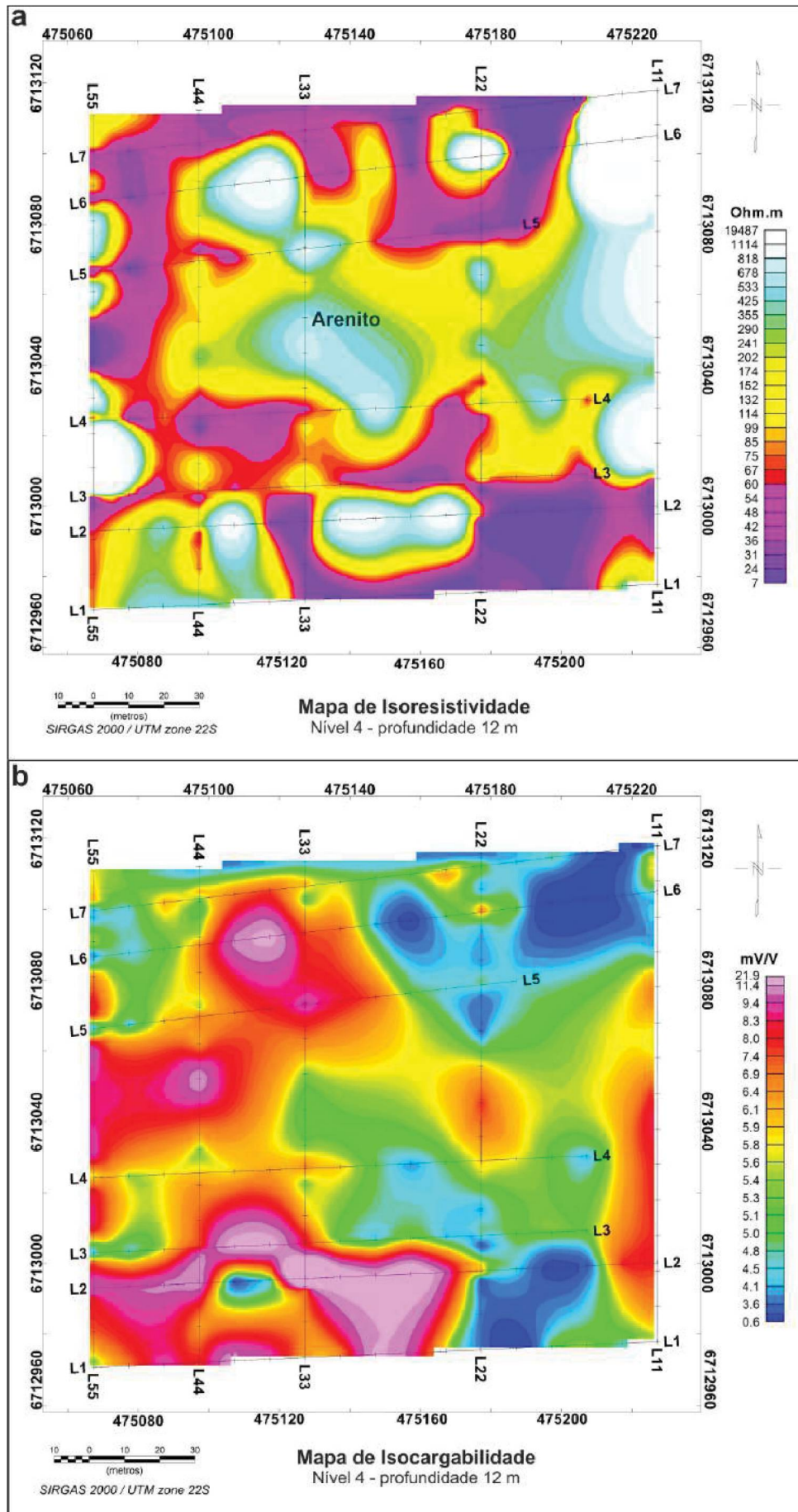


Figura 34 - Mapa de isoresistividade (a) e de isocargabilidade (b) do nível 4 (12 m).

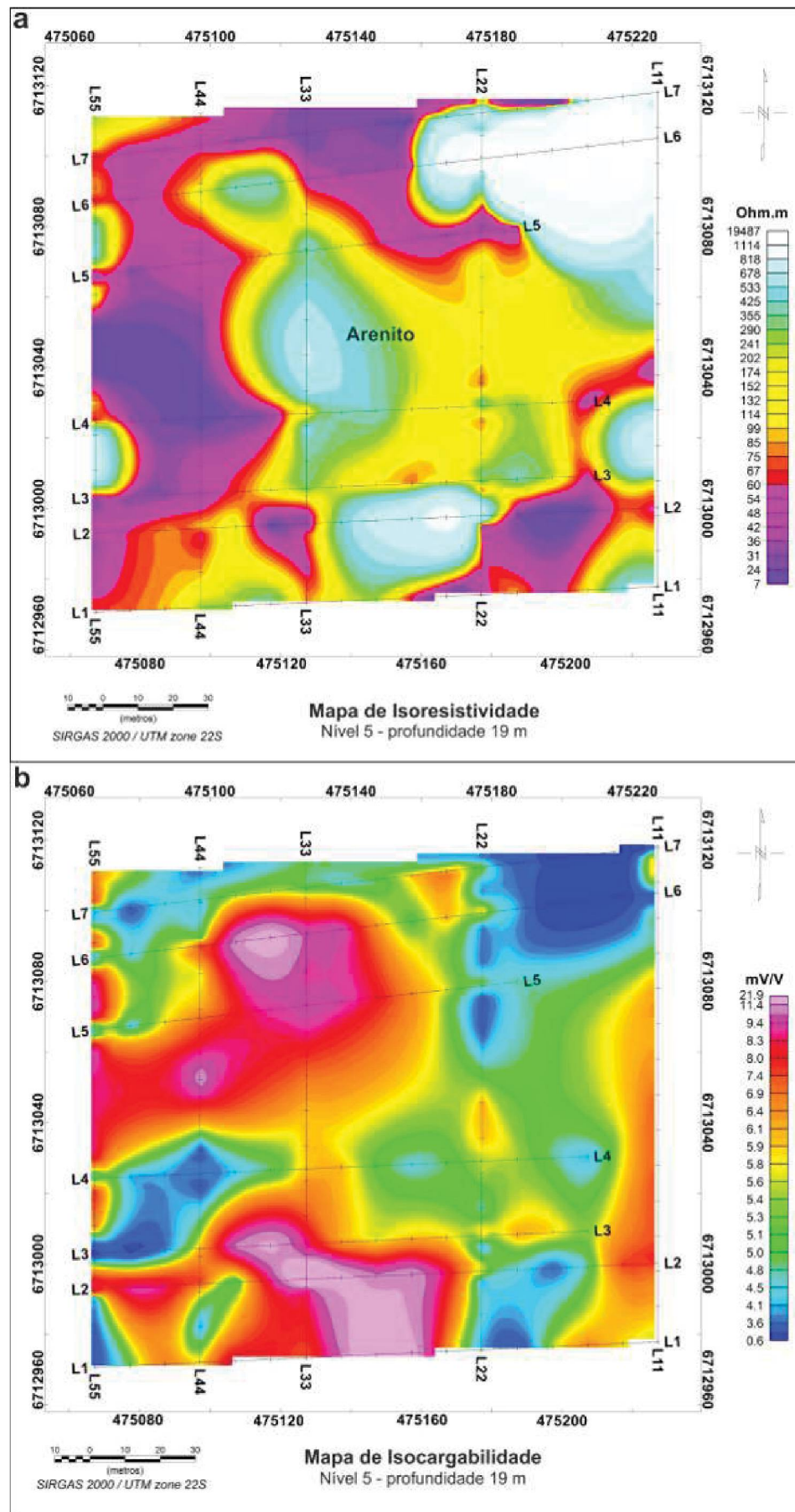


Figura 35 - Mapa de iso-resistividade (a) e de isocargabilidade (b) do nível 5 (19 m).

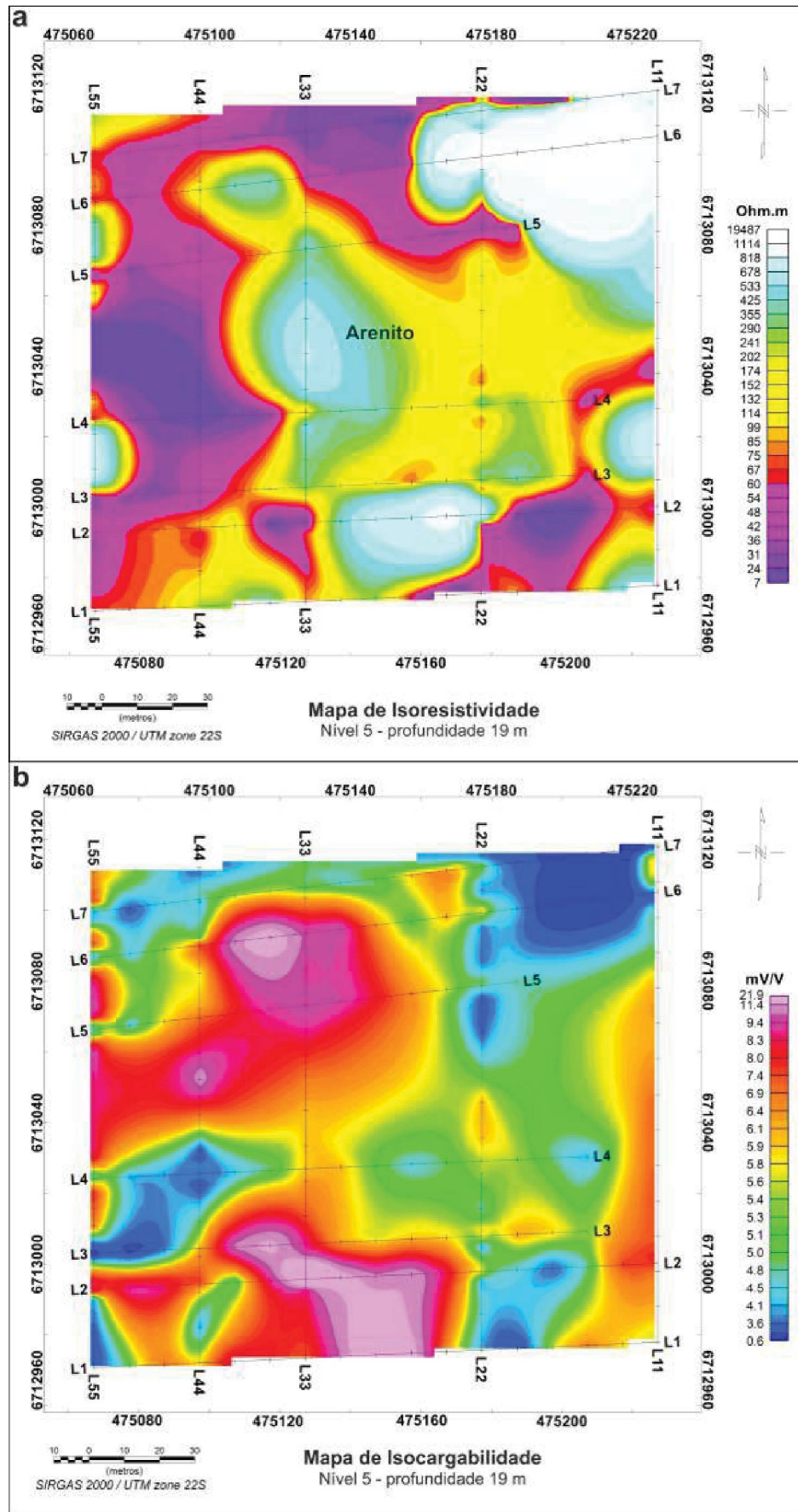


Figura 36 - Mapa de iso-resistividade (a) e de isocargabilidade (b) do nível 6 (27 m).

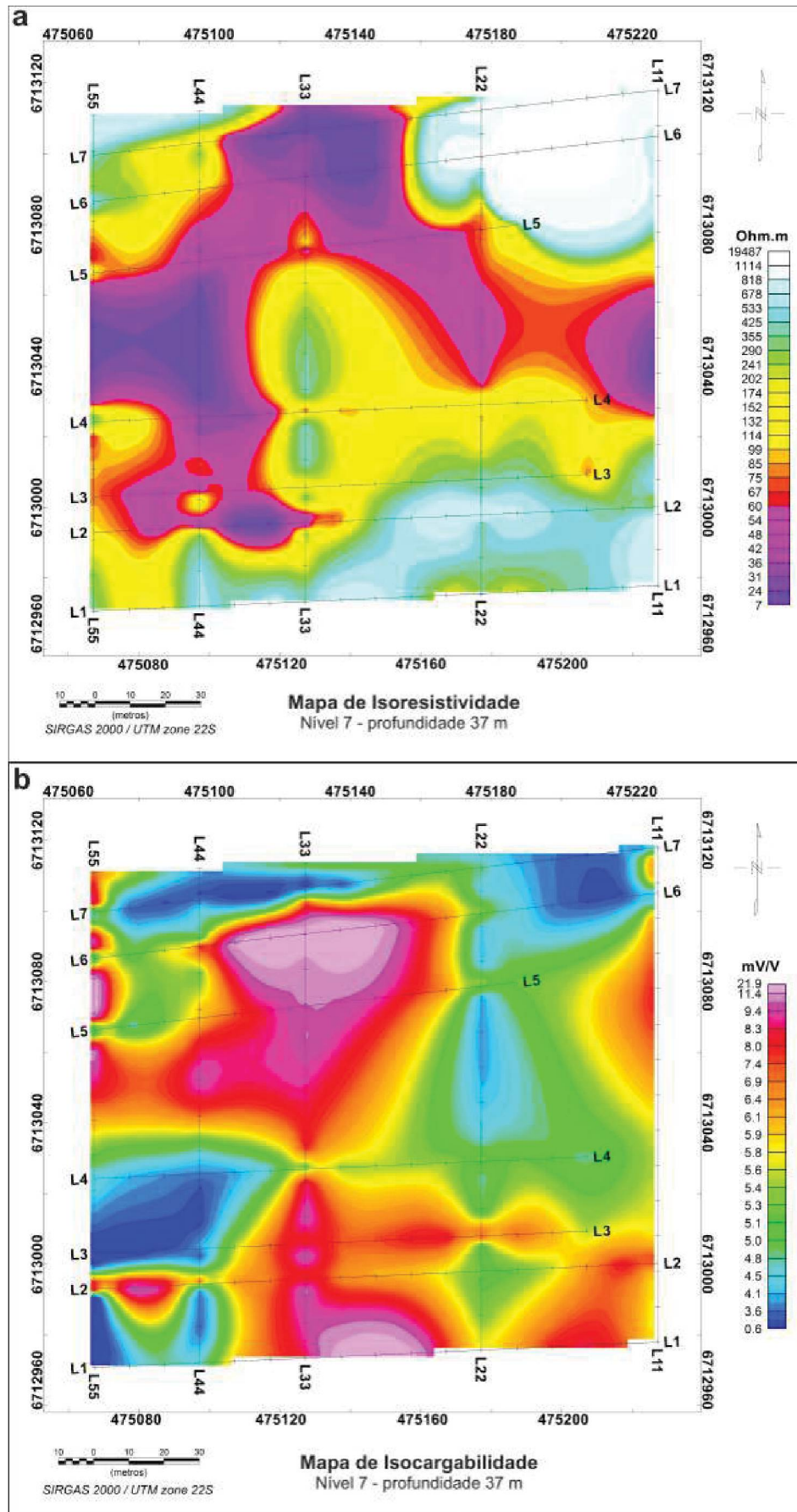


Figura 37 - Mapa de isoressistividade (a) e de isocargabilidade (b) do nível 7 (37 m).

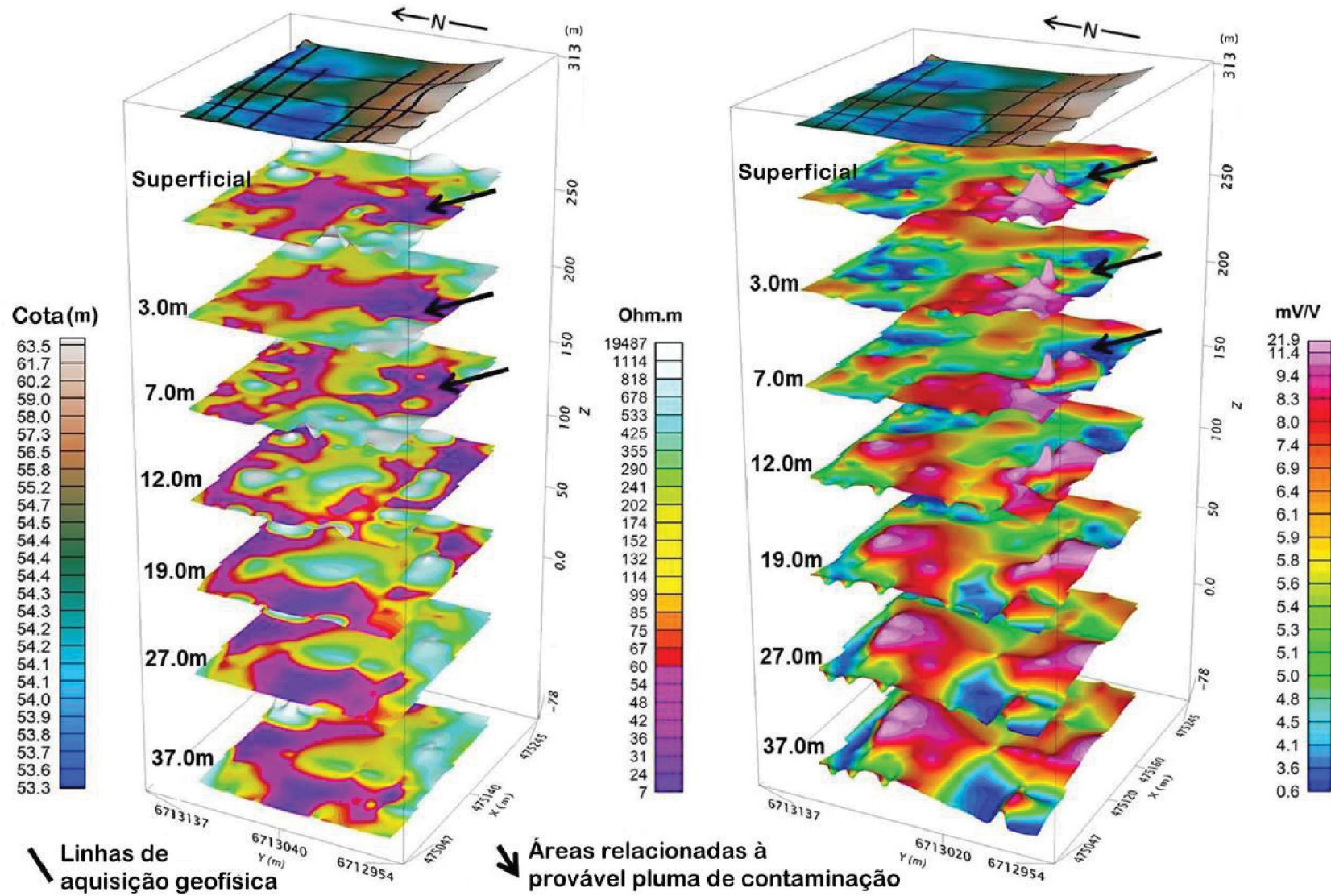


Figura 38 - Modelos de inversão de todos os níveis processados de resistividade (esquerda) e cargabilidade (direita), indicando o modelo de elevação digital (DEM) e as linhas de aquisição geofísicas (topo).

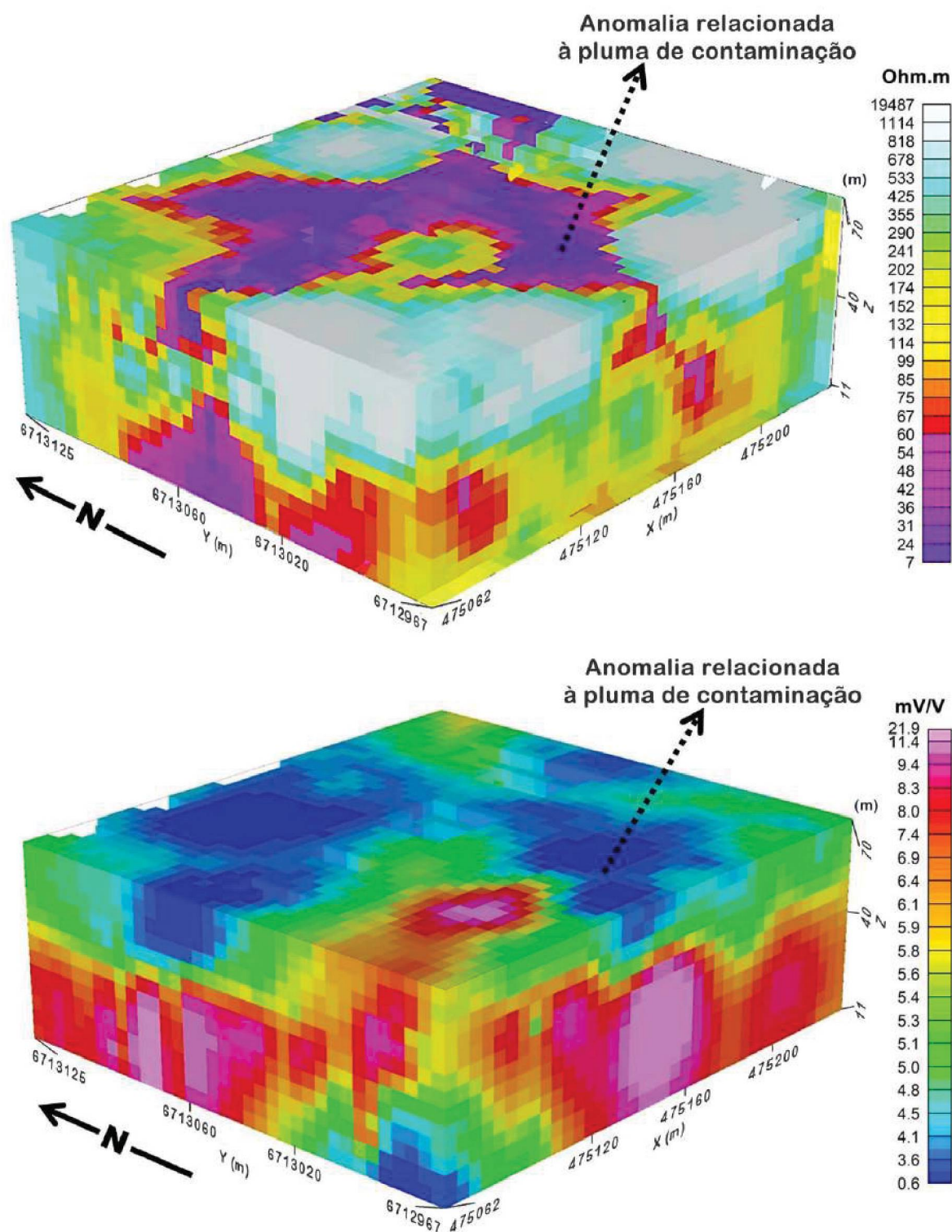


Figura 39 - Resistividade (superior) e cargabilidade (inferior) modelos 3D.

6.1.2 Método eletromagnético indutivo (EM)

As linhas eletromagnéticas foram realizadas nos mesmos locais de aquisição dos métodos geoeletricos, como descrito em parágrafo anterior. No entanto, foi acrescida uma linha de aquisição (linha 5 EW), onde não foi possível realizar o levantamento elétrico. Desta forma, a linha 6 EW para o método eletromagnético foi levantada no mesmo local da linha 5 EW para os métodos geoeletricos e assim até a linha 8 EW (EM), concomitante com a 7 EW (IP e RES). Com exceção nas linhas 5 e 6 EW as demais linhas eletromagnéticas, na mesma direção, todas com 160 m de extensão. Como pode ser observado na figura 17 e nos mapas de condutividade apresentados neste capítulo.

As cinco primeiras linhas EW apresentaram altos valores de condutividade no intervalo aproximado de 60 m a 110 m para o dipolo horizontal e espaçamento entre as bobinas transmissora e receptora de 10 m, ou seja, com alcance em profundidade de até 7,5 m. Os altos valores para a condutividade apresentados nos perfis estão na faixa aproximada de 16 a 25 mS/m.

Os dados eletromagnéticos são apresentados na forma de mapas de condutividade aparente para todas as linhas (EW e SN), para cada dipolo e espaçamento de 10 e 20 m entre as bobinas, sendo as leituras realizadas no centro do cabo que as separa, com suas respectivas linhas sobrepostas e os perfis da cada linha (Figuras 40 à 43).

Para o mapa de dipolo horizontal (DH) e espaçamento (E) de 10 m observa-se altos valores de condutividade entre 20 e 27 mS/m, concentrados próximo a indústria e a lagoa de efluentes com alcance máximo até a linha 5 EW de S para N, e uma tendência de fluxo para W para uma profundidade inferior a 7 m (Figura 40).

Um comportamento semelhante se observa no mapa de dipolo vertical (DV), também para o espaçamento de 10 m entre transmissor-receptor e alcance de aproximadamente 15 m. Onde a área anômala encontra-se próxima da possível fonte até o alcance da linha 4 EW (Figura 41). Para a mesma profundidade de abrangência, porém para o dipolo horizontal e espaçamento de 20 m, observa-se uma anomalia em

termos de alta condutividade, concentrada ao longo da linha 3 SN, desde o início desta até os 110 m (Figura 42).

A figura 43 apresenta o mapa de dipolo vertical para o espaçamento de 20 m e profundidade máxima aferida pelo método de 30 m. Para esta profundidade não ocorrem anomalias de condutividade correlacionáveis com a pluma contaminante.

O mapa de condutividade para o espaçamento entre transmissor-receptor de 10 m e dipolo horizontal, é o que melhor se correlaciona com as anomalias geofísicas para os métodos geoeletricos (IP e RES), cuja a pluma de contaminação (concentração máxima) está até uma profundidade de ≈ 7 m.

As áreas anômalas (> 27 mS/m), que podem ser relacionadas à infiltração de resíduos industriais, parecem estar dispersas e não foram detectadas em profundidades para os modelos de RES e IP. Estes valores em profundidade estão associadas ao aquífero profundo e desconexões a contaminação.

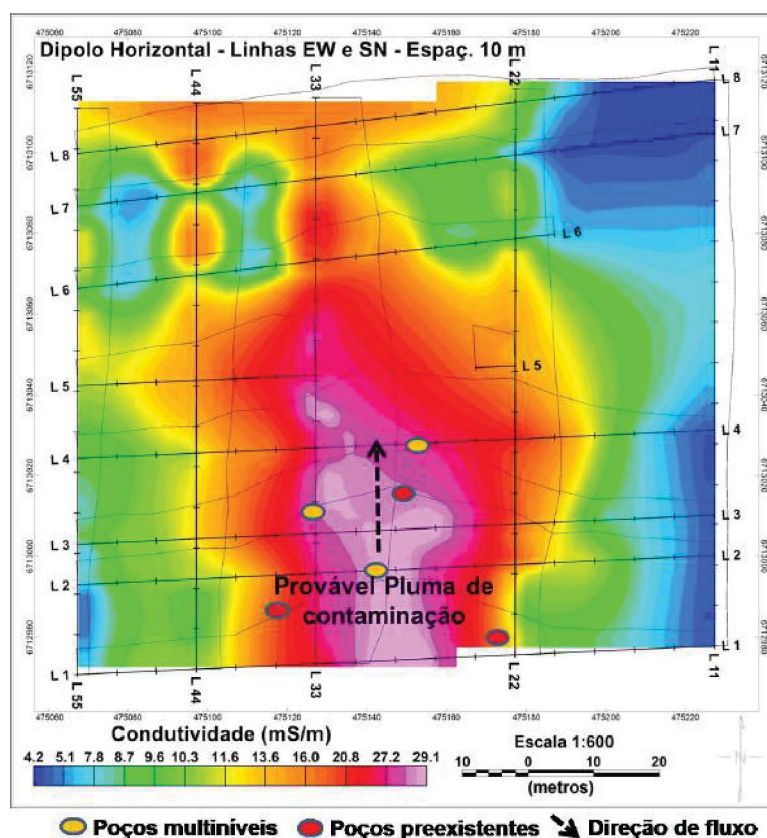


Figura 40 – Mapa de condutividade: dipolo horizontal, espaçamento de 10 m, alcance de $\approx 7,5$ m e perfis sobrepostos.

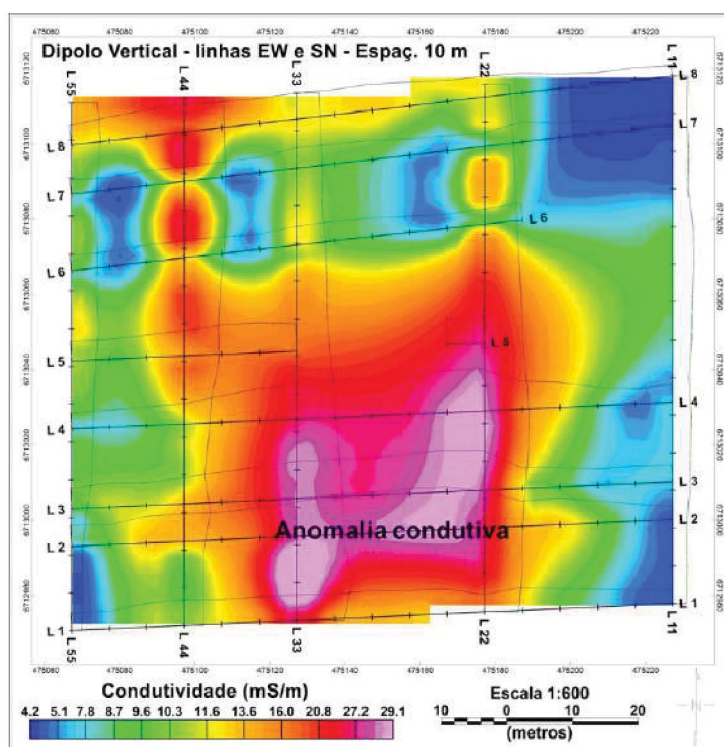


Figura 41 – Mapa de condutividade: dipolo vertical, espaçamento de 10 m, alcance de ≈ 15 m e perfis sobrepostos.

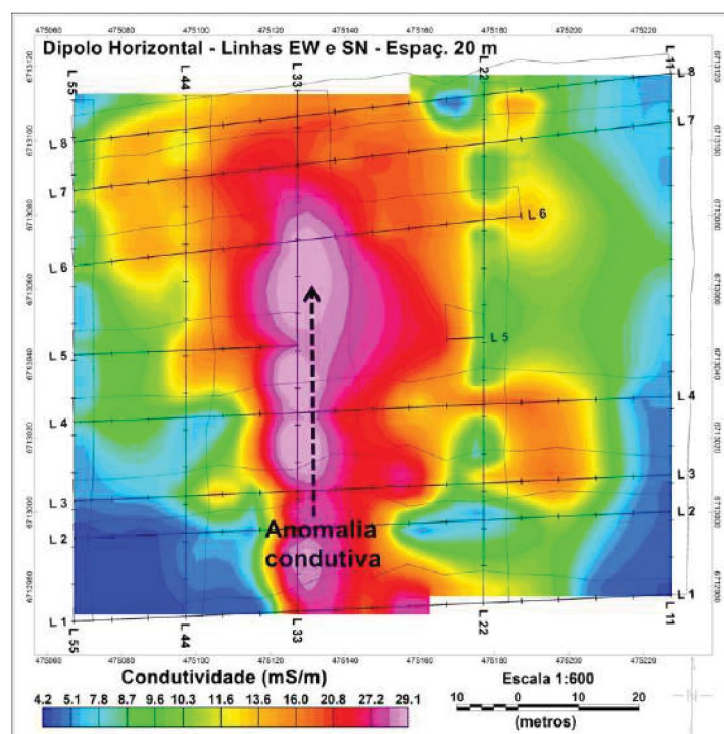


Figura 42 – Mapa de condutividade: dipolo horizontal, espaçamento de 20 m, alcance de ≈ 15 m e perfis sobrepostos.

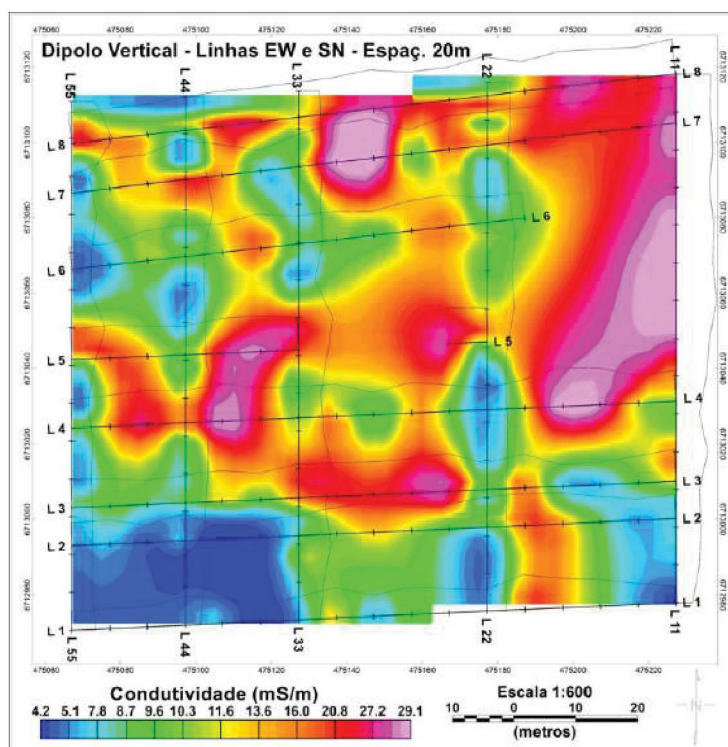


Figura 43 – Mapa de condutividade: dipolo vertical, espaçamento de 20 m, alcance de \approx 30 m e perfis sobrepostos.

6.2 Análises físico-químicas e potenciométria do aquífero freático

Com os dados de nível freático obtidos nos poços multiníveis, poço PB e preexistentes, foi possível elaborar o mapa potenciométrico simplificado do aquífero freático, conforme figura 44.

Os resultados das análises físico-químicas são representados nas tabelas abaixo, assim como as resoluções ambientais pertinentes para as águas superficiais, subterrâneas e solos, além dos resultados obtidos para as análises do material coletado na lagoa de efluentes que contribuíram para a seleção dos parâmetros empregados na análise das águas dos demais pontos de coleta (Tabela 1).

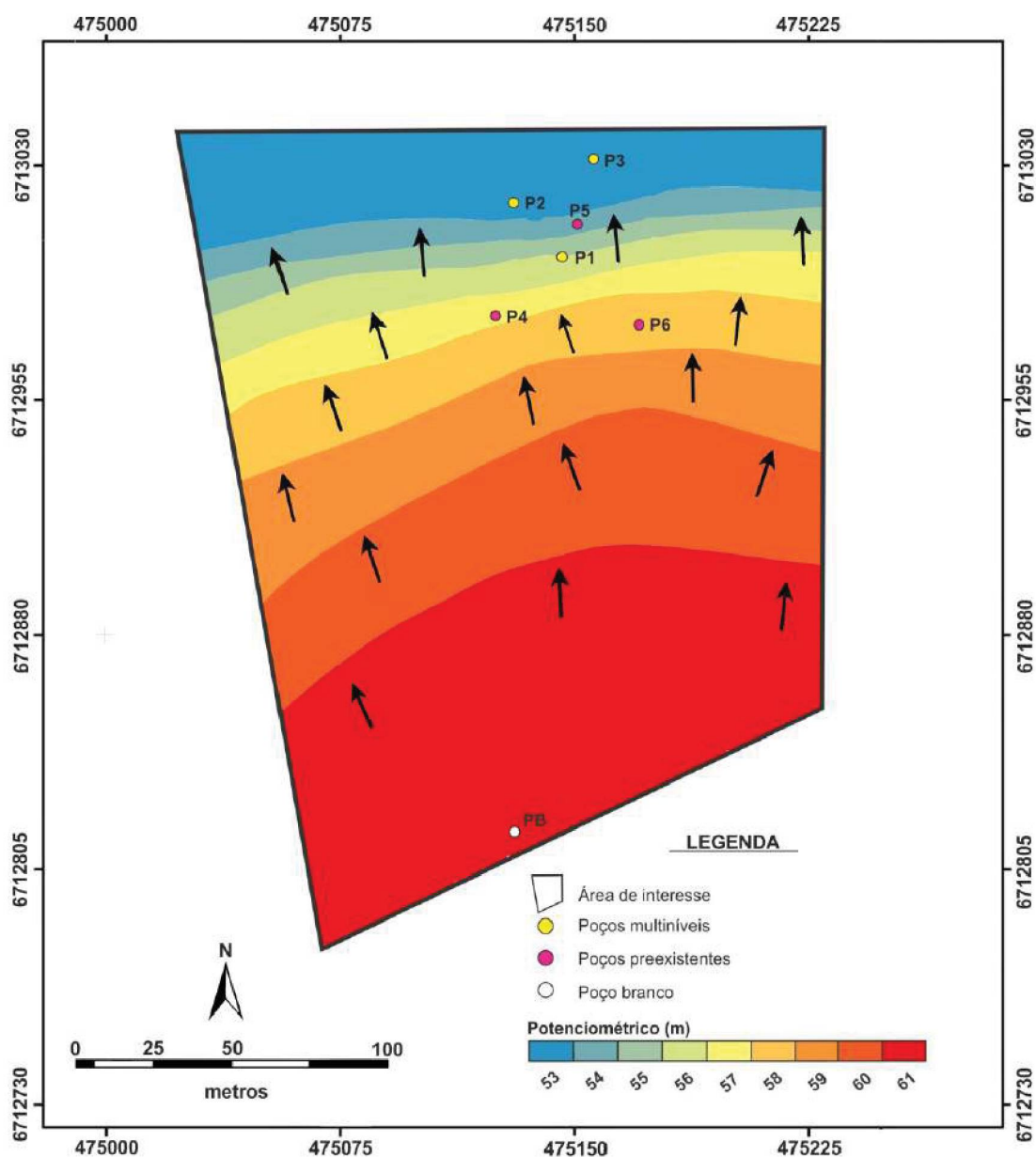


Figura 44 – Mapa potenciométrico simplificado.

Em todas as amostras coletadas houve a detecção da presença de Cr, com exceção do poço PB que apresentou concentrações aceitáveis de acordo com a resolução VMP-CONAMA 420/09.

A tabela 8 apresenta os resultados obtidos para análise do percolado coletado na lagoa de efluentes e seus comparativos com a resolução CONSEMA 128 (2006), cujo alguns parâmetros analisados não são contemplados. Os valores acima dos máximos

aceitáveis segundo a mesma resolução são grafados em amarelo na respectiva tabela. Estes resultados, associados aos indicados por outras normas ambientais contribuíram para a seleção dos parâmetros a serem analisados nas amostras dos demais pontos de coleta.

Tabela 8 - Resultados das análises físico-químicas para a lagoa de efluentes da área.

Parâmetro	Resultado	Resolução CONSEMA 128/06 – padrão de emissão
Al (mg.L ⁻¹)	123	10
As (mg.L ⁻¹)	0,047	0,1
Cd (mg.L ⁻¹)	0,0035	0,1
Pb (mg.L ⁻¹)	0,074	0,2
Co (mg.L ⁻¹)	0,006	0,5
Cu (mg.L ⁻¹)	< 0,006	0,5
Cr (mg.L ⁻¹)	187	0,5
Sn (mg.L ⁻¹)	< 0,003	4,0
Fe (mg.L ⁻¹)	170	10
P (mg.L ⁻¹)	64,8	---
Mn (mg.L ⁻¹)	2,681	1,0
Hg (mg.L ⁻¹)	0,0204	0,01
Mo (mg.L ⁻¹)	0,024	0,5
Ni (mg.L ⁻¹)	0,216	1,0
Ag (mg.L ⁻¹)	< 0,002	0,1
Se (mg.L ⁻¹)	0,068	0,05
V (mg.L ⁻¹)	< 0,004	1,0
Zn (mg.L ⁻¹)	1,247	2,0
C. T. (NMP/100mL)	1970	---
Cor real (U.C.)	223	---
Cr ⁶⁺ (mg.L ⁻¹)	< 0,031	0,1
DBO	2150	---
DQO	7200	---
Fenóis (mg.L ⁻¹)	< 0,003	0,1
N Amoniacal (mg.L ⁻¹)	41,5	---
N Kjeldahl (mg.L ⁻¹)	223	---
Odor	Livre de odor	Livre de odor
O.G. orgânico (mg.L ⁻¹)	6,00	< ou = 30
O.G. minerais (mg.L ⁻¹)	< 1,0	< ou = 10
pH (25 °C bancada)	7,60	Entre 6 e 9
Sólidos sedim.(mg.L ⁻¹)	800	< ou = 1,0
Sólidos susp. (mg.L ⁻¹)	43720	---
S.T.R.A.M. (mg.L ⁻¹)	< 0,1	2,0
Sulfeto (mg.L ⁻¹)	1,24	0,2

C.T. = Coliformes Termotolerantes; O.G. = Óleos e Graxas;
S.S.T. = Sólidos Suspensos Totais; S.T.R.A.M. = Substâncias Tensioativas que Reagem ao Azul de Metileno

Os resultados das análises físico-químicas para águas subterrâneas, superficiais e solos foram comparados aos padrões estabelecidos pelos órgãos de fiscalização ambiental apresentados nas tabela 9. Os resultados das respectivas análises físico-químicas são apresentados nas tabelas 10, 11 e 12.

Tabela 9 – Padrões de referência para as águas (superficiais e subterrâneas) e solos analisados.

Parâmetro (unidade)	Águas subterrâneas		Águas superficiais		Solos	
	VMR	Referências	VMR	Referências	VMR	Referências
Al (mg.L ⁻¹)	3,50	CONAMA 420 (2009)	0,1	CONAMA 20 (1986)	MV	---
Co (mg.L ⁻¹)	---	---	---	---	25	CONAMA 420 (2009)
N Kjeldahl (mg.L ⁻¹)	---	---	---	---	MV	---
Moisture (%)	---	---	---	---	MV	---
Ca (mg.L ⁻¹)	100	Santos (2008)	10	Santos (2008)	---	---
Cl (mg.L ⁻¹)	100	Santos (2008)	250	CONAMA 357 (2005)	---	---
Cr (total) (mg.L ⁻¹)	0,05	CONAMA 420 (2009)	0,05	CONAMA 357 (2005)	25	FEPAM 85 (2014)
Fe (mg.L ⁻¹)	0,40	CONAMA 420 (2009)	0,3	CONAMA 20 (1986)	MV	---
Mg (mg.L ⁻¹)	40	Santos (2008)	1,6	Santos (2008)	---	---
Mn (mg.L ⁻¹)	0,40	CONAMA 420 (2009)	0,1	CONAMA 357 (2005)	MV	---
Hg (mg.L ⁻¹)	0,001	CONAMA 396 (2008)	0,0002	CONAMA 357 (2005)	---	---
K (mg.L ⁻¹)	10	Santos (2008)	4	Santos (2008)	---	---
Na (mg.L ⁻¹)	100	CONAMA 396 (2008)	150	Santos (2008)	---	---
Cr ⁶⁺ (mg.L ⁻¹)	---	MV	0,05	CONAMA 20 (1986)	MV	---
Cr ³⁺ (mg.L ⁻¹)	---	MV	0,50	CONAMA 20 (1986)	MV	---
NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	10	CONAMA 420 (2009)	10,00	CONAMA 357 (2005)	---	---
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	100	Santos (2008)	250	CONAMA 357 (2005)	---	---
NH ₃ -N (mg.L ⁻¹)	1,5	MS 518 (2004)	3,7	CONAMA 357 (2005)	---	---
S ²⁻ (mg.L ⁻¹)	---	MV	0,002	CONAMA 357 (2005)	MV	---
OD (mg.L ⁻¹)	> 5	Santos (2008)	> 5	CONAMA 357 (2005)	---	---
Salinity (g/L)	---	MV	---	MV	---	---
STD (mg.L ⁻¹)	1000	MS 518 (2004)	500	CONAMA 357 (2005)	---	---
pH	5,5-8,5	Santos (2008)	6-9	CONAMA 357 (2005)	---	---
E _h (mV) a 25°C	---	MV	---	MV	---	---
TA (°C)	---	MV	---	MV	---	---
TAr (°C)	---	MV	---	MV	---	---
CA (mg.L ⁻¹)	30-500	FUNASA (2014)	30-500	FUNASA (2014)	---	---
σ (μS/cm a 25°C)	---	MV	---	MV	---	---
CT (NMP/100 mL)	0	CONAMA 396 (2008)	1000	CONAMA 357 (2005)	---	---
DBO (mg.L ⁻¹)	5	Santos (2008)	5	CONAMA 357 (2005)	---	---
DQO (mg.L ⁻¹)	10	Santos (2008)	---	MV	---	---
OG (mg.L ⁻¹)	---	MV	0	CONAMA 20 (1986)	---	---

Cl - Cloreto; Cr⁶⁺ - Cromo Hexavalente; Cr³⁺ - Cromo trivalente; NO₃⁻ - Nitrato; SO₄²⁻ - Sulfato; NH₃-N - Nitrôgenio Amônia; S²⁻ - Sulfeto; OD - Óxigênio Dissolvido; STD - Sólidos Totais Dissolvidos; TA - Temperatura da amostra; TAr - Temperatura do Ar; CA - Carbonato Alcalino; σ - Condutividade; CT - Coliformes Termotolerantes; NMP - Número Mais Provável; DBO - Demanda Bioquímica de oxigênio; DQO - Demanda Química de Oxigênio; OG - Óleos e Graxas; VMR - Valor Máximo de Referência; MV - Máximo Valor (normas brasileiras)

Tabela 10 - Resultados das análises físico-químicas para as amostras dos poços P1, P2 e P3 (ver localização na figura 11).

Parâmetro (unidade)	LQ	Águas Subterrâneas								
		P1 7,25 m	P1 4,20 m	P1 2,20 m	P2 7,25 m	P2 4,20 m	P2 2,20 m	P3 7,25 m	P3 4,20 m	P3 2,20 m
Al (mg.L ⁻¹)	0,006	7,647*	0,580	0,58	1,419	1,117	1,544	0,040	0,332	0,228
Ca (mg.L ⁻¹)	0,020	74,4	71,5	71,5	153*	155*	157*	16,2	9,710 *	5,902 *
Cl (mg.L ⁻¹)	0,083	876*	1065*	1006*	719*	787*	808*	1,90	396*	384*
Cr total (mg.L ⁻¹)	0,003	14,4*	3,032*	4,291*	10,9*	7,160*	8,120*	12,8*	1,628 *	8,419 *
Fe (mg.L ⁻¹)	0,006	50,5*	131*	134*	3,420*	5,326*	32,0*	1,691*	4,091 *	2,073 *
Mg (mg.L ⁻¹)	0,013	19,2	15,8	16,1	17,9	12,9	18,3	6,580	6,278	6,319
Mn (mg.L ⁻¹)	0,001	5,757*	1,054*	1,081*	9,548*	9,524*	5,279*	2,602*	1,346 *	1,216 *
Hg (mg.L ⁻¹)	0,000 2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
K (mg.L ⁻¹)	0,016	8,743	8,008	7,923	9,578	10,8*	11,1*	4,014	3,997	3,772
Na (mg.L ⁻¹)	0,12	532*	685*	685*	510*	538*	557*	154*	137*	142*
Cr ⁶⁺ (mg.L ⁻¹)	0,031	< LQ	< LQ	< LQ	0,046 ⁽²⁾	0,039 ⁽²⁾	0,054 ⁽²⁾	8,27 ⁽²⁾	< LQ	5,64 ⁽²⁾
Cr ³⁺ (mg.L ⁻¹)	0,001	14,4 ⁽²⁾	3,03 ⁽²⁾	4,29 ⁽²⁾	10,9 ⁽²⁾	7,12 ⁽²⁾	8,07 ⁽²⁾	4,53 ⁽²⁾	1,63 ⁽²⁾	2,78 ⁽²⁾
NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,019	0,098	< LQ	0,059	0,076	0,203	< LQ	< LQ	0,203	0,230
SO ₄ ⁻² (mg.L ⁻¹)	0,101	397*	448*	361*	238*	13,7*	237*	0,310	13,07	60,9
NH ₃ -N (mg.L ⁻¹)	0,340	12,1*	13*	11,8*	6,56*	2,59*	8,50*	2,98*	2,59*	2,37*
S ⁻² (mg.L ⁻¹)	0,064	< LQ	< LQ	< LQ	0,474	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
OD (mg.L ⁻¹)	0,60	3,19 ⁽¹⁾	1,98 ⁽¹⁾	2,50 ⁽¹⁾	2,42 ⁽¹⁾	2,36 ⁽¹⁾	2,38 ⁽¹⁾	3,15 ⁽¹⁾	3,01 ⁽¹⁾	3,34 ⁽¹⁾
Salinity (g/L)	---	1,9	2,4	2,4	1,8	0,7	2,0	0,8	0,7	0,7
STD (mg.L ⁻¹)	2,00	3,00	3,20	3,40	2,60	2,80	2,80	1008*	910	876
pH	2,0	5,85	6,45	6,51	6,85	6,95	6,82	6,27	6,01	6,06
E _h (mV) a 25°C	---	33,7	17,4	20,8	87,6	41,9	1,0	178,8	169,7	165,6
TA (°C)	1,00	21,0	21,0	21,0	23,0	23,0	22,0	23,0	22,0	20,0
TAr (°C)	-10	21,0	21,0	21,0	27,0	25,0	23,0	22,0	22,0	18,0
CA (mg.L ⁻¹)	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
σ (μS.cm ⁻¹ a 25°C)	---	3,15	5,32	5,36	4,03	4,26	4,42	1551	1402	1350
CT (NMP/100 mL)	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	166*	60,2*	1,0*	< LQ	34,3*	5,2*
DBO (mg.L ⁻¹)	2,00	10,6*	14,0*	15,6*	14,4*	10,0*	25,0*	14,4*	10,0*	8,20*
DQO (mg.L ⁻¹)	6,00	35,5*	46,0*	51,4*	47,7*	33,7*	83,5*	47,7*	33,7*	27,3*
OG (mg.L ⁻¹)	1,00	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

Cl. - Cloreto; Cr⁶⁺ - Cromo Hexavalente; Cr³⁺ - Cromo trivalente; NO₃⁻ - Nitrito; SO₄⁻² - Sulfato; NH₃-N - Nitrogênio Amônia; S⁻² - Sulfeto; OD - Oxigênio Dissolvido; STD - Sólidos Totais Dissolvidos; TA - Temperatura da amostra; TAr - Temperatura do Ar; CA - Carbonato Alcalino; σ - Condutividade; CT - Coliformes Termotolerantes; NMP - Número Mais Provável; DBO - Demanda Bioquímica de oxigênio; DQO - Demanda Química de Oxigênio; OG - Óleos e Graxas; LQ - Limite de quantificação; *Valores e concentrações acima dos padrões estabelecidos pelas agências ambientais brasileiras

⁽¹⁾ Valores e concentrações baixo dos padrões estabelecidos pelas agências ambientais brasileiras

⁽²⁾ Parâmetros que não são contemplados pelas normas e padrões brasileiros

Tabela 11 - Resultados das análises físico-químicas das águas superficiais e subterrâneas dos poços P4, P5, P6 e PB (ver localização na figura 11).

Parâmetro (unidade)	LQ	Águas Subterrâneas				Águas Superficiais	
		P4 4,33 m	P5 2,65 m	P6 7,10 m	PB 16,5 m	Açude 1	Açude 2
Al (mg.L ⁻¹)	0,006	0,122	0,030	0,202	0,010	0,021	0,034
Ca (mg.L ⁻¹)	0,020	6,265	209*	2,690	5,263	14,4*	2,967
Cl (mg.L ⁻¹)	0,083	58,4	1686*	143*	16,9	158	80,9
Cr total (mg.L ⁻¹)	0,003	5,914*	18,8*	8,695*	<LQ	13,5*	<LQ
Fe (mg.L ⁻¹)	0,006	0,080	1,799*	0,207	0,037	0,440*	0,798*
Mg (mg.L ⁻¹)	0,013	1,714	20,6	4,912	1,454	4,467*	2,964*
Mn (mg.L ⁻¹)	0,001	0,039	0,233	0,102	0,183	0,061	0,051
Hg (mg.L ⁻¹)	0,0002	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
K (mg.L ⁻¹)	0,016	1,180	7,413	3,717	1,247	4,833*	0,691
Na (mg.L ⁻¹)	0,12	52,2	1538*	88,3	10,6	99,6	46,3
Cr ⁶⁺ (mg.L ⁻¹)	0,031	2,04 ⁽²⁾	8,53 ⁽²⁾	1,31 ⁽²⁾	<LQ	<LQ	<LQ
Cr ³⁺ (mg.L ⁻¹)	0,001	3,87 ⁽²⁾	10,3 ⁽²⁾	7,39 ⁽²⁾	<LQ	13,50*	<LQ
NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,019	3,44	<LQ	1,02	1,16	<LQ	0,277
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	0,101	36,3	519*	80,8	0,889	43,0	7,39
NH ₃ -N (mg.L ⁻¹)	0,340	0,650	7,16*	2,79*	0,399	0,851	1,62*
S ²⁻ (mg.L ⁻¹)	0,064	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
OD (mg.L ⁻¹)	0,60	3,57 ⁽¹⁾	3,56 ⁽¹⁾	3,12 ⁽¹⁾	4,58 ⁽¹⁾	3,29 ⁽¹⁾	3,61 ⁽¹⁾
Salinity (g/L)	---	0,2	4,9	0,4	0,0	0,6	0,2
STD (mg.L ⁻¹)	2,00	296	608	718	84,0	694*	3,00
pH	2,0	5,51	7,00	6,27	5,50	7,55	7,04
E _h (mV) a 25°C	---	226,9	175	205,6	155,7	28,85	73,55
TA (°C)	1,00	20,0	23,0	22,0	19,0	20,0	20,0
TAr (°C)	-10	17,0	23,0	27,0	14,0	17,0	17,0
CA (mg.L ⁻¹)	1,00	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
σ (μS.cm ⁻¹ a 25°C)	---	453 ⁽²⁾	937 ⁽²⁾	1094 ⁽²⁾	131 ⁽²⁾	1076 ⁽²⁾	4,04
CT (NMP/100 mL)	1,00	<LQ	8,5*	<LQ	<LQ	150	7,5
DBO (mg.L ⁻¹)	2,00	4,00	30,0*	7,20*	2,40	9,20	4,60
DQO (mg.L ⁻¹)	6,00	13,3*	99,4*	24,2*	8,03	30,9*	15,3*
OG (mg.L ⁻¹)	1,00	<LQ	3,37 ⁽²⁾	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

Cl - Cloreto; Cr⁶⁺ - Cromo Hexavalente; Cr³⁺ - Cromo trivalente; NO₃⁻ - Nitrato; SO₄²⁻ - Sulfato; NH₃-N - Nitrogênio Amoniacal; S²⁻ - Sulfeto; OD - Oxigênio Dissolvido; STD - Sólidos Totais Dissolvidos; TA - Temperatura da amostra; TAr - Temperatura do Ar; CA - Carbonato Alcalino; σ - Condutividade; CT - Coliformes Termotolerantes; NMP - Número Mais Provável; DBO - Demanda Bioquímica de oxigênio; DQO - Demanda Química de Oxigênio; OG - Óleos e Graxas;

LQ - Limite de quantificação; *Valores e concentrações acima dos padrões estabelecidos pelas agências ambientais brasileiras

⁽¹⁾ Valores e concentrações baixo dos padrões estabelecidos pelas agências ambientais brasileiras

⁽²⁾ Parâmetros que não são contemplados pelas normas e padrões brasileiros

Table 12 – Resultados das análises físico-químicas dos solos dos poços P1, P2, P3 e PB (ver localização na Fig. 11).

Parâmetro (unidades)	LQ	Solos			
		P1 3,20 m	P2 80 cm	P3 2 m	PB 5 m
Al (mg.L ⁻¹)	0,006	12871	17950	11688	16183
Co (mg.L ⁻¹)	0,140	1,23	2,25	<LOQ	<2,0
Fe (mg.L ⁻¹)	0,006	9547	12676	6248	31871
Mn (mg.L ⁻¹)	0,001	33,2	62,8	25,4	13,7
Hg (mg.L ⁻¹)	0,0002	<0,02	<0,02	<0,02	<0,08
Cr total (mg.L ⁻¹)	0,003	174*	4085*	19,7	23,4
N Kjeldahl (mg.L ⁻¹)	0,340	8,80	18,0	11,8	7,29
pH	2,0	4,76	6,93	6,56	5,78
E _h (mV) a 25°C	---	181,85	165,75	194,15	220,85
S ²⁻ (mg.L ⁻¹)	0,064	<0,10	99,8	<0,10	<0,10
Umidade (%)	0,0001	19,7	34,9	22,2	20,1

S²⁻ – Sulfeto; LQ – Limite de quantificação; *Valores e concentrações acima dos padrões estabelecidos pelas agências ambientais brasileiras

A figura 45 ilustra um modelo conceitual simplificado da área de estudos, com indicativo de concentrações de Cr total, pH, Eh e as profundidades correspondentes para cada poço analisado.

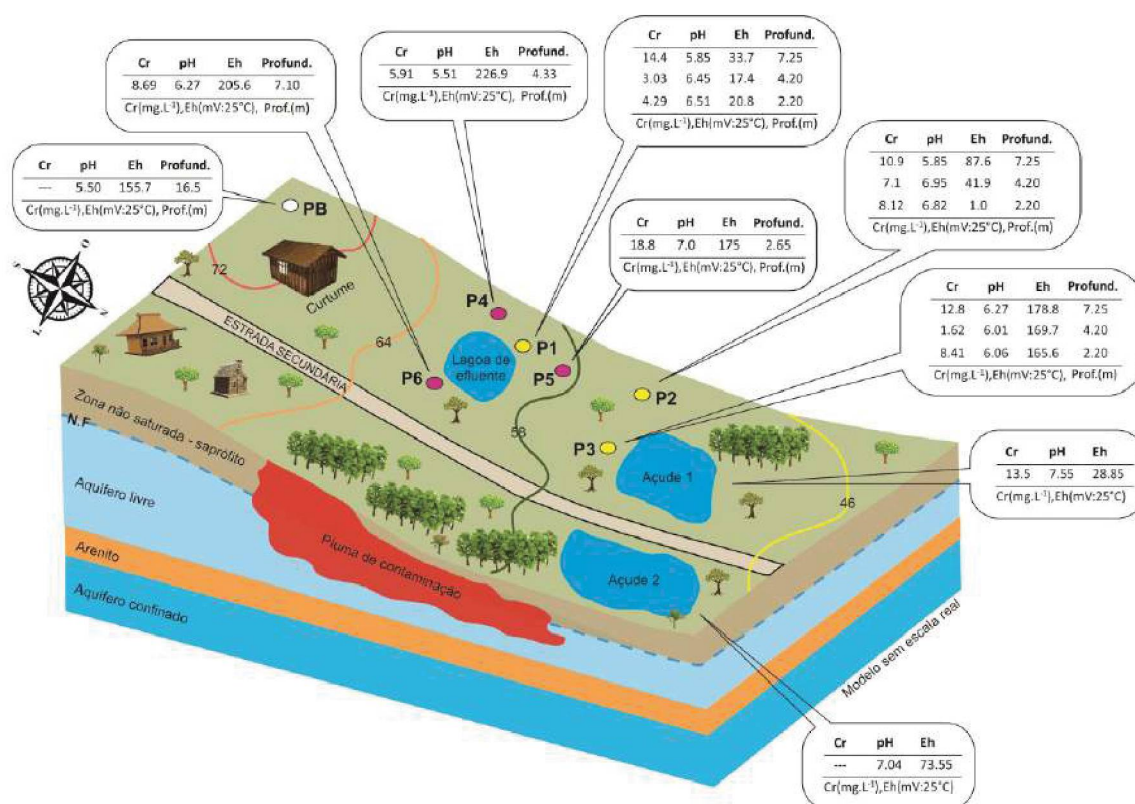


Figura 45 – Modelo conceitual simplificado da área de estudos.

Considerando todos os fatores e resultados obtidos é possível sugerir às indústrias do setor e correlatas a adoção de medidas de produção mais limpa. Segundo Ganem (2007) entre as principais medidas está a redução do consumo de água, e a substituição de lavagens contínuas por lavagens por carga, com volume de água patronizado. Outra medida consiste em reduzir a quantidade de produtos químicos empregados. Muitas vezes, 60 % do que foi inicialmente aplicado permanece nas águas residuais. O sulfeto de sódio, e o cal podem ser substituídos por aminas e enzimas ou utilizados em menor quantidade.

As águas residuais, que contêm grande quantidade de reagentes, podem ser inteiramente recuperadas, após a retirada de impurezas, e utilizadas mediante a reposição de produtos. A reciclagem dos banhos nas peles durante o curtimento, permite o reuso dos sais de Cr e sua redução nos efluentes. Outros aspectos importantes são a diminuição dos resíduos sólidos, reduzindo a poluição, o uso de água, energia, insumos químicos e minimizando os custos das estações de tratamento. Entre as melhores medidas para eliminar ou reduzir o impacto do Cr no ambiente é substituí-lo, ainda que parcialmente, por outros produtos menos poluentes, como taninos e curtentes sintéticos, no entanto, poucos curtumes têm realizado essa substituição, pois ela afeta as características do produto final, o couro (Ganem 2007).

De acordo dados da CETESB (2010), entre as técnicas de remediação de aquíferos contaminados o bombeamento e tratamento é uma das mais utilizadas no sudeste do Brasil. A técnica consiste no bombeamento da água contaminada até a superfície para posterior tratamento e remoção de contaminantes e, em alguns casos, rejeição da água tratada no aquífero (U. S. EPA 1996).

6.3 Petrografia microscópica

As figuras 46, 47 e 48 ilustram as fotomicrografias das lâminas para três amostras de arenito coletadas próximas da área de estudo (ver localização na Fig. 11). A porosidade observada nas três lâminas descritas é intergranular, com uma porcentagem estimada de 25%, sendo os outros constituintes 70% quartzo e 5% feldspato. Os grãos são arredondados à subangulosos, bimodais, com segregação

granular por tamanho e o predomínio de contatos pontuais. Em alguns grãos de quartzo foi possível observar a presença de extinção ondulante e quartzos policristalinos.

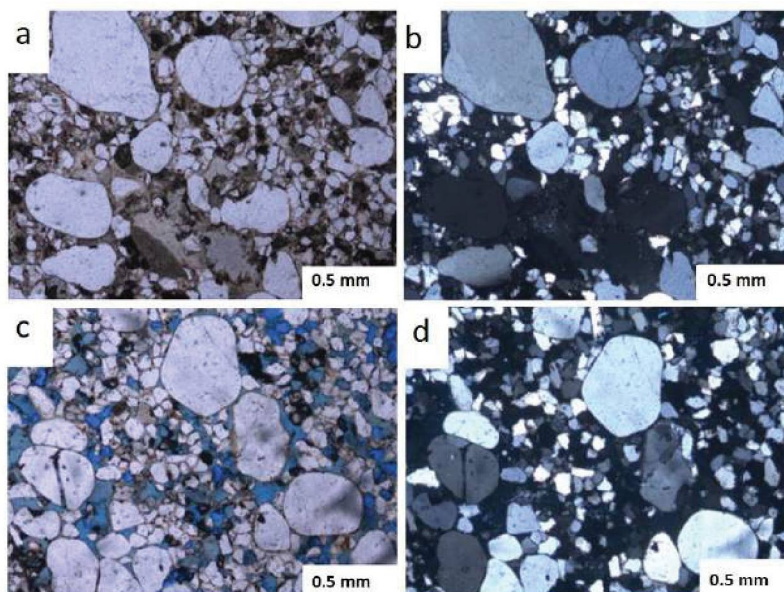


Figura 46 – Amostra 1 (aumento de 4x): (a) polarizador descruzado e lâmina sem tingimento, (b) polarizador cruzado e lâmina sem tingimento, (c) polarizador descruzado e lâmina com tingimento, (d) polarizador cruzado e lâmina com tingimento

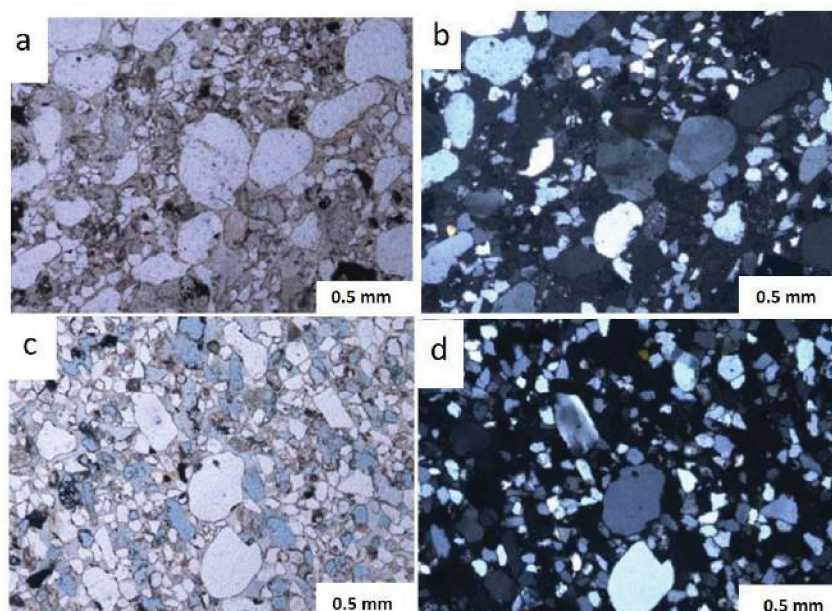


Figura 47 – Amostra 2 (aumento de 4x): (a) polarizador descruzado e lâmina sem tingimento, (b) polarizador cruzado e lâmina sem tingimento, (c) polarizador descruzado e lâmina com tingimento, (d) polarizador cruzado e lâmina com tingimento

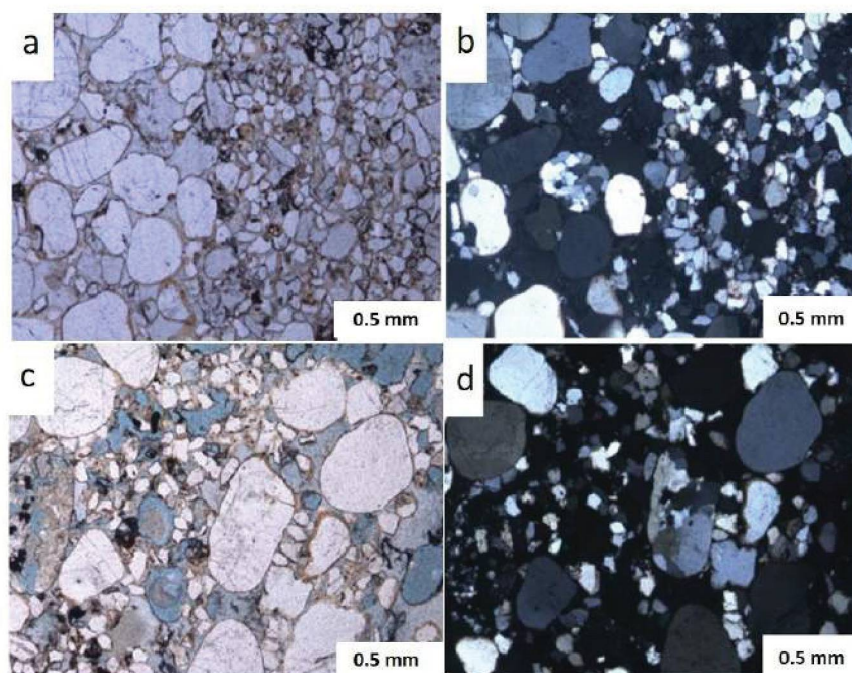


Figura 48 – Amostra 3 (aumento de 4x): (a) polarizador descruzado e lâmina sem tingimento, (b) polarizador cruzado e lâmina sem tingimento, (c) polarizador descruzado e lâmina com tingimento, (d) polarizador cruzado e lâmina com tingimento.

6.4 Geoquímica de solo: granulometria, difração e fluorescência de raios-X

6.4.1 Granulometria

Com o propósito de observar as diferenças na classificação granulométrica e inferir a respeito do processo de evolução do solo dos perfis, foram realizados ensaios de granulometria a *laser*, seguindo os procedimentos da ABNT – NBR 7181/84.

As figuras 49 a 52 apresentam os gráficos da distribuição granulométrica para a amostra 1: 430/17A (poço PB), amostra 2: 430/17B (poço P1), amostra 3: 430/17C (poço P2) e amostra 4: 430/17D (poço P3), descritas no item 4.5 (petrografia microscópica).

É possível observar nos quatro gráficos abaixo que no eixo das abscissas (x), e no intervalo de 10 a 100 micras, que compreende a faixa de varredura das partículas, ocorrem partículas de tamanho silte (< 62 micras = 0,0062 mm) a areia (> 62 micras) ocorre maiores porcentagens do canal (4 a 6 %): eixo das ordenadas no lado direito do

gráfico. A curva em verde nos gráficos apresenta a passagem de partículas em porcentagem, cuja maior ascendência é observada a para a amostra 430/17D (poço P3).

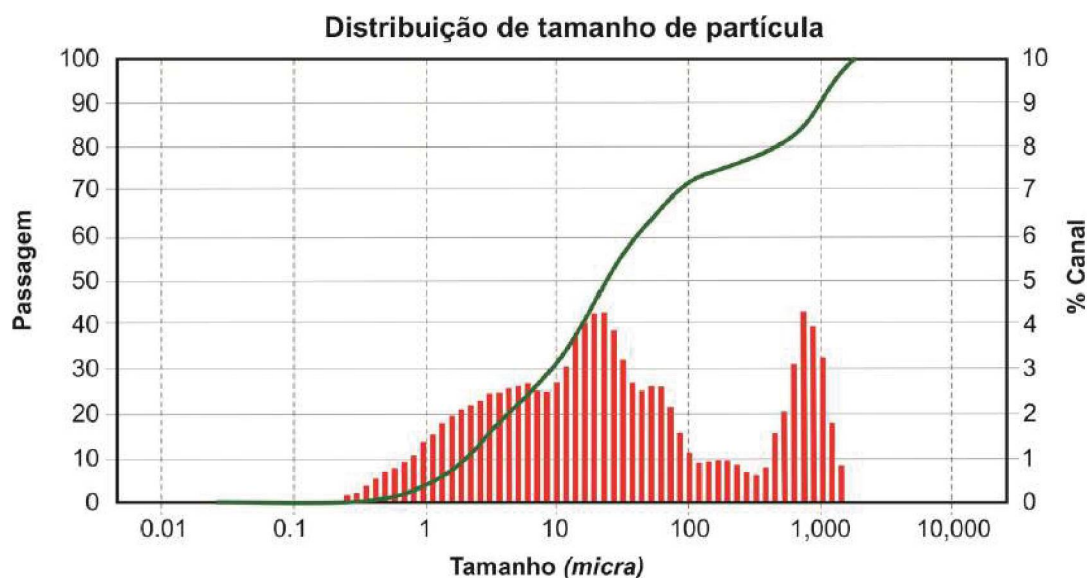


Figura 49 – Distribuição do tamanho das partículas para amostra 430/17A.

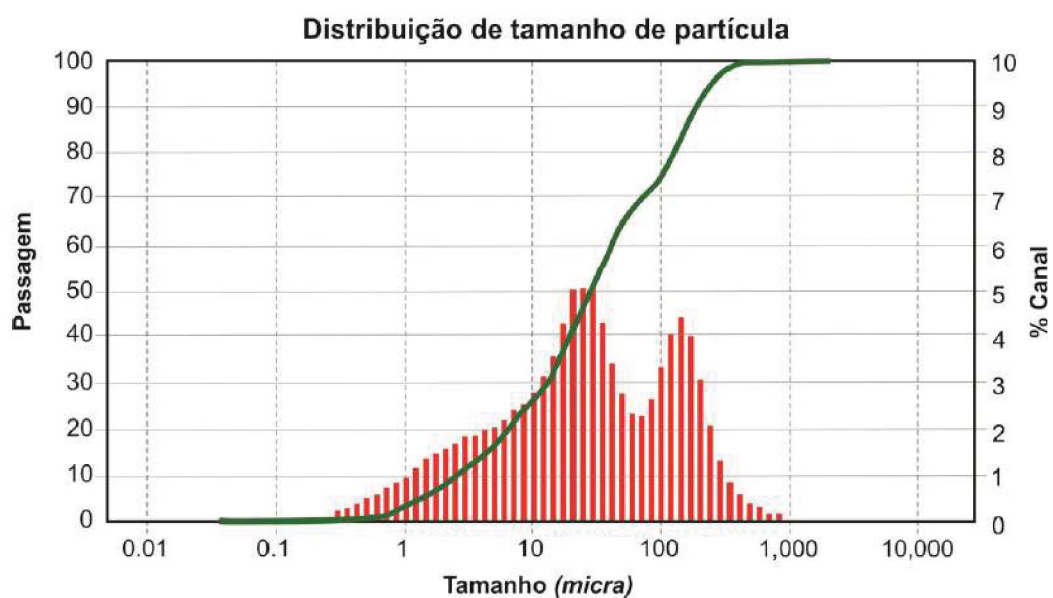


Figura 50 – Distribuição do tamanho das partículas para amostra 430/17B.

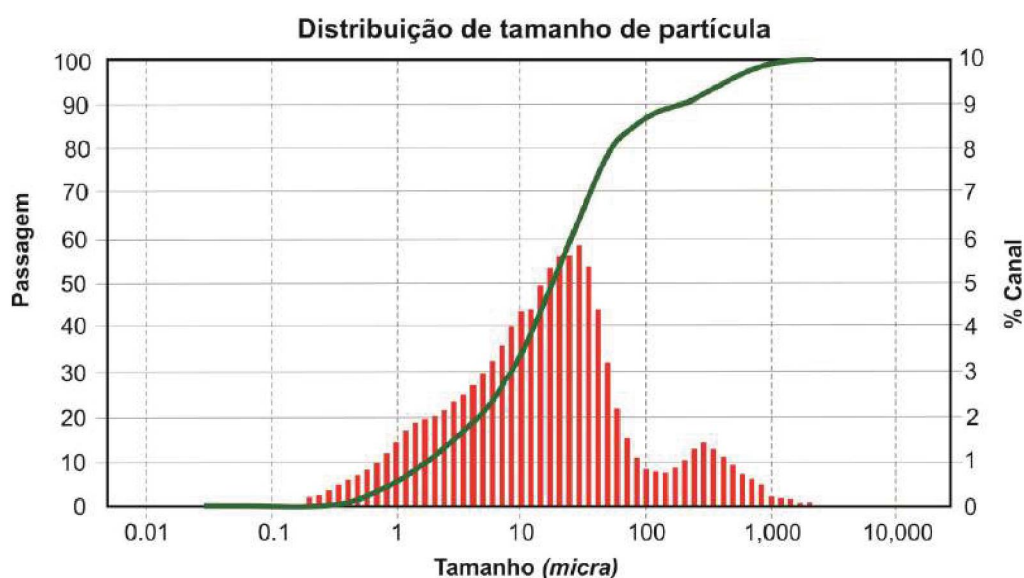


Figura 51 – Distribuição do tamanho das partículas para amostra 430/17B.

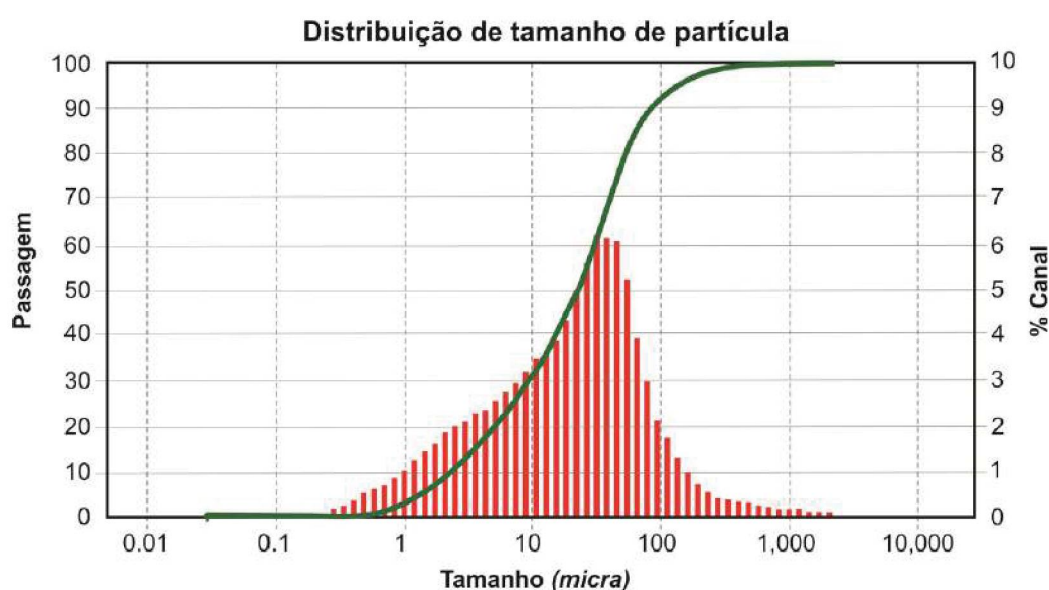


Figura 52 – Distribuição do tamanho das partículas para amostra 430/17B.

6.4.2 Fluorescência de raios-X

A tabela 13 mostra o percentual de composição química para as amostras de solo conforme a seguinte identificação: poço branco: 430/17A, poço P1: 430/17B, poço P2: 430/17C e P4: 430/17D. No mesmo é identificado a porcentagem de Perda ao Fogo (P.F.) cujo ensaio foi realizado a 1.000°C por duas horas e os resultados normalizados

para 100 %. A análise semiquantitativa possui certo caráter subjetivo e interpretativo. São aceitáveis variações na ordem de ± 10 % nas concentrações indicadas no quadro abaixo, assim como falsas indicações positivas e/ou negativas de elementos em baixas concentrações (traços).

As composições químicas indicadas para cada amostra, apresentaram variações significativas. Para a amostra 430/17A (poço PB) as composições ficaram na faixa de 0,1 a 1,1 % e perda ao fogo de 6,46 %. No entanto, o SiO_2 apresentou 61,4 %, o Al_2O_3 com um percentual de 22,3 e o Fe_2O_3 com 7,7 %.

Na amostra 430/17B (poço P1) a maioria das composições químicas está na faixa de 0,1 a 0,8 % e perda ao fogo de 3,80 %. Para essa mesma amostra o SiO_2 também foi elevado, com percentagem de 81,5 e Al_2O_3 em 10,5 % (aceitável para o método).

A amostra 430/17C apresentou perda ao fogo de 18,20 % e composições de maior porcentagem para SiO_2 com 42,7 %, Al_2O_3 com 14,9 % e CaO com 12,3 %. As demais composições na faixa de 0,1 a 5,7 % para a mesma amostra.

Para a amostra 430/17D (poço P3) a perda ao fogo foi de 5,18 % e predominou as porcentagem de 0,1 a 2 % para as composições químicas, com exceção do alto para SiO_2 com 79,2 % e Al_2O_3 com 11,4 % (dentro do aceitável pelo método).

Tabela 13 - Percentual de composição química para as amostras de solo do poço PB, P1, P2 e P3, respectivamente.

Amostra 430/17A	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	K_2O (%)	MgO (%)	SO_3 (%)
	61,4	22,3	7,7	1,1	0,4	0,2	0,1
	Na_2O (%)	CaO (%)	P_2O_5 (%)	ZrO_2 (%)	Cl (%)	L.F. (%)	
	0,1	0,1	0,1	0,1	< 0,1	6,46	
Amostra 430/17B	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	SO_3 (%)	K_2O (%)	MgO (%)
	81,5	10,5	2,6	0,8	0,2	0,2	0,1
	CaO (%)	Na_2O (%)	Cl (%)	ZrO_2 (%)	P_2O_5 (%)	L.F. (%)	
	0,1	0,1	0,1	0,1	< 0,1	3,8	
Amostra 430/17C	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	Fe_2O_3 (%)	SO_3 (%)	Cr_2O_3 (%)	TiO_2 (%)
	42,7	14,9	12,3	5,7	2,5	1,4	1,0
	MgO (%)	K_2O (%)	Na_2O (%)	P_2O_5 (%)	Cl (%)	ZrO_2 (%)	L.F. (%)
	0,6	0,3	0,2	0,1	0,1	< 0,1	18,2
Amostra 430/17D	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	K_2O (%)	CaO (%)	MgO (%)
	79,2	11,4	2,0	1,0	0,3	0,3	0,3
	Na_2O (%)	SO_3 (%)	P_2O_5 (%)	ZrO_2 (%)	Cl (%)	L.F. (%)	
	0,1	0,1	0,1	0,1	< 0,1	5,18	

P.F. = Perda ao Fogo

6.4.3 Difração de raios-X

Os resultados obtidos para análise de solo por meio de difração de raios-X são apresentados em difratogramas e os minerais foram identificados com o auxílio do *software X'Pert Highscore Plus*, que faz uma procura automática dos picos dos diferentes minerais. Analisando os difratogramas das figuras 53 à 56 é possível verificar que todos os solos analisados apresentam um padrão de picos em relação a alguns minerais, como a caulinita e o quartzo.

A formação da caulinita se dá, preferencialmente, em ambientes muito diluídos, com muita lixiviação ou presença de ácidos orgânicos, CO₂, provenientes de compostos ricos em matéria orgânica.

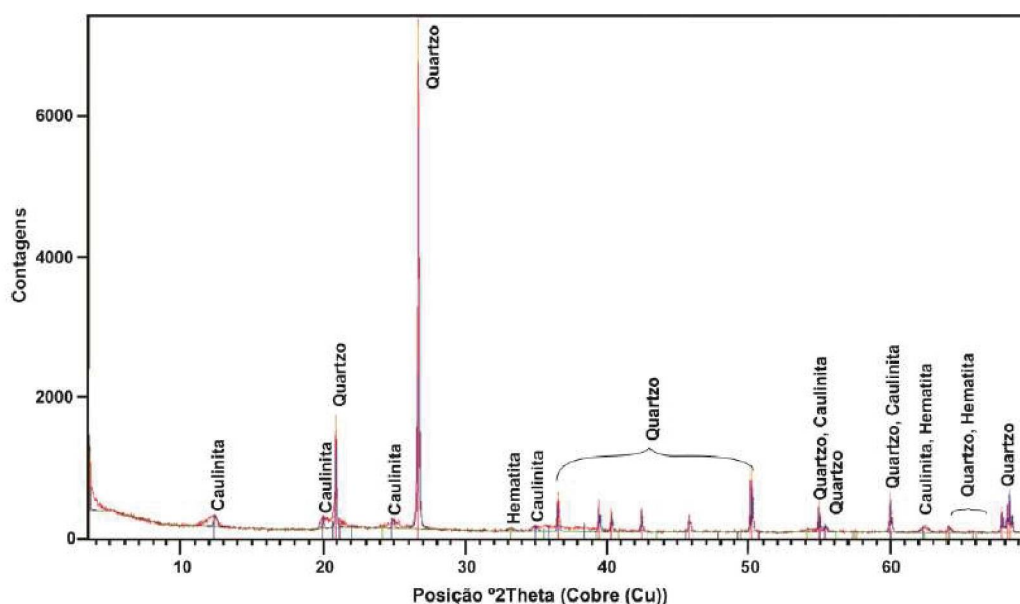


Figura 53 – Picos dos respectivos minerais, a partir dos difratogramas gerados no *software X'Pert Highscore Plus* para a amostra 1 (43017 A)

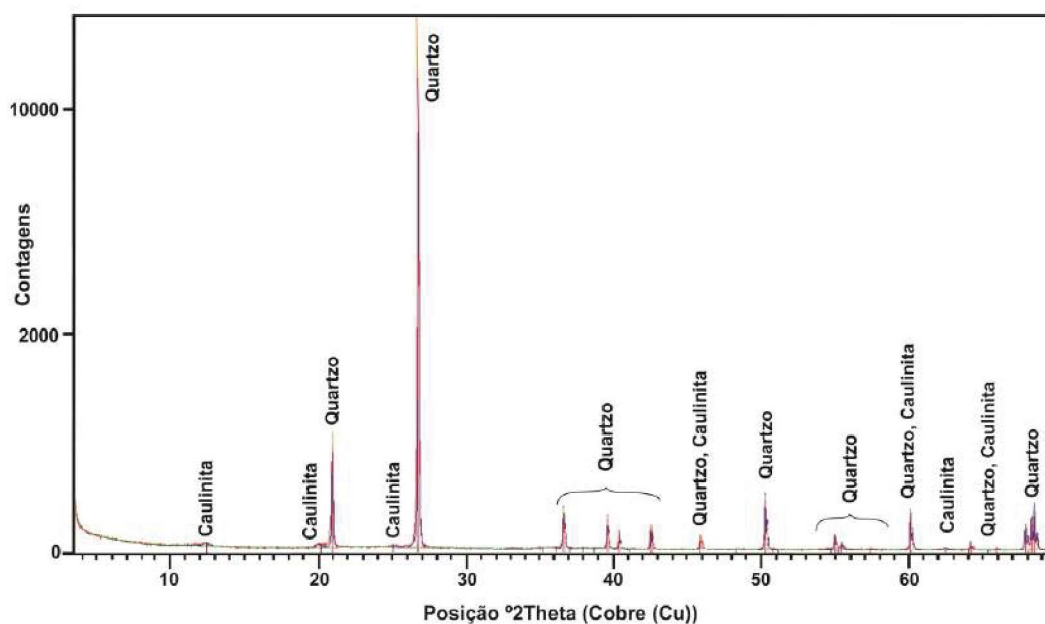


Figura 54 – Picos dos respectivos minerais, a partir dos difratogramas gerados no *software X'Pert Highscore Plus* para a amostra 2 (43017 B)

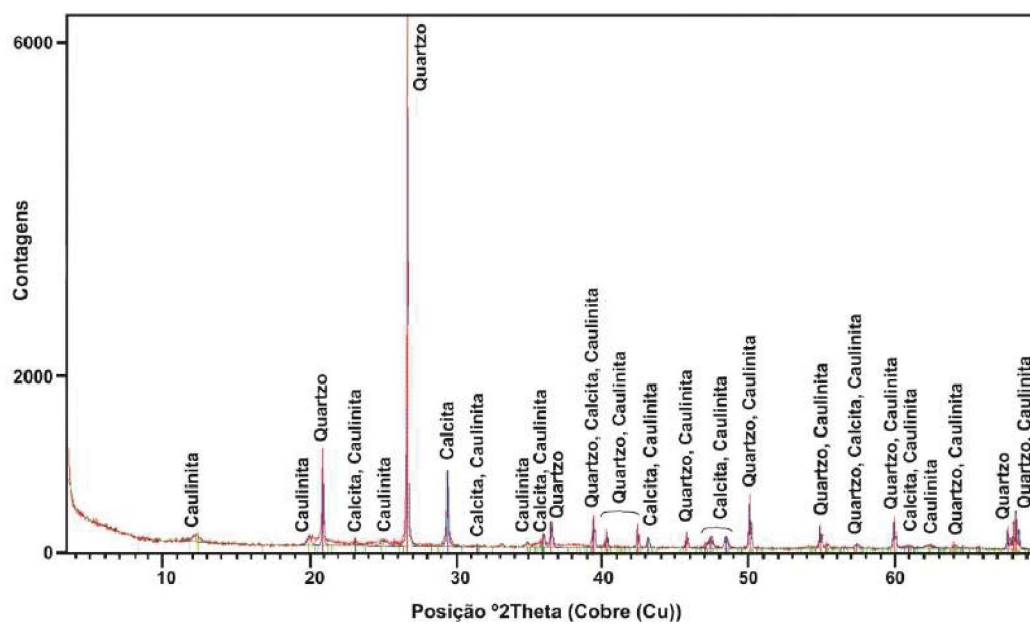


Figura 55 – Picos dos respectivos minerais, a partir dos difratogramas gerados no *software X'Pert Highscore Plus* para a amostra 3 (43017 C).

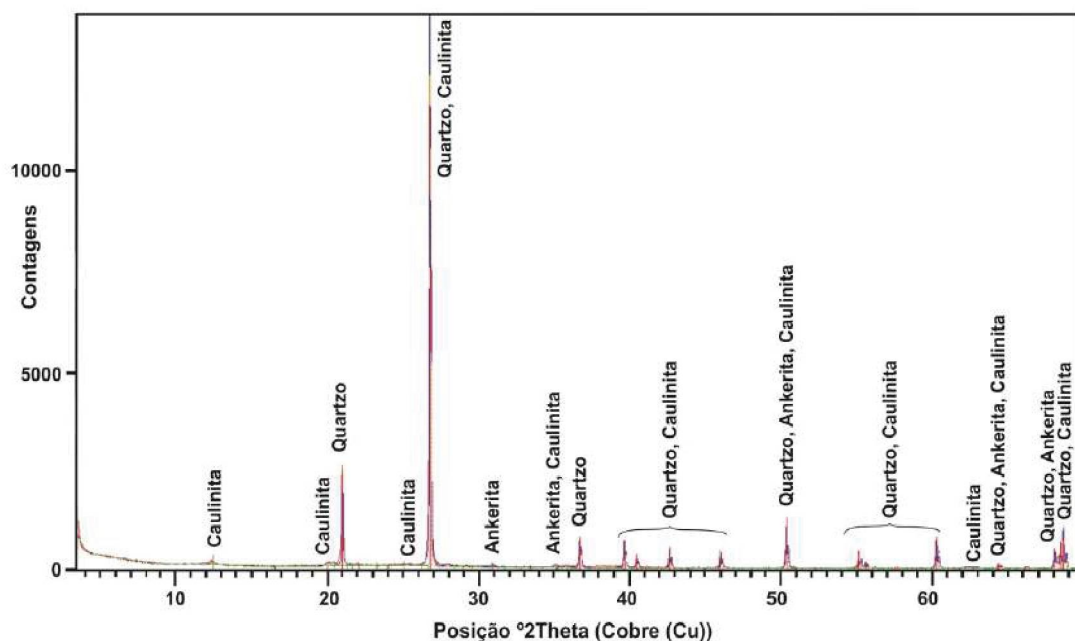


Figura 56 – Picos dos respectivos minerais, a partir dos difratogramas gerados no *software X'Pert Highscore Plus* para a amostra 4 (43017 D).

6.5 Artigos

O primeiro artigo oriundo da tese de doutorado aqui apresentada, intitulado *Geophysical and physicochemical investigations of an area contaminated by tannery waste: a case study from southern Brazil*, foi publicado em 12 de agosto de 2019 sob o DOI: <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8536-1>. O segundo, denominado *Impact analysis of soil, surface and groundwater in tannery area, southern Brazil*, foi submetido e até a entrega desta tese os autores não tinham um parecer da revista científica.

As listas de figuras, fotos e tabelas desta tese não contemplam as figuras e tabelas apresentadas nos artigos subsequentes. Os itens contidos nos mesmos também não integram o sumário da tese. Assim como a formatação que difere do restante do documento (tese), em razão da adaptação para as revistas aos quais foram submetidos.

6.5.1 Artigo 1

Geophysical and physicochemical investigations of an area contaminated by tannery waste: a case study from southern Brazil

Alice Marques Pereira Lau¹ · Francisco José Fonseca Ferreira² · Rodoilton Stevanato³ · Ernani Francisco da Rosa Filho⁴

¹ Federal University of Paraná, Department of Geology, Graduate Program in Geology. Cel. Francisco H. dos Santos Avenue, 100, Polytechnic Center, P. O. Box 19045, Postal Code 81531-980, Curitiba, Paraná, Brazil. E-mail: alicegeofisica@gmail.com

² Federal University of Paraná, Department of Geology, Laboratory for Research in Applied Geophysics. Cel. Francisco H. dos Santos Avenue, 100, Polytechnic Center, P.O. Box 19045, Postal Code 81531-980, Curitiba, Paraná, Brazil. E-mail: francisco.ferreira@ufpr.br

³ Federal University of Paraná, Department of Geology, Laboratory for Research in Applied Geophysics. Cel. Francisco H. dos Santos Avenue, 100, Polytechnic Center, P.O. Box 19045, Postal Code 81531-980, Curitiba, Paraná, Brazil. E-mail: rodoilton@ufpr.br

⁴ Federal University of Paraná, Department of Geology, Laboratory of hydrogeological research. Cel. Francisco H. dos Santos Avenue, 100, Polytechnic Center, P. O. Box 50002, Postal Code 81531-980, Curitiba, Paraná, Brazil. E-mail: ernani@ufpr.br

Abstract

The process of tanning bovine leather produces several types of waste that, due to their high organic load, can deplete the dissolved oxygen in watercourses. The scope of this study is the investigation of the shallow subsurface by geophysical methods of electrical resistivity (ER) and induced polarization (IP) and physicochemical analyses of water samples in an area in southern Brazil in which a tannery industry is located. The main element used in this sector is chromium (Cr), and the concentration and mobility of this element are related to its speciation. To obtain the geophysical data, 12 resistivity survey lines were performed in a dipole-dipole array ($AB = MN = 10$ m) at six investigation levels ($\cong 15$ m deep). The geophysical results were represented in two- and three-dimensional models that characterized the contaminant plume by low resistivities (< 50 Ohm.m) that coincide predominantly with low chargeabilities (< 3 mV/V) in contrast to elevated indices (> 50 Ohm.m and > 3 mV/V), which were interpreted as regoliths and underlying uncontaminated sandstones. The models made it possible to estimate the dimensions of the contaminant plume (50×60 m and 7 m deep) and to determine that its flow direction was preferentially downstream. Some of the analyzed physicochemical parameters, such as chromium, iron, and ammoniacal nitrogen concentrations; biochemical and chemical oxygen demand; and conductivity (σ), exceeded the maximum values or concentrations recommended by Brazilian references. The occurrence of hexavalent chromium seems to be associated with slightly acidic and oxidizing environments. The results suggest that the contaminated area is restricted to the area near the pollution source. Studies using this approach could contribute to environmental management.

Keywords Tannery · contamination · resistivity · chargeability · 3D modeling · physicochemical analyses

Introduction

Tanneries produce numerous wastes that contain high concentrations of metals and organic matter and may cause various types of damage to the environment, such as exhaustion of the dissolved oxygen in watercourses. Chromium (Cr), the main element used in the tanning industry, can be considered a public health problem due to its toxic effects, which occur even when it is present in low concentrations and when it is widely distributed in the environment. Cr has two oxidation states in the natural environment: Cr^{3+} is less mobile and has low toxicity, whereas Cr^{6+} is mobile and toxic and has been scientifically proven to be carcinogenic (U.S. EPA, 2000, ATSDR 2012 and Bertolo et al. 2009). Currently, no alternative tanning agents are available that are able to completely replace basic chromium sulfate in the production of leather articles while meeting the requirements for quality, facility of application and competitive manufacturing cost (Black et al. 2013 and Gutterres 2011).

The scope of this study is investigation of the shallow subsurface by geophysical methods (electrical resistivity and induced polarization) and physicochemical analyses of water samples in an area of southern Brazil in which there is a bovine tannery industry. Latin American countries, led by Brazil and including Argentina and Mexico, have increased their joint cooperation in the world production of bovine leather.

Brazil is emerging in the leather industry, with a growing appearance in the worldwide ranking. It contributed 3.7% in 1998, 4.1% in 2002, and 7.3% in 2006. It occupies the 4th position, surpassing traditional global producers such as South Korea and the former USSR (FAO 2016).

The tannery industry activities in the study area have been ongoing since the 1990s, capturing approximately 0.00070 m³/s of shallow waters of the Boa Vista stream (Fig. 1). However, concern for appropriate tannery waste disposal in Brazil is recent, and precautions and prior studies are rare. The transformation of animal skins into leather involves three main stages, preparation for tanning, tanning and finishing (Ganem 2007).

Geophysical science applies the principles of physics to the study of the Earth in an indirect and noninvasive way. Telford et al. (1990), Kearey et al. (2002), Reynolds (2003), Milsom and Erikssen (2016) and Braga (2016) describe the theoretical fundamentals of geophysical methods.

Geophysical methods were conducted with the main purpose of detecting and delimiting the contamination plume (in two and three dimensions) to determine the groundwater flow and thereby verify the effectiveness of their application. The acids and salts in effluents released by tanneries increase the total concentration of solids in soil and groundwater, making them more electrically conductive; for this reason, these geophysical methods, supported by physicochemical analyses, are widely used in similar environmental contexts. Kaya et al. (2007), Mondal et al. (2009), Helene et al. (2016), Moreira et al. (2017) and Castelluccio et al. (2018) describe geophysical applications in environmental studies.

In the area of worldwide bovine leather production, studies of this nature are rare, and this constitutes the fundamental interest of this research. Compared to direct analyses, geophysical methods have lower cost and higher operational agility. Thus, the geophysical results can guide in situ sampling and thereby contribute to assertive environmental management measures.

The physicochemical parameters measured in this study were selected based on knowledge of the processes that produce tannery effluents and according to Brazilian Standard NBR 9897 of the Brazilian Association of Technical Standards (ABNT 1987a). Such analyses make it possible to identify and quantify the ionic elements and species present in these compounds and to associate their effects with environmental problems, making it possible to identify natural processes and anthropogenic alterations. Among the main physicochemical parameters analyzed are metals such as chromium, iron, manganese, hexavalent chromium, and trivalent chromium as well as temperature, redox potential, potential of hydrogen, conductivity, ammoniacal nitrogen, biochemical oxygen demand and chemical oxygen demand. Amir et al. (2008), Bhuiyan et al. (2010), Mondal and Singh (2011), Religa et al. (2011), Shakir et al. (2011), Calheiros et al. (2012), Saeed et al. (2012), Martino et al. (2013), and Paul et al. (2014) have presented the application of these physicochemical analyses in environmental studies.

Geology and location of the study area

Regionally, two distinct lithologies exist in the study area. The area comprises fluvial-eolic sandstones related to the Botucatu Formation, the Transboundary Guarani Aquifer System (Sindico and Hawkins 2015) and basic and intermediate volcanic rocks of the Serra Geral Formation (Reis et al. 2014).

Quaternary deposits derived from erosion of the mentioned units can be found in the region. These Quaternary deposits are formed by slope gravitational sediments (eluvium and colluvium) grading to an alluvial fan system and anastomosed channels, including undifferentiated fluvial deposits, with gravel and sand of fluvial channels and floodplain muds (CPRM, 2005). Figure 1 presents the geology of the study area.

The geology of the study area is composed of Quaternary sediments from the alluvial plain that overlies the sandstones of the Botucatu Formation.

The ground level (quota between 75 and 55 m) makes it possible to measure the water table at different depths, such as 10 m (upstream) and near the surface or at approximately 2 and 5 m (downstream). The water table delimits the saturation zone of the aeration zone of the soil. Just below the water table, groundwater fills all of the porous and permeable spaces of the soil (free aquifer) by occurrence of the confined. The study area is located in the municipality of Portão (Fig. 1) in the state of Rio Grande do Sul in southern Brazil. In a hydrographic context, Boa Vista stream and its tributaries can be considered the main existing water resources around the area (Fig. 1). The stream drainage is more relevant due to its proximity (approximately 500 m) to the study area. Its course initially runs SW-NE until it reaches Portão municipality, where its direction reverses and it flows south until it drains into

the Sinos River. Maltchik et al. (2010) describe the geographical aspects of the Sinos River Basin, which totally or partially reaches 32 municipalities.

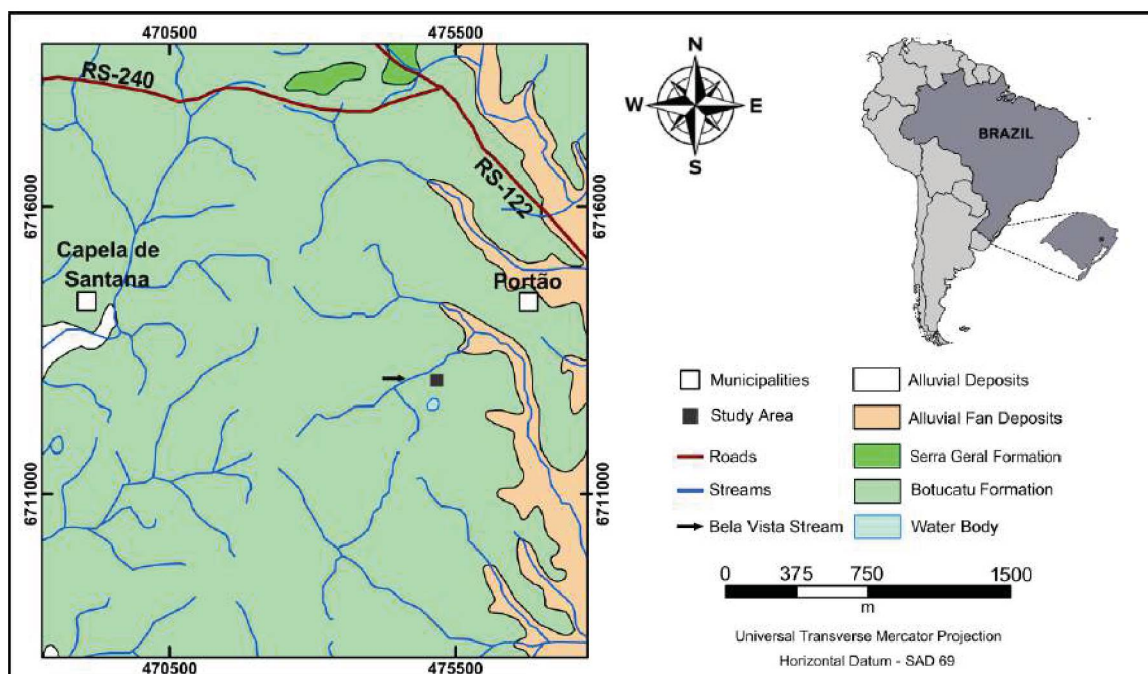


Fig. 1 Geological map indicating the location of the study area. Modified from CPRM (2006)

Methods

Electrical geophysical methods (electrical resistivity, ER, and induced polarization, IP) are frequently used in studies of hydrogeological and environmental contamination. Some applications of these methods are presented by Pujari (2007 and 2011), Cassiani et al. (2014), Jouen et al. (2016), Ramalho et al. (2018), and Sentenac et al. (2018) and in studies conducted in Brazil, including those of Lago et al. (2006), Nunes and Luiz (2006), Pereira and Lima (2007), Moreira et al. (2012) and Elis et al. (2018).

The ER method is based on the injection of electric current (I) into the ground using a pair of electrodes, often referred to as A and B, and the measurement of the potential difference (ΔV) using a pair of potential electrodes known as M and N. Applying Ohm's Law and considering the electrodes' geometric arrangement, represented by the K factor, measurements of the apparent resistivity (ρ_a) in Ohm.m are obtained for different levels of depth according to the following equation:

$$\rho_a = K \cdot \frac{\Delta V}{I} \quad (1)$$

The main factors that influence the electrical resistivity of materials are porosity, mineralogy and fluid composition. Generally, as porosity decreases, resistivity increases (Kearey et al., 2002). Conductivity occurs due to the displacement of ions dissolved in the pore water, cracks and fractures. Among the factors cited above, water content and porosity are usually inversely proportional to resistivity. Thus, resistivity can present considerable variation, and this increases its applicability in different approaches, especially in hydrogeological and environmental research (Camargo 2013).

The time domain IP method involves the measurement of a small voltage decay (mV) after the cessation of application of transmitted direct current to the ground. The reading of the IP windows is performed according to the ELREC PRO user's manual, and the main technical characteristics are as follows: 10 reception dipoles, 20 partial chargeability windows and 1 μV resolution on the primary voltage. The measured parameter is the apparent chargeability (M_a) of the area, given in mV/V. The primary voltage (V_e) is the potential difference that is recorded

while the electrical current propagates underground. The IP is represented by the area integral (A) under the decay curve within a time interval ($t_1 - t_2$) after the current interruption, normalized by the potential difference V_c (Kearey et al. 2002). Thus, the apparent chargeability (M_a) is

$$M_a = \frac{1}{V_c} \int_{t_1}^{t_2} V(t) dt \quad (2)$$

Braga (1999) discusses several IP studies in hydrogeology and affirms that polarizability decreases as resistivity decreases.

Electrical resistivity and induced polarization data were acquired using an Iris instruments system consisting of a multichannel receiver (ELREC PRO) manufactured by Iris Instruments (France / Canada), a VIP 3000W transmitter and electric current and potential electrodes (nonpolarizable, copper sulfate solution based). Zonge 2D Inversion for Interactive IP software was used to invert the apparent resistivity and chargeability data. MacInnes & Zonge (1996), citing previous works (Oldenburg and Li, 1994; Loke and Barker, 1996), presented a smooth model that uses a finite-element algorithm and provides accurate modeling of two-dimensional topography along with subsurface resistivity and IP. The data are inverted iteratively using both an a priori model and model-smoothness constraints.

To obtain ER and IP data, twelve lines were performed (seven in the E-W direction and five in the S-N direction); the line spacing ranged from 10-42 m due to the field operational conditions (Fig. 2).

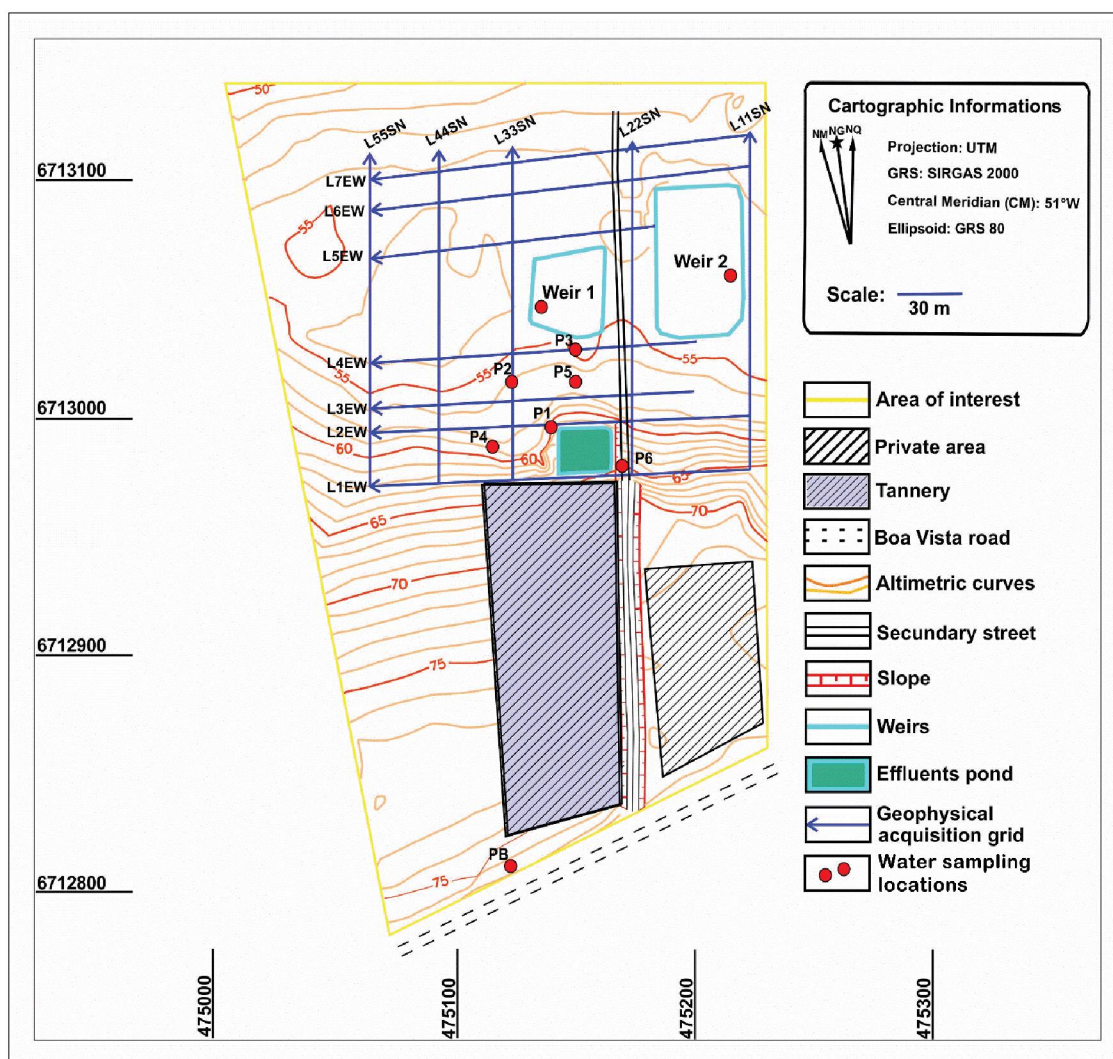


Fig. 2 Map of the study area indicating the survey lines used in applying the geophysical methods (ER and IP), the contour lines and the water sampling locations

The electrical profiling technique was performed using a dipole-dipole array ($AB=MN=10$ m) and six depth investigation levels. In addition to the lateral delimitation, one of the main objectives of the research was verification of the eventual vertical infiltration of the contamination plume in the aquifer. According to Loke (2004), the dipole-dipole array is more sensitive to horizontal variations in resistivity (i.e., to vertical structure).

The length of each SN line was 140 m; the EW lines, which were adapted to the field operational conditions, ranged from 120-160 m in length, resulting in a total profile of 1,740 m. The profiles length between 120-160 m were established according to the terrain characteristics. However, they were considered adequate to delimit the contamination plume as shown in the obtained results. Figure 2 shows the geophysical acquisition grid and the nomenclature of each line, the plan-altimetry performed using a Differential Global Positioning System (DGPS), the limits of the study area, the water sampling locations (P1-P7, PB, weirs 1 and 2) and the location of the tanning industry.

The ER and IP methods use the properties of the geological materials present in the subsurface; the parameters of these materials allow the generation of electrical models that reflect the contrasting physical properties of these materials (Telford et al., 1990). The presence of contaminants can change the electrical responses of soils and groundwater. In this way, the techniques employed in this research can detect areas that have been affected by contaminants.

Apparent resistivity and chargeability data, as well as the processed (inverted) data, are presented in bidimensional (2D) profiles, 2D maps, 2D stacked maps and three-dimensional (3D) blocks.

The present study emphasizes the joint use of geophysical methods and physicochemical analyses in the evaluation of the environmental impact of tanneries, corroboration of the results obtained by ER and IP, and identification and quantification of the elements. The joint use of these methods allows an understanding of the environmental changes. The water analyzed in this study was sampled from artificial weirs and piezometric wells (Fig. 2).

The procedures used in this study for sampling and analysis of shallow and ground waters conformed to Brazilian Standard NBR 9897 (ABNT 1987a) and NBR 15847 (ABNT 2010); the conservation and analysis of the samples followed the standards set forth in NBR 9898 (ABNT 1987b) and those of the American Public Health Association (APHA 2012) and the United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA 2001). The results were compared to Brazilian references and to the resolutions of the health and environmental national services (see Table 2).

Results and discussion

Resistivity and chargeability

For the 2D resistivity and chargeability models, the lines 1 EW, 2 EW, 3 EW and 33 SN were selected; the data were obtained by inversion (Figs. 3 and 4) as a result of the respective contrasts in the physical properties. The models presented in Figures 5, 6 and 7 represent all of the profiles performed for ER and IP.

Figure 3 shows the depth models of the 1 EW, 2 EW and 3 EW lines (see location in Fig. 2). In the upper panel of Figure 3a, to the 1 EW line, it can be seen that the effluent pond boundaries, which lie between 60 and 90 m, coincide with low resistivity values (< 50 Ohm.m) ranging from 60-100 m along the acquisition line and close to the surface. The low resistivity has continuity with the depth and coincides with low chargeability (< 3 mV/V) at depths above 7 m (lower panel of Fig. 3a). This profile reflects the intermediary elevation levels of the study area, approximately 65 m. The high resistivity values near the surface were interpreted as regoliths without the influence of contamination.

The upper panels of Figure 3 (b and c) for lines 2 EW and 3 EW, respectively, also exhibit low resistivities (< 50 Ohm.m) that are confined to shallower levels (< 7 m), with no evidence for continuity in the deeper levels. The same areas coincide predominantly with the location of the tannery effluents ponds and partially with the low chargeability values in the same places.

In the upper panel of Figure 3c, it is possible to distinguish the phreatic aquifer and the vadose zone, which represent the contaminated areas, unsaturated sandstone in an intermediate layer and, at a deeper level, lower resistivities that represent the semiconfined aquifer.

The lower panels of Figure 3 (b and c) for lines 2 EW and 3 EW show chargeability values of less than 3 mV/V close to the surface in the depth interval of approximately 20 to 85 m and are at even shallower levels than indicated by their respective resistivity models.

In line 1 EW, the values that exceed those for resistivity at shallower levels are attributed to the regolith. Line 2 EW was performed at intermediate topographic levels of approximately 60 m, while line 3 EW was performed at low elevations of approximately 55 m.

In general, the models presented in Figure 3 show ranges that are correlated with the contaminant plume from the tannery industry, which is limited to less than 7 m in depth. The contamination is marked by resistivity and chargeability values lower than 50 Ohm.m and 3 mV/V, respectively, in contrast to the elevated indices, which are higher than those mentioned. The higher values reflect the regolith and underlying unsaturated sandstones and are disconnected from the contamination evidence by geophysical responses.

The model for line 33 SN (Fig. 4), which is perpendicular to the previous lines (Fig. 3), clearly shows the spatial correspondence between surface levels of low resistivities and chargeabilities and suggests that the fluids flow in a N direction. In contrast, it is possible to verify areas with resistivity values up to 660 Ohm.m (unsaturated sandstone), coinciding with intermediate to high chargeability values ranging from 3 to 16.3 mV/V. According to the data shown in Table 1, the differences between the observed and the calculated resistivity values are minimal.

Table 1 Observed and calculated resistivity values (Ohm.m) of the lines L1 EW, L2 EW, L3 EW and L33 SN

	Observed	Calculated
L1 EW		
Minimum	14.5	17.8
Maximum	778.5	737.8
Mean	154.0	151.1
SD	186.3	180.1
L2 EW		
Minimum	12.2	14.2
Maximum	576.4	562.2
Mean	116.5	113.4
SD	131.3	128.8
L3 EW		
Minimum	18.4	18.1
Maximum	335.1	333.9
Mean	86.7	85.9
SD	62.7	61.3
L33 SN		
Minimum	19.8	22.2
Maximum	148.2	156.3
Mean	80.6	79.9
SD	33.1	32.1

SD – Standard Deviation

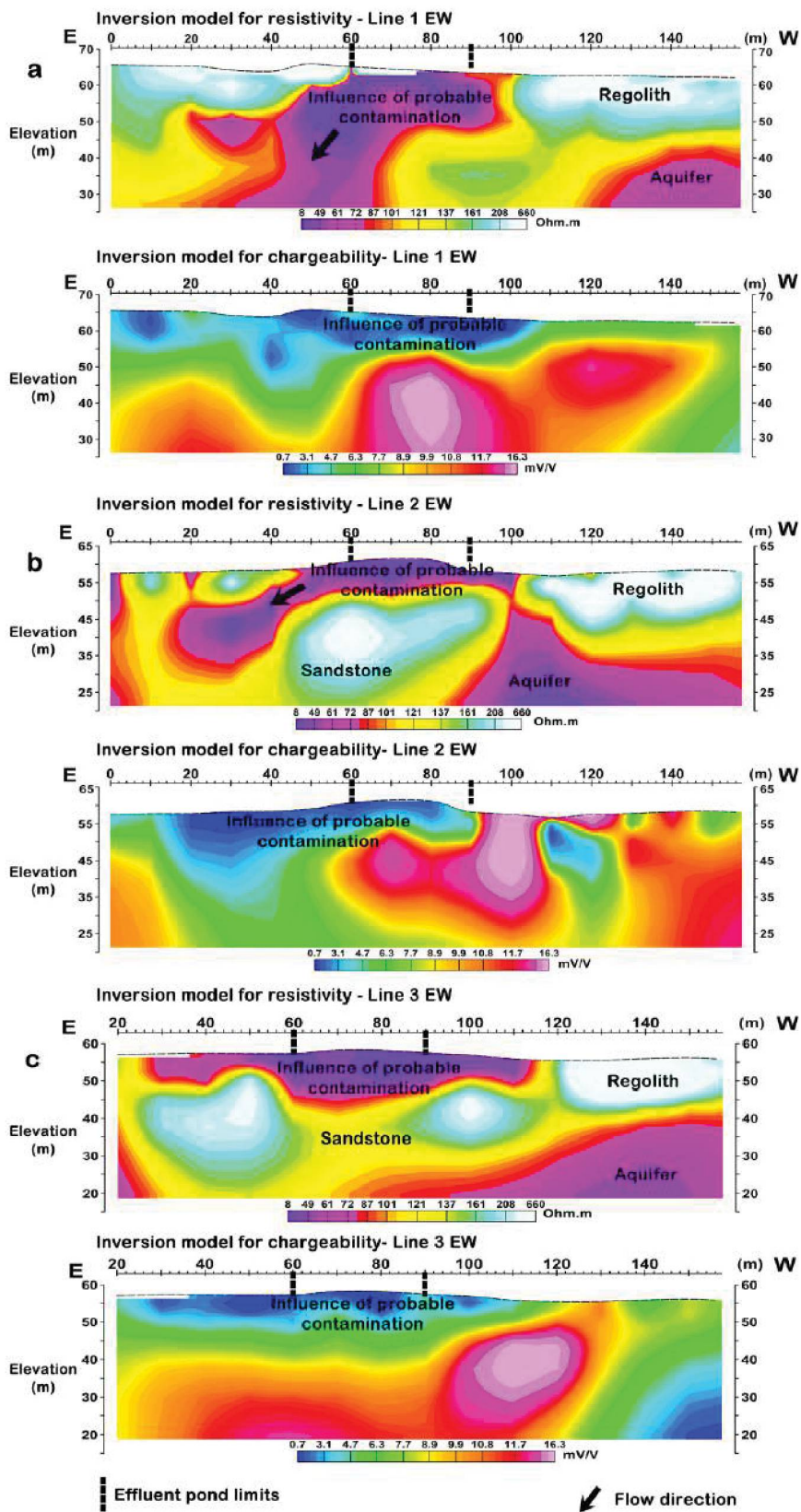


Fig. 3 Resistivity and chargeability 2D depth models of Lines 1 EW (a), 2 EW (b) and 3 EW (c) (see location in Fig. 2)

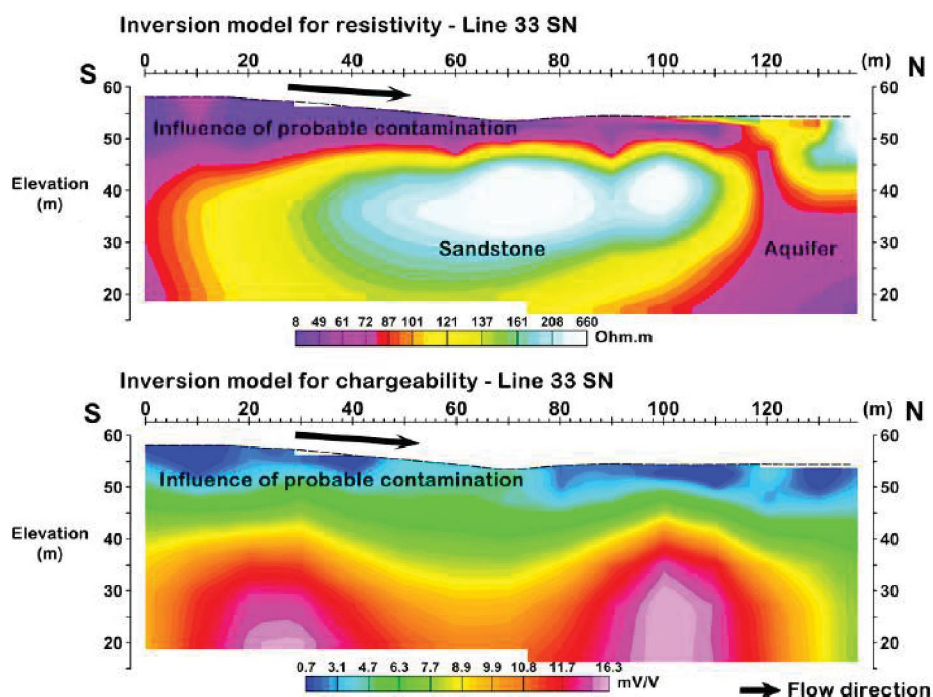


Fig. 4 Resistivity and chargeability 2D depth models of Line 33 SN (see location in Fig. 2)

Resistivity and chargeability 2D maps were elaborated up to level 7, corresponding to a maximum depth of 37 m. However, the maps presented in Figure 5 shows the contamination plume only up to 7 m depth. The 2D maps generated for all subsurface levels are shown in Figure 6. From level 4, at 12 m depth, the anomalies no longer reflect the contamination. Figure 5 presents, respectively, the resistivity and chargeability contour maps of all the lines (EW and SN) from the following depth levels: level 1 = surface, level 2 = 3 m and level 3 = 7 m.

Figure 5a shows the surface level resistivity results, which partially coincide with the chargeability anomalies for the same level (Fig. 5b). Figure 5a clearly shows the contamination plume (20 and 40 Ohm.m curves); its limits apparently propagate up to the 60 Ohm.m curve and suggest that the preferential flow direction follows the terrain declivity (see location in Fig. 2). Figure 5a and the other resistivity maps (Figs. 5c and 5e) also show the ground water and surface sampling locations in all of the piezometric wells except the PB well and in the weirs downstream.

In level 2, which corresponds to the 3 m depth (Fig. 5c and 5d), the resistivity displays a similar pattern, outlining the contamination plume, with some restriction in the area occupied by the 60 Ohm.m curve, apparently limited by lines 22 SN and 33 SN (Fig. 5c). The chargeability behavior for level 2 is also very similar (compare Figs. 5b and 5d). The maps in Figures 5e and 5f show the resistivity and chargeability distributions, respectively, at level 3, related to 7 m depth, where it is possible to observe the dispersion of the contamination plume, especially in the resistivity map of this level (Fig. 5e).

All of the depth-level maps of the resistivity and chargeability models are presented in Figure 6. The Digital Elevation Model (DEM) is shown in the upper portion of the figure,; the data acquisition lines of the geophysical survey are indicated. The stacked models, especially the resistivity model, clearly show the contamination plume up to the maximum depth of 7 m, where it presents a spread and partially coincides with low chargeabilities at the same depth.

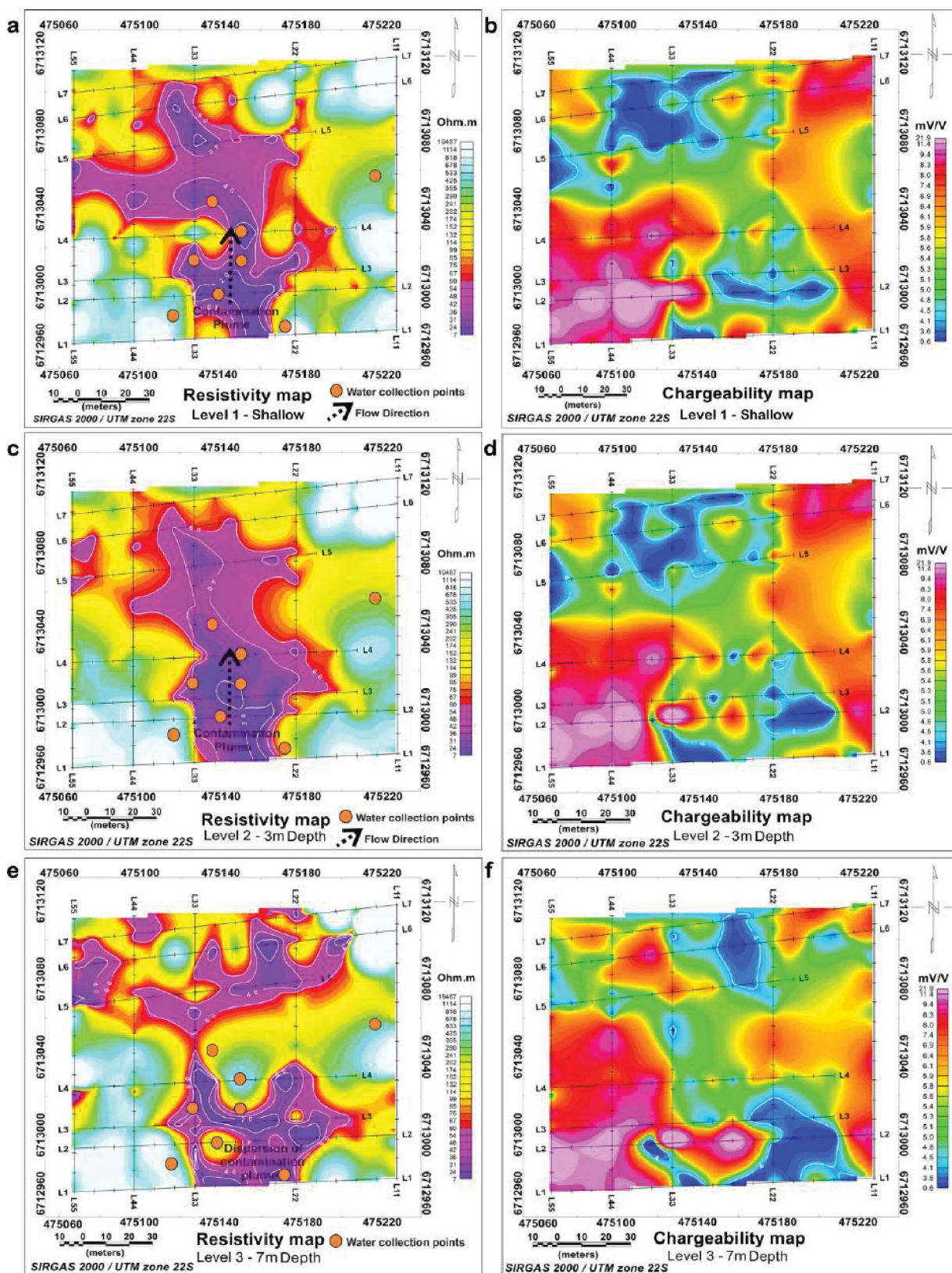


Fig. 5 Resistivity maps (a – level 1, c – level 2, e – level 3) and chargeability maps (b – level 1, d – level 2, f – level 3)

The low values obtained by the electrical resistivity method at depths greater than 7 m are attributed to the semiconfined aquifer and show no correlation with the contamination plume, the phreatic level or the vadose zone. The areas considered contaminated were characterized by resistivity values less than 50 Ohm.m and chargeability values less than 3 mV/V. Some studies, such as those of Fachin et al. (2006), Cruz et al. (2008), Bortolin and Malagutti (2010 and 2012), Cavalcanti et al. (2014) and Canata et al. (2018), have presented similar results.

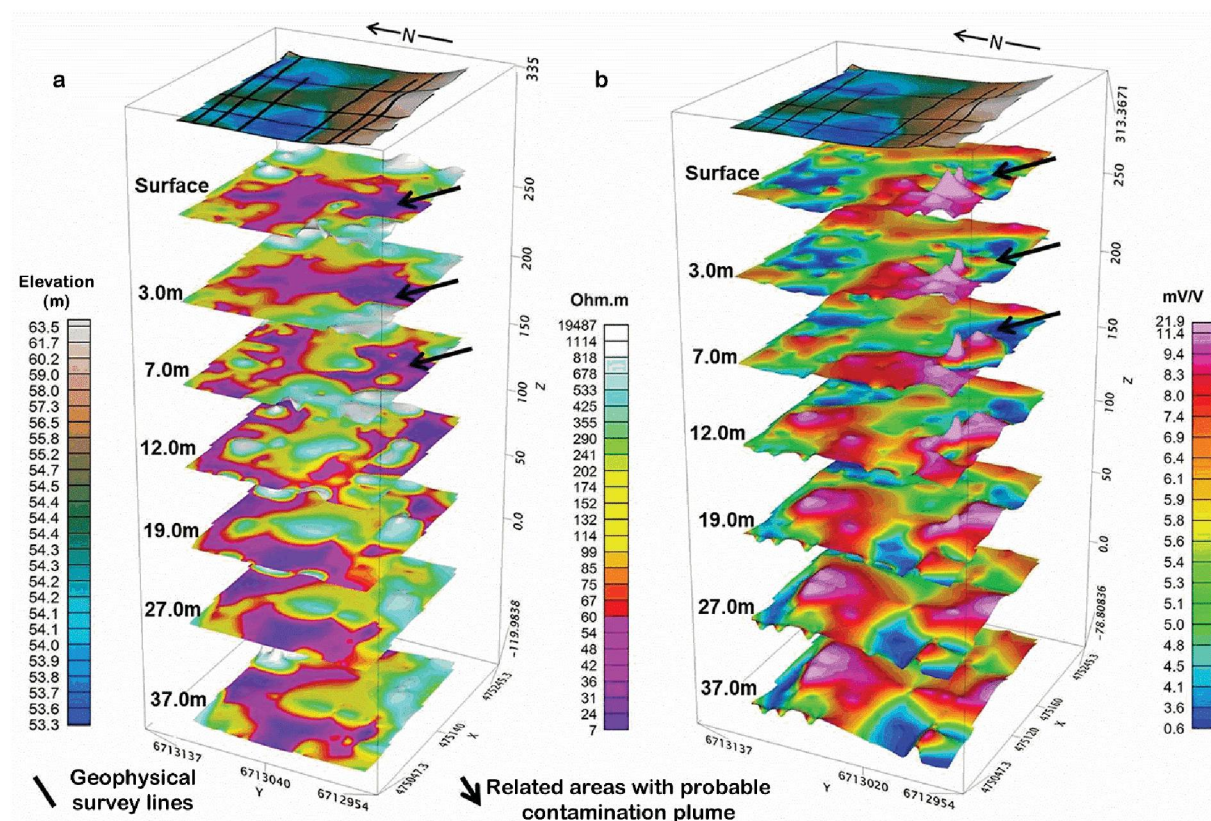


Fig. 6 Stacked models of all processed levels of resistivity (a) and chargeability (b), indicating the Digital Elevation Model (DEM) and the geophysical survey lines (upper layer)

Figure 7 presents the resistivity and chargeability three-dimensional (3D) models. In the models, the contamination plume is clearly visible, characterized by the predominant spatial coincidence of the lower values of these parameters, as is the preferential direction of flow (S-N) that follows the topography of the study area. Aizebeokhai et al. (2011) demonstrate the effectiveness of generating 3D geoelectrical images based on 2D models.

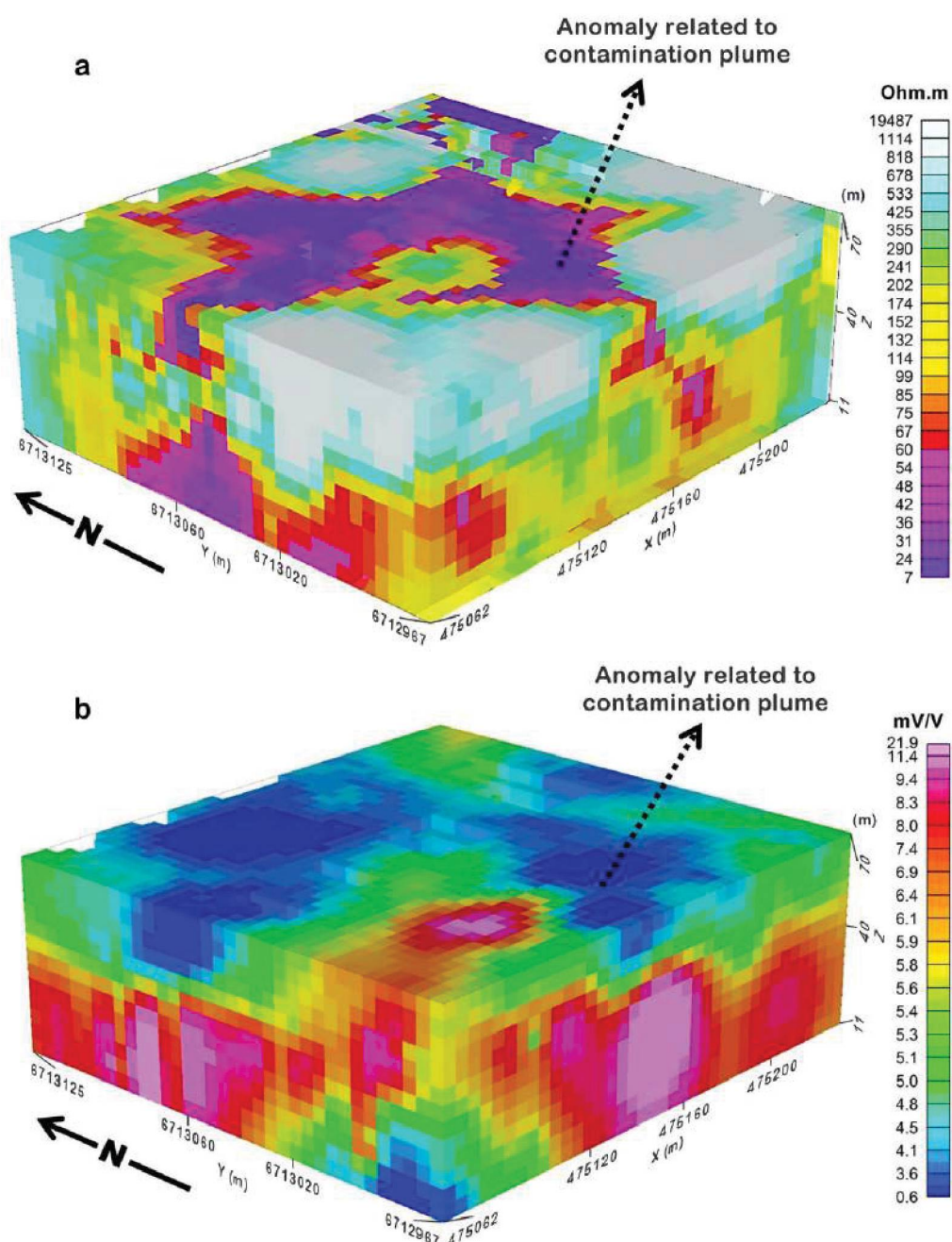


Fig. 7 Resistivity (a) and chargeability (b) 3D models

Physicochemical analyses

The physicochemical analyses results were compared to the Brazilian standards and to the results reported by Santos (2008) for surface and groundwater; however, there are no Brazilian reference standards for some of the parameters. Table 2 presents the reference values and concentrations for each physicochemical parameter.

The physicochemical analysis results of groundwater samples from the P1, P2, P3, P4, P5 and P6 wells and artificial weirs 1 and 2, sampled downstream, and from the parameterization well (PB) situated upstream of the tanning industry are shown in Table 3 (see locations in Fig. 2).

Total Cr concentrations were higher than acceptable in all well samples except those from the PB well. The same occurred for the weir 1 sample. The P1 and P2 wells and weir 1 presented high Cr³⁺ concentrations, while wells P3, P4, P5 and P6 showed high Cr³⁺ and Cr⁶⁺ concentrations (Table 3). Although there are no resolutions for Cr⁶⁺ or Cr³⁺ individually, their isolated concentrations exceed the maximum acceptable concentrations considering that the permissible maximum concentration for total Cr is 0.05 mg. L⁻¹ according to the World Health Organization (WHO 2017) and the Brazilian standards (Table 2). In nature, Cr rarely occurs in its isolated form; however, its wide use by the tanning industry releases it into the environment as part of the industrial waste.

The most significant problem associated with the presence of Cr in waters is the presence of Cr⁶⁺, which is toxic, mutagenic, and carcinogenic in the environment (ATSDR 2012). Anthropogenic contamination by Cr⁶⁺ appears in restricted areas no more than a few hundred meters from the causative source (Almodovar and Pacheco 1995). Normally, the presence of Cr⁶⁺ in groundwater is associated with anthropic contamination related to industrial activities. These contaminants are, therefore, derived from punctual sources and form contamination plumes of characterizable geometry (Bertolo et al., 2009). Cr⁶⁺ is one of the valence states (+6) of the element chromium and one of the chemical compounds that is most harmful to human health; affecting mainly the respiratory system, this element can cause bronchitis and, at higher doses, can lead to the development of cancer (ATSDR 2012).

Wells P1, P2 and P3 are located exactly on the geophysical profiles, while wells P4, P5 and P6, but not well PB, are close to them (see Fig. 2). All well samples obtained at intermediate and low topographies downstream of the tanning industry presented high values or concentrations of the indicative contamination parameters. The conductivity (σ) of a water sample is a measure of the water's ability to conduct an electrical current, that is, to pass electrical flow, and is directly related to the concentration of ions in the water. Thus, the greater the number of ions present, the higher is the electrical conductivity of water. There is no standard maximum value for electrical conductivity (Santos 2008). CETESB 2017, however, suggests that conductivity values higher than 200 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ in water bodies indicate impact by polluting loads. Thus, in the water samples from wells P3, P4, P5, P6 and weir 1, the conductivity is higher than the limit (Table 3).

Iron (Fe), manganese (Mn), sodium (Na), calcium (Ca), magnesium (Mg) and potassium (K) also showed higher concentrations than the limits established in the references, as can be observed for each sampled well (Tables 2 and 3). Metals are natural components of the earth's crust and of living beings. However, when released in high concentrations into the environment and water systems, they may have adverse effects. These elements can cause intoxication at all levels of the food chain, considering their mobility and their impact after reaching water systems (Braga et al. 2002).

Chloride (Cl⁻), sulfate (SO₄⁻²), ammoniacal nitrogen (NH₃-N), total dissolved solids (TDS), biochemical oxygen demand (BOD), oils and greases (OG) and thermotolerant coliforms (TC) also exceeded the maximum values or concentrations established by the Brazilian standards (Table 3). DO did not reach the minimum concentration (5 mg.L⁻¹) described in the references used in this research (Table 2). Cl⁻ is present in all natural waters; however, high concentrations may indicate environmental alteration (FUNASA 2014). This element exceeded its limit in the samples obtained from wells P1, P2, P5 and P6.

SO₄⁻² is widely distributed in nature and may be present at high levels in natural waters, which compromises the natural process of self-purification (APHA 1989). This ion was found at concentrations above the standard limit in the samples from wells P1, P2 and P5, located downstream of the effluent lagoon, as indicated by the geophysical anomaly (Fig. 5a and 5c). The presence of NH₃-N in the environment indicates proximity to the pollution source and shows that the organic matter present in the water is already undergoing decomposition (Baur 2012). The biological oxidation of ammonia results in depletion of the dissolved oxygen in natural waters. NH₃-N exceeded the maximum acceptable concentration in the samples obtained from wells P1, P2, P3, P5 and P6.

TDS exceeded the maximum acceptable concentration in well P3 and weir 1 (Table 3). Water with excessive solids content or dissolved minerals has limited utility. Water containing 500 mg.L⁻¹ TDS is generally considered suitable for domestic use but is probably unsuitable for use in many industrial processes. Water with TDS content higher than 1000 mg.L⁻¹ is unsuitable for human consumption and may be corrosive and even abrasive (Silva Júnior 1999).

BOD values were higher than the maximum acceptable values in wells P1, P2, P3, P5, P6 and in weir 1. This parameter is used to assess the level of water pollution. Waters with high concentrations of organic compounds generally present high BOD values and consequently low concentrations of DO due to the aerobic decomposition of these compounds (Santos 2008).

COD data are very effective when used in association with BOD analyses to assess the biodegradability of organic compounds. COD analysis of effluents and waters is one of the most effective ways to evaluate the degree of pollution. This analysis measures the content of oxidizable organic matter in water and the concentration of substances capable of consuming oxygen, such as Fe^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+ (Santos 2008). The water samples from wells P1, P2, P3, P4, P5, P6 and weirs 1 and 2 exceeded the maximum recommended COD concentration.

Brazilian legislation does not establish limits for OG concentrations. The recommendation established by CONAMA (2005) resolution no. 357 is that OG be absent from water of classes 1, 2 and 3 (Machado 2010). Only the P5 well sample presented a concentration higher than the detection limit for this parameter.

TCs are bacteria that are commonly found in the digestive tracts of humans and animals. The presence of TC in water samples is a significant indication of recent contamination by feces and sewage. TC evaluation allows the prevention of diseases transmitted by feces, such as worm infestations (U.S. EPA 1997). The samples from wells P2 and P5 had TC concentrations that were higher than acceptable (Tables 2 and 3).

The determination of DO concentration is essential since oxygen is involved in almost all chemical and biological processes. Excessive discharge of organic material into the water may result in depletion of oxygen from the system, and DO concentrations lower than 5 mg.L^{-1} may eliminate some aquatic organisms (ANA 2013). DO concentrations were below the recommended minimum limits in all the samples obtained from the wells and weirs in this study; the PB well showed the highest concentration, close to 5 mg.L^{-1} .

Mercury (Hg) and carbonate alkalinity (CA) were below the detection limits, as were some samples of nitrate (NO_3^-) and sulfide (S^{2-}) (see Table 3). Well PB upstream of the study area showed results that meet the maximum limits established in the Brazilian environmental references except for DO, which was present at a concentration just below the reference concentration (Table 2 and 3).

Accurate interpretation of geophysical results requires multidisciplinary investigation using parameters that evaluate the behavior of the constituent elements of the studied environment, such as the potential of hydrogen (pH) and the redox potential (Eh). Eh ranged from 33.7 to 226.9 mV at 25°C , and pH ranged from 5.49 (acid) to 7.55 (alkaline). The sample temperatures (ST) ranged from 19 to 23°C , the air temperature (AT) ranged from 14 to 27°C , and the salinity ranged from 0 to 4.9. Polluted waters contain high concentrations of dissolved organic compounds, which contribute to salinity, and the capacity of the water to conduct electric current is greater the higher the concentration of electrolytes.

Higher chromium concentrations in the water seem to be associated with slightly acidic environments and with increased Eh, except in the sample from well P5, the pH of which was neutral, and in the sample from weir 1, which had an alkaline pH. Losi et al. (1994) describes Cr^{6+} as soluble over a broad pH range and generally mobile in the soil/water system. Moreira et al. (2009) presents data showing low resistivity, high Eh and low pH, similar to the results obtained in the present study, suggesting contamination by sanitary landfill slurry and the release of large amounts of ions.

The geophysical survey and physicochemical analyses indicate contamination of the study area, especially by Cr^{6+} , which is extremely harmful to the environment and to health. Thus, tanneries should adopt cleaner production to prevent and mitigate the impact of their activities on human health and on the environment. According to Ganem (2007), among the main actions that could be considered are reduction of water consumption and replacement of continuous washes by washes per load using a standardized water volume. Another measure would be replacement or reduction of the use of chemicals, since 60% of the chemicals used in the tanning process usually persist in water residuals. Sodium sulfide and lime, for instance, can be replaced by amines and enzymes or used in smaller quantities.

Wastewater containing high levels of reagents can be totally recovered by the removal of impurities and reused. This type of recycling allows, for instance, the reuse of Cr salts and their reduction in the effluents. Other important aspects are solid waste diminution, reducing pollution, chemical, water and energy use, and minimizing the sludge output of treatment plants. One the best ways to eliminate or reduce the environmental impact of Cr is to replace it, even partially, with other less polluting products such as tannins and synthetic tanning products. However, few tanneries do this, since it affects the characteristics of the leather and alters the final tannery product (Ganem 2007).

According to Freire et al. (2014), among the techniques for remediation of contaminated aquifers, "pump and treat" is one of the most used. This technique consists of pumping contaminated groundwater to the surface for further treatment and removal of contaminants and, in some cases, reinjection of the treated water into the aquifer (U.S. EPA 1996).

Table 2 Analyzed parameters and references for subterranean waters and shallow waters

Parameter (units)	Subterranean waters		Shallow waters	
	MVR	References	MVR	References
Al (mg.L ⁻¹)	3.50	CONAMA 420 (2009)	0.1	CONAMA 20 (1986)
Ca (mg.L ⁻¹)	100	Santos (2008)	10	Santos (2008)
Cl (mg.L ⁻¹)	100	Santos (2008)	250	CONAMA 357 (2005)
Cr (total) (mg.L ⁻¹)	0.05	CONAMA 420 (2009)	0.05	CONAMA 357 (2005)
Fe (mg.L ⁻¹)	0.40	CONAMA 420 (2009)	0.3	CONAMA 20 (1986)
Mg (mg.L ⁻¹)	40	Santos (2008)	1.6	Santos (2008)
Mn (mg.L ⁻¹)	0.40	CONAMA 420 (2009)	0.1	CONAMA 357 (2005)
Hg (mg.L ⁻¹)	0.001	CONAMA 396 (2008)	0.0002	CONAMA 357 (2005)
K (mg.L ⁻¹)	10	Santos (2008)	4	Santos (2008)
Na (mg.L ⁻¹)	100	CONAMA 396 (2008)	150	Santos (2008)
Cr ⁶⁺ (mg.L ⁻¹)	---	MV	0.05	CONAMA 20 (1986)
Cr ³⁺ (mg.L ⁻¹)	---	MV	0.50	CONAMA 20 (198)6
NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	10	CONAMA 420 (2009)	10.00	CONAMA 357 (2005)
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	100	Santos (2008)	250	CONAMA 357 (2005)
NH ₃ -N (mg.L ⁻¹)	1.5	MS 518 (2004)	3.7	CONAMA 357 (2005)
S ²⁻ (mg.L ⁻¹)	---	MV	0.002	CONAMA 357 (2005)
DO (mg.L ⁻¹)	> 5	Santos (2008)	> 5	CONAMA 357 (2005)
Salinity (g/L)	---	WVBS	---	WVBS
TDS (mg.L ⁻¹)	1000	MS 518 (2004)	500	CONAMA 357 (2005)
pH	5.5-8.5	Santos (2008)	6-9	CONAMA 357 (2005)
E _h (mV) a 25°C	---	MV	---	MV
ST (°C)	---	MV	---	MV
AT (°C)	---	MV	---	MV
CA (mg.L ⁻¹)	30-500	FUNASA (2014)	30-500	FUNASA (2014)
σ (μS/cm a 25°C)	---	MV	---	MV
TC (MPN/100 mL)	0	CONAMA 396 (2008)	1000	CONAMA 357 (2005)
BOD (mg.L ⁻¹)	5	Santos (2008)	5	CONAMA 357 (2005)
COD (mg.L ⁻¹)	10	Santos (2008)	---	MV
OG (mg.L ⁻¹)	---	MV	0	CONAMA 20 (1986)

Cl - Chloride; Cr⁶⁺ - Hexavalent chromium; Cr³⁺ - Trivalent chromium; NO₃⁻ - Nitrate; SO₄²⁻ - Sulfate; NH₃-N - Ammonia-Nitrogen; S²⁻ - Sulfide; DO - Dissolved Oxygen; TDS - Total Dissolved Solids; ST - Sample Temperature; AT - Air Temperature; CA - Carbonate Alkalinity; σ - Conductivity; TC - Thermotolerant Coliforms; MPN - Most Probable Number; BOD - Biochemical Oxygen Demand; COD - Chemical Oxygen Demand; OG - Oils and Greases;

LOQ - Limit of quantification

MVR - Maximum value and concentrations allowed according to references

MV - No maximum values and concentrations according to Brazilian standards

Table 3 Physicochemical results of shallow and subterranean waters (see locations in Fig. 2)

Parameter (units)	LOQ	Sampling locations								Shallow waters	
		Subterranean waters									
		P1 7.25 m	P2 7.25 m	P3 7.25 m	P4 4.33 m	P5 2.65 m	P6 7.10 m	PB 16.5 m	Weir 1	Weir 2	
Al (mg.L ⁻¹)	0.006	7.647*	1.419	0.040	0.122	0.030	0.202	0.010	0.021	0.034	
Ca (mg.L ⁻¹)	0.020	74.4	153*	16.2	6.265	209*	2.690	5.263	14.4*	2.967	
Cl (mg.L ⁻¹)	0.083	876*	719*	1.90	58.4	1686*	143*	16.9	158	80.9	
Cr (total) (mg.L ⁻¹)	0.003	14.4*	10.9*	12.8*	5.914*	18.8*	8.695*	<LOQ	13.5*	<LOQ	
Fe (mg.L ⁻¹)	0.006	50.5*	3.420*	1.691*	0.080	1.799*	0.207	0.037	0.440*	0.798*	
Mg (mg.L ⁻¹)	0.013	19.2	17.9	6.580	1.714	20.6	4.912	1.454	4.467*	2.964*	
Mn (mg.L ⁻¹)	0.001	5.757*	9.548*	2.602*	0.039	0.233	0.102	0.183	0.061	0.051	
Hg (mg.L ⁻¹)	0.0002	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
K (mg.L ⁻¹)	0.016	8.743	9.578	4.014	1.180	7.413	3.717	1.247	4.833*	0.691	
Na (mg.L ⁻¹)	0.12	532*	510*	154*	52.2	1538*	88.3	10.6	99.6	46.3	
Cr ⁶⁺ (mg.L ⁻¹)	0.031	<LOQ	0.046	8.27 ⁽²⁾	2.04 ⁽²⁾	8.53 ⁽²⁾	1.31 ⁽²⁾	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Cr ³⁺ (mg.L ⁻¹)	0.001	14.4 ⁽²⁾	10.9 ⁽²⁾	4.53 ⁽²⁾	3.87 ⁽²⁾	10.3 ⁽²⁾	7.39 ⁽²⁾	<LOQ	13.50*	<LOQ	
NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0.019	0.098	0.076	<LOQ	3.44	<LOQ	1.02	1.16	<LOQ	0.277	
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	0.101	397*	238*	0.310	36.3	519*	80.8	0.889	43.0	7.39	
NH ₃ -N (mg.L ⁻¹)	0.340	12.1*	6.56*	2.98*	0.650	7.16*	2.79*	0.399	0.851	1.62	
S ²⁻ (mg.L ⁻¹)	0.064	<LOQ	0.474	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
DO (mg.L ⁻¹)	0.60	3.19 ⁽¹⁾	2.42 ⁽¹⁾	3.15 ⁽¹⁾	3.57 ⁽¹⁾	3.56 ⁽¹⁾	3.12 ⁽¹⁾	4.58 ⁽¹⁾	3.29 ⁽¹⁾	3.61 ⁽¹⁾	
Salinity (g/L)	---	1.9	1.8	0.8	0.2	4.9	0.4	0.0	0.6	0.2	
TDS (mg.L ⁻¹)	2.00	3.00	2.6	1008*	296	608	718	84.0	694*	3.00	
pH	2.0	5.85	6.85	6.27	5.51	7.00	6.27	5.50	7.55	7.04	
E _h (mV) a 25°C	---	33.7	87.6	178.8	226.9	175	205.6	155.7	28.85	73.55	
ST (°C)	1.00	21.00	23.0	23.0	20.0	23.0	22.0	19.0	20.0	20.0	
AT (°C)	-10	21.0	27.0	22.0	17.0	23.0	27.0	14.0	17.0	17.0	
CA (mg.L ⁻¹)	1.00	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
σ (μS.cm ⁻¹ a 25°C)	---	3.15	4.03	1551 ⁽²⁾	453 ⁽²⁾	937 ⁽²⁾	1094 ⁽²⁾	131 ⁽²⁾	1076 ⁽²⁾	4.04	
TC (MPN/100 mL)	1.00	<LOQ	166*	<LOQ	<LOQ	8.5*	<LOQ	<LOQ	150	7.5	
BOD (mg.L ⁻¹)	2.00	10.6*	14.4*	14.4*	4.00	30.0*	7.20*	2.40	9.20*	4.60	
COD (mg.L ⁻¹)	6.00	35.5*	47.7*	47.7*	13.3*	99.4*	24.2*	8.03	30.9**	15.3**	
OG (mg.L ⁻¹)	1.00	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.37 ⁽²⁾	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	

Cl - Chloride; Cr⁶⁺ - Hexavalent chromium; Cr³⁺ - Trivalent chromium; NO₃⁻ - Nitrate; SO₄²⁻ - Sulfate; NH₃-N - Ammonia-Nitrogen; S²⁻ - Sulfide; DO - Dissolved Oxygen; TDS - Total Dissolved Solids; ST - Sample Temperature; AT - Air Temperature; CA - Carbonate Alkalinity; σ - Conductivity; TC - Thermotolerant Coliforms; MPN - Most Probable Number; BOD - Biochemical Oxygen Demand; COD - Chemical Oxygen Demand; OG - Oils and Greases;

LOQ - Limit of quantification

* Values and concentrations above established Brazilian environment agencies standards

⁽¹⁾ Values and concentrations below established Brazilian environment agencies standards

⁽²⁾ Parameters that are not contemplated by Brazilian standards

Conclusions

The electrical resistivity (ER) and induced polarization (IP) methods, which were applied in a dipole-dipole array (AB=MN=10 m), were efficient in delimiting the contamination plume laterally and vertically. The geophysical results characterized the contamination plume through its low resistivities (< 50 Ohm.m), coinciding predominantly with low chargeabilities (< 3 mV/V), in contrast to areas with elevated indices greater than 50 Ohm.m and 3 mV/V, respectively; the latter areas were described as regolith and underlying uncontaminated sandstones.

Geoelectric models allowed estimation of the contamination plume dimensions laterally (50 x 60 m) and vertically (depth of 7 m). They also delineated the preferential flow direction, which was to the N following the terrain declivity.

The physicochemical analyses corroborated the geophysical interpretation, indicating that contamination is affecting the area water system. Activities with high potential for contamination, such as those in tanneries, have motivated studies intending to contribute to sustainable development and to preservation of life and the environment.

Chromium, the main chemical element used in the tanning industry, was found in concentrations exceeding the maximum allowed by the Brazilian standards, and valencies +3 and +6 were detected. Cr⁶⁺ can cause serious environmental and human health problems. The presence of Cr⁶⁺ in waters seems to be associated, in general, with slightly acidic environments and with increased Eh. However, the results obtained in this study suggest that the contaminated area is restricted to areas near the pollution source.

In environmental studies, the joint application of geophysical methods followed by direct analyses provides a basis for assertive environmental management actions such as the choice of an appropriate location to which to pump underground contaminated water, its treatment and proper discharge. In addition, the suggested measures, such as reduction of water consumption and replacement of chemical compounds, must be followed by tanneries to achieve cleaner, sustainable production considering that prevention costs are lower than the cost of remediation of a contaminated area.

Acknowledgments

This research was supported by the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) and the Graduate Program in Geology of the Federal University of Paraná. F.J.F. Ferreira was supported in this research by the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq, Brazil) (contract 306978 / 2015-6).

References

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR9897 (1987a) Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores - procedimento. Rio de Janeiro
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR9898 (1987b) Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores - procedimento. Rio de Janeiro
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas – NBR15847 (2010) Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento - Métodos de purga. Rio de Janeiro
- Aizebeokhai AP, Olayinka AI, Singh VS, Uhuegbu CC (2011) Effectiveness of 3D geoelectrical resistivity imaging using parallel 2D profiles. *Int J Phys Sci* 24:5623-5647. <https://doi.org/10.5897/IJPS10.571>
- Almodovar MLN, Pacheco A (1995) Anomalia de cromo nas águas subterrâneas de Urânia no noroeste do estado de São Paulo. Brazil. *Bol IG-USP* 26:1-12
- Amir S, Benboukht F, Cancian N, Winterton P, & Hafidi M (2008) Physico-chemical analysis of tannery solid waste and structural characterization of its isolated humic acids after composting. *Hazard Mater J* 160:448–455. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.017>
- ANA - Agência Nacional de águas (2013) Conjuntura dos recursos hídricos do Brasil. Ministry of the Environment, Brasília, p 432
- APHA – American Public Health Association (1989) Standard methods for the examination of water and wastewater (17) Washington
- APHA - American Public Health Association (2012) Standard Methods for the examination of water and wastewater (22) Washington
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2012) Toxicological Profile for Chromium. US Department of Health and Human Services, Atlanta p 502
- Baur L (2012) Estudo e identificação de nitrogênio em efluentes de curtume. Thesis, Federal University of Rio Grande do Sul
- Bertolo RA, Marcolan LNO, Bourotte CLM (2009) Relações Água-Rocha e a Hidrogeoquímica do Cromo na Água Subterrânea de Poços de Monitoramento Multiníveis de Urânia, SP, Brasil. *Rev Geol USP* 9:47-62. <https://doi.org/10.5327/Z1519-874x2009000200003>
- Bhuiyan MAH, Islam MA, Dampare SB, Parvez L, Suzuki S (2010) Evaluation of hazardous metal pollution in irrigation and drinking water systems in the vicinity of a coal mine area of northwestern Bangladesh. *Hazard Mater J* 179:1065–1077. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.114>
- Black M, Canova M, Rydin S, Scalet BM, Roudier S, Sancho LD (2013) Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins. Luxembourg: Publications Office of the European Union. Doi:10.2788/13548
- Bortolin JRM, Malagutti Filho W (2010) Método da eletrorresistividade aplicado no monitoramento temporal da pluma de contaminação em área de disposição de resíduos sólidos urbanos. *Eng Sanit Ambient* 15:367-374
- Bortolin JRM, Malagutti Filho W (2012) Monitoramento temporal da pluma de contaminação no aterro de resíduos urbanos de Rio Claro (SP) por meio do método geofísico da eletrorresistividade. *Rev Geol USP* 12:99-113
- Braga ACO (1999) Métodos de prospecção em hidrogeologia - apostila interna do curso de geologia. UNESP, Rio Claro
- Braga B, Hespagnol I, Conejo JG, Barros MTL, Veras MSJ, Porto MFA, Nucci NLR et al. (2002) Introdução à Engenharia Ambiental. O desafio do Desenvolvimento Sustentável. São Paulo, p 305
- Braga ACO (2016) Métodos geoeletrônicos em hidrogeologia. Oficina de textos, São Paulo
- Canata RE, Ferreira FJF, Stevanato R, Salvador FAS, Souza Filho AO (2018) Integração dos métodos geofísicos de eletrorresistividade, polarização induzida e eletromagnético Aterro Sanitário de Guaratuba-PR. *Bol Parana Geoc* 74:11-27

- Cavalcanti MM, Borges WR, Stollberg R, Rocha MP, Cunha LS, Seimetz EX, Nogueira PV, Sousa FRFRO (2014) Levantamento geofísico (eletroresistividade) nos limites do aterro controlado do jokey clube, vila Estrutural, Brasília – DF. *Rev Geoc UNESP* 33:298-313
- Camargo FC (2013) Caracterização geoeletrica de arenitos asfálticos da formação piramboia, bacia do Paraná. Dissertation, University of São Paulo
- Calheiros CSC, Quitério PVB, Silva G, Crispim LFC, Brix H, Moura SC, Castro PML (2012) Use of constructed wetland systems with Arundo and Sarcocornia for polishing high salinity tannery wastewater. *Environ Manage J* 95:66–71. <http://doi:10.1016/j.jenvman.2011.10.003>
- Cassiani G, Binley A, Kemna A, Wehrer M, Orozco, AF, Deiana R et al. (2014) Noninvasive characterization of the Trecate (Italy) crude-oil contaminated site: links between contamination and geophysical signals. *Environ Sci Pollut Res* 21:8914–8931. Doi:10.1007/s11356-014-2494-7
- Castelluccio M, Agrahari S, De Simone G, Pompilj F, Lucchetti C, Sengupta D, Tuccimei P (2018) Using a multi-method approach based on soil radon deficit, resistivity, and induced polarization measurements to monitor non-aqueous phase liquid contamination in two study areas in Italy and India. *Environ Sci Pollut Res* 25:12515–12527. <http://doi:10.1007/s11356-018-1429-0>
- CESTESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2017) Qualidade das águas interiores do estado no São Paulo. ISSN 0103-4103, São Paulo, p 301
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente (1986) Resolução 20, Resolve estabelecer a seguinte classificação das águas, doces, salobras e salinas do território nacional. Brazil. DOU 30, p 15
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente (2005) Resolução 357, Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brazil. DOU 053, pp 58-63
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente (2008) Resolução 396, Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Brazil. DOU 249, pp 308-318
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente (2009) Resolução 420, Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brazil. DOU 249, pp. 81-84
- CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (2005) Mapa Hidrogeológico do Estado do Rio Grande Sul. Porto Alegre, Brazil. 1 CD-ROM. scale 1:750.000
- CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (2006). Projeto Plano Diretor de Mineração da Região Metropolitana de Porto Alegre – PDM, Porto Alegre, Brazil. scale: 1:250.000
- Cruz JI, Portugal RS, Lucendo MCH, Elis VR, Fachin SJS, Ustra AT, Borges WR (2008) Detecção de contaminação de solo por vinhaça através de análise de dados de eletroresistividade. *Rev Bras Geof* 26:481–492. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-261X2008000400008>
- Elis VR, Bondioli A, Ustra AT, Carlos IM, Pozzo H (2018) Resistivity imaging for identification of fracture zones in crystalline bedrock in Brazil. *Sustainable Water Environ Manage J*. <https://doi:10.1007/s40899-018-0287-8>
- Fachin, SJ S, Huber F, Shiraiwa S, Borges WR., Migliorini RB (2006) Aplicação de métodos geofísicos para identificar áreas Contaminadas por resíduos de um curtume. *Rev Bras Geof* 24:129-138. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-261X2006000100010>
- FAO - Food and Agriculture Organization (2016) World statistical compendium for raw hides and skins, leather and leather footwear 1999-2015. p 260
- Freire PAC, Trannin ICB, Simões SJC (2014) Bombeamento e tratamento da fase livre em Aquífero Litorâneo. *Eng Sanit Ambient* 19:461-470. Doi:10.1590/S1413-41522014019000000122
- FUNASA – Fundação Nacional de Saúde (2014) Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS. Brasília, Brazil, p 112
- Ganem RS (2007) Curtumes: aspectos ambientais. Digital Library of the Chamber of Deputies, Brasília, Brazil, p 16
- Gutterres M (2011) Curtimento ao cromo ainda é predominante. *J. Exclusivo NH*, Novo Hamburgo, pp 10-10
- Helene LPI, Moreira CA, Carrazza LP (2016) Applied geophysics on a soil contaminated site by chromium of a tannery in Motuca (SP, Brazil). *Rev Bras Geof* 34:1-9. <http://dx.doi.org/10.22564/rbgf.v34i3.825>
- Jouen T, Clément R, Henine H, Chaumont C, Vincent B, Tournebize J (2016) Evaluation and localization of an artificial drainage network by 3D time-lapse electrical resistivity tomography. *Environ Sci Pollut Res* 25:23502–23514. Doi:10.1007/s11356-016-7366-x
- Kaya MA, Özürlan G, Şengül E (2007) Delineation of soil and groundwater contamination using geophysical methods at a waste disposal site in Çanakkale, Turkey. *Environ Monit Assess* 135:441–446. <http://doi:10.1007/s10661-007-9662-x>
- Kearey P, Brooks M, Hill I (2002) An Introduction to Geophysical Exploration. Oficina de textos, São Paulo
- Lago AL, Elis VR, Giacheti HL (2006) Aplicação integrada de métodos geofísicos em uma área de disposição de resíduos sólidos urbanos em Bauru-SP. *Rev Bras Geof* 24:357–374. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-261X2006000300005>
- Loke MH, Barker RD (1996) Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudosections using a quasi-Newton method. *Geophysical Prospecting* 44:131-152
- Loke MH (2004) Tutorial: 2D and 3D electrical imaging surveys. Course notes, p 128
- Losi ME, Amrhein C, Frankenberger Júnior WT (1994) Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil. *Environ. Toxicol. Chem California USA* 13:1727-1735. [https://doi:0730-7268\(94\)00131-6](https://doi:0730-7268(94)00131-6)
- MacInnes S, Zonge K (1996) Two-dimensional inversion of resistivity and IP data with topography. 102 Annual Northwest Mining Association Convention Session Geophysics/Geochemistry 1, Spokane, Washington
- Maltchik L, Rolon AS, Stenert C (2010) Aquatic macrophyte and macroinvertebrate diversity and conservation in wetlands of the Sinos River basin. *Rev Bras Biol* 70:1179-1184. <http://dx.doi.org/10.1590/S1519-69842010000600007>

- Martino AD, Iorio M, Capasso R (2013). Sustainable sorption strategies for removing Cr³⁺ from tannery process wastewater. *Chemosp* 92:1436-1441. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.051>
- Milsom JJ, Eriksen A (2011) *Field Geophysics*. John Wiley and Sons Ltd, Chichester
- Oldenburg DW, Li Y (1994) Inversion of induced polarization data: *Geophysics*, 59:1327–1341
- Mondal NC, Rao AV, Singh VP (2009). Efficacy of electrical resistivity and induced polarization methods for revealing fluoride contaminated groundwater in granite terrain. *Environ Monit Assess* 168:103–114. <http://doi:10.1007/s10661-009-1094-3>
- Mondal NC, Singh VP (2011) Hydrochemical analysis of salinization for a tannery belt in Southern India. *Hydrology J* 405:235–247. <http://doi:10.1016/j.jhydrol.2011.05.058>
- Moreira CA, Braga ACO, Maximilian F (2009) Degradação de resíduos e alterações na resistividade elétrica, pH e Eh. São Paulo, Brazil, *Rev Bras Geof* 27:83-293. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-261X2009000200010>
- Moreira CA, Cavalheiro MLD, Pereira AM, Caron F (2012) Relações entre condutividade hidráulica, transmissividade, condutância longitudinal e sólidos totais dissolvidos para o aquífero livre de Caçapava do Sul (RS), Brasil. *Eng Sanit Ambient* 17:193-202. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522012000200009>
- Moreira CA, Helene LPI, Nogara P, Ilha LM (2017) Analysis of leaks from geomembrane in a sanitary landfill through models of electrical resistivity tomography in South Brazil. *Environ. Earth Sci.* 77:7. <http://doi:10.1007/s12665-017-7180-x>
- MS - Ministério da Saúde (2004) Portaria 518, estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Brasília-DF, Brazil, pp 266-70
- Nunes LPM, Luiz JG (2006) Caracterização geoelétrica de área de curtume localizada no distrito de Icoaraci, Belém-PA. *Rev Bras Geof* 24:467-481. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-261X2006000400002>
- Paul D, Choudhary B, Gupta T, Jose MT (2014) Spatial distribution and the extent of heavy metal and hexavalent chromium pollution in agricultural soils from Jajmau, India. *Environ Earth Sci* 73:3565–3577. <http://doi:10.1007/s12665-014-3642-6>
- Pereira PA, Lima OAL (2007) Estrutura elétrica da contaminação hídrica provocada por fluidos provenientes dos depósitos de lixo urbano e de um curtume no município de Alagoinhas, Bahia. *Rev Bras Geof* 25:5-19. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-261X2007000100001>
- Pujari PR, Pardhi P, Muduli P, Harkare P, & Nanoti MV (2007) Assessment of Pollution Near Landfill Site in Nagpur, India by Resistivity Imaging and GPR. *Environ Monit Assess* 131:489–500. <https://doi:10.1007/s10661-006-9494-0>
- Pujari PR, Padmakar C, SuriNaidu L, Vaijnath VU, Kachawe B et al. (2011) Integrated hydrochemical and geophysical studies for assessment of groundwater pollution in basaltic settings in Central India. *Environ Monitor Assess* 184:2921–2937. [Doi:10.1007/s10661-011-2160-1](http://doi:10.1007/s10661-011-2160-1)
- Ramalho EC, Fernandes J, Daudi E, Quental L, Dias R, Oliveira JT et al. (2018). Input of geophysics to understand hydrogeology towards the assessment of geoenvironmental conditions in Beira city, Mozambique. *Environ Earth Sci.* [Doi:10.1007/s12665-017-7183-7](http://doi:10.1007/s12665-017-7183-7)
- Reis GS, Mizusaki AM, Roisenberg A, RUBERT RR (2014) Formação Serra Geral (Cretáceo da Bacia do Paraná): um análogo para os reservatórios ígneo-básicos da margem continental brasileira. *Pesq Geo - UFRGS* 41:155-168. <https://doi.org/10.22456/1807-9806.78093>
- Religa P, Kowalik A, Gierycz P (2011) Application of nanofiltration for chromium concentration in the tannery wastewater. *Hazard Mater J* 186:288–292. <http://doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.112>
- Reynolds JM (2003) *An Introduction to applied and environmental geophysics*. John Wiley & Sons Ltd, New York – USA
- Saeed T., Afrin R., Muyeed A. A., Sun Guangzhi. 2012. Treatment of tannery wastewater in a pilot-scale hybrid constructed wetland system in Bangladesh. *Chemosphere* 88:1065-1073. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.055>
- Santos AC (2008) Noções de Hidroquímica. In: Feitosa FAC, Filho JM, Feitosa EC, Demetrio JGA, Hidrogeologia conceitos e aplicações. Serviço geológico do Brasil: CPRM, Rio de Janeiro, pp 325-357
- Sentenac P, Benes V, Keenan H (2018) Reservoir assessment using non-invasive geophysical techniques. *Environ Earth Sci.* [Doi:10.1007/s12665-018-7463-x](http://doi:10.1007/s12665-018-7463-x)
- Shakir L, Ejaz S, Ashraf M, Ahmad N, Javeed A (2011) Characterization of tannery effluent wastewater by proton-induced X-ray emission (PIXE) analysis to investigate their role in water pollution. *Environ Sci Pollut* 9:492–501. <http://doi:10.1007/s11356-011-0586-1>
- Silva Júnior LGA, Gheyi HR, Medeiros JF (1999) Composição química de águas de cristalino do nordeste brasileiro. *Rev Bras Eng Agríc Ambient* 3:11-17. <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v3n1p11-17>
- Sindico F, Hawkins S (2015) The Guarani Aquifer Agreement and Transboundary Aquifer Law in the SADC: comparing Apples and Oranges? 24:2050-0386. <https://doi.org/10.1111/reel.12139>
- Telford WM, Geldart LP, Sheriff RE (1990) *Applied Geophysics*. Cambridge University Press, New York, p774
- U.S. EPA - Environmental Protection Agency US (1996) Low-Flow (Minimal Drawdown) Ground-water sampling procedures. United States. 540:95-504
- U.S. EPA - Environmental Protection Agency US (1997) Volunteer stream monitoring: a methods manual. Chap. 5.11 Fecal bacteria. Office of water
- U.S. EPA - Environmental Protection Agency US (2000). In Situ Treatment of Soil and Groundwater Contaminated with Chromium Technical Resource Guide. Office of Research and Development, Washington, p 84
- U.S. EPA - Environmental Protection Agency US (2001) Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. United States. 23:01-023
- WHO - World Health Organization (2017) Guidelines for Drinking-water Quality. Fourth edition, Recommendations, Geneva, p 541

6.5.2 Artigo 2

Impact analysis of soil, surface and groundwater in tannery area, southern Brazil

Alice Marques Pereira Lau¹, Francisco José Fonseca Ferreira², Ernani Francisco da Rosa Filho³

¹ Federal University of Paraná, Department of Geology, Graduate Program in Geology. Cel. Francisco H. dos Santos Avenue, 100, Polytechnic Center, P. O. Box 19045, Postal Code 81531-980, Curitiba, Paraná, Brazil. Email: alicegeofisica@gmail.com

² Federal University of Paraná, Department of Geology, Laboratory for Research in Applied Geophysics. Cel. Francisco H. dos Santos Avenue, 100, Polytechnic Center, P.O. Box 19045, Postal Code 81531-980, Curitiba, Paraná, Brazil.

³ Federal University of Paraná, Department of Geology, Laboratory of hydrogeological research. Cel. Francisco H. dos Santos Avenue, 100, Polytechnic Center, P. O. Box 50002, Postal Code 81531-980, Curitiba, Paraná, Brazil.

Abstract

Chromium (Cr) anomalous concentrations (Cr^{3+} , Cr^{6+}) and other harmful elements occur in surface and underground waters, and in soils near to the causative source. Multilevel wells were drilled with soil samples for conducting physicochemical, granulometric, diffraction and X-ray fluorescence analyzes. In this research drilled wells and the pre-existing wells, in addition to the artificial weirs, water samples were collected for physicochemical analysis. In addition to the physicochemical analysis, samples of the granular sandstone aquifer were collected to know the porosity and permeability pattern by petrographic analysis. The chromium (Cr), the main chemical element used in tanning, is above the total allowed (0.05 mg. L^{-1}) for the research area. The obtained results suggest that the highest concentration of pollutants is close to the causative source, but with great potential to reach large areas through the confined aquifer and streams, which flow into the rivers of the region.

Keywords: Tannery, Contamination, Chromium, Physicochemical analysis

Introduction

The chromium metal (Cr) occurrence in the Guarani Aquifer System (SAG) waters, stands out for the intense industrial activity related mainly to the production of leather in tanneries (COMITESINOS 2011). These contamination comes from point sources and forms contamination plumes, whose geometry can be delineated by monitoring wells positioned downstream of the source areas (Bertolo et al 2009). Brazil is an important producer and exporter of leathers, which results in significant participation in worldwide trade (ABDI 2011). One of the sector impasses is the generated waste volume, some of which pollutants, originated from the transformation of leather into tanned material. In addition to the (Cr), the tannery industry can produce wastes with high concentrations of Fe, Al, Mn and Hg, among others, as well as high organic load, compromising waterways since most of the waste is liquid.

According to the Brazilian Standard 10.004 of the Brazilian National Standards Organization (ABNT 2004), chromium is a hazardous waste. It belongs to class I, with a risk degree to public health and the environment, as it has characteristics such as flammability, corrosivity, reactivity and toxicity. When tannery waste is untreated it can quickly reach the water table, rivers and reservoirs that supply the cities. Thus, there are risks of environmental contamination and the potential for diseases. Chromium is the main chemical element used in tanning, is relatively economical, has a well-established technical infrastructure and affinity with a set of chemicals employed in the post-tanning stage (Guterres 2011). Currently, no agent in the tanning industry can completely replace Cr sulfate in the full range production of quality items, competitive manufacturing costs and ease of execution (SAMMARCO 2006, Carry 2015).

The industry operations in the study area occur since the 1990s. However, the search for the tannery waste proper disposal is recent in Brazil, since there are few previous surveys or precautions. The transformation of animal skins into leather is made in three main stages, pre-tanning, tanning and finishing (Ganem 2007).

Drilling was performed with soil sampling to conduct physicochemical, granulometric, diffraction and X-ray fluorescence analyzes (XRD and XRF, respectively). Multilevel monitoring wells were built with filters installed

in specific positions in the free aquifer for groundwater sampling and physicochemical analysis. To compare the analytical results, groundwater samples were also collected from simple wells (pre-existing), surface waters (weirs) and wells located in an uncontaminated area (PB, Fig. 2).

Near the study area were collected sandstone samples, aiming to know the subsurface porosity and permeability patterns by petrographic analysis. We sought to identify the anomalous concentrations in the soil and water system of the area, also to determine the chromium behaviour in the environment, as well as the presence of other compounds and harmful elements from the tanning industry. We also investigate the flow of subsurface contaminants linked to the free aquifer.

The evaluated physicochemical parameters were selected based on the processes knowledge used to produce tannery effluents and following Brazilian Standard 9897 (ABNT 1987a). These analyzes allow to identify and quantify the ionic elements and species present in these compounds and to associate the effects of their properties with environmental issues.

Among the physicochemical parameters analyzed are some metals associated with tannery operations, temperature, redox potential (E_h), hydrogen potential (pH), conductivity, ammonia nitrogen, biochemical oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand. (COD). Works such as Armietta et al (2001), Singh and Sinha (2004), Mondal and Singh (2011), Religa et al. (2011), Shakir et al. (2011), Cavalheiros et al. (2012), Saeed et al. (2012), Paul et al. (2014) present the application of physicochemical analyzes in environmental studies and impact analysis.

Location of the study area

The research area is located around a tannery industry in the municipality of Portão, state of Rio Grande do Sul, southern Brazil (Fig.1). The local hydrography is characterized by the Boa Vista stream, and its tributaries are the main water resources around the area. This drainage is more relevant due to the proximity to the study area, approximately 500 m. Its initial course is from SW to NE to the city of Portão, where it reverses its direction and heads south until it flows into Rio dos Sinos. Maltchik et al. (2010) describe the geographic aspects of the Rio dos Sinos basin that reaches, totally or partially, 32 municipalities.

Regionally, there are two distinct lithologies, composed by fluvial eolian sandstones related to the Botucatu Formation of the Transboundary Guarani Aquifer System (Sindico and Hawkins 2015) and basic and intermediate volcanic rocks of the Serra Geral Formation. (Reis et al. 2014). Local geology is characterized by Quaternary sediments from the alluvial plain, which covers the sandstones of the Botucatu Formation. The lowest groundwater level of the study area ranges from 2 to 5 m deep, reaching the surface in some places, and upstream is reached at 10 m, approximately. Figure 1 shows the study area location, the main accesses, the geological formations, and the main drainages.

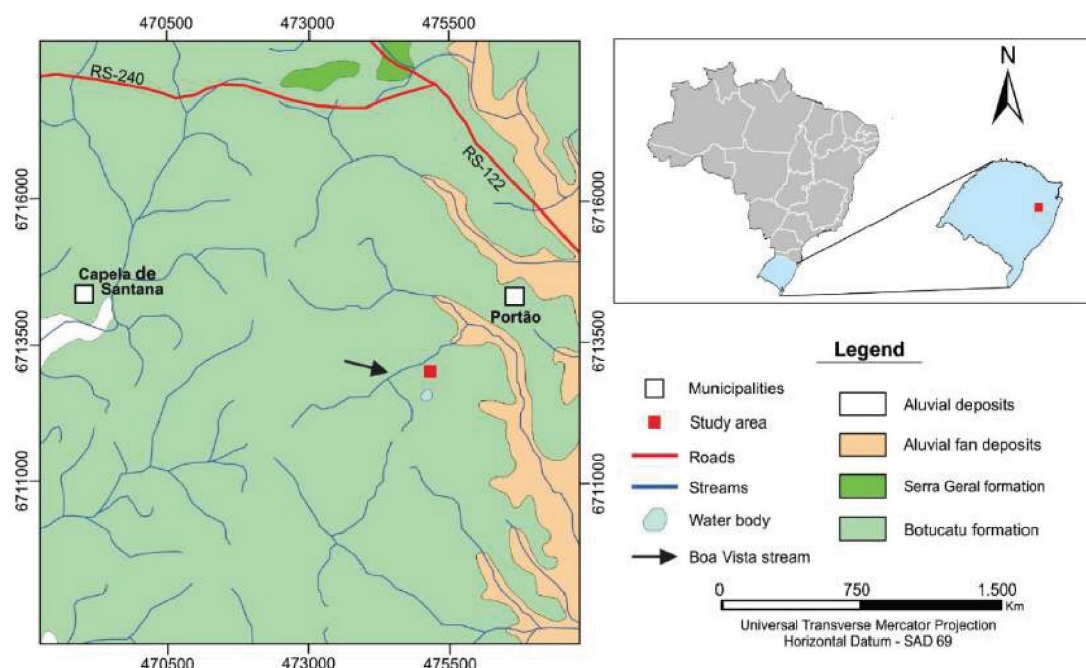


Figure 1 – Location and geological map of the study area (adapted from Lau et al 2019)

Materials and methods

Four drillings were made for the construction of piezometric wells (multilevel) in the study area, three downstream of the tanning industry and one upstream (simple), with depths ranging from 2.20 m to 7.25 m. Samples were collected at 40 cm to 6.50 m intervals for groundwater physicochemical analysis, besides granulometric, diffraction and X-ray fluorescence (XRD and XRF, respectively) soil analyzes. During the drilling of multilevel wells, samples were collected for the construction of lithological profiles. Physicochemical analyzes were performed on samples collected at depths of 3.2 m, 0.8 m, 2.0 m and 5.0 m from P1, P2, P3 and PB wells (Fig. 2), respectively. The physicochemical analyzes followed the norms NBR 10007 (ABNT 2004) and NBR 16434 (ABNT 2015).

The surface and groundwater sampling procedures followed the standards described in ABNT / NBR 9897, 9898 (ABNT 1987b) and conservation in APHA (2012). The pH and conductivity were measured directly at the sampling site and in the weirs of the area, whose location can be observed in figure 2. Figure 3 (a) illustrates the surface water collects in anthropic reservoirs and the pH and conductivity measurements performed in the sampling area. Figure 3 (b) and (c) shows the low water flow collect in the piezometric wells.

The study area surface waters were collected from artificial reservoirs (Fig. 2), while groundwater and soils were collected from multilevel piezometric wells built especially for this study (P1, P2 and P3, Fig. 2), whose depths vary, were investigated the depths 2.20 m, 4.20 m and 7.25 m, and in the simple well constructed upstream (PB, Fig. 2), with 16.5 m depth. Groundwater samples were also collected from three other pre-existing simple piezometric wells (single drilling) called P4, P5 and P6 (Fig. 2), the deepest with a range of 7.10 m. Sandstone sampling sites (1, 2, 3) are also shown in figure 2.

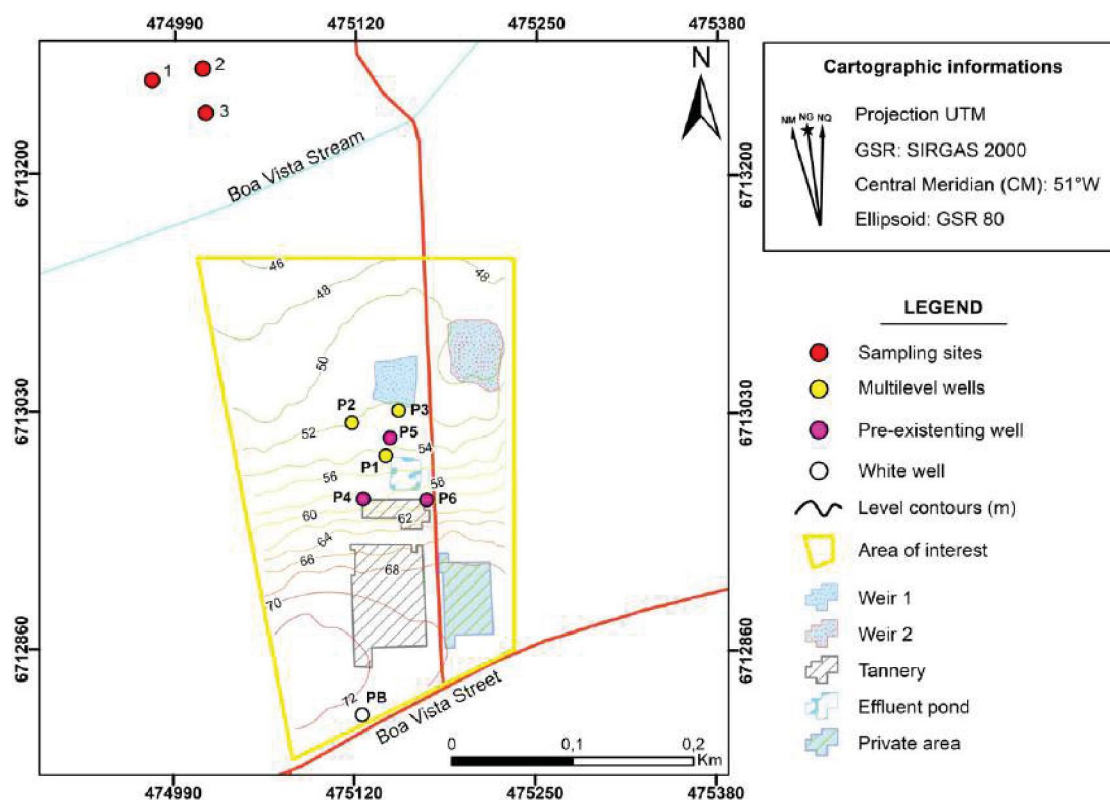


Figure 2 - Study area map, indicating the contour lines and the water sampling locations and rocks

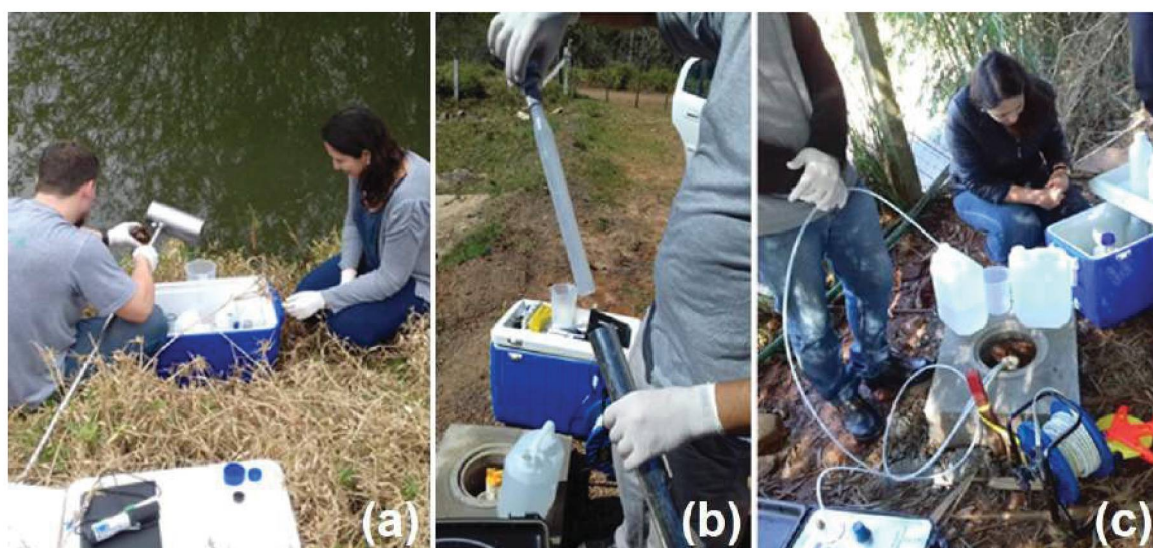


Figure 3 – Sample collect of surface water in the weirs (a), underground (b) and by low flow (c)

Considering all aspects of the study area (hydrogeological, altimetric and accessibility) were located the piezometric wells. The multilevel wells have been sized to jointly intercept groundwater to the fullest extent or in an appropriate segments of the groundwater aquifer.

The construction of the piezometric wells was carried out according to the criteria established in the norms 13.895 (ABNT 1997), NBR 15.495-1 (ABNT 2007) and 15.495-2 (ABNT 2008). Initially, up to a 1.20 m depth, the drilling of the soil was performed using an articulated digger. Subsequently, to drill the multilevel wells, a spiral auger coupled to a backhoe machine (a vehicle that allowed access to the drilling site) was used. No fluid was used in the drilling process. For the construction of the multilevel wells, three tubes of varying sizes were used in each drilling performing.

The parameterization well (PB, Fig.2) was drilled with a rotary drilling machine that used water from a known source and belonging to the study area, as required by the aforementioned Brazilian standards. The three downstream multilevel piezometric wells were named as P1, P2 and P3 wells, as well as the upstream PB well (Fig. 2). Figures 4, 5 and 6 illustrate the profiles of each multilevel piezometric downstream well of the tanning industry, as well as the technical-constructive and lithological description.

Figure 7 shows the PB parameterization well. Figure 8 shows the pre-existing four diameter wells with no lithological description recorded.

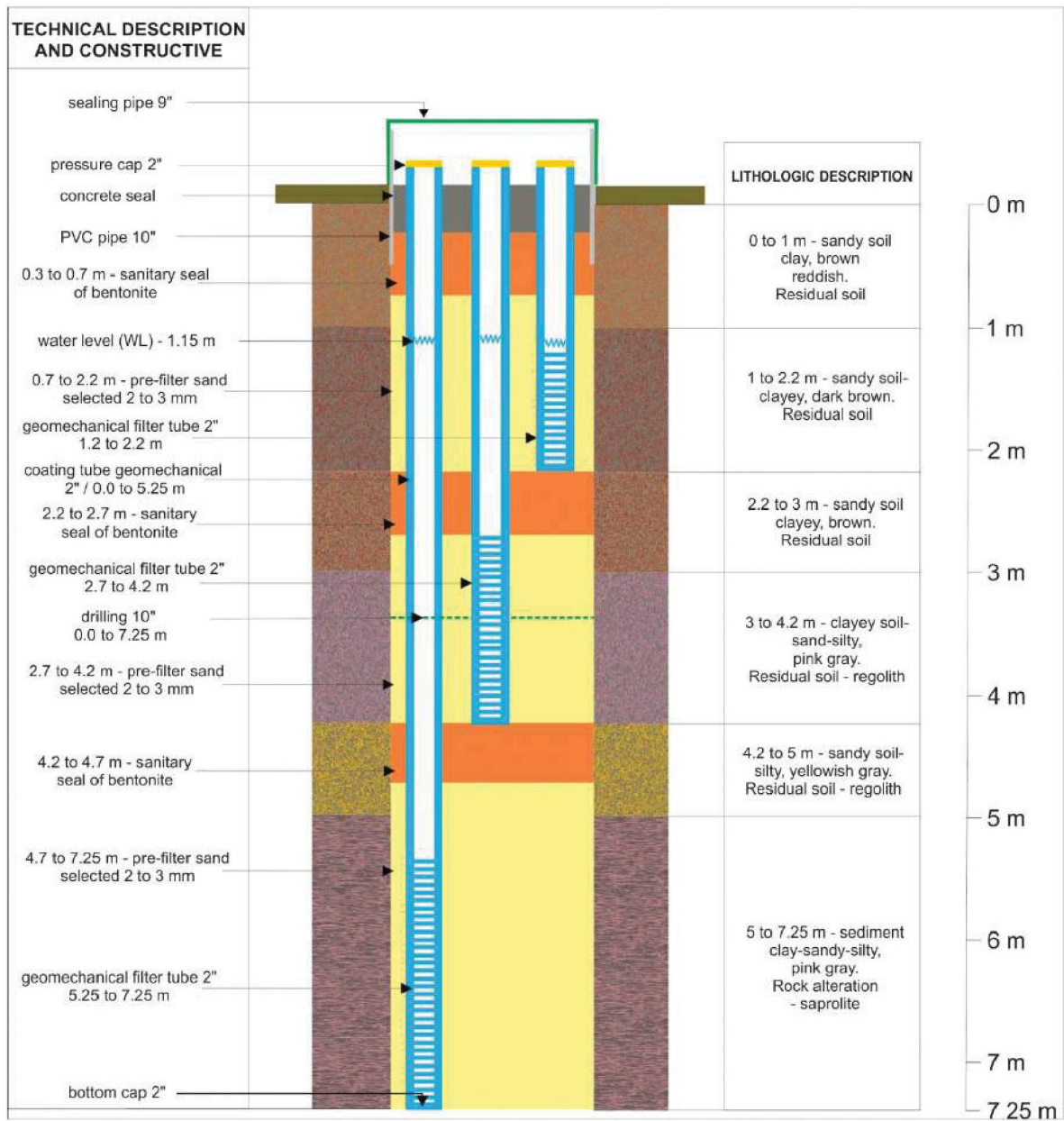


Figure 4 – Lithological and constructive profile of the piezometric P1 well (see location on Fig.2)

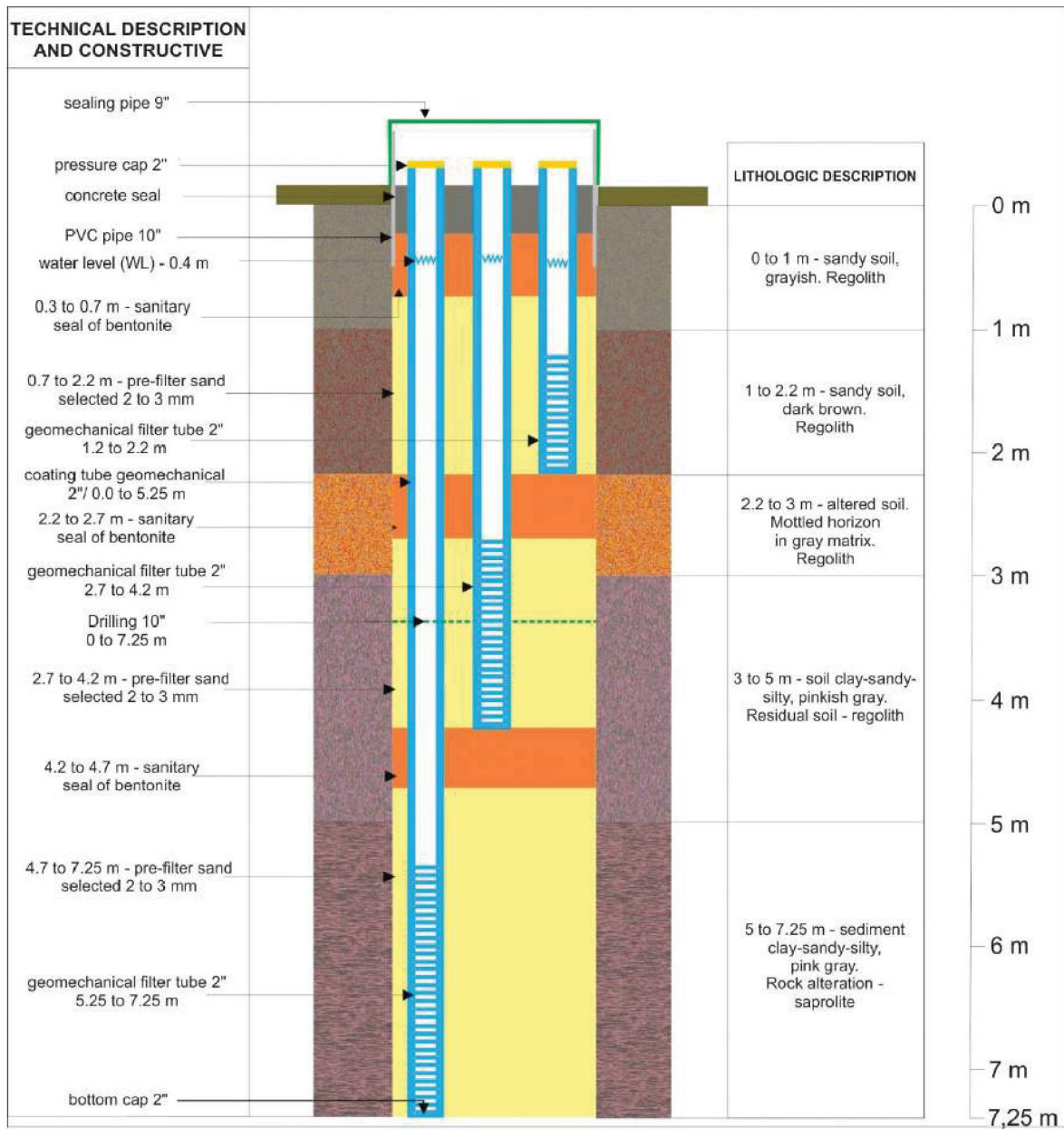


Figure 5 – Lithological and constructive profile of the piezometric P2 well (see location on Fig.2)

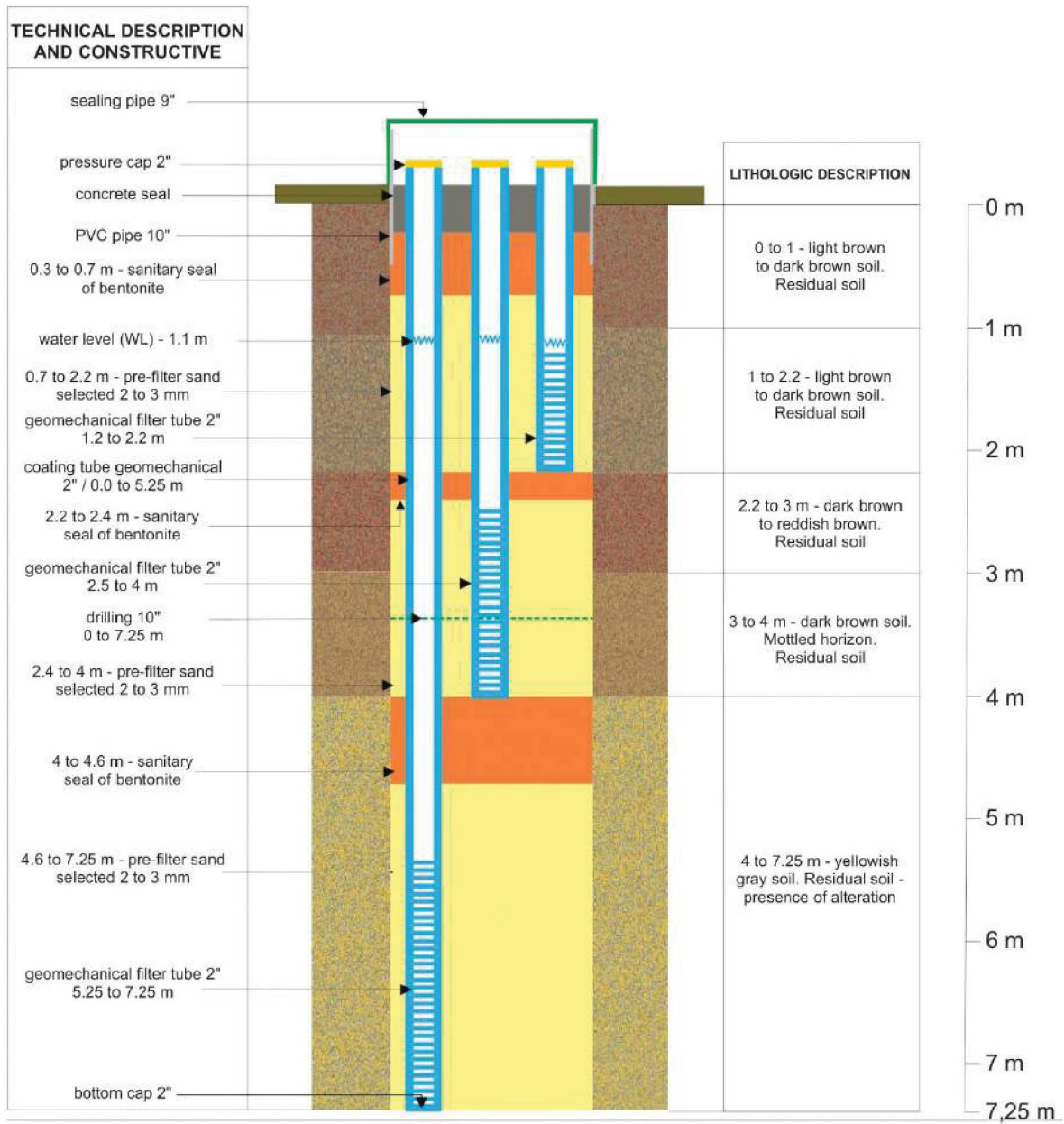


Figure 6 – Lithological and constructive profile of the piezometric P3 well (see location on Fig.2)

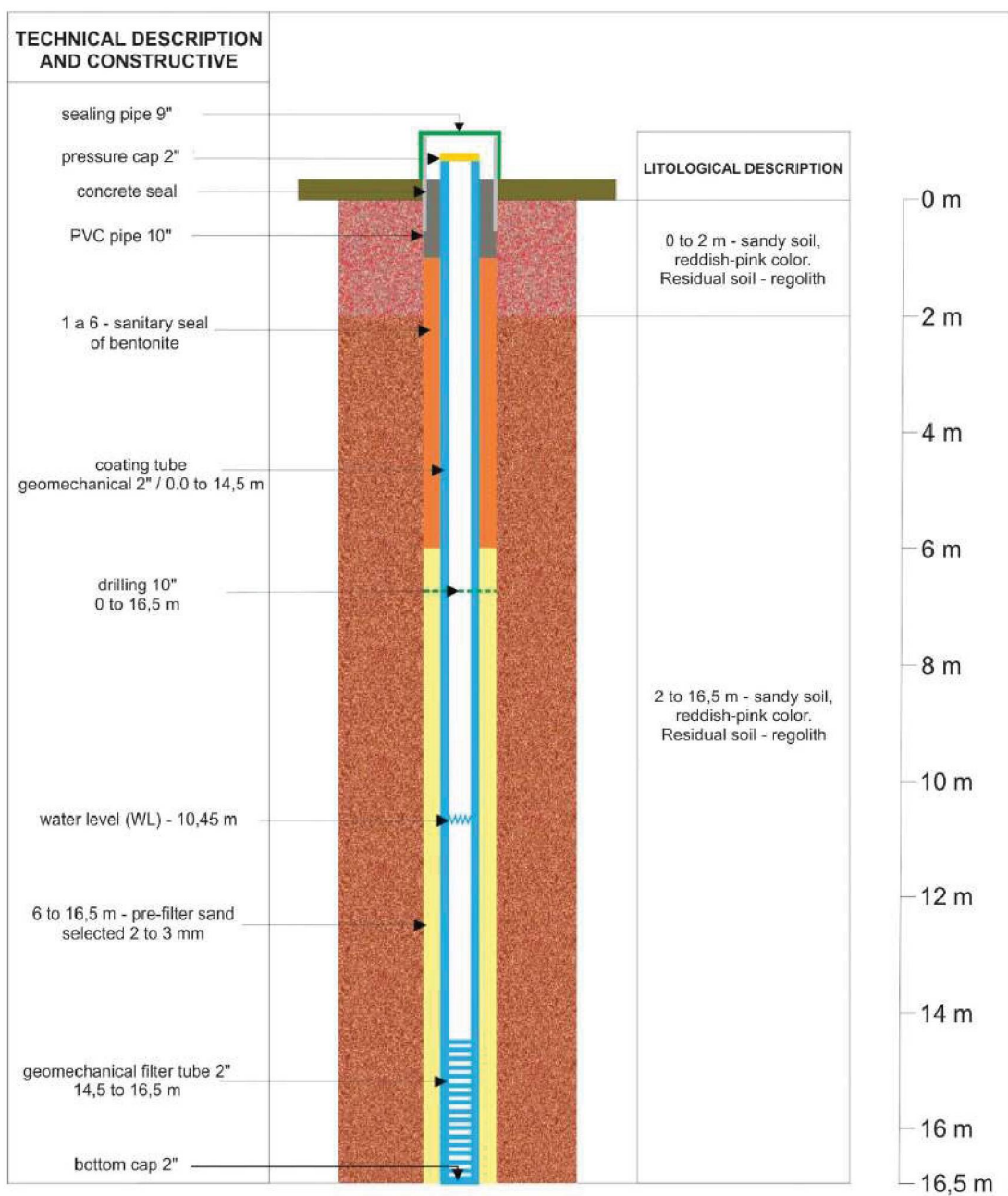


Figure 7 – Lithological and constructive profile of the piezometric PB well (see location on Fig.2)

Soil samples from the four wells drilled in the study area (PB, P1, P2 and P3) were chosen to perform laser diffraction granulometric analysis, and X-ray fluorescence. Soil samples were selected based on anomalous areas in terms of previous geophysical results and observations during drilling of piezometric wells such as color and odor.

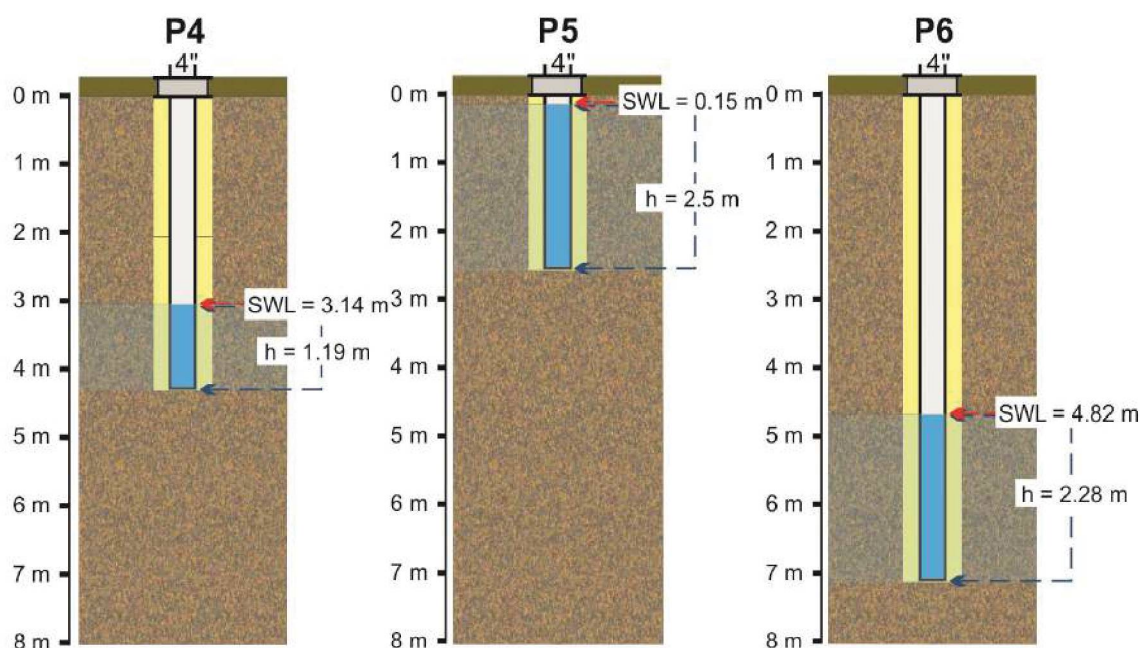


Figure 8 – Pre-existing profiles of the P4, P5 and P6 wells (see location on Fig.2)

From the PB well, considered outside the contaminated area, a soil sample denominated by 430 / 17A was collected at 5 m depth. In P1, P2 and P3 wells soil samples were collected at depths of 3.2 m (430 / 17B), 0.8 m (430 / 17C) and 2.0 m (430 / 17D), respectively.

In order to observe the differences in granulometric grading and infer soil evolution processes, granulometry laser grading tests were performed following the procedures of NBR 7181 (ABNT 1984). We used the CILAS granulometer, model S3500 - Microtac that allows the distribution of particle size over a wide range from 0.04 to 500 microns. The same equipment and software were set to liquid form, for treatment and interpretation of the analyzes. For semiquantitative chemical analysis by X-ray fluorescence spectrometry (XFR), were used the PANalytical spectrometer, Axios Max model and Super Q 5.3 interpretation software.

Sample preparation for XFR analysis involved the following procedures: drying, quenching (30 g), milling (30 g), making pressed pellets (7.0 g sample + 1.4 g organic wax), fire loss test at 1,000 ° C for 2 hours and finally the semiquantitative analysis or chemical scan. Semiquantitative chemical analysis detects all elements heavier than fluorine and present above 0.1%, whose total scan time is approximately 6 minutes.

For X-ray diffraction (XRD) mineralogical analysis was used the Epyrean model PANalytical diffractometer with X'Celerator detector. The software used to interpret the data was X'Pert High Score Plus. The sample preparation for XRD analysis involved the following steps: drying, quenching (30 g), milling (30 g), making the pressed powder tablet (non-oriented), qualitative analysis and comparison with the specific database. The scan range is 3.5 - 70 ° 2 theta.

The steps for the clay minerals (groups) analysis were as follows: quenching (30 g), sample disintegration (10 g), addition of Na pyrophosphate (0.5 g) and stirring with deionized water (100 mL), beaker rest, supernatant collect after two hours, deposition of the collected material on air-drying glass, naturally-dried thin blade reading, calcined thin blade reading at 550 ° C for two hours (MU), ethylene glycol solvated thin blade reading after 4 hours (EG), quantitative analysis and comparison of the diffractograms treated. The scan range is 3.0 to 30 ° 2 theta.

Three sandstone samples from the Botucatu formation were collected in distinct outcrops closer to the area of interest (1, 2 and 3, Fig. 2), due to the absence of rock natural exposure in the study area. Two thin blades were made for each sample, one colored to emphasize porosity, and one for grain analysis, ie six thin blades in total. Microscopic analysis was performed using the Olympus BX60F-3 optical model and Leica DM2500P.

Results and discussion

The potentiometric map was elaborated with the groundwater level of all wells data (P1 to P6 and PB), identifying the mentioned wells, their altimetry and preferential underground flow direction for N concerning the leather tanning industry (Fig. 9).

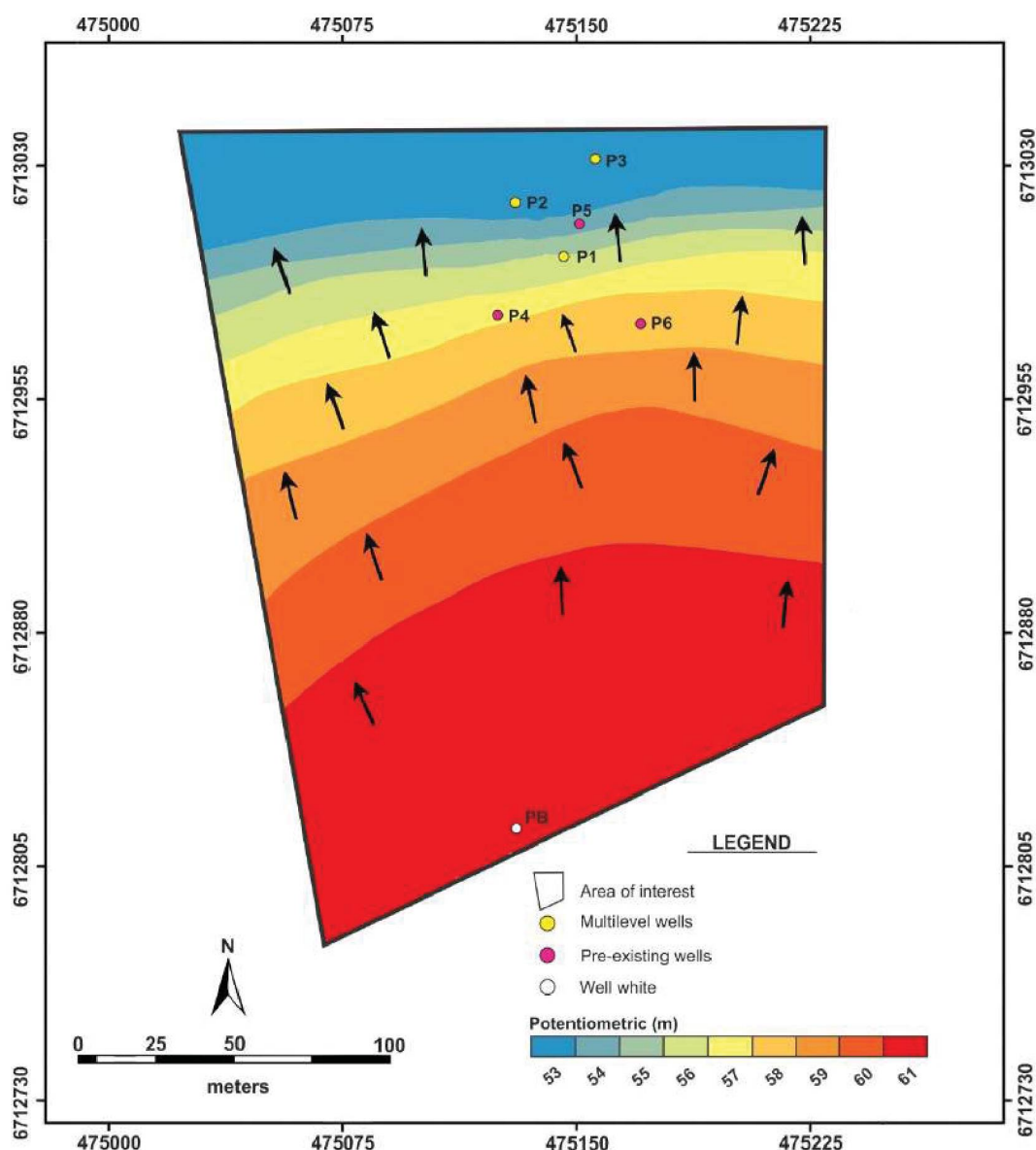


Figure 9 – Potentiometric map

The physicochemical analysis results for groundwater, surface water and soil were compared to the established standards by the environmental inspection agencies presented in table 1. The physicochemical analysis results are presented in tables 2, 3 and 4.

Table 1 Analyzed parameters and references for groundwaters, shallow waters and soils.

Parameter (units)	Subterranean waters		Shallow waters		Soils	
	MVR	References	MVR	References	MVR	References
Al (mg.L ⁻¹)	3.50	CONAMA 420 (2009)	0.1	CONAMA 20 (1986)	MV	---
Co (mg.L ⁻¹)	---	---	---	---	25	CONAMA 420 (2009)
N Kjeldahl (mg.L ⁻¹)	---	---	---	---	MV	---
Moisture (%)	---	---	---	---	MV	---
Ca (mg.L ⁻¹)	100	Santos (2008)	10	Santos (2008)	---	---
Cl (mg.L ⁻¹)	100	Santos (2008)	250	CONAMA 357 (2005)	---	---
Cr (total) (mg.L ⁻¹)	0.05	CONAMA 420 (2009)	0.05	CONAMA 357 (2005)	25	FEPAM 85 (2014)
Fe (mg.L ⁻¹)	0.40	CONAMA 420 (2009)	0.3	CONAMA 20 (1986)	MV	---
Mg (mg.L ⁻¹)	40	Santos (2008)	1.6	Santos (2008)	---	---
Mn (mg.L ⁻¹)	0.40	CONAMA 420 (2009)	0.1	CONAMA 357 (2005)	MV	---
Hg (mg.L ⁻¹)	0.001	CONAMA 396 (2008)	0.0002	CONAMA 357 (2005)	---	---
K (mg.L ⁻¹)	10	Santos (2008)	4	Santos (2008)	---	---
Na (mg.L ⁻¹)	100	CONAMA 396 (2008)	150	Santos (2008)	---	---
Cr ⁶⁺ (mg.L ⁻¹)	---	MV	0.05	CONAMA 20 (1986)	MV	---
Cr ³⁺ (mg.L ⁻¹)	---	MV	0.50	CONAMA 20 (1986)	MV	---
NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	10	CONAMA 420 (2009)	10.00	CONAMA 357 (2005)	---	---
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	100	Santos (2008)	250	CONAMA 357 (2005)	---	---
NH ₃ -N (mg.L ⁻¹)	1.5	MS 518 (2004)	3.7	CONAMA 357 (2005)	---	---
S ²⁻ (mg.L ⁻¹)	---	MV	0.002	CONAMA 357 (2005)	MV	---
DO (mg.L ⁻¹)	> 5	Santos (2008)	> 5	CONAMA 357 (2005)	---	---
Salinity (g/L)	---	MV	---	MV	---	---
TDS (mg.L ⁻¹)	1000	MS 518 (2004)	500	CONAMA 357 (2005)	---	---
pH	5.5-8.5	Santos (2008)	6-9	CONAMA 357 (2005)	---	---
E _h (mV) a 25°C	---	MV	---	MV	---	---
ST (°C)	---	MV	---	MV	---	---
AT (°C)	---	MV	---	MV	---	---
CA (mg.L ⁻¹)	30-500	FUNASA (2014)	30-500	FUNASA (2014)	---	---
σ (μS/cm a 25°C)	---	MV	---	MV	---	---
TC (MPN/100 mL)	0	CONAMA 396 (2008)	1000	CONAMA 357 (2005)	---	---
BOD (mg.L ⁻¹)	5	Santos (2008)	5	CONAMA 357 (2005)	---	---
COD (mg.L ⁻¹)	10	Santos (2008)	---	MV	---	---
OG (mg.L ⁻¹)	---	MV	0	CONAMA 20 (1986)	---	---

Cl⁻ - Chloride; Cr⁶⁺ - Hexavalent chromium; Cr³⁺ - Trivalent chromium; NO₃⁻ - Nitrate; SO₄²⁻ - Sulfate; NH₃-N - Ammonia-Nitrogen; S²⁻ - Sulfide; DO - Dissolved Oxygen; TDS - Total Dissolved Solids; ST - Sample Temperature; AT - Air Temperature; CA - Carbonate Alkalinity; σ - Conductivity; TC - Thermotolerant Coliforms; MPN - Most Probable Number; BOD - Biochemical Oxygen Demand; COD - Chemical Oxygen Demand; OG - Oils and Greases;

LOQ - Limit of quantification

MVR - Maximum value and concentrations allowed according to references

MV - No maximum values and concentrations according to Brazilian standards

Table 2 Groundwaters physicochemical results of the P1, P2 and P3 wells (see location in Fig. 2)

Parameter (units)	LOQ	Groundwaters								
		P1 7.25 m	P1 4.20 m	P1 2.20 m	P2 7.25 m	P2 4.20 m	P2 2.20 m	P3 7.25 m	P3 4.20 m	P3 2.20 m
<i>Al</i> (mg.L ⁻¹)	0.006	7.647*	0.580	0.58	1.419	1.117	1.544	0.040	0.332	0.228
<i>Ca</i> (mg.L ⁻¹)	0.020	74.4	71.5	71.5	153*	155*	157*	16.2	9.710*	5.902*
<i>Cl</i> (mg.L ⁻¹)	0.083	876*	1065*	1006*	719*	787*	808*	1.90	396*	384*
<i>Cr total</i> (mg.L ⁻¹)	0.003	14.4*	3.032*	4.291*	10.9*	7.160*	8.120*	12.8*	1.628*	8.419*
<i>Fe</i> (mg.L ⁻¹)	0.006	50.5*	131*	134*	3.420*	5.326*	32.0*	1.691*	4.091*	2.073*
<i>Mg</i> (mg.L ⁻¹)	0.013	19.2	15.8	16.1	17.9	12.9	18.3	6.580	6.278	6.319
<i>Mn</i> (mg.L ⁻¹)	0.001	5.757*	1.054*	1.081*	9.548*	9.524*	5.279*	2.602*	1.346*	1.216*
<i>Hg</i> (mg.L ⁻¹)	0.0002	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<i>K</i> (mg.L ⁻¹)	0.016	8.743	8.008	7.923	9.578	10.8*	11.1*	4.014	3.997	3.772
<i>Na</i> (mg.L ⁻¹)	0.12	532*	685*	685*	510*	538*	557*	154*	137*	142*
<i>Cr⁶⁺</i> (mg.L ⁻¹)	0.031	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.046 ⁽²⁾	0.039 ⁽²⁾	0.054 ⁽²⁾	8.27 ⁽²⁾	<LOQ	5.64 ⁽²⁾
<i>Cr³⁺</i> (mg.L ⁻¹)	0.001	14.4 ⁽²⁾	3.03 ⁽²⁾	4.29 ⁽²⁾	10.9 ⁽²⁾	7.12 ⁽²⁾	8.07 ⁽²⁾	4.53 ⁽²⁾	1.63 ⁽²⁾	2.78 ⁽²⁾
<i>NO₃-</i> (mg.L ⁻¹)	0.019	0.098	<LOQ	0.059	0.076	0.203	<LOQ	<LOQ	0.203	0.230
<i>SO₄²⁻</i> (mg.L ⁻¹)	0.101	397*	448*	361*	238*	13.7*	237*	0.310	13.07	60.9
<i>NH₃-N</i> (mg.L ⁻¹)	0.340	12.1*	13*	11.8*	6.56*	2.59*	8.50*	2.98*	2.59*	2.37*
<i>S²⁻</i> (mg.L ⁻¹)	0.064	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.474	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<i>DO</i> (mg.L ⁻¹)	0.60	3.19 ⁽¹⁾	1.98 ⁽¹⁾	2.50 ⁽¹⁾	2.42 ⁽¹⁾	2.36 ⁽¹⁾	2.38 ⁽¹⁾	3.15 ⁽¹⁾	3.01 ⁽¹⁾	3.34 ⁽¹⁾
<i>Salinity</i> (g/L)	---	1.9	2.4	2.4	1.8	0.7	2.0	0.8	0.7	0.7
<i>TDS</i> (mg.L ⁻¹)	2.00	3.00	3.20	3.40	2.60	2.80	2.80	1008*	910	876
<i>pH</i>	2.0	5.85	6.45	6.51	6.85	6.95	6.82	6.27	6.01	6.06
<i>E_h</i> (mV) a 25°C	---	33.7	17.4	20.8	87.6	41.9	1.0	178.8	169.7	165.6
<i>ST</i> (°C)	1.00	21.0	21.0	21.0	23.0	23.0	22.0	23.0	22.0	20.0
<i>AT</i> (°C)	-10	21.0	21.0	21.0	27.0	25.0	23.0	22.0	22.0	18.0
<i>CA</i> (mg.L ⁻¹)	1.00	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<i>σ</i> (μS.cm ⁻¹ a 25°C)	---	3.15	5.32	5.36	4.03	4.26	4.42	1551	1402	1350
<i>TC</i> (MPN/100 mL)	1.00	<LOQ	<LOQ	<LOQ	166*	60.2*	1.0*	<LOQ	34.3*	5.2*
<i>BOD</i> (mg.L ⁻¹)	2.00	10.6*	14.0*	15.6*	14.4*	10.0*	25.0*	14.4*	10.0*	8.20*
<i>COD</i> (mg.L ⁻¹)	6.00	35.5*	46.0*	51.4*	47.7*	33.7*	83.5*	47.7*	33.7*	27.3*
<i>OG</i> (mg.L ⁻¹)	1.00	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Cl - Chloride; Cr⁶⁺ - Hexavalent chromium; Cr³⁺ - Trivalent chromium; NO₃- - Nitrate; SO₄²⁻ - Sulfate; NH₃-N - Ammonia-Nitrogen; S²⁻ - Sulfide; DO - Dissolved Oxygen; TDS - Total Dissolved Solids; ST - Sample Temperature; AT - Air Temperature; CA - Carbonate Alkalinity; σ - Conductivity; TC - Thermotolerant Coliforms; MPN - Most Probable Number; BOD - Biochemical Oxygen Demand; COD - Chemical Oxygen Demand; OG - Oils and Greases; LOQ - Limit of quantification

* Values and concentrations above established Brazilian environment agencies standards

⁽¹⁾ Values and concentrations below established Brazilian environment agencies standards

⁽²⁾ Parameters that are not contemplated by Brazilian standards

Table 3 Shallow and groundwaters physicochemical results of the P4, P5, P6 and PB wells (see location in Fig. 2)

Parameter (units)	LOQ	Groundwaters				Shallow waters	
		P4 4.33 m	P5 2.65 m	P6 7.10 m	PB 16.5 m	Weir 1	Weir 2
<i>Al</i> (mg.L ⁻¹)	0.006	0.122	0.030	0.202	0.010	0.021	0.034
<i>Ca</i> (mg.L ⁻¹)	0.020	6.265	209*	2.690	5.263	14.4*	2.967
<i>Cl</i> (mg.L ⁻¹)	0.083	58.4	1686*	143*	16.9	158	80.9
<i>Cr total</i> (mg.L ⁻¹)	0.003	5.914*	18.8*	8.695*	<LOQ	13.5*	<LOQ
<i>Fe</i> (mg.L ⁻¹)	0.006	0.080	1.799*	0.207	0.037	0.440*	0.798*
<i>Mg</i> (mg.L ⁻¹)	0.013	1.714	20.6	4.912	1.454	4.467*	2.964*
<i>Mn</i> (mg.L ⁻¹)	0.001	0.039	0.233	0.102	0.183	0.061	0.051
<i>Hg</i> (mg.L ⁻¹)	0.0002	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<i>K</i> (mg.L ⁻¹)	0.016	1.180	7.413	3.717	1.247	4.833*	0.691
<i>Na</i> (mg.L ⁻¹)	0.12	52.2	1538*	88.3	10.6	99.6	46.3
<i>Cr⁶⁺</i> (mg.L ⁻¹)	0.031	2.04 ⁽²⁾	8.53 ⁽²⁾	1.31 ⁽²⁾	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<i>Cr³⁺</i> (mg.L ⁻¹)	0.001	3.87 ⁽²⁾	10.3 ⁽²⁾	7.39 ⁽²⁾	<LOQ	13.50*	<LOQ
<i>NO₃⁻</i> (mg.L ⁻¹)	0.019	3.44	<LOQ	1.02	1.16	<LOQ	0.277
<i>SO₄²⁻</i> (mg.L ⁻¹)	0.101	36.3	519*	80.8	0.889	43.0	7.39
<i>NH₃-N</i> (mg.L ⁻¹)	0.340	0.650	7.16*	2.79*	0.399	0.851	1.62*
<i>S²⁻</i> (mg.L ⁻¹)	0.064	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<i>DO</i> (mg.L ⁻¹)	0.60	3.57 ⁽¹⁾	3.56 ⁽¹⁾	3.12 ⁽¹⁾	4.58 ⁽¹⁾	3.29 ⁽¹⁾	3.61 ⁽¹⁾
<i>Salinity</i> (g/L)	---	0.2	4.9	0.4	0.0	0.6	0.2
<i>TDS</i> (mg.L ⁻¹)	2.00	296	608	718	84.0	694*	3.00
<i>pH</i>	2.0	5.51	7.00	6.27	5.50	7.55	7.04
<i>E_h</i> (mV) a 25°C	---	226.9	175	205.6	155.7	28.85	73.55
<i>ST</i> (°C)	1.00	20.0	23.0	22.0	19.0	20.0	20.0
<i>AT</i> (°C)	-10	17.0	23.0	27.0	14.0	17.0	17.0
<i>CA</i> (mg.L ⁻¹)	1.00	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<i>σ</i> (μS.cm ⁻¹ a 25°C)	---	453 ⁽²⁾	937 ⁽²⁾	1094 ⁽²⁾	131 ⁽²⁾	1076 ⁽²⁾	4.04
<i>TC</i> (MPN/100 mL)	1.00	<LOQ	8.5*	<LOQ	<LOQ	150	7.5
<i>BOD</i> (mg.L ⁻¹)	2.00	4.00	30.0*	7.20*	2.40	9.20	4.60
<i>COD</i> (mg.L ⁻¹)	6.00	13.3*	99.4*	24.2*	8.03	30.9*	15.3*
<i>OG</i> (mg.L ⁻¹)	1.00	<LOQ	3.37 ⁽²⁾	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Cl⁻ - Chloride; Cr⁶⁺ - Hexavalent chromium; Cr³⁺ - Trivalent chromium; NO₃⁻ - Nitrate; SO₄²⁻ - Sulfate; NH₃-N - Ammonia-Nitrogen; S²⁻ - Sulfide; DO - Dissolved Oxygen; TDS - Total Dissolved Solids; ST - Sample Temperature; AT - Air Temperature; CA - Carbonate Alkalinity; σ - Conductivity; TC - Thermotolerant Coliforms; MPN - Most Probable Number; BOD - Biochemical Oxygen Demand; COD - Chemical Oxygen Demand; OG - Oils and Greases; LOQ - Limit of quantification

* Values and concentrations above established Brazilian environment agencies standards
⁽¹⁾ Values and concentrations below established Brazilian environment agencies standards

⁽²⁾ Parameters that are not contemplated by Brazilian standards

Table 4 Soils physicochemical results of the P1, P2, P3 and PB wells (see location in Fig. 2)

Parameter (units)	LOQ	Soils			
		P1 3.20 m	P2 80 cm	P3 2 m	PB 5 m
<i>Al</i> (mg.L ⁻¹)	0.006	12871	17950	11688	16183
<i>Co</i> (mg.L ⁻¹)	0.140	1.23	2.25	<LOQ	< 2.0
<i>Fe</i> (mg.L ⁻¹)	0.006	9547	12676	6248	31871
<i>Mn</i> (mg.L ⁻¹)	0.001	33.2	62.8	25.4	13.7
<i>Hg</i> (mg.L ⁻¹)	0.0002	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.08
<i>Cr total</i> (mg.L ⁻¹)	0.003	174*	4085*	19.7	23.4
<i>N Kjeldahl</i> (mg.L ⁻¹)	0.340	8.80	18.0	11.8	7.29
<i>pH</i>	2.0	4.76	6.93	6.56	5.78
<i>E_h</i> (mV) a 25°C	---	181.85	165.75	194.15	220.85
<i>S²⁻</i> (mg.L ⁻¹)	0.064	< 0.10	99.8	< 0.10	< 0.10
<i>Moisture</i> (%)	0.0001	19.7	34.9	22.2	20.1

S²⁻ – Sulfide; LOQ - Limit of quantification;

Figures 10, 11, 12 and 13 shows graphs of particle size distribution for samples 430 / 17A (PB well), 430 / 17B (P1 well), 430 / 17C (P2 well) and 4: 430 / 17D (P4 well).

It is possible to note in the graphs below that in the abscissa axis (x), and in the range of 10 to 100 microns, which includes the sweep range, particles ranging from silt (< 62 microns = 0.0062 mm) to sand (> 62 microns) occur with higher percentages in channels 4 to 6%. The green curve in the graphs shows the passage of the particles in percentage, whose highest ascending is observed for sample 430 / 17D (Fig. 13).

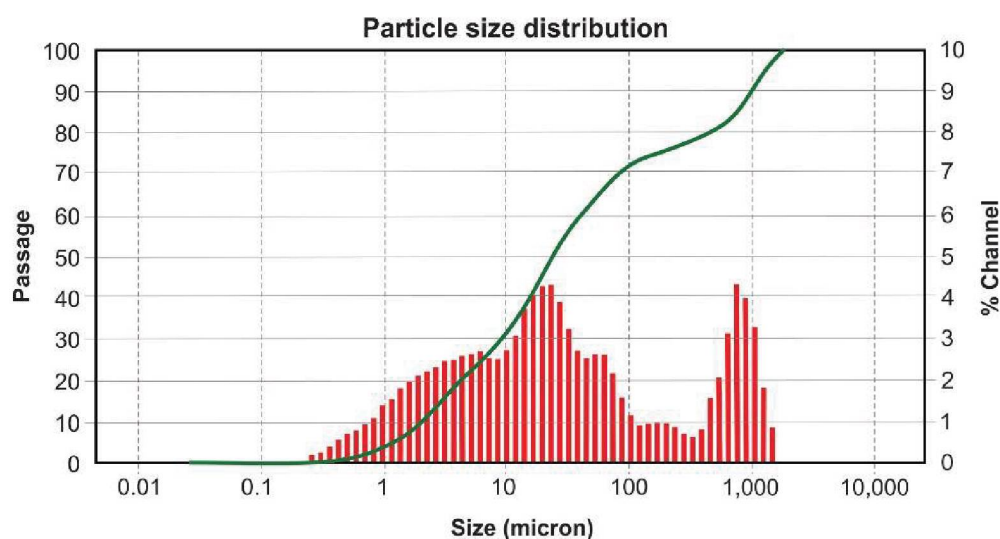


Figure 10 – Particle size distribution for sample 430/17A (PB well)

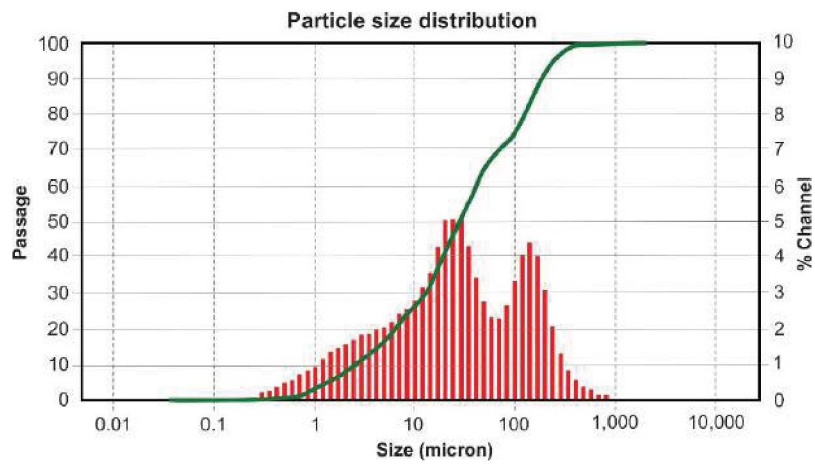


Figure 11 – Particle size distribution for sample 430/17B (P1 well)

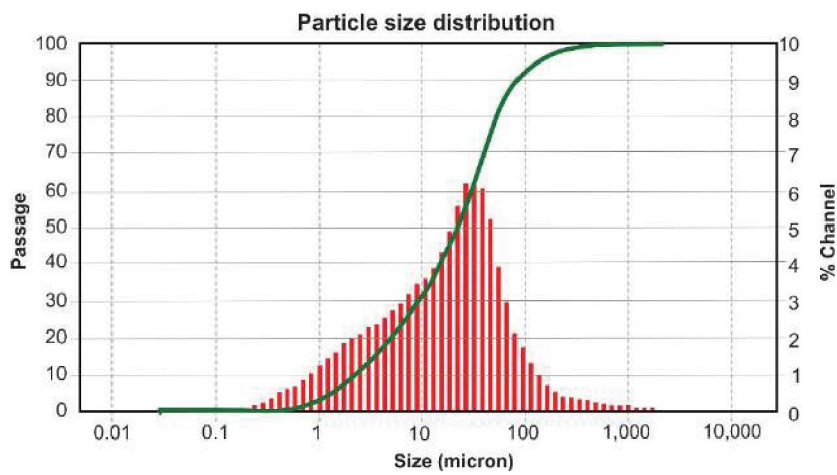


Figure 12 – Particle size distribution for sample 430/17C (P2 well)

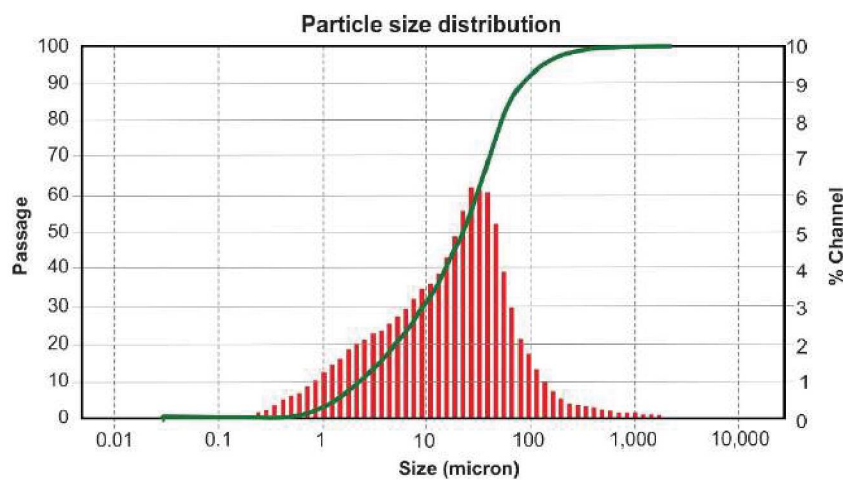


Figure 13 – Particle size distribution for sample 430/17D (P3 well)

The soil geochemical analyzes results are presented by diffractograms, whose minerals were identified with the aid of X'Pert Highscore Plus software. Analyzing the diffractograms of figures 14 to 17, it is possible to verify that all evaluated soils present a peak pattern concerning some minerals, such as kaolinite and quartz and absence of Cr minerals, reinforcing the anthropic origin of the high concentrations of this metal in the study area.

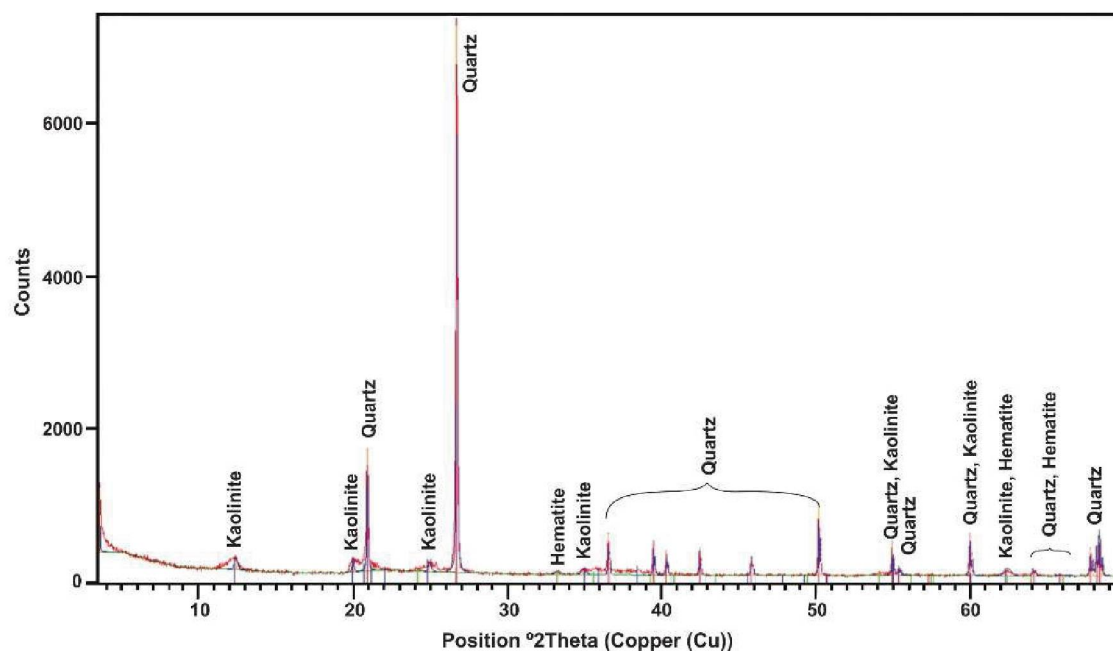


Figure 14 – Diffractogram of the sample 430/17A (PB well)

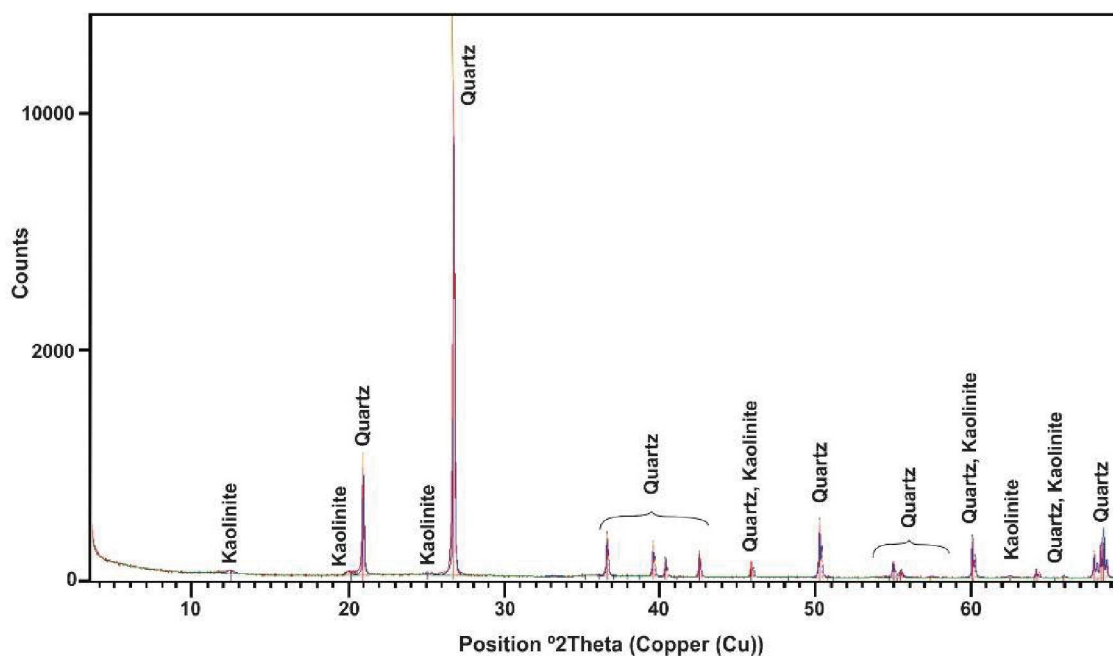


Figure 15 – Diffractogram of the sample 430/17B (P1 well)

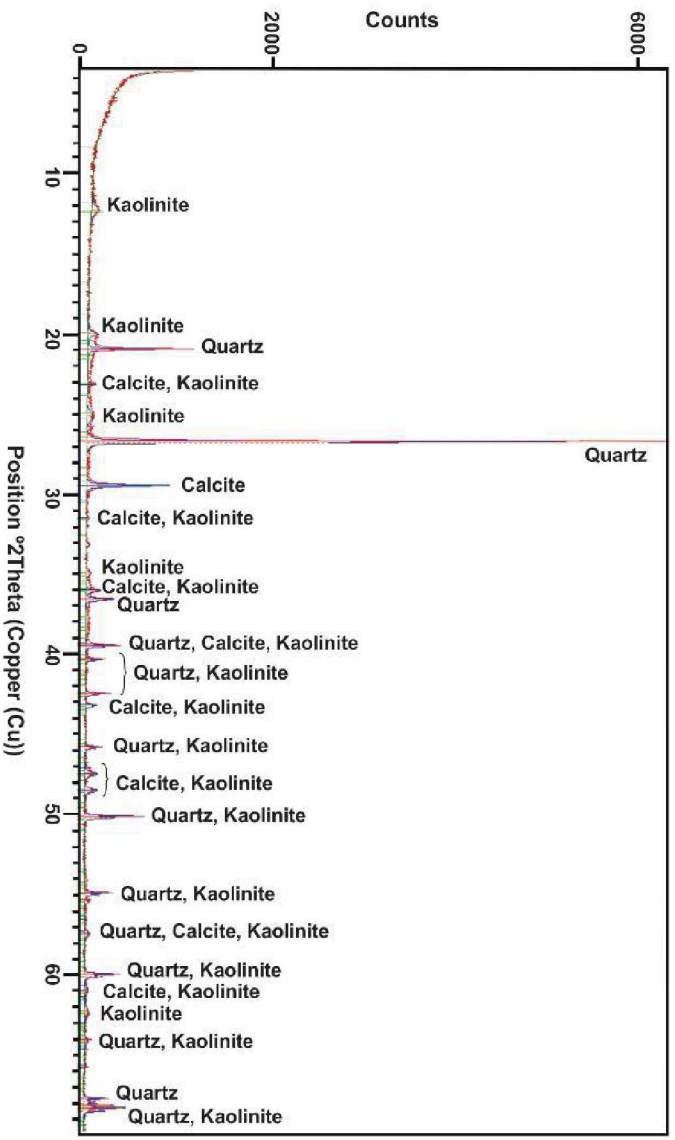


Figure 16 – Diffractionogram of the sample 430/17C (P2 well)

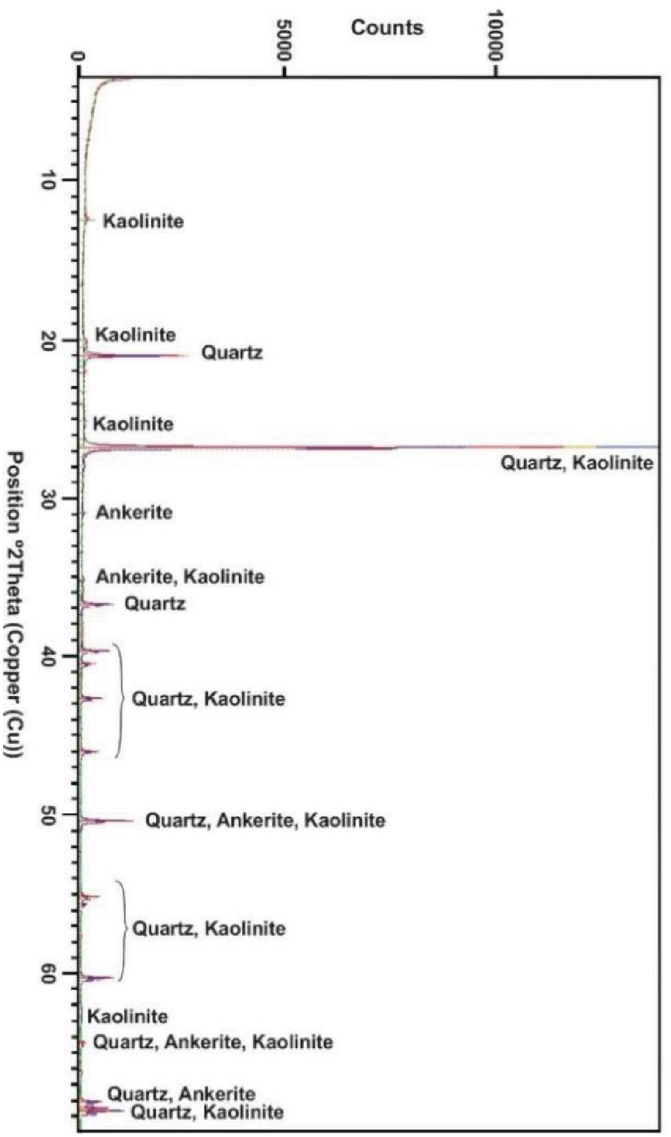


Figure 17 – Diffractionogram of the sample 430/17D (P3 well)

Table 5 shows the soil samples chemical composition for 430 / 17A, 430 / 17B, 430 / 17C and 430 / 17D samples, which show significant variations.

Table 5 Percentage of the soil samples chemical composition from PB wells (430/17A), P1 (430/17B), P2 (430/17C) and P3 (430/17D).

SAMPLE 430/17A	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	K ₂ O (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)
	61,4	22,3	7,7	1,1	0,4	0,2	0,1
SAMPLE 430/17B	Na ₂ O (%)	CaO (%)	P ₂ O ₅ (%)	ZrO ₂ (%)	Cl (%)	L.F. (%)	
	0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	6,46	
SAMPLE 430/17C	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	MgO (%)
	81,5	10,5	2,6	0,8	0,2	0,2	0,1
SAMPLE 430/17D	CaO (%)	Na ₂ O (%)	Cl (%)	ZrO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	L.F. (%)	
	0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	3,8	
SAMPLE 430/17C	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)
	42,7	14,9	12,3	5,7	2,5	1,4	1,0
SAMPLE 430/17D	MgO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	Cl (%)	ZrO ₂ (%)	L.F. (%)
	0,6	0,3	0,2	0,1	0,1	<0,1	18,2
SAMPLE 430/17D	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	MgO (%)
	79,2	11,4	2,0	1,0	0,3	0,3	0,3
SAMPLE 430/17D	Na ₂ O (%)	SO ₃ (%)	P ₂ O ₅ (%)	ZrO ₂ (%)	Cl (%)	L.F. (%)	
	0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	5,18	

L.F. – Loss to Fire

Figures 18, 19 and 20 illustrate the thin blades photomicrographs of three sandstone samples collected near the study area (see location in Fig. 2). The porosity observed in the three thin blades is intergranular, estimated at 25%, being quartz (70%) and feldspar (5%) the main minerals. The grains are rounded to subangular, bimodal, with granular segregation and predominance of punctual contacts. In some quartz grains, it was possible to observe undulating extinction and polycrystalline forms.

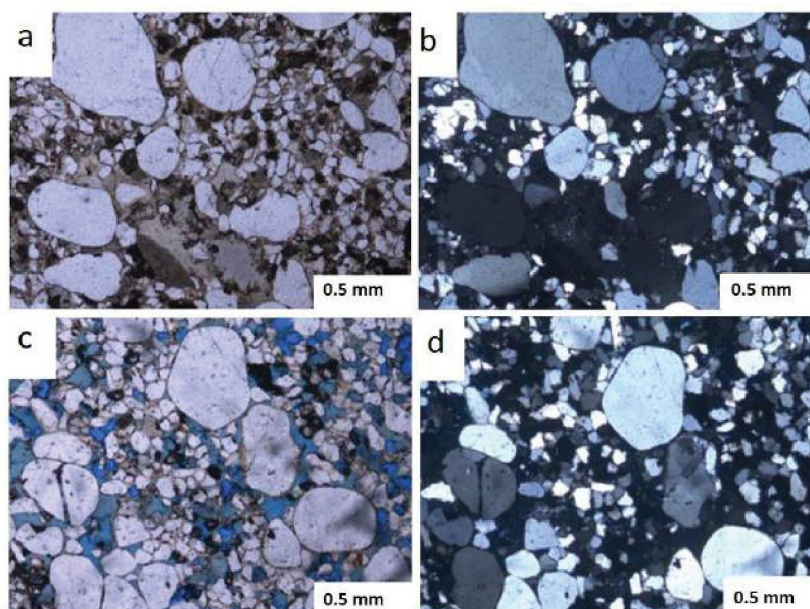


Figure 18 – Photomicrographs of sample 1 (4x magnification): (a) Uncrossed polarizer and uncolored blade, (b) Crossed polarizer and uncolored blade, (c) Uncrossed polarizer and colored blade, (d) Crossed polarizer and colored blade

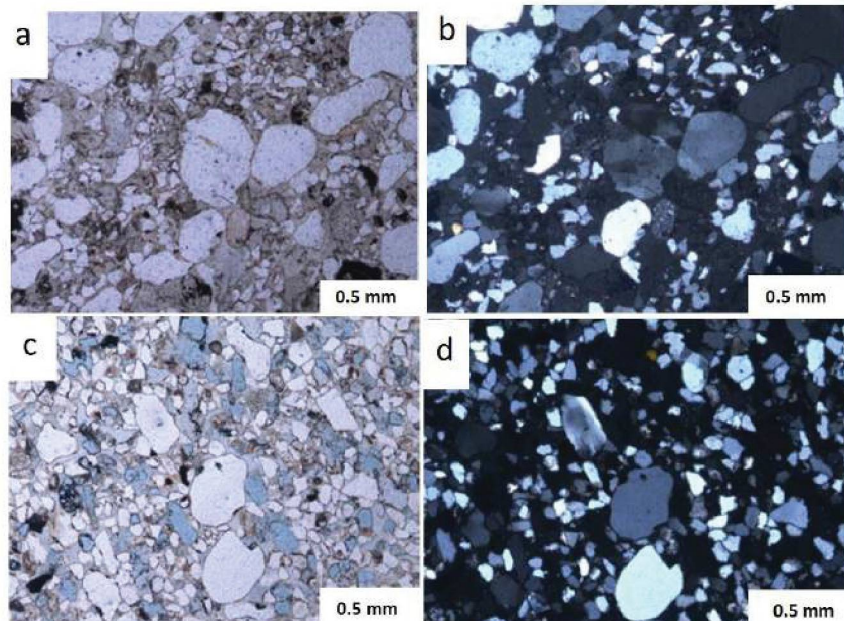


Figure 19 – Photomicrographs of sample 2 (4x magnification): (a) Uncrossed polarizer and uncolored blade, (b) Crossed polarizer and uncolored blade, (c) Uncrossed polarizer and colored blade, (d) Crossed polarizer and colored blade

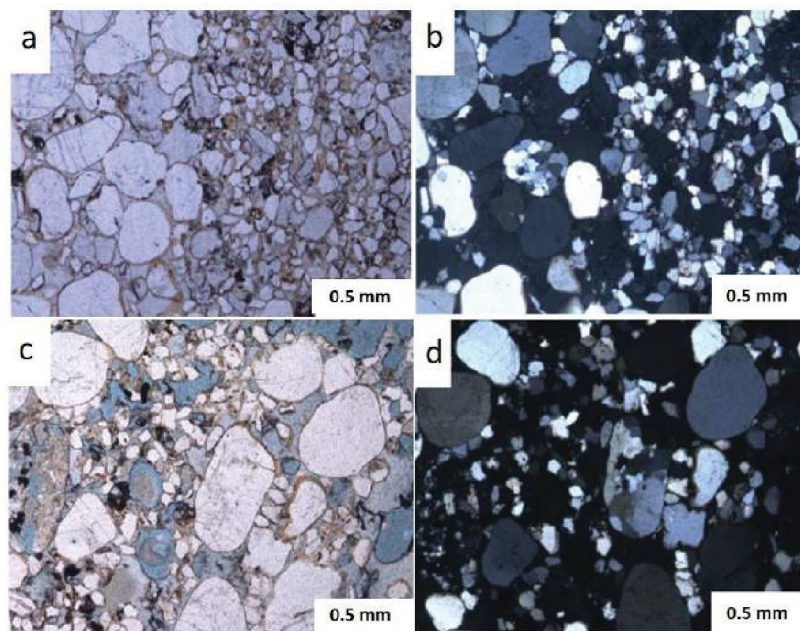


Figure 20 – Photomicrographs of sample 3 (4x magnification): (a) Uncrossed polarizer and uncolored blade, (b) Crossed polarizer and uncolored blade, (c) Uncrossed polarizer and colored blade, (d) Crossed polarizer and colored blade

Figure 21 presents the study area conceptual model, and the subsurface contamination plume estimation according to the results obtained in this study and previous geophysical data (Lau et al 2019, in press). Total chromium was detected in the waters of each well and the weirs.

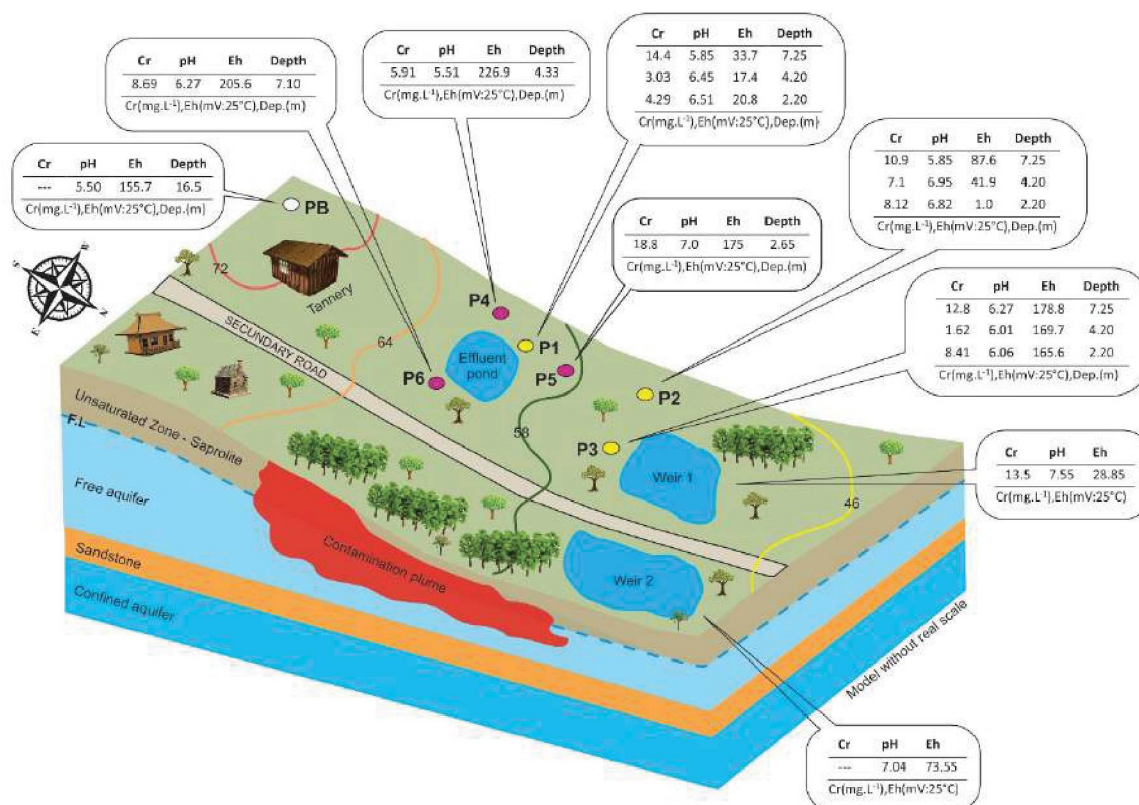


Figure 21 – Study area conceptual model, indicating the contamination plume (highest concentration) and total Cr contents

Conclusions

The altimetric data, the groundwater level of the piezometric wells and the general observations of the study area allowed us to define the preferential underground flow direction to downstream of the tannery industry, in the north direction. The physicochemical analyses corroborate with an anthropogenic contamination interpretation that mainly affects the water system of the study area. Cr, as the main chemical element used in the leather tanning sector for leather manufacture, was above the maximum allowed (0.05 mg. L^{-1}), according to the Brazilian references. This element was detected in valences 3^+ and 6^+ , the latter can cause serious damage to the environment and human health, especially when spreading to groundwater. Cr^{3+} , when above the maximum allowed, may cause an imbalance in the hydrogeological environment and may be toxic. The occurrence of Cr^{6+} in the waters seems to be predominantly associated with slightly acidic pH environments and increased E_h . The highest values for this parameter predominate in the shallow to intermediate depths of the piezometric wells, while Cr^{3+} occurs mainly in the water samples collected in larger depths.

The $\text{NH}_3\text{-N}$ presence is above the acceptable by the environmental norms, indicating a recent contamination in the waters of the piezometric wells and reservoirs, except for the PB well. High concentrations of BOD and COD are indicative of organic matter in the water system, which already reflects exhaustion of dissolved oxygen (DO) in the watercourses that gave below the established standard for this parameter. These responses are also evidenced by the high conductivity values for water samples collected downstream from the leather tanning industry, except for P1, P2 wells and weir 2. Soil samples from P1 and P2 wells also presented values above the standards for total Cr. The water and soil samples from the parameterization PB well to the upstream from the industry did not present values above the standards.

The soil particle size analysis showed that the mineral particles vary from silt to fine sand, which increases the metal adsorption capacity, facilitated by the smaller particle size.

Chemical analysis by XRF showed Cr³⁺ oxide (Cr₂O₃) low concentration (1.4%) and only in the soil sample of P2 well. The samples from the other wells did not present a geochemical anomaly. The XRD mineralogical analysis indicated that the clay mineral is kaolinite, besides the quartz identification in the four soil samples. Kaolinite formation occurs mainly in environments with high leaching or the presence of organic acids.

Sandstone thin blades from outcrops near the study area showed approximately 25% intergranular porosity. Thus, it has permeability, which allows the storage of liquids in the interstices of the rock. Due to these factors, the rock under the free aquifer presents the fluids passage characteristics, which can reach deeper horizons.

Due to all these described factors, the obtained results suggest that the highest pollutants concentration is focused near the causative source, but with great potential to reach large areas through the confined aquifer and closer streams, which turn into the rivers of the region.

Studies of this nature are of interest to public health and sustainable development, providing subsidies for environmental management actions, such as suitable sites for pumping contaminants, treatment and proper contaminants disposal of contaminated waters and soils.

In Brazil and several countries, the option for clean leather production is increasing, and prevention, detection, solution and mitigation initiatives contribute significantly to the achievement of these goals. In the sense of prevention, some measures can be taken immediately in the tanning industries, such as reducing water consumption and replacing some harmful compounds.

Acknowledgments

This research was supported by the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES), the Graduate Program in Geology of the Federal University of Paraná (UFPR), and the Laboratory of Minerals and Rocks Analysis (LAMIR). F.J.F. Ferreira acknowledges the grant from National Council for Scientific and Technological Development (CNPq, Brazil), under contract 303826/2018-5.

References

- ABDI, 2011. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. Relatório de acompanhamento setorial. Indústria de couro. 44 p. *In portuguese*.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR9897 (1987a) Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores - procedimento. Rio de Janeiro. *In portuguese*.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR9898 (1987b) Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores - procedimento. Rio de Janeiro. *In portuguese*.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas – NBR 10.004 (2004) Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro. *In portuguese*.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas – NBR 16434 (2015) Amostragem de resíduos sólidos, solos e sedimentos – análise de compostos orgânicos voláteis (COV) - procedimento. Rio de Janeiro. *In portuguese*.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas – NBR 10007 (2004) Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro. *In portuguese*.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas – NBR 154951 (2007) Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares parte 1: projeto e construção. Rio de Janeiro. *In portuguese*.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas – NBR 154952 (2008) Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares parte 2: desenvolvimento. Rio de Janeiro. *In portuguese*.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas – NBR 13895 (1997) Construção de poços de monitoramento e amostragem. Rio de Janeiro. *In portuguese*.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas – NBR 7181 (1984) Solo – análise granulométrica. Rio de Janeiro. *In portuguese*.
- APHA - American Public Health Association (2012) Standard Methods for the examination of water and wastewater (22) Washington
- Armienta, M. A., Morton, O., Rodríguez, R., Cruz, O., Aguayo, A., & Ceniceros, N. (2001). Chromium in a Tannery Wastewater Irrigated Area, León Valley, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 66(2), 189–195. doi:10.1007/s0012800224

- Bertolo RA, Marcolan LNO, Bourotte CLM (2009) Relações Água-Rocha e a Hidrogeoquímica do Cromo na Água Subterrânea de Poços de Monitoramento Multiníveis de Urânia, SP, Brasil. *Rev Geol USP* 9:47-62. <https://doi.org/10.5327/Z1519-874x2009000200003>. *In portuguese*.
- Calheiros CSC, Quitério PVB, Silva G, Crispim LFC, Brix H, Moura SC, Castro PML (2012) Use of constructed wetland systems with Arundo and Sarcocornia for polishing high salinity tannery wastewater. *Environ Manage J* 95:66–71. <http://doi:10.1016/j.jenvman.2011.10.003>
- Carry HQ (2015) Chrome vs Vegetable Tanned Leather. Available in: <https://www.carryology.com/insights/chrome-vs-vegetable-tanned-leather/>. Accessed on: may 20, 2019.
- COMITESINOS – Comitê do Plano de Bacia da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos – online (2017) www.comitesinos.com.br. *In portuguese*.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente (2008) Resolução 396, Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Brazil. DOU 249, pp 308-318. *In portuguese*.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente (2009) Resol. 420 - critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas... Brazil. DOU 249, pp. 81-84. *In portuguese*.
- FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental – resolução 85 (2014) Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul. *In portuguese*.
- FUNASA – Fundação Nacional de Saúde (2014) Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS. Brasília, Brazil, p 112. *In portuguese*.
- Ganem RS (2007) Curtumes: aspectos ambientais. Digital Library of the Chamber of Deputies, Brasília, Brazil, p16. *In portuguese*.
- Gutterres M (2011) Curtimento ao cromo ainda é predominante. J. Exclusivo NH, Novo Hamburgo, pp 10-10. *In portuguese*.
- Lau AMP, Ferreira FSF, Stevanato R, Rosa Filho EF (2019) Geophysical and physicochemical investigations of an area contaminated by tannery waste: a case study from southern Brazil. *Environ Earth Sci.* 78:517. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8536-1>
- Maltchik L, Rolon AS, Stenert C (2010) Aquatic macrophyte and macroinvertebrate diversity and conservation in wetlands of the Sinos River basin. *Rev Bras Biol* 70:1179-1184. [http:// dx.doi.org/10.1590/S1519-69842010000600007](http://dx.doi.org/10.1590/S1519-69842010000600007)
- Mondal NC, Singh VP (2011) Hydrochemical analysis of salinization for a tannery belt in Southern India. *Hydrology J* 405:235–247. <http://doi:10.1016/j.jhydrol.2011.05.058>.
- MS - Ministério da Saúde (2004). Portaria 518, estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Brasília-DF, Brazil, pp 266-70. *In portuguese*.
- Paul D, Choudhary B, Gupta T, Jose MT (2014) Spatial distribution and the extent of heavy metal and hexavalent chromium pollution in agricultural soils from Jajmau, India. *Environ Earth Sci* 73:3565–3577. <http://doi:10.1007/s12665-014-3642-6>.
- Reis GS, Mizusaki AM, Roisenberg A, RUBERT RR (2014) Formação Serra Geral (Cretáceo da Bacia do Paraná): um análogo para os reservatórios ígneo-básicos da margem continental brasileira. *Pesq Geo - UFRGS* 41:155-168. <https://doi.org/10.22456/1807-9806.78093>. *In portuguese*.
- Religa P, Kowalik A, Gierycz P (2011) Application of nanofiltration for chromium concentration in the tannery wastewater. *Hazard Mater J* 186:288–292. <http://doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.112>. *In portuguese*.
- Saeed T., Afrin R., Muyeed A. A., Sun Guangzhi. 2012. Treatment of tannery wastewater in a pilot-scale hybrid constructed wetland system in Bangladesh. *Chemosphere* 88:1065-1073. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.055>.
- Shakir L, Ejaz S, Ashraf M, Ahmad N, Javeed A (2011). Characterization of tannery effluent wastewater by proton-induced X-ray emission (PIXE) analysis to investigate their role in water pollution. *Environ Sci Pollut* 9:492–501. <http://doi:10.1007/s11356-011-0586-1>.
- Sindico F, Hawkins S (2015) The Guarani Aquifer Agreement and Transboundary Aquifer Law in the SADC: comparing Apples and Oranges? 24:2050-0386. <https://doi.org/10.1111/reel.12139>.
- Singh, S., & Sinha, S. (2004). Morphoanatomical Response of Two Varieties of Brassica juncea (L.) Czern. Grown on Tannery Sludge Amended Soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 72(5). Doi:10.1007/s00128-004-0345-9.
- SAMMARCO U (2006) Processo inovador de curtimento com excelente esgotamento. *Ver. do Couro* 186:112-116. *In portuguese*.

CONSIDERAÇÕES FINAIS - CONCLUSÕES

O desempenho dos métodos da eletrorresistividade (RES), polarização induzida (IP), em arranjo dipolo-dipolo ($AB=MN=10$ m), foram considerados eficientes na delimitação lateral e vertical da pluma de contaminação na área onde há uma indústria de curtimento de couros bovinos – curtume. O método da eletrorresistividade foi o mais promissor nesta identificação e seu parâmetro investigado (a resistividade) foi o de maior relevância para nortear as etapas seguintes do trabalho.

Os resultados geofísicos foram processados e representados em modelos 2D e 3D para diversas profundidades, cujos resultados caracterizaram a pluma contaminante através de baixas resistividades ($< 50 \Omega.m$), coincidentes predominantemente com baixas cargabilidades ($< 3,1$ mV/V), em contraste com índices elevados ($> 50 \Omega.m$ e > 3 mV/V, respectivamente), como reflexo do regolito e arenitos subjacentes não contaminados.

Os altos valores de condutividade (> 27 mS/m) obtidos pelo método eletromagnético (EM) coincidem parcialmente com os baixos geoeletricos. Os modelos possibilitaram estimar as dimensões laterais (máximo de 50 m x 60 m) e vertical (máximo de 7 m) da pluma de contaminação e delinear a direção preferencial do fluxo, em correspondência à declividade do terreno, como pode ser confirmado pelo mapa potenciométrico do aquífero freático, obtido por meio dos dados altimétricos do terreno e dos níveis freáticos nos poços piezométricos.

As análises físico-químicas corroboram a interpretação de uma contaminação de origem antrópica que afeta principalmente o sistema hídrico da área de estudos. O Cr, como principal elemento químico empregado no setor de curtimento para a fabricação de couros de origem bovina, ficou acima dos máximos permitidos ($0,05$ mg.L⁻¹), de acordo com as referências brasileiras. O referido elemento foi detectado nas valências 3⁺ e 6⁺, esta última pode causar sérios danos ao ambiente e a saúde humana, principalmente quando se propagam pelas águas subterrâneas, atingindo extensas áreas. O Cr³⁺, quando acima dos máximos permitidos pode causar desequilíbrio no ambiente hidrogeológico, podendo ser tóxico.

A ocorrência de Cr^{6+} nas águas parece estar associada predominantemente a ambientes de pH ligeiramente ácidos e com aumento do Eh. Os maiores valores para este parâmetro predominam nas profundidades intermediárias à rasas dos poços piezométricos, enquanto o Cr^{3+} ocorre principalmente nas amostras de água coletadas em profundidade maiores.

A presença de $\text{NH}_3\text{-N}$ acima do aceitável pelas normas ambientais, indicam uma contaminação recente nas águas dos poços piezométricos e açudes, com exceção do poço PB. Concentrações elevadas de DBO e DQO são indicativos de matéria orgânica no sistema hídrico, o que já reflete exaustão do OD nos cursos d'água que deram abaixo do estabelecido para este parâmetro. Estas respostas também estão evidenciadas nos valores elevados de condutividade para as amostras de água coletadas à jusante da indústria, com exceção dos poços P1, P2 e do açude 2. As amostras de solo dos poços P1 e P2 também apresentaram valores acima dos padrões para Cr total. Os solos do poço de parametrização PB a montante da área de interesse não apresentaram valores acima do padrão.

As análises granulométricas dos solos mostraram que as partículas minerais variam de silte a areia fina, o que aumenta a capacidade de adsorção de metais, facilitada quanto menor é a partícula. As análises químicas por FRX exibiram baixa concentração (1,4 %) de óxido de Cr^{3+} (Cr_2O_3) e apenas na amostra de solo do poço P2. As amostras dos demais poços não apresentaram uma anomalia geoquímica. As análises mineralógicas por DRX indicaram que o argilomineral é a caulinita, além da identificação de quartzo nas quatro amostras de solo. A formação de caulinita ocorre, principalmente, em ambientes com muita lixiviação ou presença de ácidos orgânicos.

As lâminas de arenito de afloramentos próximos a área de interesse apresentaram porosidade intergranular de aproximadamente 25 % e comunicação entre os poros. Deste modo, tem-se permeabilidade, que permite o armazenamento de líquidos nos interstícios da rocha. Por esses fatores, a rocha sob o aquífero livre apresenta as características para a passagem de fluidos, que podem atingir horizontes mais profundos. Por todos estes fatores descritos os resultados obtidos sugerem que a maior concentração dos poluentes está concentrada nas proximidades da fonte

causadora, mas com grande potencial para atingir extensas áreas por meio do aquífero confinado e córregos mais próximos, que por sua vez desembocam nos rios da região.

No Brasil e em diversos países, a opção por produção mais limpa é crescente e iniciativas de prevenção, detecção, solução e mitigação contribuem de maneira significativa para o alcance dessas metas. A aplicação conjunta de mais de um método geofísico em estudos ambientais, seguida por análises diretas fornecem subsídios para as ações de gerenciamento ambiental assertivo, como os locais mais apropriados para o bombeamento, tratamento e destino adequado das águas contaminadas.

Em adição ao descrito anteriormente, o presente estudo colabora com o conhecimento de áreas com potencial de contaminação e traz a importância de que medidas de produção mais limpa e sustentável sejam tomadas, como a diminuição do consumo de água e substituição de alguns compostos, considerando que os custos da prevenção são inferiores aos de remediação da área contaminada.

REFERÊNCIAS

- ABDI, 2011. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. **Relatório de acompanhamento setorial**. Indústria de couro. 44 p.
- AMIR S., BENLBOUKHT F., CANCIAN N., WINTERTON P., HAFIDI M. 2008. **Physico-chemical analysis of tannery solid waste and structural characterization of its isolated humic acids after composting**. Journal of Hazardous Materials 160. Elsevier Ltd. 448-455 p.
- ANDREIS R. R., BOSSI G. E., MONTARDO D. K. 1980. **O Grupo Rosário do Sul - Triássico no Rio grande do Sul**. In: Congresso brasileiro de geologia, 31, Balneário 16, Camboriú, Anais Balneário de Camboriú, SBG, (2): 659-673 p.
- APHA, 2012. **Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater**, 22nd Ed.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC.
- ABNT-NBR-9897, 1987. Associação Brasileira de Normas Técnicas: **planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores - procedimento**. Rio de Janeiro. 22 p.
- ABNT-NBR-9898, 1987. Associação Brasileira de Normas Técnicas: **preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores - Procedimento**. Rio de Janeiro. 22 p.
- ARAÚJO L. M., FRANÇA A. B., POTTER P. E. 1995. **Aquífero Gigante do Mercosul no Brasil, Argentina, Paraguai, e Uruguai: mapas hidrogeológicos das formações Botucatu, Pirambóia, Rosário do Sul, Buena Vista, Misiones e Tacuarembó**. Universidade Federal do Paraná – UFPR e PETROBRÁS S. A., 16 p.
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2012. **Toxicological profile for chromium**. Mailstop, Atlanta, Georgia, 592 p.
- BELL F.G., 1998. **Environmental Geology**. Grã-Bretanha: Blackwell Science. 594 p.
- BERTOLO R. A., MARCOLAN L. N. O., BOUROTTE C. L. M. 2009. **Relações Água-Rocha e a Hidrogeoquímica do Cromo na Água Subterrânea de Poços de Monitoramento Multiníveis de Urânia, SP**, Brasil. Revista do Instituto de Geociências – USP, 9 (2): 47-62 p.
- BIELICKA A., BOJANOWOSKA I., WISNIEWSKI A. 2005. **Two Faces of Chromium – Pollutant and Bioelement**. Polish Journal of Environmental Studies. 14(1): 5-10 p.

CALDER, L. M. 1988. **Chromium in Groundwater**. In: Nriagu, J.; Nierboer, E. Chromium in the natural and human environments-advances in environmental science and technology. Ontario: John Wiley & Sons, 31 p.

CALHEIROS C. S. C., QUITÉRIO P. V. B., LUÍS G. S., HANS B., MOURA S. C., CASTRO P. M. L. 2012. **Use of constructed wetland systems with Arundo and Sarcocornia for polishing high salinity tannery wastewater**. Journal of Environmental Management, 95 (1): 66-71 p.

CAMPOS H. C. N. S. 1993. **Caracterização e cartografia das províncias hidrogeoquímicas do estado de São Paulo**. Tese de Doutorado. Universidade do estado de São Paulo - USP. São Paulo, 177 p.

CARVALHO D. B. 2004. **Geoprocessamento Aplicado a Estudos Geoambientais de Áreas Avaliadas por Métodos Diretos e Indiretos de Prospecção**. PPGeo-UNISINOS, Dissertação de mestrado. São Leopoldo – RS, 118 p.

CARVALHO D. B., MARTINS FILHO P. J. 2005. **Caracterização Geológica e Hidrogeológica da área da indústria de curtume, Portão – RS**. Relatório interno: consulta no local. Portão – RS, 20 p.

CETESB. 2010 **Texto explicativo: relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo**. 14 p.

CLASS I. C., MAIA R. A. M. 1994. **Manual básico de resíduos industriais de curtume**. Porto Alegre, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - RS, 664 p.

COMITESINOS – **Comitê do Plano de Bacia da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos** [online]. Disponível na internet via: www.comitesinos.com.br. Arquivo capturado em 15 de janeiro de 2017.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2005. Resolução n. 357, **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. Brasil. Publicada no DOU, (53) 58-63 p.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2009. Resolução n. 420, **Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas**. Brasil. Publicação DOU, (249) 81-84 p.

CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. 2006. **Projeto Plano Diretor de Mineração da Região Metropolitana de Porto Alegre – PDM**, Escala: 1:250.000 – Superintendência Regional de Porto Alegre – RS, Brasil.

CUNHA L. F. J. & SHIRAIWA S. 2011. **Aplicação do método eletromagnético indutivo na investigação da pluma de contaminação da água subterrânea por resíduos de cromo de curtume.** Revista Brasileira de Geofísica. Rio de Janeiro, 29 (1): 127-134 p.

DENTITH M. & MUDGE S. T. 2014. **Geophysics for the Mineral Exploration Geoscientist.** Cambridge University Press, New York, USA. 516 p.

ELIS V. R. 1999. **Avaliação da aplicabilidade de métodos elétricos de prospecção geofísica no estudo de áreas utilizadas para disposição de resíduos.** Tese de doutorado no IGCE – UNESP, Rio Claro – SP, 264 p.

ELIS V. R. & ZUQUETTE L. V. 2001. **Aplicação Integrada de Métodos Geoeletricos em Áreas de Disposição de Resíduos Industriais: Cidade de Franca, Brasil,** Geotecnia, 92: 47-68 p.

FACCINI U. F. 2000. **Estratigrafia do Permo-Triássico do rio Grande do Sul: Estilos Depositionais versus Espaço de Acomodação. Porto Alegre, RS.** Tese de Doutorado. Curso de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, (1): 331 p.

FACHIN, S. J. DA S., HUBER F., SHIRAIWA S., BORGES W. R., MIGLIORINI R. B. 2006. **Aplicação De Métodos Geofísicos Para Identificar Áreas Contaminadas Por Resíduos De Um Curtume.** Revista Brasileira de Geofísica, Rio de Janeiro, 24 (1): 129-138 p.

FEITOSA F. A. C. & MANOEL F. J. 2000. **Hidrogeologia: Conceitos e aplicações.** CPRM, LABHID-UFPE. Fortaleza, (2) 391 p.

GALLAS, J. D. F. **Principais métodos geoeletricos e suas aplicações em prospecção mineral, hidrogeologia, geologia de engenharia e geologia ambiental.** 2000. 174f. Tese 131 (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. 2000.

GANEM R. S. 2007. **Curtumes: aspectos ambientais.** Digital Library of the Chamber of Deputies, Brasília, Brazil, 16 p.

GOOGLE MAPS. 2015. **Version 7.1.5.1557.** Europa Technologies – US Dept. of State Geographer.

GROOT-HEDLIN C. & CONSTABLE S. 1990. **Occams' Inversion to Generate Smooth Two-Dimensional Models from Magnetotelluric Data.** Geophysics, 55, 1613-1624 p.

GUTTERRES M. 2011. **Curtimento ao Cromo ainda é Predominante.** Jornal Exclusivo NH, Novo Hamburgo, p. 10-10, 2011a.

HELENE L. P. I., MOREIRA C. A., CARRAZA L. P. 2016. **Applied geophysics on a soil contaminated site by chromium of a tannery in motuca (SP)**. Revista Brasileira de Geofísica, Rio de Janeiro, 34 (3): 1-9 p.

KEAREY P., BROOKS M., HILL I. 2002. **An Introduction to Geophysical Exploration**; 3 ed. United Kingdom: Blackwell Publishing Company, p. 262.

KREBS C. J. 1999. **Ecological Methodology**. Addison Wesley Educational Publishers, Menlo Park.

LICHT O. A. B., ARIOLI E. E. 2012. **Statistical behavior of major and minor elements in basic, intermediate and acidic rocks of the Serra Geral Formation and Arapey Group, Paraná Large Igneous Province, South America**. Pesquisas em Geociências, 39 (3): 247-267 p.

LOKE M. H. 2004. **Res 2Dinv versão 3.54 for windowns 98/Me/200/NT/XP**. Rapid 2D Resistivity and IP Inversion using the least – square method. Softyware manual. 133p.

LOWRIE W. 2007. **Fundamentals of Geophysics**. 2 ed. New York: Cambridg University. 375 p.

MARCOLAN L., BOUROTTE C., BERTOLO R. 2008. **Estratificação das concentrações de cromo hexavalente nas águas subterrâneas do aquífero adamantina, município de Urânia, SP, brasil**. XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Natal, RN, 20 p.

MCNEIL J. D. 1980. **Electrical Conductivity of Soils and Rocks, Technical note TN-5**. Geonics Limited. Mississauga. Canadá. 20p.

MIGLIORINI R. B., DORES E. F. G. C., SILVA E. C. 2006. **Estudo da disposição final de resíduos sólidos de curtume como fonte de alteração da qualidade das águas subterrâneas**. Águas Subterrâneas, São Paulo, 20 (2): 83-96 p.

MILSOM J. 2003. **Field Geophysics**. John Wiley & Sons Ltda. (3), The Atrium, Southern Gate, Chichester, p. 1-249.

MODAL N. C. & SINGH V. P. 2011. **Hydrochemical analysis of salinization for a tannery belt in Southern India**. Journal of Hydrology 405. Elsevier Ltd. 235-247 p.

NETO O. P. S. 2007. **Processo de solicitação de outorga para a captação de água superficial na bacia hidrográfica Sinos (G-20) DRH/SEMA – RS**. Relatório interno: consulta local. Portão – RS, 17 p.

NOWATZKI C. H. & KLEIN C. 1997. **Revisão estratigráfica da bacia do Paraná, intervalo abrangido entre as aloformações Rio do Rastro e Botucatu, Folha de**

São Leopoldo, RS, Brasil. São Leopoldo – RS. Dissertação de mestrado. Universidade do vale do rio dos Sinos – UNISINOS, 246 p.

NUNES L. P. M. & LUIZ J. G. 2006. **Caracterização geoeletrica de área de curtume localizada no distrito industrial de Icoaraci, Bélem-Pará.** Revista Brasileira de Geofísica, Rio de Janeiro, 24 (4): 467-481 p.

Pinto, M. L., & Vidotti, R. M. 2018. **Tectonic framework of the Paraná basin unveiled from gravity and magnetic data.** Journal of South American Earth Sciences, 90: 216–232 p.

REYNOLDS J. M. 2003. **An Introduction to applied and environmental geophysics.** John Wiley & Sons Ltda., New York, USA, 796p.

ROCHA F. N. 1997. **Geologia e Geoquímica dos filões de fluorita da parte norte do distrito fluorítico de Santa Catarina.** Dissertação de mestrado (UFRGS). Porto Alegre. 13-21 p.

RODRIGUES A. S. L. & JÚNIOR H. A. N. 2009. **Valores de background geoquímico e suas implicações em estudos ambientais.** Revista Escola de Minas – REM, Ouro Preto, 62 (2): 155-165 p.

ROHDE G. M. 2013. **Geoquímica ambiental e estudos de impactos.** Signus Editora, São Paulo, (4) 159 p.

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

SANTOS E. L., RAMGRAB G. E., MACIEL L. A., MOSMANN R. 1989. **Mapa geológico do estado do Rio Grande do Sul (escala 1:1.000.000) e parte do Escudo Sul-riograndense (1:600.000).** República Federativa do Brasil. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional da Produção Mineral.

SAMMARCO U. 2006 **Processo inovador de curtimento com excelente esgotamento.** Revista do Couro, (186) 112-116 p.

SCHOBENHAUS C., CAMPOS D. A., DERZE G. R., ASMUS H. E. 1984. Geologia do Brasil. **Texto explicativo do mapa geológico do Brasil e da área oceânica adjacente incluindo depósitos minerais, escala 1:2.500.000.** Ministério das Minas e Energia, DNPM. Brasília.

TELFORD W. M., GELDART L. P., SHERIFF R. E. 1990. **Applied Geophysics.** Cambridge University Press, New York (2) 774 p.

U.S. EPA - Environmental Protection Agency US (1996) **Low-Flow (Minimal Drawdown) Ground-water sampling procedures**. United States. 540:95-504 p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. 2017. **Guidelines for Drinking-water Quality**. Fourth edition. Recommendations. Geneva, 541p.

YE T., GONG Y., MENG X. 2011. **Experimental Study on Chromium Contaminated Sites by Geophysical Methods**. Elsevier, Procedia Earth and Planetary Science, Beijing, (2): 223-228 p.