

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
ENGENHARIA AMBIENTAL**

JULIANA CARVALHO DE PODESTÁ

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR Pb, Zn e Cd EM UM
PERFIL COLETADO NO ANTIGO DEPÓSITO DE REJEITO DE
MINERAÇÃO (Perfil RP5) – VALE DO RIBEIRA**

**São Carlos, SP
2018**

JULIANA CARVALHO DE PODESTÁ

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR Pb, Zn e Cd EM UM
PERFIL COLETADO NO ANTIGO DEPÓSITO DE REJEITO DE
MINERAÇÃO (Perfil RP5) – VALE DO RIBEIRA**

Monografia apresentada ao curso de
graduação em Engenharia Ambiental da
Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo.

Orientadora: Profa. Dra. Valéria G. S
Rodrigues

**São Carlos
2018**

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Juliana Carvalho de Podesta**

Data da Defesa: 29/10/2018

Comissão Julgadora:

Resultado:

Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues (Orientador(a))

Aprovada

Mariana Consiglio Kasemodel

Aprovada

Jacqueline Zanin Lima

Aprovada



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

D278a DE PODESTÁ, Juliana Carvalho
AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR Pb, Zn e Cd EM UM PERFIL COLETADO NO ANTIGO DEPÓSITO DE REJEITO DE MINERAÇÃO (Perfil RP5) □ VALE DO RIBEIRA / Juliana Carvalho DE PODESTÁ; orientadora Profa Dra Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues. São Carlos, 2018.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. Metais Potencialmente Tóxicos. 2. Contaminação. 3. Índice de Geoacumulação. 4. Disponibilidade. 5. Solubilidade. 6. Lixiviação. 7. Adrianópolis (PR). I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

*Dedico esse trabalho à minha
família e amigos que me acompanharam
durante minha jornada na Universidade
de São Paulo*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família pelo apoio, carinho, paciência e compreensão durante toda a minha jornada na faculdade. Agraço principalmente a meu irmão que me acolheu quando iniciei essa jornada.

Agradeço à minha orientadora Prof^a Valéria, não só pela orientação, mas também pela paciência durante a elaboração desse trabalho.

Agradeço a todos os meus amigos que estiveram presentes em cada momento bom e ruim durante a faculdade, especialmente a Joyce Costa, Guilherme Garcia, Vinícius Diniz, Kelvin Tanaka e Leo Niizu, os quais nunca me faltaram com carinho e compreensão ao longo dos anos.

Agradeço, por fim, a todos da Ambiental 013 que estiveram presentes em momentos marcantes da minha vida e que com certeza fazem parte da pessoa que me tornei.

“Não basta dar os passos que nos devem levar um dia ao objetivo, cada passo deve ser ele próprio um objetivo em si mesmo, ao mesmo tempo que nos leva para diante.”

Johann Goethe

RESUMO

DE PODESTÁ, J. C. **AValiação da Contaminação por Pb, Zn e Cd em um Perfil Coletado no Antigo Depósito de Rejeito de Mineração (Perfil RP5) – Vale do Ribeira**. 2018. 85 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

A disposição inadequada de resíduos de mineração ainda é considerada um problema global, um dos motivos para tal consiste na contaminação por metais potencialmente tóxicos que podem estar presentes nesses resíduos. A exposição dos rejeitos de beneficiamento ao intemperismo possibilitam o aumento da mobilidade dos metais potencialmente tóxicos e a maior dispersão das partículas mais finas, aumentando assim a possível área de contaminação. Em todo mundo, estudos realizados em áreas de mineração desativadas se deparam com altas concentrações de chumbo (Pb), zinco (Zn) e cádmio (Cd); este mesmo cenário foi encontrado na região do Vale do Ribeira. Assim, o objetivo dessa pesquisa foi avaliar a mobilidade e o grau de contaminação (a partir do cálculo do índice de geoacumulação), no perfil RP-5 (porção basal). Para tanto, foram avaliadas amostras coletadas nas profundidades de 3,6 a 4,4 m. Nessas amostras foram realizados os seguintes ensaios e técnicas: a) Difratomia de Raios-X (DRX); b) Fluorescência de Raios-X (FRX); c) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectrômetro de Dispersão de Energia (MEV/EDS); d) Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma (ICP/OES); e) Determinação de Matéria Orgânica (MO); f) Determinação de Parâmetros Físico-Químicos (pH, Eh e CE); g) Ensaio de Liberação de Metais com Variação de pH; h) Avaliação da Contaminação (I_{geo}). De forma geral, o pH encontrado em todas as amostras foi classificado como neutro a alcalino. As concentrações de Zn e Pb determinadas através do ICP/OES apontaram valores elevados para esses metais, sendo a concentração média de Pb de $5462,00 \text{ mg kg}^{-1}$ e de Zn de $9208,75 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto que a de Cd estava abaixo dos limites de quantificação do equipamento (<5). No ensaio de variação de pH com o tempo, notou-se que em pH mais ácidos, principalmente pH 2, há uma maior liberação de Pb, Zn e Cd, e tal liberação ocorre nos tempos iniciais do ensaio. A determinação dos índices de geoacumulação (I_{geo}) foi realizada com dois diferentes valores de *Background*, e em ambos os cenários, esse índice indicou a poluição muito elevada para todas as profundidades estudadas. A determinação dos índices de geoacumulação foi realizada com dois diferentes valores de background, e em ambos os cenários, esse índice indicou a poluição muito elevada para todas as profundidades estudadas. Dessa forma, foi possível concluir que o rejeito coletado no perfil RP-5 contém concentrações elevadas de Pb e Zn, e que apesar de não haver a geração de drenagem ácida de mina (DAM), estes metais podem comprometer o equilíbrio do ecossistema e causar problemas a biota.

Palavras-chave: Metais potencialmente tóxicos; Contaminação; Índice de geoacumulação; Disponibilidade; Adrianópolis (PR)

ABSTRACT

DE PODESTÁ, J. C. **ASSESSMENT OF CONTAMINATION BY Pb, Zn and Cd IN A PROFILE COLLECTED IN THE OLD MINING REPOSITORY DEPOSIT (Profile RP5) – RIBEIRA VALLEY**. 2018. 85 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Inadequate disposal of mining waste is still considered a global problem, one reason for this is the contamination by potentially toxic metals that may be present in such waste. Exposure of tailings to weathering allows the increase of the mobility of potentially toxic metals and the greater dispersion of the finer particles, thus increasing the possible area of contamination. Across the world, studies in deactivated mining areas have encountered high concentrations of lead (Pb), zinc (Zn) and cadmium (Cd); this same scenario was found in the Vale do Ribeira region, Brazil. Thus, the objective of this research was to evaluate the mobility and degree of contamination (from the calculation of the geoaccumulation index) in the RP-5 profile (basal portion). For that, samples collected at depths of 3.6 to 4.4 m were evaluated. In these samples the following tests were carried out: a) X-Ray Diffractometry (XRD); b) X-Ray Fluorescence (XRF); c) Electronic Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersion Spectrometer (EDS); d) Optical Emission Spectrometer with Plasma; e) Determination of Organic Matter (OM); f) Determination of Physical-Chemical Parameters (pH, Eh and EC); g) Test of Release of Metals with Variation of pH; h) Evaluation of Contamination (Igeo). In general, the pH found in all samples was classified as neutral to alkaline. The concentrations of Zn and Pb determined by ICP showed high values for these metals, with the mean Pb concentration of 5462.00 mg kg⁻¹ and Zn of 9208.75mg kg⁻¹, while that of Cd was below the quantification limits of the equipment (<5). In the pH variation test with time, it was noticed that in acidic pH, mainly pH 2, there is a greater release of Pb, Zn and Cd, and such release occurs at the initial times of the test. The determination of the geoaccumulation indices (Igeo) was performed with two different background values, and in both scenarios, this index indicated very high pollution for all depths studied. Thus, it was possible to conclude that the waste collected in the RP-5 profile contains high concentrations of Pb and Zn, and that although there is no generation of acid mine drainage (AMD), these metals can compromise the ecosystem equilibrium and cause problems to biota.

Keywords: Potentially toxic metals; Contamination; Geoaccumulation index; Availability; Adrianópolis (PR)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa do Brasil com indicação dos depósitos de minérios. Extraído de Silva (2007).....	20
Figura 2 - Localização da área de estudo. Extraído de Instituto Socioambiental (2016). .	30
Figura 3: Amostra de rejeito coletado na profundidade 3,6 - 3,8 metros.	37
Figura 4: EDS da composição dos grãos brancos da amostra de rejeito coletada na profundidade 3,6 - 3,8 metros. Grãos compostos de Ba, Si e S.....	37
Figura 5: Ampliação dos grãos da amostra de rejeito coletada na profundidade de 3,6 - 3,8 metros.....	38
Figura 6: EDS da composição dos grãos brancos da amostra de rejeito coletada na profundidade de 3,6 - 3,8 metros. Grãos compostos de Ba, Si, S, Al, Fe, Ca e Mg	38
Figura 7: EDS da composição da matriz escura da amostra de rejeito coletada na profundidade de 3,6 - 3,8 metros. Grão composto por Si, Mg, Ca e Fe.	39
Figura 8: Ampliação dos grãos da amostra de rejeito coletada na profundidade de 3,6 - 3,8 metros.....	39
Figura 9: EDS da composição do grão claro, indicado como 1, da amostra de rejeito coletada na profundidade 3,6 - 3,8 metros. Grão composto or Pb e S.....	40
Figura 10: EDS da composição da matriz escura, indicada como 2, da amostra de rejeito coletada na profundidade 3,6 - 3,8 metro. Grão composto por Ca, Mg e Fe.....	40
Figura 11: Amostra de rejeito coletada na profundidade de 3,8 - 4,0 metros.....	41
Figura 12: EDS da composição do menor grão claro, indicado como 1 na Figura 11, da amostra de rejeito coletada na profundidade 3,8 - 4,0 metros. Grão composto por Pb, As e Si	41
Figura 13: EDS da composição do maior grão claro, indicado como 2 na Figura 11, da amostra de rejeito coletada na profundidade 3,8 - 4,0 metros. Grão composto por Ba, Pb, Al, Ca e Si.....	42
Figura 14: Amostra de rejeito coletada na profundidade 3,8 - 4,0 metros.....	42
Figura 15: EDS da composição do grão claro, indicado como 1 na Figura 14, da amostra coletada na profundidade 3,8 - 4,0 metros. Grão composto por Pb, Fe, Ba, Ca, K, S, Si, Mg e As.	43
Figura 16: Amostra de rejeito coletada na profundidade de 4,2 - 4,4 metros.....	44

Figura 17: EDS da composição do menor grão claro, indicado como 1 na Figura 16, da amostra coletada na profundidade 4,2 - 4,4 metros. Grão composto por Pb e S	44
Figura 18: EDS da composição do maior grão claro, indicado como 2 na Figura 16, da amostra coletada na profundidade 4,2 - 4,4 metros. Grão composto por Ba e S	45
Figura 19: Amostra de rejeito coletada na profundidade de 4,2 - 4,4 metros.....	45
Figura 20: EDS da composição do grão mais claro, indicado como 1 na Figura 19, da amostra coletada na profundidade 4,2 - 4,4 metros. Grão composto por Pb e As.....	46
Figura 21: Amostra de rejeito coletada na profundidade de 4,4 - 4,6 metros.....	47
Figura 22: EDS da composição do grão mais claro, indicado como 1 na Figura 21, da amostra coletada a profundidade 4,4 – 4,6 metros. Grão composto por Pb, As e Ca.....	47
Figura 23: EDS da composição do grão claro, indicado como 2 na Figura 21, da amostra coletada na profundidade 4,4 - 4,6 metros. Grão composto por Ba, Ca e S.....	48
Figura 24: Amostra de rejeito coletada na profundidade de 4,4 - 4,6 metros.....	48
Figura 25: EDS da composição do grão claro, indicado como 1 na Figura 24, da amostra coletada na profundidade 4,4 - 4,6 metros. Grão composto por Pb, Fe e Ca.....	49
Figura 26: Amostra de rejeito coletada na profundidade de 4,4 - 4,6 metros.....	49
Figura 27: EDS da composição do grão claro, indicada como 1 na Figura 26, da amostra coletada na profundidade 4,4 – 4,6 metros. Grão composto por Pb, Fe e Ca.....	50
Figura 28: Variação de pH com a profundidade - perfil RP-5.....	52
Figura 29: Variação de Eh com a profundidade.	53
Figura 30: Variação de CE com a profundidade.....	53
Figura 31: Variação de pH com o tempo - perfil RP-5.....	56
Figura 32: Variação de Eh com o tempo - perfil RP-5.	56
Figura 33: Variação de CE com o tempo – perfil RP-5,.....	57
Figura 34: Variação de pH com o tempo (ensaio de 48 horas) - perfil RP-5.	58
Figura 35: Variação de Eh com o tempo (ensaio de 48 horas) - perfil RP-5.....	59
Figura 36: Variação de CE com o tempo (ensaio de 48 horas) - perfil RP-5.	60
Figura 37: Liberação de Zn em diferentes condições de pH.	62
Figura 38: Liberação de Pb em diferentes condições de pH.....	63
Figura 39: Liberação de Cd em diferentes condições de pH.	63

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Valores de <i>background</i> utilizados no estudo.	44
Quadro 2 – Classificação do método Igeo de avaliação de contaminação.	44
Quadro 1 – Valores de <i>background</i> utilizados no estudo.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Óxidos presentes na amostra	36
Tabela 2 - Concentração total de Pb, Zn e Cd nos rejeitos coletados no perfil RP-5.....	51
Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos das amostras de rejeito coletadas nas diferentes profundidades - perfil RP-5.	51
Tabela 4- Teor da matéria orgânica nas amostras de rejeito - perfil RP-5.	54
Tabela 5 - Resultados dos parâmetros físico-químicos para os pH de 2 a 4, ensaio de liberação de metais com variação de pH.....	55
Tabela 6 - Resultados dos parâmetros físico-químicos para os pH de 5 a 7, ensaio de liberação de metais com variação de pH.....	55
Tabela 7: Resultados dos parâmetros físico-químicos para pH de 2 a 4 (ensaio de 24 e 48 horas) Ensaio de liberação de metais.	58
Tabela 8: Resultados dos parâmetros físico-químicos para pH de 5 a 7 (ensaio de 24 e 48 horas). Ensaio de liberação de metais.	58
Tabela 9 - Concentração de Pb, Zn e Cd - Ensaio de variação de pH com o tempo.	61
Tabela 10 - Concentração dos metais encontrados através do ensaio de absorção atômica da amostra.	64
Tabela 11: Índice de geoacumulação. Uso do background da área como valor de referência no cálculo.	65
Tabela 12: Índice de geoacumulação. Uso do background global (WEDWPOHL(1995)) como valor de referência no cálculo.	66

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

DRX – Difração de raios-x

FRX – Fluorescência de raios-x

MEV / EDS – Microscopia eletrônica de varredura/ Espectrometria de energia dispersiva

MO – Matéria orgânica

RAC – Risk Assessment Code

SESA – Secretária de Saúde de Adrianópolis

WHO – World Health Organization

LISTA DE SIMBOLOS

cm – Centímetros

m – Metros

Eh – Potencial Redox

g – Grama

mL – Mililitros

L – Litros

kg – Quilograma

pH – Potencial hidrogeniônico

CE – Condutividade Elétrica

Pb – Chumbo

Zn – Zinco

As – Arsênio

Cd – Cádmio

Cr – Cromo

Cu – Cobre

Ni – Níquel

Ag – Prata

Fe – Ferro

Al – Alumínio

Mn – Manganês

Ba – Bário

Ca – Cálcio

S – Enxofre

Si – Silício

Mg - Magnésio

SUMÁRIO

1. Introdução	16
2. Objetivos	19
3. Revisão Bibliográfica.....	20
3.1. Principais Atividades Mineradoras.....	20
3.2. Impactos da Atividade de Mineração.....	21
3.2.1 Contaminação por Resíduos de Mineração.....	23
3.3. Metais Potencialmente Tóxicos.....	26
4. Caracterização da Área de Estudo	29
5. Materiais e Métodos.....	31
5.1. Difratomia de Raios -X (DRX).....	31
5.2. Fluorescência de Raios -X (FRX).....	31
5.3. Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) com Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS).....	32
5.4. Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma (ICP-OES).....	32
5.5. Determinação de Matéria Orgânica	32
5.6. Determinação de Parâmetros Físico-Químicos (pH, Eh e CE)	33
5.7. Ensaio de Liberação de Metais com Variação de pH.....	33
5.8. Avaliação de Contaminação.....	33
6. Resultados e Discussão	35
6.1. Caracterização dos rejeitos.....	35
6.2. Ensaio de Liberação de Metais Potencialmente Tóxicos com a Variação de pH.....	54
6.3. Avaliação de Contaminação do Solo	64
6.3.1. Índice de Geoacumulação - Igeo	64
7. CONCLUSÃO	67
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

1. Introdução

O vínculo existente entre os processos industriais e à mineração ocasionaram intensas atividades nesse setor, principalmente durante o século passado, que contribuíram de forma direta e indireta para a degradação e contaminação do meio ambiente (GUIMARÃES, 2012).

Segundo Boscov (2008), a mineração é uma atividade que gera impactos negativos para o meio durante todas as suas etapas. Durante a exploração de minérios essa atividade gera modificação no relevo local e do entorno (tanto retirada quanto acréscimo de material), alteração nos fluxos de água superficiais e subterrâneas (podendo ocasionar rebaixamento de lençol freático, contaminação, degradação da qualidade da água devido a presença de materiais particulados, etc.), além de modificações no próprio material geológico devido a retirada de camadas superficiais e sub-superficiais do solo (RODRIGUES et al., 2015). Ainda após a etapa de exploração os impactos podem se prolongar por tempo indeterminado devido ao material disposto de maneira inadequada e à possível presença de metais potencialmente tóxicos.

Os resíduos resultantes desse tipo de atividade são classificados em estéreis e rejeitos, onde os estéreis estão ligados às atividades de lavra (retirada do minério da jazida) e os rejeitos são provenientes dos processos de beneficiamento (purificação do minério). Os estéreis, por raramente apresentarem valor econômico agregado, são diretamente dispostos na forma de pilha na própria área de mineração, tal disposição é chamada de bota-fora. Os estéreis são constituídos por blocos de rochas encaixantes, de diferentes tamanhos, composições e grau de alteração. Tanto os estéreis quanto os rejeitos podem conter concentrações significativas de metais potencialmente tóxicos, os quais, fora de seu estado de equilíbrio e dependendo de sua concentração podem reagir com o meio e serem transportados ocasionando efeitos danosos a qualidade das águas, solo, ar e biota (BOSCOV, 2008).

Assim como as áreas de mineração, as áreas do entorno também ficam suscetíveis a contaminação (RODRIGUES et al., 2015), pois grandes quantidades desses elementos potencialmente tóxicos podem ser mobilizadas desses resíduos por diferentes processos (intemperismo, erosão, transporte, lixiviação, solubilização, entre outros). Neste contexto,

um fator que contribui para a contaminação do entorno da área de mineração é a drenagem ácida de mina (DAM), que ocorre na presença de minerais sulfetados, oxigênio e água. O pH dessas drenagens podem atingir valores entre 1,5 e 3,0, o que gera a solubilização dos metais potencialmente tóxicos. Desta forma, mesmo após a interrupção das atividades de mineração, a contaminação pode persistir por décadas.

Segundo Farias (2002) *apud* Raimondi (2014), historicamente o Brasil tem uma estreita ligação com as atividades mineradoras e o aproveitamento de seus recursos naturais, tanto que a mineração contribuiu diretamente com seu desenvolvimento econômico ao longo dos anos, desde sua colonização. Durante a maior parte dessa história foi comum a disposição dos estéreis e rejeitos de maneira inadequada, diretamente em contato com o solo e com os recursos hídricos, não havendo nenhuma medida visando minimizar os danos ao meio ambiente. Neste contexto, a região do Vale do Ribeira, na fronteira entre os estados de São Paulo e Paraná foi durante muitos anos conhecida como a maior produtora de Pb do país, onde as atividades de extração de galena foram muito intensas durante a década de 90 (JARDIM, 2013).

Na região do Vale do Ribeira ficava localizada a antiga usina Plumbum S/A, no município e Adrianópolis, a qual operou por aproximadamente 50 anos (encerrando suas atividades em 1995), atuando no beneficiamento e fundição dos minérios de Pb proveniente de todas as minas da região. Os rejeitos e escórias provenientes da atividade de beneficiamento e fundição foram lançados diretamente no rio Ribeira de Iguape por mais de 50 anos (GUIMARÃES, 2007). Na década de 90, com o surgimento da lei de proteção ambiental esta prática foi proibida, ocasionando então a disposição desses resíduos em pilhas, diretamente sobre o solo, às margens do rio Ribeira de Iguape, onde permanecem até hoje.

Os rejeitos de mineração da região do Vale do Ribeira contém altas concentrações de arsênio (As), cobre (Cu), cromo (Cr), Pb, prata (Ag) e Zn, os quais são considerados metais potencialmente tóxicos que, devido ao nível de exposição, podem ser liberados para o meio através de contato com materiais reagentes e com a água da chuva. Devido a toda essa problemática, alguns trabalhos já foram realizados no antigo depósito de rejeito (JARDIM, 2013; RAIMONDI, 2014; BOTTA, 2016). Nesse contexto, o estudo em questão buscou avaliar o comportamento do Pb, Zn e cádmio (Cd) no perfil RP 5 (nas pesquisas anteriores, esse perfil apresentou as maiores concentrações de metais), com a profundidade.

Essa pesquisa visa complementar os estudos que já foram realizados na antiga área de disposição de rejeito no Vale do Ribeira, devido a heterogeneidade desse material, é importante ter conhecimento detalhado em diferentes pontos e em distintas profundidades, do comportamento dos metais potencialmente tóxicos.

2. Objetivos

O objetivo principal da pesquisa em questão foi avaliar o comportamento do Pb, Zn e Cd ao longo da profundidade, no perfil de amostragem (RP 5), coletado no antigo depósito de rejeito de mineração na região do Vale do Ribeira.

Os objetivos específicos:

- Caracterização física e química das amostras de rejeito;
- Avaliação da liberação do Pb, Zn e Cd, a partir de ensaios de variação de pH;
- Avaliação do índice de geoacumulação e fator de risco ecológico no perfil RP-5, para Pb, Zn e Cd.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Principais Atividades Mineradoras

O Brasil possui uma intensa variedade de atividades de mineração, estando essas dispersas pelo país como demonstrado na Figura 1.



Figura 1 - Mapa do Brasil com indicação dos depósitos de minérios. Extraído de Silva (2007).

Dentre essa variedade, pode-se destacar a extração de carvão, ouro, agregados para a construção civil e metais como Pb, Zn e prata (Ag) (SILVA, 2007). O carvão mineral constitui dois terços dos recursos energéticos não renováveis do país, sua exploração então está diretamente ligada com a economia do Brasil (CAMPOS et al., 2010). A exploração desse minério pode ser tanto subterrânea quanto à céu aberto e em ambos os casos resulta em uma grande geração de resíduos, em torno de 600 kg a cada tonelada de material minerado, os quais são depositados próximos as minas (NASCIMENTO et al., 2002). Segundo Campos et al. (2010), o principal impacto associado a extração de carvão é a geração de DAM, pois, juntamente com o carvão normalmente são depositados pirita e outros minerais sulfetados, os quais, ao entrarem em contato com água e oxigênio, oxidam facilmente gerando ácido sulfúrico e outras substâncias.

A exploração do ouro no Brasil ocorre desde seu descobrimento e com ela vem os impactos negativos. Um dos impactos ambientais mais comumente ligado a essa extração é a liberação do arsênio (As) (SILVA, 2007). Os rejeitos resultantes dessa atividade mineradora são ricos em As e o armazenamento inadequado destes, pode favorecer e disponibilidade desse elemento ao meio ambiente.

A exploração de Pb e Zn foi muito presente, principalmente no fim do século XX, onde teve seu ápice na região do Vale do Ribeira (SILVA, 2007). Como toda atividade de mineração, há uma grande geração de resíduos, os quais muitas vezes são depositados de forma inadequada e por conter uma alta concentração de metais potencialmente tóxicos (cuja extração não é economicamente viável) em sua composição geram riscos ao meio ambiente e ao homem.

Durante as décadas 60 e 70, a preocupação com as modificações ecológicas do meio ambiente devido aos impactos negativos das atividades antrópicas cresceu no meio científico e passou a ganhar dimensões políticas a partir disso. O aumento dessa preocupação com o meio ambiente é visto nos dias atuais em diversas áreas, e cada vez mais há uma cobrança para que haja estudos de impactos ambientais para todos os tipos de projetos (SILVA, 2007).

3.2. Impactos da Atividade de Mineração

Durante as décadas 60 e 70, a preocupação com as modificações ecológicas do meio ambiente devido aos impactos negativos das atividades antrópicas cresceu no meio científico e passou a ganhar dimensões políticas a partir disso. O aumento dessa preocupação com o meio ambiente é visto nos dias atuais em diversas áreas e cada vez mais há uma cobrança para que haja estudos de impactos ambientais para todos os tipos de projetos (SILVA, 2007).

A atividade de mineração, por si só, gera grandes modificações no meio ambiente, sendo que a mesma deve ser planejada, para que tais modificações não gerem degradação ambiental. Segundo Mechi e Sanches (2010), a mineração em si consiste em uma prática extremamente ofensiva ao meio ambiente, implicando em supressão de vegetação,

impactos diretos ou indiretos a cursos d'água, poluição do ar, remoção de camadas de solo, impedimento de regeneração da vegetação entre diversos outros malefícios ao ambiente.

A remoção da vegetação e das camadas superiores do solo pode acelerar os processos erosivos, e conseqüentemente, o transporte de materiais. Além disso, as partículas resultantes dessa erosão podem gerar assoreamento de corpos d'água próximos e até mesmo a contaminação destes, pois as partículas transportadas podem conter metais potencialmente tóxicos (MECHI; SANCHES, 2010).

Os impactos aos corpos d'água não estão somente ligados ao assoreamento. Para a implantação de uma mina, muitas vezes estes cursos d'água são desviados, o que pode interferir em toda a dinâmica fluvial local. No caso da água subterrânea, essa, na maioria das vezes, é rebaixada, para que ocorra a extração do minério (RODRIGUES et al., 2015). Assim, a qualidade da água de reservatórios e rios, bem como das águas subterrâneas, podem ser afetadas pela mineração, tanto química como fisicamente. Um exemplo de alteração química, é a geração de DAM, que pode afetar as águas superficiais e subterrâneas.

A DAM é gerada devido ao contato da água e oxigênio com minerais sulfetados, como o sulfeto de ferro (pirita), que estão expostos ao meio tanto nas minas (área de lavra) quanto em depósitos de rejeitos e estéril. Esse contato permite a oxidação do sulfeto, gerando um efluente contendo pH ácido (entre 1,5 e 3,0), ácido sulfúrico e metais dissolvidos (PLUMLEE; MORMAN, 2011) Esse efluente causa prejuízos ao solo, à água, podendo afetar toda a biota ali existente.

A liberação das partículas finas também pode gerar uma diminuição da qualidade do ar, principalmente quando essas partículas são compostas por metais potencialmente tóxicos. Inalação dessas partículas pelo homem pode gerar diversos danos à saúde (PLUMLEE; MORMAN, 2011).

Marchi e Morman (2010) citam também outro impacto negativo gerado pela atividade de mineração, o qual é muitas vezes desconsiderado, o impacto sonoro. O ruído gerado devido a mineração é proveniente de diversas fontes, como maquinário, caminhões para transporte e explosivos e é muito intenso, podendo afetar não só populações que vivem próximas da área de mineração, os trabalhadores, mas também a fauna.

Essas alterações no meio ambiente propiciam um desequilíbrio no ecossistema, resultando em um afugentamento da fauna, uma diminuição dos habitats presentes na região, uma fragmentação ecológica, possível contaminação de animais e seres humanos, degradação da qualidade do solo, da água e do ar entre outras perdas (MECHI; SANCHES, 2010).

3.2.1 Contaminação por Resíduos de Mineração

Os resíduos de mineração são gerados há séculos, entretanto, desde o século 20 a atividade de mineração cresceu de forma acelerada assim como a geração desses resíduos. Os resíduos dessa atividade, comumente representam uma grande proporção do “volume minerado”, consistindo em quantidades elevadas, dependendo do tipo de minério extraído e beneficiado (LEDIN; PEDERSEN, 1996). Minérios metálicos de minerais não ferrosos, como no caso da galena, geram quantidades elevadas de resíduos de mineração, sendo que muitas vezes, tais resíduos apresentam concentrações elevadas de metais potencialmente tóxicos.

Segundo Borma e Soares (2002), os resíduos de mineração são divididos em duas principais categorias: os estéreis, gerados nas atividades de lavra, e os rejeitos oriundos dos processos de beneficiamento do minério. Os estéreis são materiais de cobertura ou que circundam o minério de interesse, e que são extraídos através explosivos e escavadeiras. Os rejeitos são os resíduos resultantes do beneficiamento, processo industrial. Muitas vezes os estéreis e rejeitos são depositados na área de mineração. Esses resíduos, quando compostos por metais potencialmente tóxicos, podem gerar alterações significativas no solo, águas superficiais e subterrâneas e na biota, na área da mina e em seu entorno (RODRIGUES et al., 2015).

Prusty et al. (1994) realizaram um estudo referente aos impactos decorrentes da disposição inadequada de resíduos de mineração no rio Tiri (Índia). Nesse estudo foi comprovado que a drenagem em condições ácidas ao longo do depósito de resíduos ocasionou o transporte de grandes quantidades de metais potencialmente tóxicos ali presentes. Como consequência dessa disposição inadequada, quantidades significativas de Fe e Mn foram encontrados nos sedimentos do rio, bem como metais tóxicos. O principal

problema nessa área é a DAM, que está gerando a mobilização dos elementos ao longo do rio.

No Novo México, Walder e Chavez (1995) realizaram um estudo do comportamento dos metais potencialmente tóxicos (Zn, Cd, Cu, As, entre outros) no entorno de um depósito de resíduos de mineração, que foi disposto inadequadamente. Com a análise de mais de 50 amostras coletadas na pilha de resíduo, no solo ao redor da área de disposição e nas águas superficial e subterrânea, esses autores notaram que não houve transporte significativo dos metais potencialmente tóxicos, apesar de haver pontos com oxidação aparente. Segundo Walder e Chavez (1995) esse comportamento deve-se as altas concentrações de Ca^+ e hidróxidos de cálcio, os quais agiram como um neutralizador da água da chuva, impedindo que a drenagem local tornasse-se ácida, o que potencializaria o transporte dos metais potencialmente tóxicos.

Segundo Ko et al. (2003), elevadas concentrações de As foram encontradas nas águas superficiais e subterrâneas nas áreas do entorno de um local de disposição de resíduos de mineração de ouro na Korea. Os resíduos de mineração apresentam altas concentrações de As e baixas concentrações de Pb e Zn. Esses resíduos, expostos ao intemperismo por mais de 30 anos, apresentaram sinais de oxidação e parte destes encontram-se saturados devido à presença das águas superficiais. Isso contribuiu para que parte do As presente nestes resíduos fosse solubilizado e contaminasse as águas do entorno, afetando diretamente a área de agricultura próxima devido ao uso desta para irrigação. Ko et al (2003) notaram ainda, que uma parte significativa do As encontrava-se ligada a óxidos de ferro, o que evitou que as concentrações de As solubilizados fossem ainda maiores.

Silva et al. (2004), analisando resíduos provenientes da mineração de ouro, no Brasil, notaram que esses estão liberando metais para os corpos hídricos. Em seu estudo, Silva et al. (2004) realizaram um ensaio de solubilização com água deionizada, encontrando altas concentrações de enxofre (S) o que indica a potencialização da liberação desses metais para os corpos hídricos devido a possível formação de DAM.

Na pesquisa realizada no Gana, em uma mina de ouro, Agyei et al. (2009), encontraram o mesmo comportamento que os estudos citados anteriormente. A região foco do estudo de Agyei et al. (2009) possui um dos solos com maiores concentrações de As do mundo. Ao longo de seu estudo, foram coletados solos, da área de atividades da mina e da pilha de resíduos, e as maiores concentrações dos metais potencialmente tóxicos, As, Cu,

Pb e Zn foram encontrados nas pilhas de resíduos, as quais estão expostas ao intemperismo e que, segundo Agyei, et al. (1995), podem ocasionar a contaminação dos corpos hídricos através da ação das chuvas. Assim, esses autores concluíram que apesar da região já ter altos níveis de metais, a atividade de mineração contribuiu para a elevada concentração dos mesmos encontrada no entorno da mina.

Boussen et al. (2010) ao analisarem uma área com histórico de mineração desde o período romano, encontraram concentrações de Zn e Pb entre as maiores do mundo, da ordem de 46 mil mg kg⁻¹ de Pb e 49 mil mg kg⁻¹ de Zn. De acordo com Razo et al. (2004) apud Boussen et al. (2010), as altas concentrações de carbonatos encontrados nessa área diminuem significativamente a mobilidade desses metais por deixar o meio alcalino evitando a geração de DAM. Ainda segundo esses autores, o clima com eventos extremos existente no mediterrâneo colabora diretamente com a dispersão das partículas finas dos resíduos de mineração, os longos períodos secos seguidos de tempestades colabora com a mobilidade dos metais mesmo tendo o pH elevado, alcançado assim o leito de rios. O transporte dos metais potencialmente tóxicos através da água ou do vento ocasionou altas concentrações destes em terras utilizadas pela agricultura, afetando assim direta e indiretamente a população local.

Pascaud et al. (2017) avaliaram os efeitos de resíduos de mineração depositados próximos a um campo de futebol e áreas de lazer na região central do maciço Francês. Esses autores encontraram altas concentrações de Pb, As, antimônio (Sb) e principalmente de Zn no solo do campo de futebol, onde a concentração desse último se igualou a encontrada nas pilhas de rejeito. Segundo Pascaud et al. (2017) essa contaminação é causada pelos seguintes fatores: transporte dos metais potencialmente tóxicos através do vento e água, transporte através dos calçados das pessoas pelo material ter sido usado na cobertura do redor do campo e pelas camadas superiores do solo terem sido muitas vezes perturbadas pela manutenção da grama. Todos os metais indicaram risco ambiental, apesar da maioria desses apresentarem concentrações menores que as encontradas nas pilhas de resíduos. É importante ressaltar que o pH encontrado tanto nas amostras do campo quanto nas da área de disposição de resíduos apresentaram pH < 7, o que potencializa o transporte desses materiais (PASCAUD et al., 2017), o qual pode ser agravado com o tempo.

Segundo Karaca et al. (2018) os maiores problemas ligados a contaminação por depósitos de resíduos de mineração se devem a existência da DAM, a qual é difícil de ser

remediada. Existem diversas práticas para buscar diminuir os impactos por antigas pilhas de resíduos, entretanto estas apresentam altos custos e demandam um tratamento longo e trabalhoso, sendo assim poucas vezes aplicável em todo o mundo.

No Vale do Ribeira foram realizados diversos estudos devido ao impacto causado pelas atividades de mineração. Raimondi (2014) em seu estudo buscou avaliar o grau de mobilidade e toxicidade dos metais potencialmente tóxicos provenientes dos rejeitos do beneficiamento. Nesse estudo foram analisadas as amostras da porção superficial do depósito. Segundo Raimondi (2014) a concentração total de Pb e Zn na região continuam elevadas mesmo após a paralisação das minas e das atividades de beneficiamento e fundição. Jardim (2013) também realizou um estudo nos rejeitos coletados no antigo depósito de resíduos na região do Vale do Ribeira, e ao avaliar os impactos sobre a biota concluiu que mesmo em pequenas quantidades, houve assimilação dos metais potencialmente tóxicos pela biota, comprometendo o equilíbrio do ecossistema, comprovando o risco apresentado pelos demais estudos da região.

Botta (2016) encontrou condições alcalinas e elevadas concentrações de metais nos solos coletados em antiga área de disposição de escória na região do Vale do Ribeira, onde as concentrações de Pb, Ni e Cd encontravam-se acima dos valores de referência da CETESB em todas as profundidades estudadas. Ainda segundo Botta (2016) as porções superficiais do solo apresentam maiores riscos de contaminação por esses metais.

3.3. Metais Potencialmente Tóxicos

Os metais potencialmente tóxicos, que muitas vezes são os materiais de interesse de atividades de mineração de minérios metálicos, podem estar presentes nos minerais em diferentes formas, como: sulfetos, óxidos e carbonatos. Apesar destes metais estarem ligados aos diferentes minérios, muitas vezes, há liberação dos mesmos para o meio ambiente por fatores naturais (erosão e intemperismo) ou artificiais, como as atividades de mineração, sendo os fatores antrópicos os mais prejudiciais. A liberação de metais como Pb e Zn para o meio ambiente pode gerar diversos danos aos ecossistemas aquáticos e terrestres, como contaminação do solo e de lençóis freáticos, o que pode impactar diretamente a flora e fauna do entorno.

O Pb foi um dos primeiros metais explorados pelo homem e durante muitos anos representou um papel de destaque na economia devido às diversas atividades para o qual esse era usado (Tomazelli, 2003). Nos dias atuais seu uso é mais restrito, entretanto, os impactos ambientais negativos resultantes de sua intensa atividade mineral de décadas atrás ainda são encontrados. Em comparação ao Cd e mercúrio (Hg), o Pb aparece em maiores concentrações na crosta terrestre, sendo a galena (sulfeto de Pb), sua forma mais comum.

De acordo com ATSDR (1993) e WHO (1995) apud SESA (2008), o Pb aparece predominantemente nas camadas superiores do solo, estando fortemente retido em suas partículas. A disponibilidade deste metal e seu transporte estão ligados a diversos fatores como pH, composição mineral do solo, quantidade e tipo de matéria orgânica presente no solo.

Kasemodel et al. (2016), encontraram concentrações de Pb variando de 358 mg kg^{-1} a $21.000 \text{ mg kg}^{-1}$ nos solos de uma antiga área de disposição de escória de fundição, na região do Vale do Ribeira, onde as concentrações mais elevadas foram obtidas nas porções mais superficiais do solo. Em relação a contaminação do solo na região, Kasemodel et al (2016) encontraram os maiores valores de $I_{\text{geo}} - \text{Pb}$ também nas menores profundidades, variando de 3,85 a 9,73, valores que indicam um solo muito poluído e extremamente poluído, respectivamente. Em relação ao risco ecológico, o estudo apresentou um potencial de risco ecológico muito alto em todas as porções superficiais do solo, entretanto, o cálculo do RAC indicou baixo risco, em relação a Pb, para quase todas as amostras analisadas.

Na região do Vale do Ribeira, Kasemodel et al. (2016), encontraram concentrações de Pb variando de 358 mg kg^{-1} a $21.000 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo que as concentrações mais altas se encontravam nas porções mais superficiais dos perfis de solo analisados. Em relação a contaminação do solo, Kasemodel et al. (2016), encontraram os maiores valores de $I_{\text{geo}} - \text{Pb}$ (índice de geoacumulação) também nas menores profundidades, variando de 3,85 a 9,73, valores que indicam um solo muito poluído e extremamente poluído, respectivamente. Em relação ao risco ecológico, o estudo apresentou um potencial de risco ecológico muito alto em todas as porções superficiais dos perfis avaliadas, entretanto, o cálculo do RAC (Código de Avaliação de Risco) indicou baixo risco, em relação ao Pb, para quase todas as amostras.

Quanto ao Zn, Segundo Adriano (1986), a maior parte desse elemento é proveniente do sulfeto de Zn (esfalerita). As concentrações de Zn no solo são influenciadas por características como a natureza da rocha matriz, a quantidade de matéria orgânica, além da textura e do pH. Solos originados de rochas básicas tendem a ser mais ricos em Zn que solos oriundos da alteração do gnaisses e do granito. Em relação a disponibilidade do Zn e de seu transporte, propriedades como pH, potencial redox e matéria orgânica podem influenciar diretamente a mobilidade deste metal no solo. Em condições de pH básico, o Zn se encontra em baixa disponibilidade, sendo este mais solúvel em condições ácidas (ADRIANO, 1986).

Kasemodel et al. (2016) encontraram concentrações de Zn mais elevadas que as concentrações de Pb, variando entre 742 mg kg^{-1} e $60.541,30 \text{ mg kg}^{-1}$, na antiga área de disposição de escória na região do Vale do Ribeira. Este metal apresentou o mesmo comportamento que o Pb, estando em maiores concentrações nas porções mais superficiais do solo, o que se explica pela deposição do resíduo de mineração. O I_{geo} foi maior que 4 para o Zn nos solos analisados por Kasemodel et al. (2016), indicando elevada poluição do local. Quando calculados o potencial de risco ecológico e o RAC, os autores encontraram menores valores para o Zn quando comparados aos outros metais potencialmente tóxicos avaliados, apesar deste elemento ser o de maior concentração na área de estudo. Nas menores profundidades foram identificados potenciais de risco muito elevados enquanto que nas maiores profundidades, os riscos ecológicos foram considerados baixos. Os valores encontrados através do RAC classificaram a área como de baixo a médio risco para o Zn (KASEMODEL et al., 2016).

O Cd é encontrado na natureza principalmente sob a forma de sulfetos, como CdS (ADRIANO, 1986). Esse metal é comumente comercializado como subproduto do Zn. A mobilidade e disponibilidade de Cd é favorecida por características do solo como: a) pH; b) capacidade de troca catiônica; c) matéria orgânica; d) potencial redox e e) espécies de plantas e culturas. Assim como os demais elementos citados, a mobilidade do Cd é favorecida por pH mais ácidos, principalmente abaixo de 5, enquanto que pH básicos resultam em uma drástica diminuição de tal mobilidade (ADRIANO, 1986).

As concentrações de Cd encontradas por Kasemodel et al. (2016) foram as menores em relação aos demais metais potencialmente tóxicos estudados, entretanto, este elemento apresentou altos valores de geoacumulação ($I_{\text{geo}} > 5,4$) em todos os pontos investigados,

também apontando para um alto nível de poluição. Os resultados de potencial risco ecológico e RAC apontaram as mesmas condições, onde o Cd apresentou o maior potencial de risco dos 3 metais citados, com todos os pontos e profundidades resultando em um potencial muito alto de risco.

De acordo com a classificação do RAC, a área de antiga deposição de escória, na região do Vale do Ribeira, apresentou valores entre médio e alto para o Cd (KASEMODEL et al., 2016).

4. Caracterização da Área de Estudo

O depósito de rejeito de mineração da região do Vale do Ribeira, está localizado no município de Adrianópolis, no estado do Paraná, na divisa com o estado de São Paulo. Esta área está localizada entre as latitudes 25°00'S e 24°30'S e longitudes 49°59'W e 48°58'W e está inserida parcialmente na bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape (JARDIM, 2013). A Figura 2 exibe a localização da área de estudo.

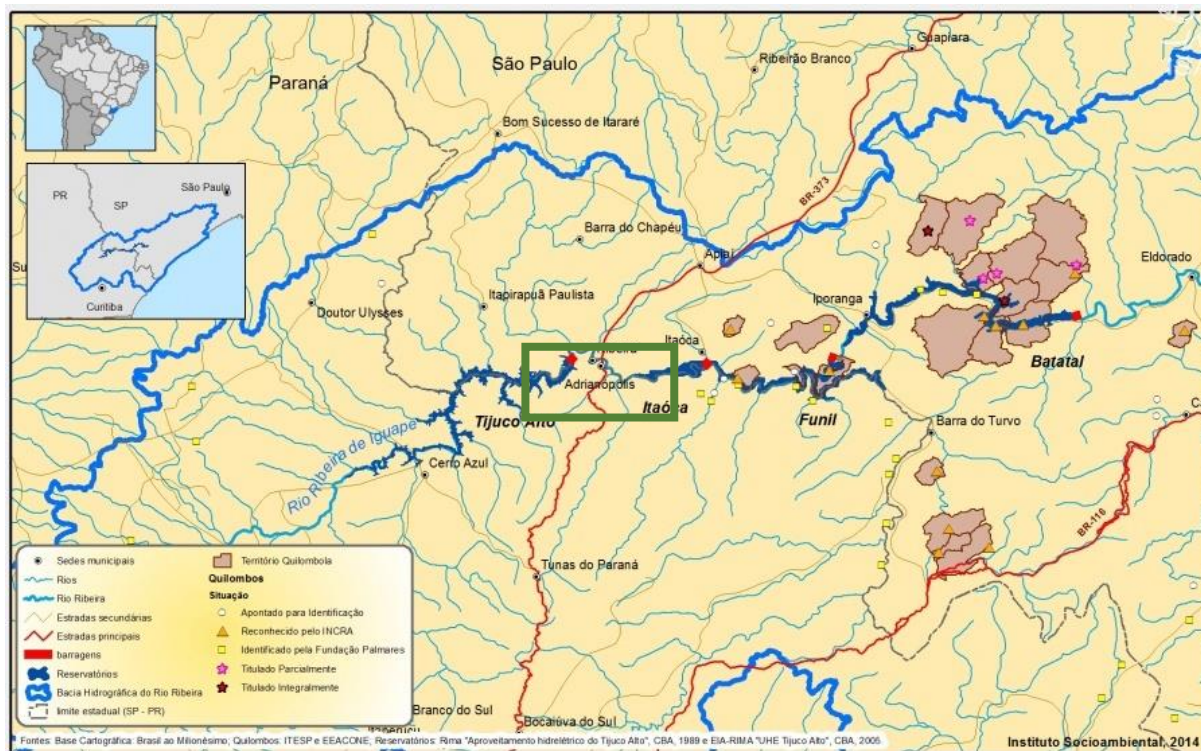


Figura 2 - Localização da área de estudo. Extraído de Instituto Socioambiental (2016).

O clima da bacia do rio Ribeira de Iguape, em geral, pode ser classificado como tropical úmido, apresentando ligeira variação entre as zonas costeiras (Litoral Sul) e o alto da Serra de Paranapiacaba (SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE – SÃO PAULO, 1992 apud GUIMARÃES, 2007). De acordo com a classificação de tipos climáticos Köppen, 50% da bacia do rio Ribeira de Iguape tem clima subtropical úmido com verão quente, enquanto que 45% possui clima subtropical úmido com verão fresco e 5% apresenta clima tropical úmido sem estação seca.

Quanto a geologia, a região do Vale do Ribeira é estruturada por terrenos cristalinos antigos os quais apresentam uma ampla variedade litológica que podem ser agrupados em três principais domínios: a) Rochas metamórficas pré-cambrianas e cataclásticas, b) Rochas magmáticas e c) Coberturas sedimentares cenozoicas (GUIMARÃES, 2007). Devido à grande variedade de formações rochosas e eventos tectônicos na região do Vale do Ribeira, esta localidade possui um grande potencial mineral, desde minérios ferrosos a preciosos.

5. Materiais e Métodos

As amostras de rejeito foram coletadas por meio de sondagem a trado manual (modelo Holandês) de duas polegadas de diâmetro em campanha de campo realizada no ano de 2002. No geral, foram realizadas 9 sondagens, denominadas de RP. Para o presente estudo, optou-se por analisar o Perfil RP-5, pois em trabalhos anteriores (JARDIM, 2013; RAIMONDI, 2014), esse perfil apresentou as maiores concentrações de metais potencialmente tóxicos. Nesse estudo, optou-se por analisar as amostras coletadas de 3,6 a 4,6 metros, totalizando 4 amostras (RP5 3,6-3,8 m; RP5 3,8-4,0 m; RP5 4,2-4,4 m; RP5 4,4-4,6 m), pois as mesmas ainda não tinham sido analisadas.

Estas amostras, logo após a coleta, foram submetidas à secagem a 40°C. Após obterem peso constante foram destorroadas, homogeneizadas e quarteadas. Nas amostras de rejeito foram realizadas as seguintes análises: a) Difratomia de raios X; b) Fluorescência de raios X (FRX); c) Microscopia eletrônica de varredura com espectrômetro de dispersão de energia (MEV/EDS); d) Matéria orgânica; e) Espectrômetro de emissão óptica com plasma (ICP-OES); f) Determinação de parâmetros físico-químicos; g) Ensaio de liberação de metais com variação de pH; h) Avaliação da Contaminação (Igeo).

5.1. Difratomia de Raios -X (DRX)

As amostras foram analisadas em um Difratomômetro de Raios X Rigaku Ultima IV, sob as condições de 2 theta/theta de 5° a 100°, velocidade de 1,000/minuto, com total de 95 minutos para cada amostra analisada, e tubo de Cu. Esse ensaio foi realizado no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da USP. A preparação das amostras seguiu os procedimentos descritos em Raimondi (2014).

5.2. Fluorescência de Raios -X (FRX)

Para esse ensaio, utilizou-se os procedimentos adotados em Guimarães (2007). Para tanto, foram preparadas pastilhas prensadas que foram analisadas em Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X modelo Axios Advantage da Panalytical. Esse ensaio foi

realizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica (POLI) da USP.

5.3. Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) com Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS)

Este ensaio foi realizado no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) da USP de acordo com a metodologia adotada por Raimondi (2014). Desta forma, as amostras de rejeito foram preparadas em “stubs” e foram recobertas com carbono em um metalizador Coating System BAL-TEc MED 020 (BAL-TEC Liechtenstein). As fotomicrografias foram obtidas em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD, operando com feixes de elétrons de 20 kV. A análise com EDS foi realizada em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL (Isis System Series 200), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Windows), de resolução de 133eV à 5,9keV, acoplado a um Microscópio Eletrônico.

5.4. Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma (ICP-OES)

Para determinação da concentração total dos metais potencialmente tóxicos as amostras foram digeridas com HNO₃ e HCl na proporção de 3:1, conforme o método 3030F do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. As soluções resultantes da digestão foram analisadas em um Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma (ICP-OES) Horiba Jobin Yvon modelo Ultima II com visão radial e sistema de varredura sequencial. Essa análise foi realizada no LCT da POLI da USP.

5.5. Determinação de Matéria Orgânica

Para a determinação da massa de matéria orgânica as amostras de rejeito foram distribuídas em cadinhos, os quais foram levados (após pesagem) à mufla (450° C) por um período de 4 horas e então foi realizada uma nova pesagem destes. Tal determinação foi realizada no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC/USP.

5.6. Determinação de Parâmetros Físico-Químicos (pH, Eh e CE)

A determinação do pH foi obtida com o auxílio do pHmetro Digimed DH 21 com eletrodo de vidro. Para essa determinação utilizou-se 20g de rejeito para 50 mL de água destilada (razão 1:2,5). A condutividade elétrica (CE) e o potencial de oxi-redução (Eh) foram determinados fazendo uso da mesma solução que foi empregada na determinação de pH. A CE foi obtida com condutivímetro Analyser 650 e célula condutimétrica Analyser 7A04. O Eh foi obtido a partir de um eletrodo de anel de platina conectado em um pHmetro Micronal B374, sendo o eletrodo de referência combinado Ag/ClAg. Os parâmetros físico-químicos foram determinados no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC – USP.

5.7. Ensaio de Liberação de Metais com Variação de pH

Para a realização desse ensaio foram preparadas soluções com ácido clorídrico (HCl) a 25% e com hidróxido de sódio (NaOH) a 25%, variando a dosagem de cada reagente de acordo com o pH desejado. O ensaio foi realizado com 100 mL desta solução e 20 g de rejeito. Foram coletados extratos de 10 mL, de 20 em 20 minutos, durante os primeiros 120 minutos e depois nos tempos de 24 horas e 48 horas. Nos extratos coletados foram realizadas medidas dos três parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE), sendo que as primeiras medições e coletas ocorreram logo após o contato da amostra com a solução ($t = 0$ min). Posteriormente às medições, as soluções de 10 mL foram armazenadas em geladeira até sua análise. Essas soluções foram analisadas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida (Varian 240FS), no Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC da USP.

5.8. Avaliação de Contaminação

A avaliação da contaminação foi realizada utilizando o índice de geoacumulação - I_{geo} (Eq. 1) descrito por Müller (1969; 1986).

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 * B_n}$$

Onde: C_n é a concentração do metal na amostra, B_n é a concentração background do metal e o fator 1,5 é utilizado para considerar possíveis variações nos valores de background.

Os valores de background utilizados estão apresentados no quadro abaixo:

Quadro 1 – Valores de *background* utilizados no estudo.

Valores de Referência	Concentração de metais (mg.kg ⁻¹)		
	Pb	Cd	Zn
<i>Background</i> Vale do Ribeira (Marques, 2014)	7,1	0,4	4,5
<i>Background</i> Crosta terrestre (Wedepohl, 1995)	17,0	0,102	52,0

A partir dos resultados obtidos pelo Igeo, é possível classificar o meio como não poluído até poluição muito elevada (Quadro 2).

Quadro 2 – Classificação do método Igeo de avaliação de contaminação. Extraído de Kasemodel (2017)

Igeo	Descrição das classes de Igeo
0	0 – Não poluído
0 - 1	1 – Não poluído a moderadamente poluído
1 - 2	2 – Moderadamente poluído
2 - 3	3 – Moderadamente a altamente poluído
3 - 4	4 – Altamente poluído
4 - 5	5 – Altamente a muito altamente poluído
>5	6 – Poluição muito elevada

6. Resultados e Discussão

6.1. Caracterização dos rejeitos

A partir das análises realizadas em DRX, notou-se que a mineralogia é igual em todas as profundidades no perfil RP-5. Os minerais encontrados nesse perfil são: galena (sulfeto de chumbo), quartzo, barita (sulfeto de bário), esfalerita (sulfeto de zinco) e dolomita (carbonato de cálcio). Esses minerais já foram detectados por Guimarães (2007), Jardim (2013) e Raimondi (2014) em amostras compostas, no perfil RP-7 e nas amostras superficiais dos perfis RP-4, RP-5, RP-6, RP-7 e RP-8. Esses minerais refletem a litologia da região do Vale do Ribeira.

Além da DRX, visando caracterizar a composição do rejeito, também foi realizada análise em FRX. De modo geral, em todas as profundidades os resultados obtidos foram parecidos. Assim, os rejeitos coletados no perfil RP-5 são compostos, principalmente por: SiO_2 (22,14%), Fe_2O_3 (10,22%), CaO (8,99%), SO_3 (7,00%), BaO (6,60%) e Al_2O_3 (4,00%). Nesses rejeitos foram detectados óxidos de Pb (0,47%), Zn (0,80%) e Cd (0,08%), metais potencialmente tóxicos de interesse (Tabela 1). A elevada presença de Si está ligada a presença de quartzo, que foi determinado na análise de DRX. A presença de CaO, reflete as rochas carbonáticas, que segundo Guimarães (2012), são abundantes nessa região de estudo (rocha encaixante das mineralizações de Pb).

Tabela 1 - Óxidos presentes na amostra

<i>Óxidos</i>	<i>Porcentagem de óxidos</i>
SiO ₂	22,14
Fe ₂ O ₃	10,22
CaO	8,99
SO ₃	7,00
BaO	6,60
Al ₂ O ₃	4,00
MgO	3,15
K ₂ O	1,91
ZnO	0,80
TiO ₂	0,48
PbO	0,47
MnO	0,32
CdO	0,08
SrO	0,07
CuO	0,01
ZrO ₂	0,01

Ainda, visando um melhor detalhamento da composição dos rejeitos, foram realizadas análises em MEV/EDS. As figuras 3 a 27 apresentadas a seguir foram obtidas a partir das amostras referentes as profundidades de 3,6 -3,8m; 3,8 – 4,0m; 4,2 – 4,4m e 4,4 – 4,6m e seus respectivos EDS.

○ **Profundidade de 3,6-3,8 m**

Das amostras coletadas na profundidade em questão, foram realizadas análises baseadas em 3 imagens, onde foram avaliados grãos com diferentes tonalidades (claros e escuros). Na primeira imagem os grãos representados pelos números 1 e 2 são composto principalmente por Ba, Si e S (Figura 3), o que corresponde a barita (confirmando o DRX e FRX).

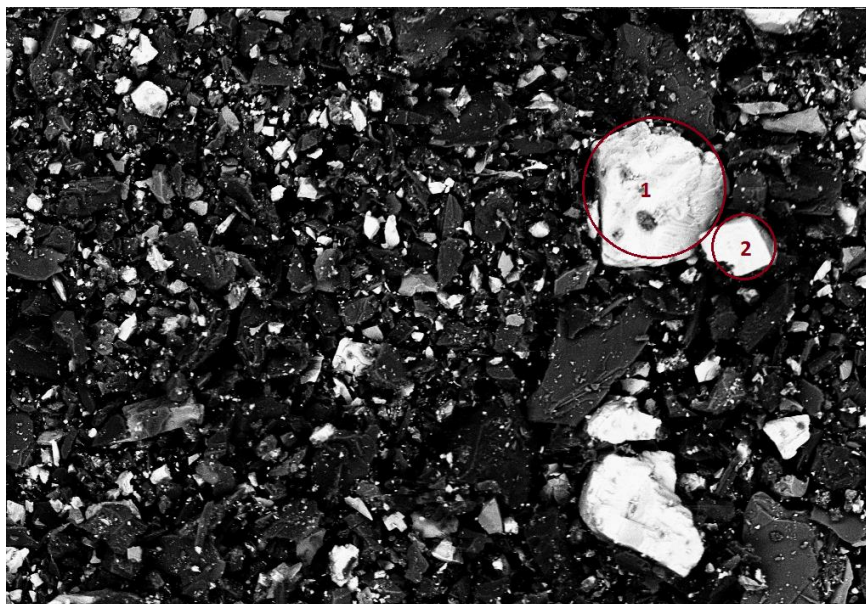


Figura 3: Amostra de rejeito coletado na profundidade 3,6 - 3,8 metros.

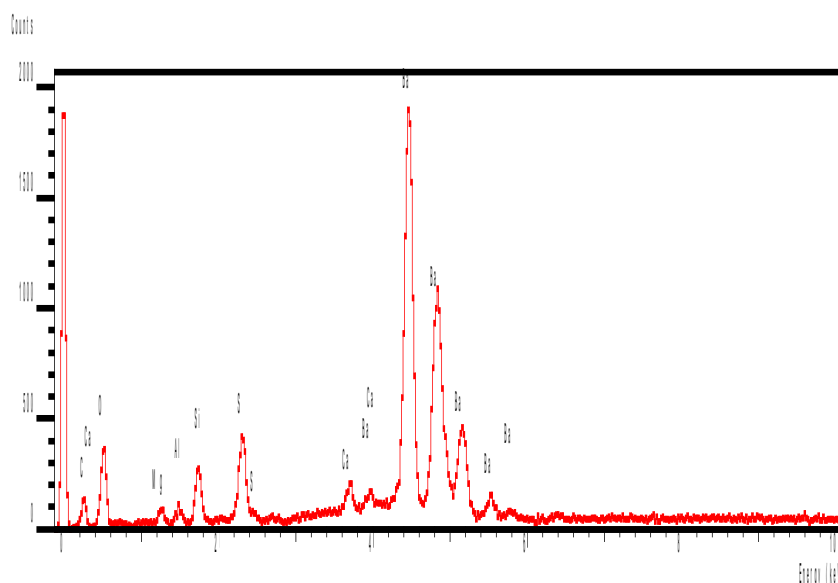


Figura 4: EDS da composição dos grãos brancos da amostra de rejeito coletada na profundidade 3,6 - 3,8 metros. Grãos compostos de Ba, Si e S

A Figura 4 representa a imagem ampliada do grão representado pelo ponto 3. Neste grão foram realizadas análises pontuais na matriz escura (ponto 2) e no ponto indicado com o número 1. A matriz escura apresentou Ca, Mg, Si e Fe (Figura 5), enquanto que o ponto claro (1) apresentou Si, Ca, S, Fe, Al, Ba e Mg (Figura 6). Provavelmente a parte escura refere-se a um grão de dolomita com quartzo, e a parte clara um grão de barita (a composição do mineral escuro refletiu nesse grão claro).

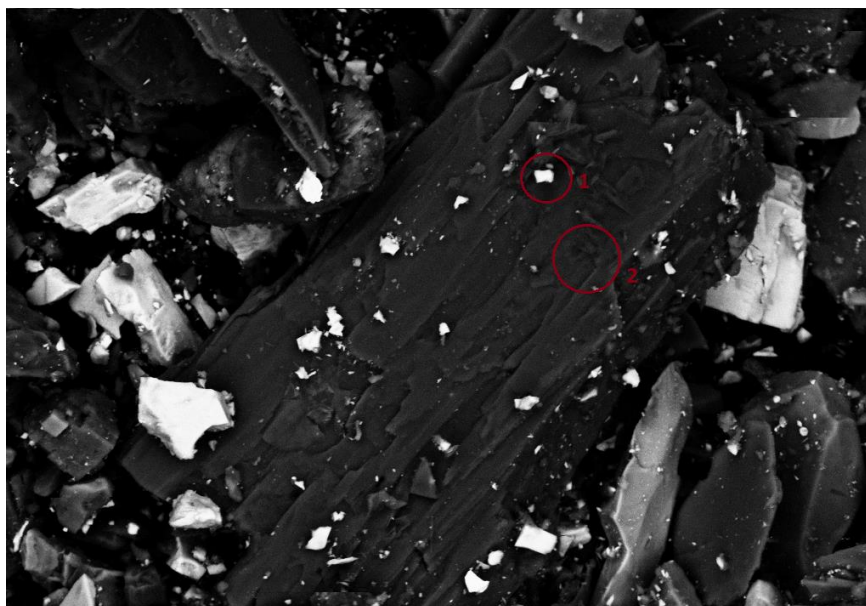


Figura 5: Ampliação dos grãos da amostra de rejeito coletada na profundidade de 3,6 - 3,8 metros.

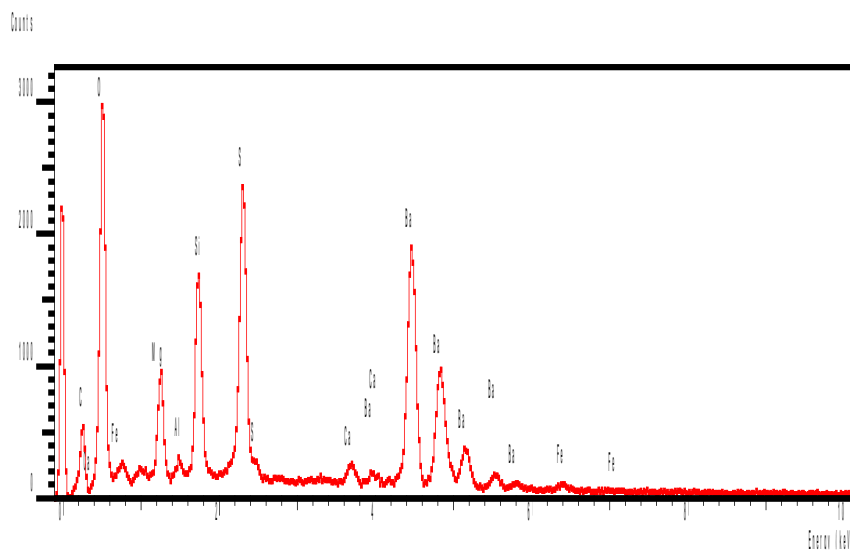


Figura 6: EDS da composição dos grãos brancos da amostra de rejeito coletada na profundidade de 3,6 - 3,8 metros. Grãos compostos de Ba, Si, S, Al, Fe, Ca e Mg

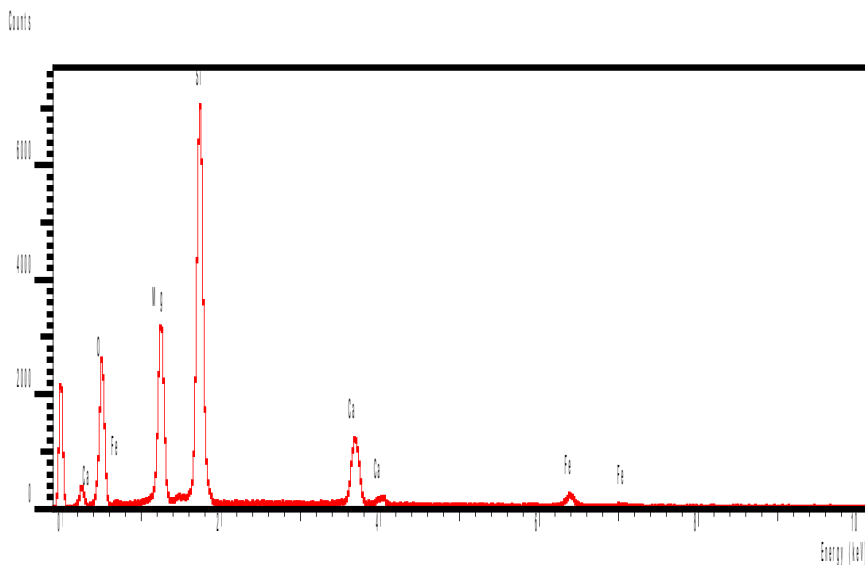


Figura 7: EDS da composição da matriz escura da amostra de rejeito coletada na profundidade de 3,6 - 3,8 metros. Grão composto por Si, Mg, Ca e Fe.

A Figura 8 corresponde a imagem ampliada da matriz escura apresentada na Figura 5. Essa porção escura é composta por Ca e Mg (Figura 9), indicando, que possivelmente, trata-se de um grão de dolomita (rocha encaixante). O ponto claro destacado na Figura X é composto por Pb e S (Figura 10), indicando tratar-se da galena.

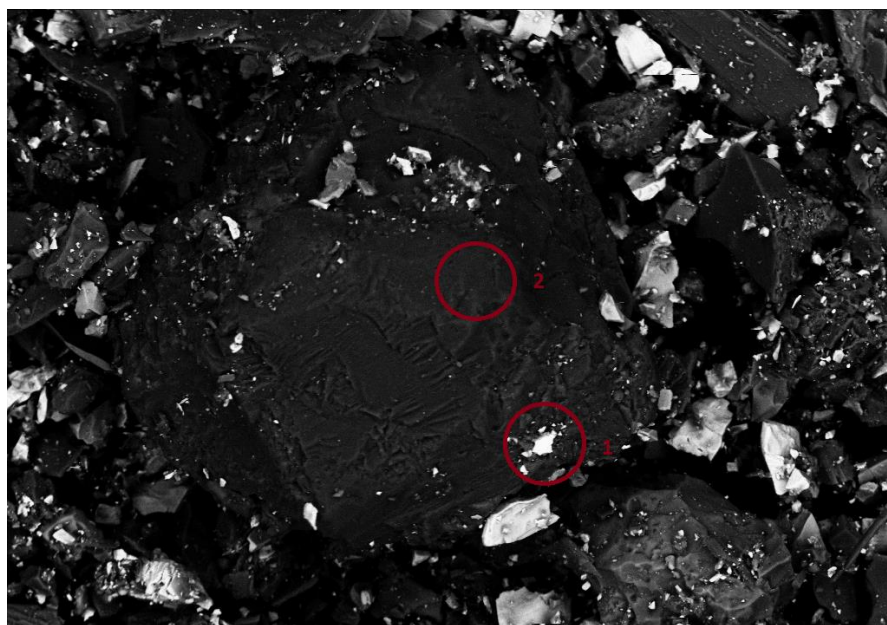


Figura 8: Ampliação dos grãos da amostra de rejeito coletada na profundidade de 3,6 - 3,8 metros.

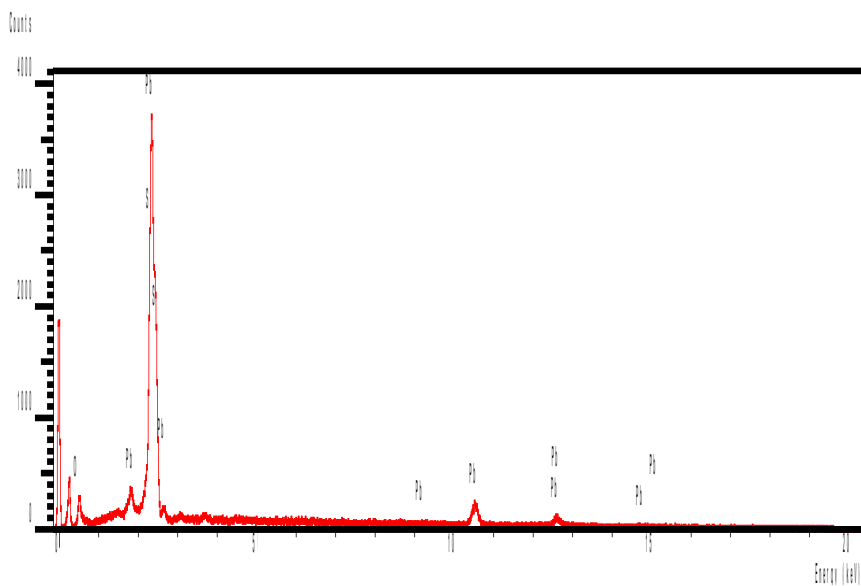


Figura 9: EDS da composição do grão claro, indicado como 1, da amostra de rejeito coletada na profundidade 3,6 - 3,8 metros. Grão composto or Pb e S.

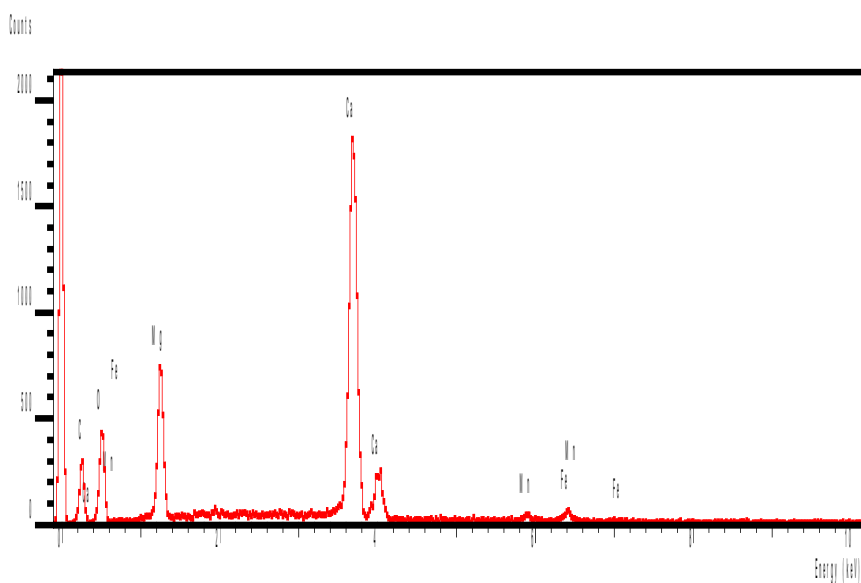


Figura 10: EDS da composição da matriz escura, indicada como 2, da amostra de rejeito coletada na profundidade 3,6 - 3,8 metro. Grão composto por Ca, Mg e Fe

○ Profundidade de 3,8-4,0 m

Assim como na profundidade 3,6-3,8 m, foram analisados grãos com diferentes tonalidades, tendo como foco os grãos mais claros, os quais podem vir a indicar a presença

de metais potencialmente tóxicos. Na primeira imagem (Figura 11), o ponto 1, que se destacou por ser o mais claro, indicou a presença de Pb e arsênio (As) (Figura 12). O ponto 2 da Figura 11 é composto por Ba, Ca e Pb (Figura 13).

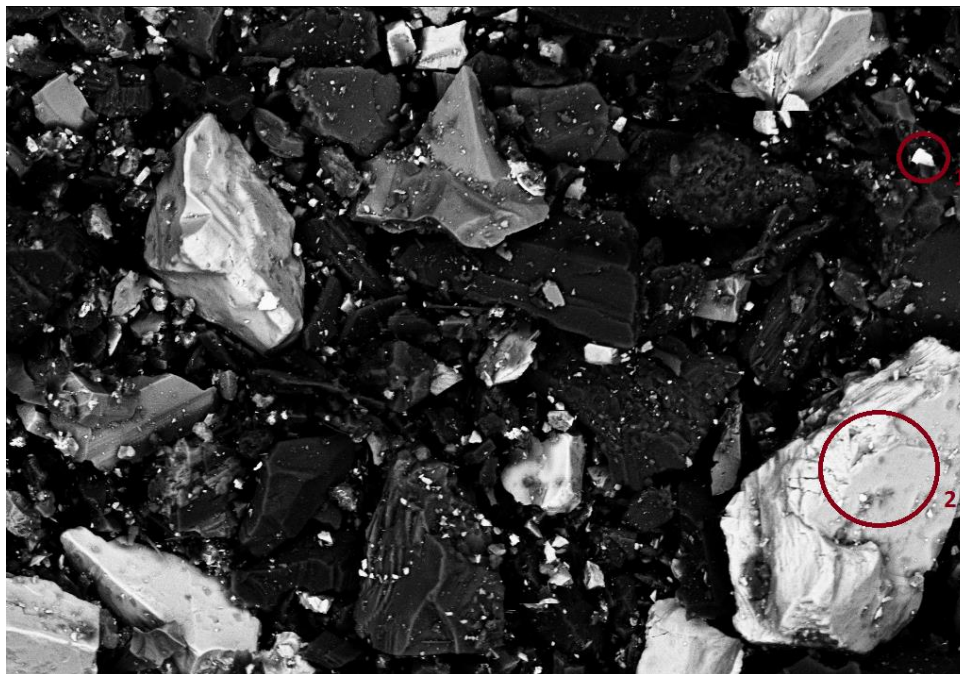


Figura 11: Amostra de rejeito coletada na profundidade de 3,8 - 4,0 metros.

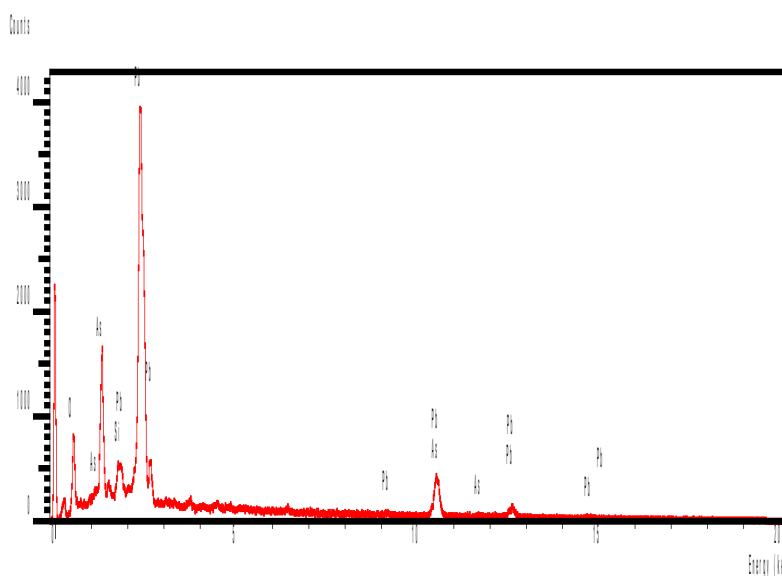


Figura 12: EDS da composição do menor grão claro, indicado como 1 na Figura 11, da amostra de rejeito coletada na profundidade 3,8 - 4,0 metros. Grão composto por Pb, As e Si

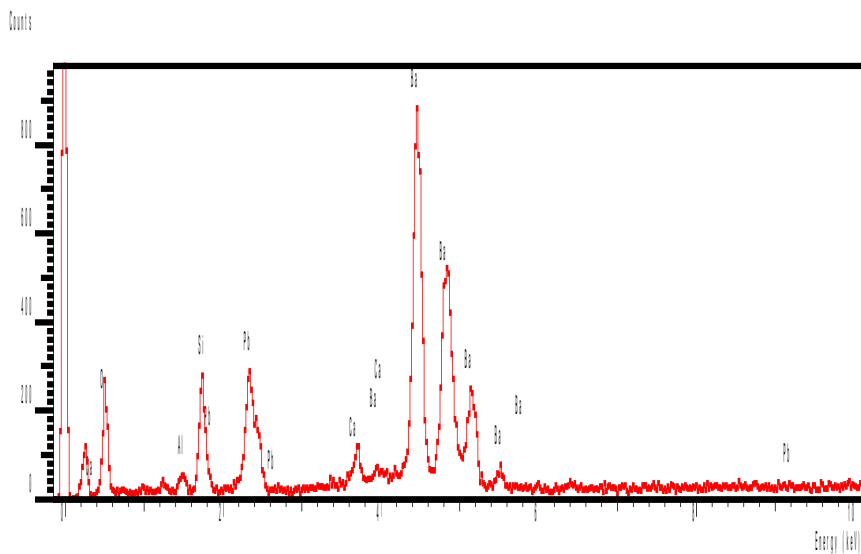


Figura 13: EDS da composição do maior grão claro, indicado como 2 na Figura 11, da amostra de rejeito coletada na profundidade 3,8 - 4,0 metros. Grão composto por Ba, Pb, Al, Ca e Si.

Na segunda imagem referente a esta profundidade (Figura 14), foi analisado um pequeno grão de coloração mais clara, cujo EDS indicou a presença de Pb, Fe, Ba, Ca, K, S, Si, Mg e As (Figura 15).



Figura 14: Amostra de rejeito coletada na profundidade 3,8 - 4,0 metros.

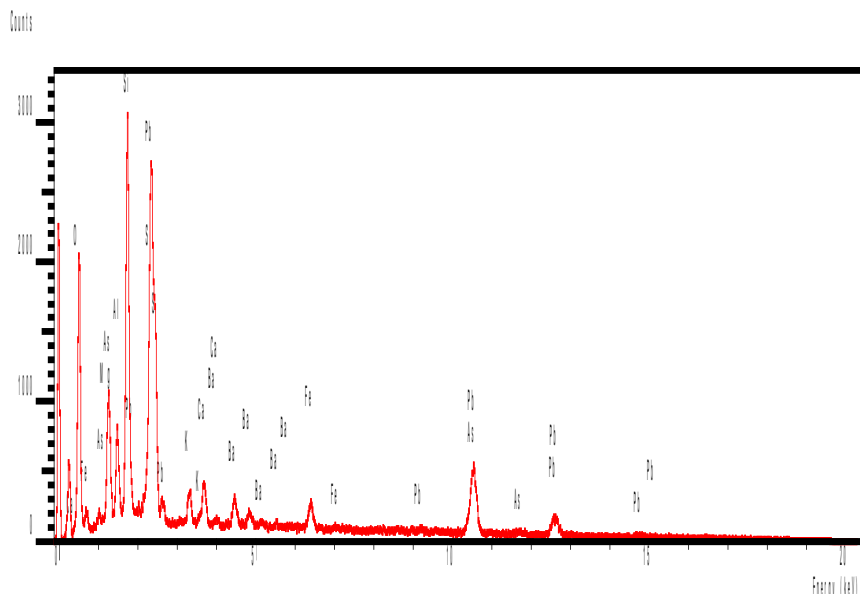


Figura 15: EDS da composição do grão claro, indicado como 1 na Figura 14, da amostra coletada na profundidade 3,8 - 4,0 metros. Grão composto por Pb, Fe, Ba, Ca, K, S, Si, Mg e As.

○ **Profundidade de 4,2-4,4 m**

Referente a essa profundidade, duas imagens foram obtidas em MEV/EDS (Figuras 16 e 19). Na primeira imagem foram analisados os pontos 1 e 2 (Figura 16). O ponto 1 da Figura 16, é composto por Pb e S (galena) (Figura 17).



Figura 16: Amostra de rejeito coletada na profundidade de 4,2 - 4,4 metros.

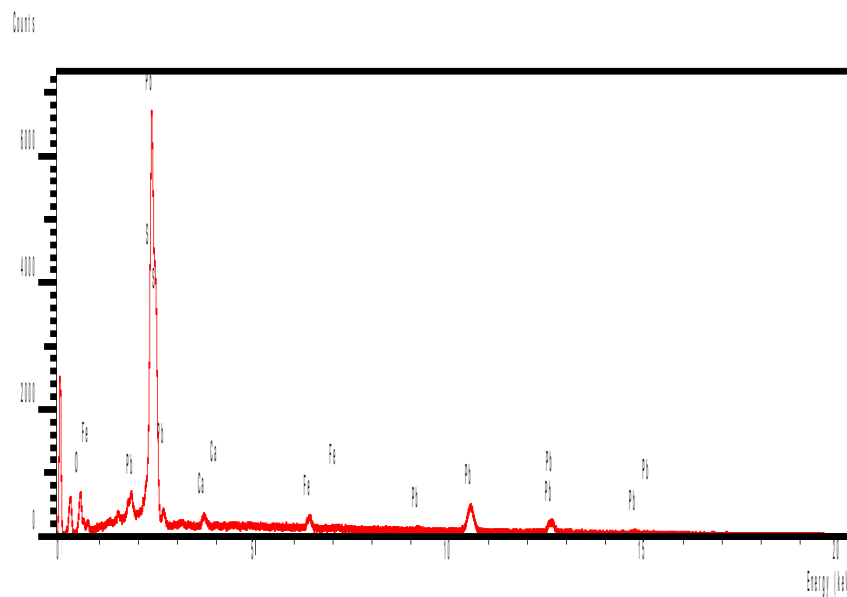


Figura 17: EDS da composição do menor grão claro, indicado como 1 na Figura 16, da amostra coletada na profundidade 4,2 - 4,4 metros. Grão composto por Pb e S

O grão indicado pelo ponto 2 (Figura 16) apresentou Ba e S (Figura 18) em sua composição, indicando a presença de barita.

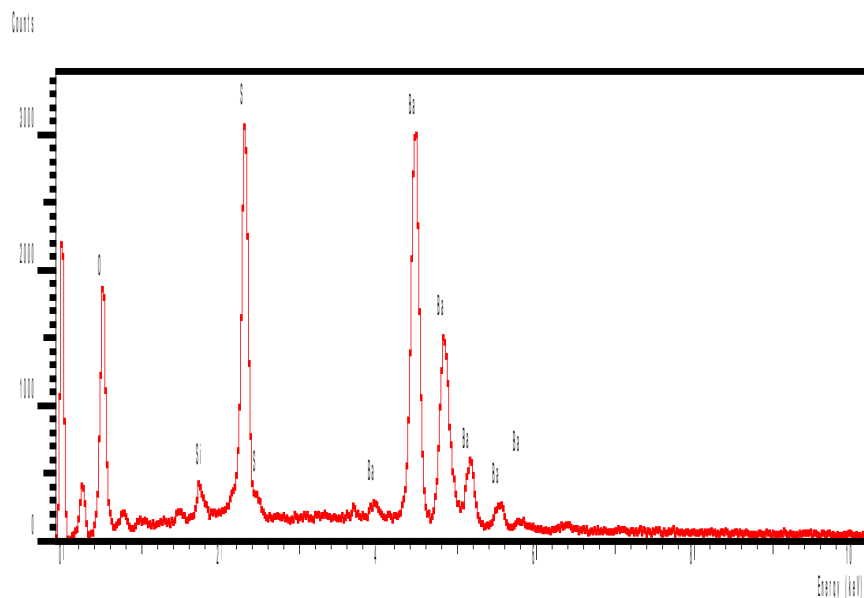


Figura 18: EDS da composição do maior grão claro, indicado como 2 na Figura 16, da amostra coletada na profundidade 4,2 - 4,4 metros. Grão composto por Ba e S

Na Figura 19, analisou-se em MEV/EDS o grão que mais se destacou devido a seu tom claro. O EDS desse grão indicou a predominância de Pb e As em sua composição (Figura 20).

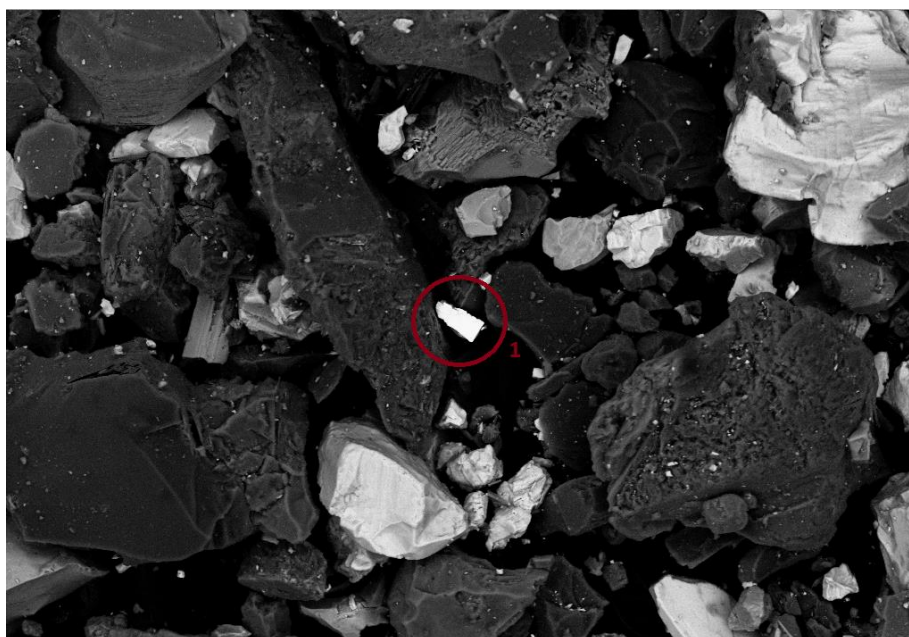


Figura 19: Amostra de rejeito coletada na profundidade de 4,2 - 4,4 metros.

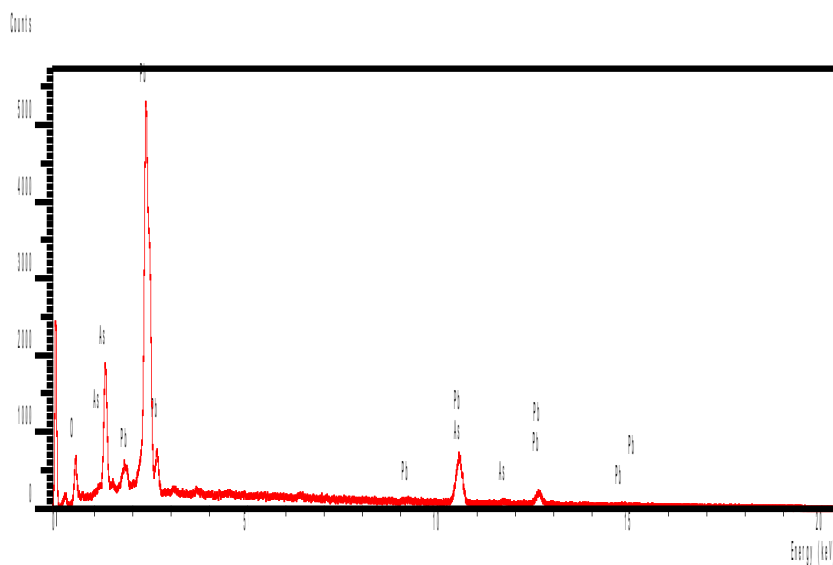


Figura 20: EDS da composição do grão mais claro, indicado como 1 na Figura 19, da amostra coletada na profundidade 4,2 - 4,4 metros. Grão composto por Pb e As.

○ **Profundidade de 4,4,-4,6 m**

Da maior profundidade abrangida no estudo, foram observadas 3 imagens (Figuras 21, 24 e 26), onde 4 pontos foram analisados. Na primeira imagem (Figura 21), o EDS do ponto 1 indicou a presença de Pb, As e Ca (Figura 22).

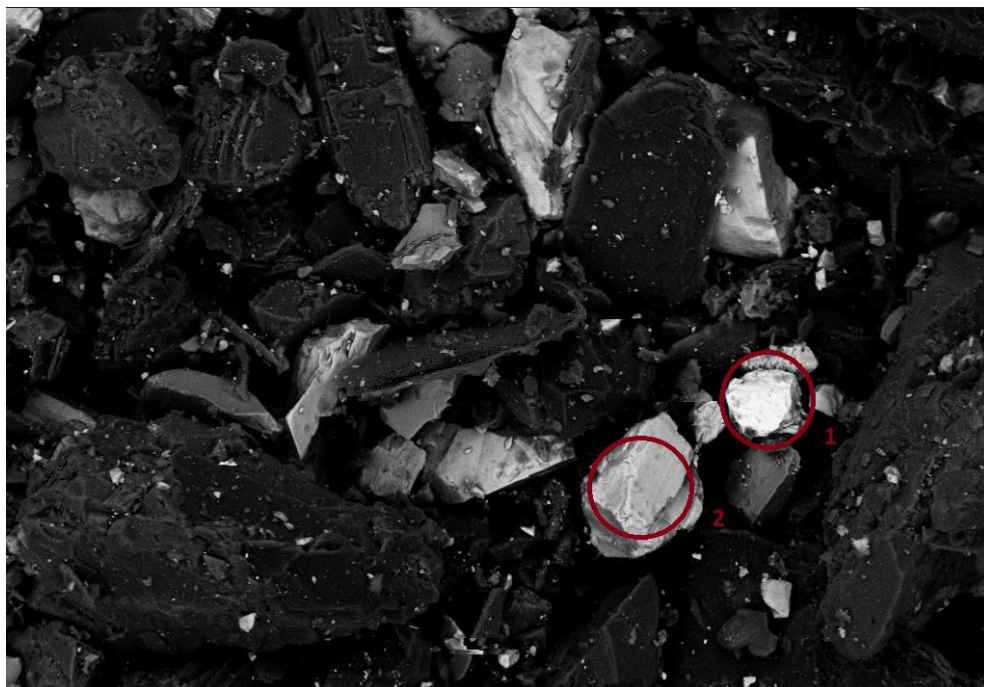


Figura 21: Amostra de rejeito coletada na profundidade de 4,4 - 4,6 metros.

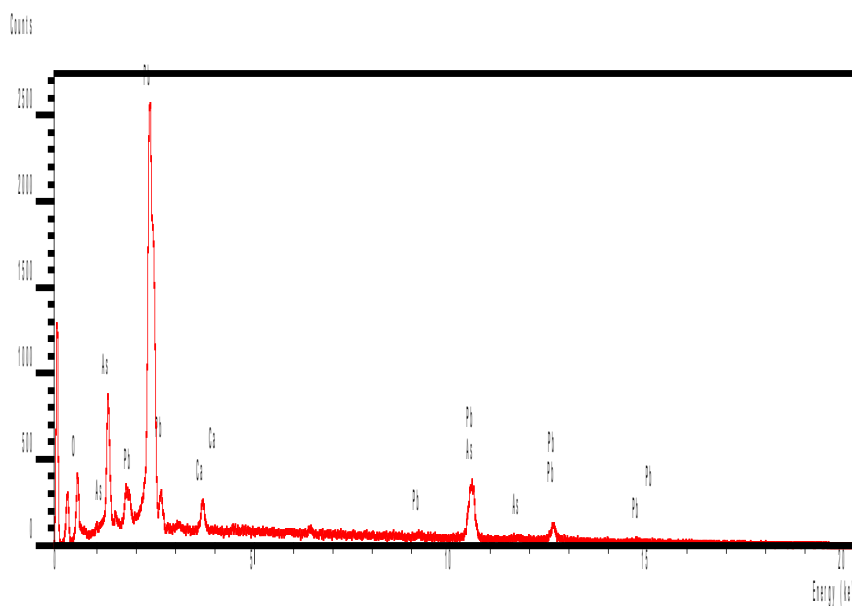


Figura 22: EDS da composição do grão mais claro, indicado como 1 na Figura 21, da amostra coletada a profundidade 4,4 – 4,6 metros. Grão composto por Pb, As e Ca.

Por outro lado, o EDS do ponto 2 (figura 21) indicou a composição de Ba, Si, S, Ca e Mg (Figura 23).

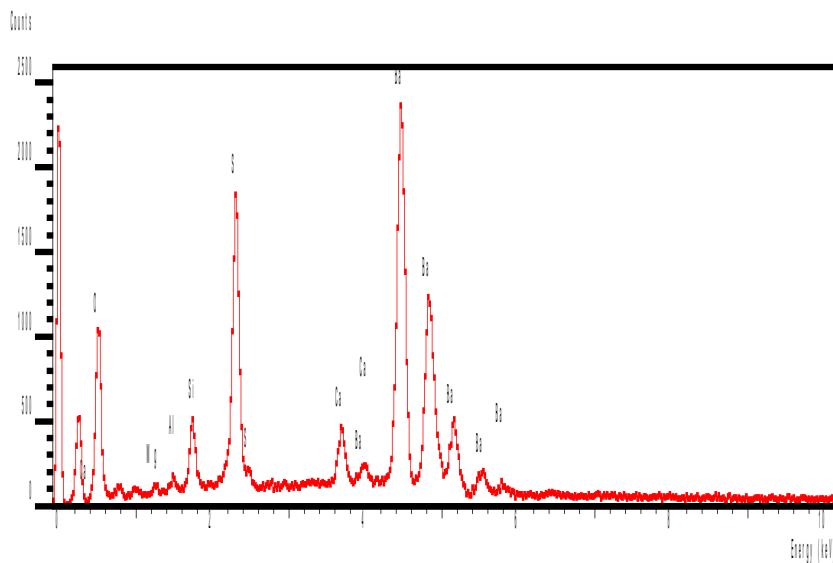


Figura 23: EDS da composição do grão claro, indicado como 2 na Figura 21, da amostra coletada na profundidade 4,4 - 4,6 metros. Grão composto por Ba, Ca e S.

O ponto 1 da Figura 24 apresentou Pb, Ca e Fe em sua composição (Figura 25).



Figura 24: Amostra de rejeito coletada na profundidade de 4,4 - 4,6 metros.

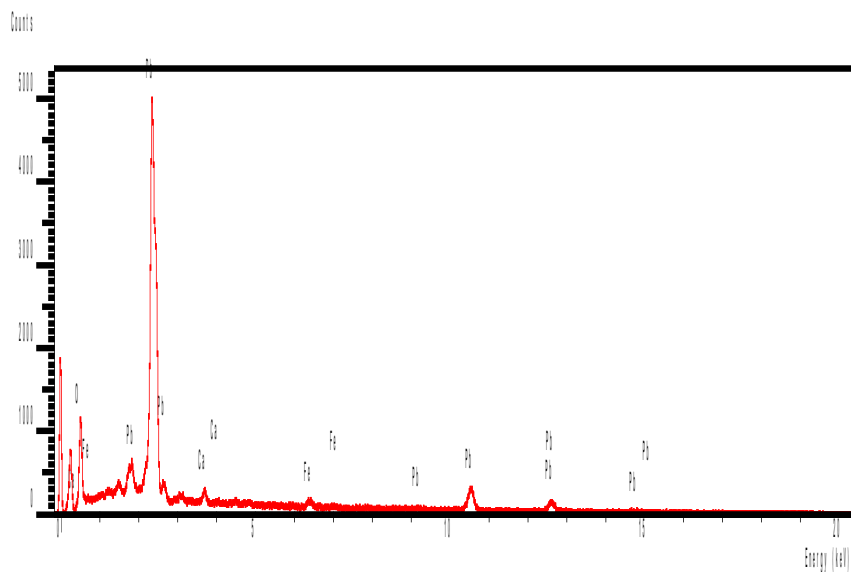


Figura 25: EDS da composição do grão claro, indicado como 1 na Figura 24, da amostra coletada na profundidade 4,4 - 4,6 metros. Grão composto por Pb, Fe e Ca.

O EDS do ponto destacado na terceira imagem (Figura 26) referente a profundidade de 4,4-4,6 m, indicou a presença de Fe, Pb e Ca (Figura 27).

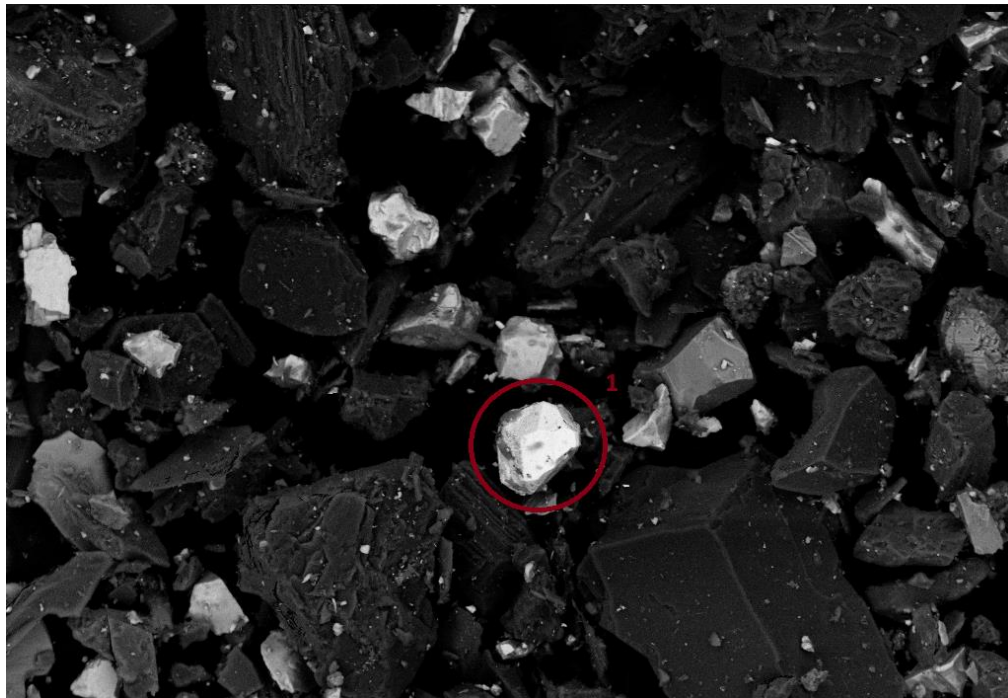


Figura 26: Amostra de rejeito coletada na profundidade de 4,4 - 4,6 metros.

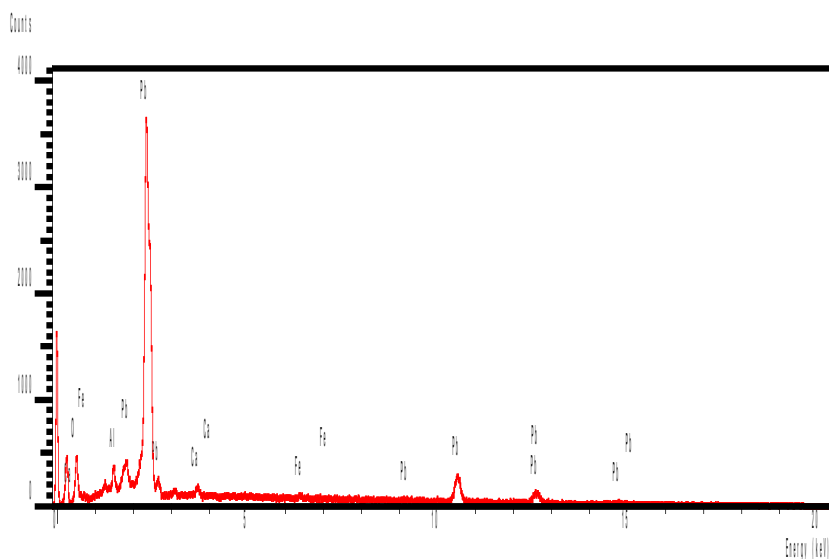


Figura 27: EDS da composição do grão claro, indicada como 1 na Figura 26, da amostra coletada na profundidade 4,4 – 4,6 metros. Grão composto por Pb, Fe e Ca.

De maneira geral, com base nos resultados obtidos no EDS, a composição dos rejeitos coletados nas porções mais profundas do depósito consiste principalmente em As, Ba, Ca, Fe, S, Si, Pb, Mg, Al e O. Como comentado em Guimarães (2012) e Botta (2016), os elementos Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti e Fe são comuns na região do Vale do Ribeira. A presença de Ba, deve-se às mineralizações do tipo Perau, segundo Guimarães (2007) e Guimarães (2012), que são compostas por veios baritíferos.

Como complemento, também foram determinadas as concentrações de Pb, Zn e Cd nas amostras RP-5 (3,6-3,8 m), RP-5 (3,8-4,0 m), RP-5 (4,2-4,4 m) e RP-5 (4,4-4,6 m) (Tabela X). A concentração de Pb variou de 3.748,00 (profundidade 4,2-4,4 m) a 7.905,00 (profundidade de 3,8-4,0 m). A concentração de Cd, para todas as amostras estava abaixo do limite de quantificação do equipamento empregado (ICP-OES). A concentração de Zn variou de 5.940,00 (profundidade de 4,4-4,6 m) a 14.565,00 (profundidade de 3,8-4,0 m). De modo geral, a profundidade 3,8-4,0 m apresentou as maiores concentrações de Pb e Zn.

Tabela 2 - Concentração total de Pb, Zn e Cd nos rejeitos coletados no perfil RP-5.

Metais (mg kg ⁻¹)	Amostras			
	RP5 (3,6 - 3,8 m)	RP5 (3,8 - 4,0 m)	RP5 (4,2 - 4,4 m)	RP5 (4,4 - 4,6 m)
Pb	5.204,00	7.905,00	3.748,00	4.991,00
Cd	< 5	< 5	< 5	< 5
Zn	9.927,00	14.565,00	6.403,00	5.940,00

< - abaixo do limite de quantificação

Em seu estudo na área, Raimond (2014) encontrou no ponto RP-5 os seguintes valores de 6.275,00 mg/Kg para Pb; 36,60 mg/Kh para Cd e 10.867,67 mg/Kg para Zn. Enquanto os valores de Pb e Zn não indicam nenhum comportamento obvio, é possível notar que as concentrações de Cd são bem mais elevadas em porções mais superficiais do solo.

Quando comparados os resultados obtidos pelo estudo em questão com os obtidos por Jardim (2013), nota-se que as concentrações de Zn voltam a subir nas porções mais basais (profundidades de 3,6 a 4 metros) enquanto que as de Cd apresentam um comportamento decrescente desde a superfície. O comportamento de Pb é próximo ai do Zn, encontrando sua maior concentração na profundidade de 3,8m – 4,0m. No estudo de Jardim (2013) nota-se que este metal apresenta uma concentração estável até a profundidade de 1,6 metros e depois passa a oscilar.

Juntamente aos demais ensaios, foram determinados os parâmetros físico-químicos dos rejeitos nas diferentes profundidades. A Tabela 3 lista os resultados de pH, Eh e Ce obtidos para as diferentes amostras de rejeito.

Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos das amostras de rejeito coletadas nas diferentes profundidades - perfil RP-5.

Profundidade das amostras (m)	pH	Eh (mV)	CE (µS.cm ⁻¹)
3,6-3,8	7,7	+ 244,00	1442,00
3,8-4,0	7,6	+ 278,00	1142,00
4,2-4,4	8,1	+ 238,00	583,00
4,4-4,6	8,4	+ 220,00	479,00

Verificou-se que os valores de pH não apresentaram grandes variações ao longo das profundidades, ficando um pouco mais alcalino na base desse perfil (Figura 28).

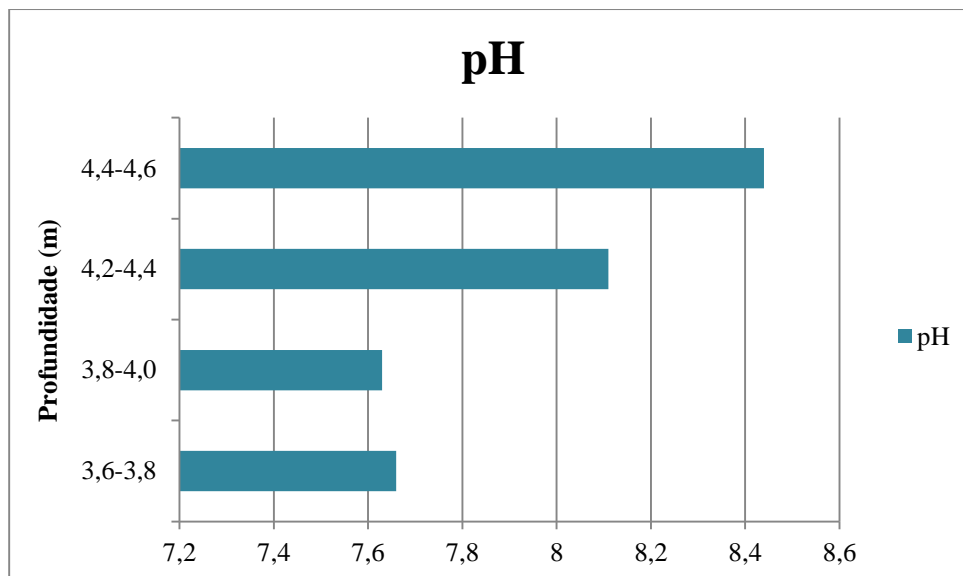


Figura 28: Variação de pH com a profundidade - perfil RP-5.

Assim, os valores de pH no perfil RP-5 variaram de 7,6 a 8,4. Essa condição, segundo Guimarães (2007), reflete as características litológicas da região, onde há predomínio de rochas carbonáticas. Os valores de pH neutro e alcalino determinados nas amostras de rejeito indicam que essas porções mais basais, abaixo das pilhas de rejeito, podem estar atuando de forma a reter os metais potencialmente tóxicos ao invés de colaborar com a mobilização destes.

Quando realizada a análise do potencial redox (Eh) das amostras, como na análise do pH, encontra-se uma pequena variação deste ao longo das profundidades estudadas, como apresentado na Figura 29.

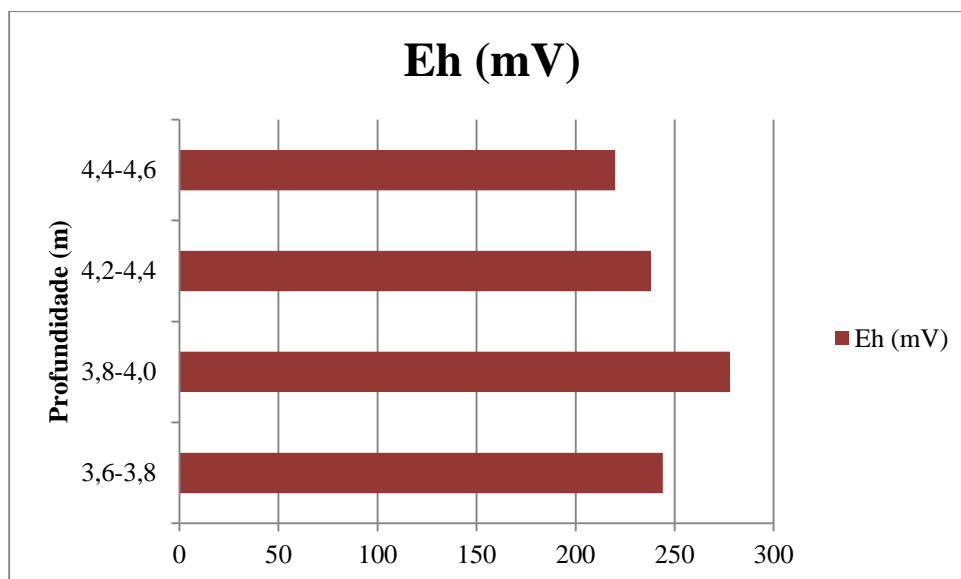


Figura 29: Variação de Eh com a profundidade.

O valor de Eh variou de 220,00 mV a 278,00 mV, indicando que esse meio é oxidante. Outro parâmetro físico-químico avaliado no estudo em questão consiste na condutividade elétrica das amostras. Como observado na Figura 30, há uma grande variação nos valores encontrados nas diferentes profundidades.

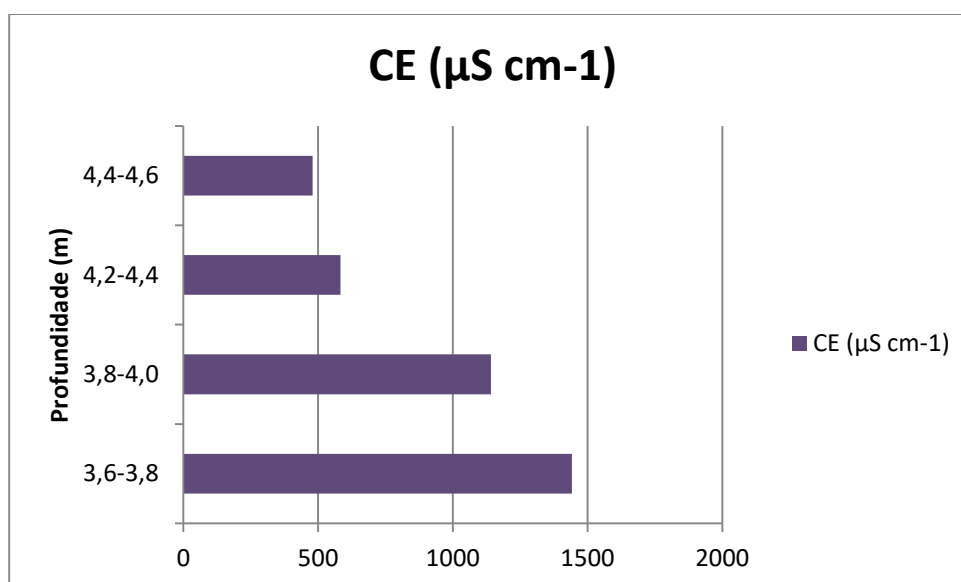


Figura 30: Variação de CE com a profundidade.

Os valores de CE variaram de 479 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (na profundidade de 4,4-4,6 metros) a 1442 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (na profundidade de 3,6-3,8 metros). Os valores mais elevados de CE indicam

maiores concentrações de sais dissolvidos, os quais possivelmente refletem as concentrações de metais presentes na amostra, dessa forma, essa análise indica que as porções mais profundas do perfil apresentam menores concentrações de metais dissolvidos.

Outro parâmetro determinado nas amostras de rejeito foi a matéria orgânica (Tabela 4). Segundo Cunha (2003), a determinação do teor de matéria orgânica no solo é de grande importância, pois sua presença pode influenciar diretamente a mobilidade de metais devido as suas propriedades físico-químicas que interferem no processo de adsorção dos metais.

Tabela 4- Teor da matéria orgânica nas amostras de rejeito - perfil RP-5.

Profundidade (m)	Massa Amostra	Massa após 4h Mufla	Massa de MO	Teor de MO
3,6-3,8 m	4,9900 g	4,8269 g	0,1631 g	3,27%
3,8-4,0 m	4,9867 g	4,7353 g	0,2514 g	5,04%
4,2-4,4 m	4,9035 g	4,6819 g	0,2216 g	4,52%
4,4-4,6 m	4,8804 g	4,8237 g	0,0567 g	1,16%

De maneira geral, as amostras de rejeito apresentaram baixos teores de matéria orgânica, sendo que esses variaram de 1,16% (profundidade de 4,4-4,6m) a 5,04% (profundidade de 3,8-4,0 m).

6.2. Ensaio de Liberação de Metais Potencialmente Tóxicos com a Variação de pH

Durante o ensaio de variação de pH com o tempo, foram obtidos os parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE), como indicam as Tabela 5 e 6.

Tabela 5 - Resultados dos parâmetros físico-químicos para os pH de 2 a 4, ensaio de liberação de metais com variação de pH

Tempo (min)	pH 2			pH 3			pH 4		
	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
0	6,0	+223,00	1799,00	4,5	+409,00	820,00	6,5	+311,00	636,00
20	6,3	+335,00	1875,00	6,8	+286,00	897,00	7,0	+305,00	791,00
40	6,5	+327,00	1960,00	7,0	+301,00	905,00	7,0	+283,00	820,00
60	6,7	+331,00	1985,00	6,9	+311,00	940,00	7,0	+281,00	836,00
80	6,8	+318,00	1990,00	6,9	+309,00	947,00	7,0	+281,00	957,00
120	6,8	+324,00	1997,00	6,9	+314,00	885,00	7,0	+280,00	933,00

Tabela 6 - Resultados dos parâmetros físico-químicos para os pH de 5 a 7, ensaio de liberação de metais com variação de pH

Tempo (min)	pH 5			pH 7		
	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
0	7,0	+306,00	602,00	7,0	+303,00	535,00
20	7,2	+310,00	728,00	6,8	+290,00	694,00
40	7,3	+299,00	767,00	6,9	+289,00	830,00
60	7,0	+295,00	877,00	6,9	+285,00	783,00
80	6,9	+286,00	822,00	6,9	+282,00	823,00
120	6,9	+285,00	849,00	7,0	+278,00	852,00

Nas Figuras 31 a 39 estão apresentados os gráficos referentes aos resultados obtidos dos parâmetros físico-químicos nos primeiros 120 minutos.

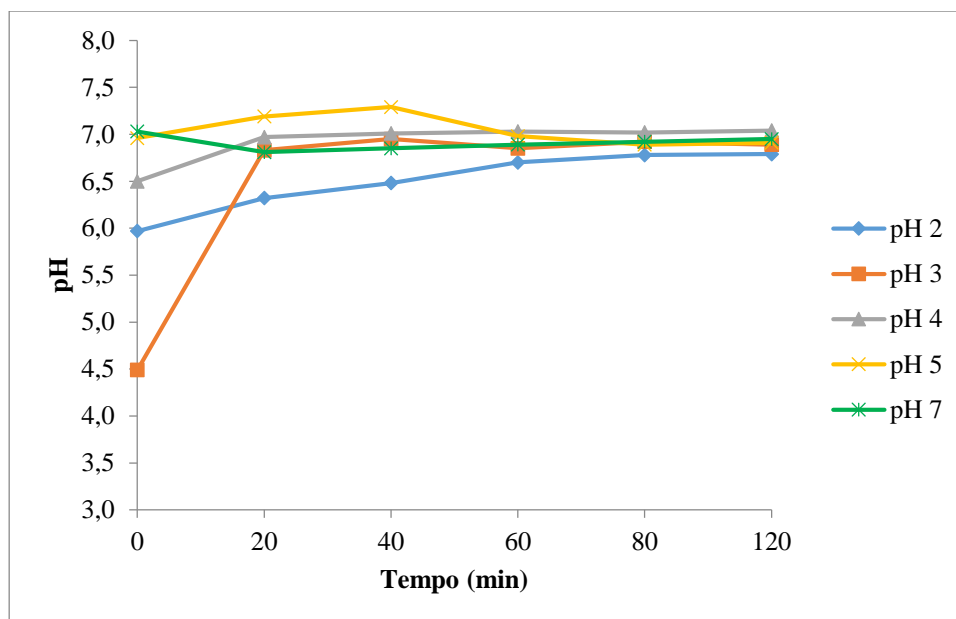


Figura 31: Variação de pH com o tempo - perfil RP-5.

Observando a Figura 31, nota-se que, no geral, as soluções mais ácidas ocasionaram maiores variações de pH durante o tempo. A solução de pH 3 se destacou na análise realizada, tendo sido a que mais interferiu no pH inicial ($t = 0$ min) da amostra, entretanto apresentou uma rápida estabilização por volta do pH 6,9, apresentando pequena variação no período de $t=20$ min a $t=120$ min. A Figura 32 exibe a variação de Eh com o tempo, no ensaio de variação de pH.

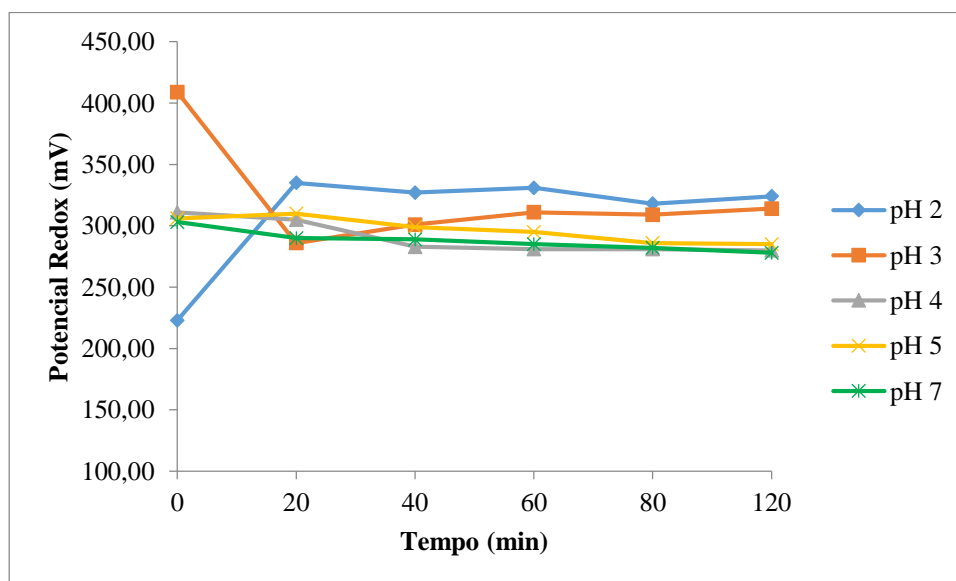


Figura 32: Variação de Eh com o tempo - perfil RP-5.

De modo geral, o Eh apresentou tendência ao decréscimo e rápida estabilização, no ensaio de variação de pH com o tempo, as únicas soluções que apresentaram comportamentos diferenciados foram a de pH 2 e a de pH 3. A solução mais ácida, pH 2, apresentou nos primeiros 20 minutos um comportamento crescente e após esse período tendeu a estabilização. A Figura 33 exibe a variação de CE com o tempo, no ensaio de variação de pH.

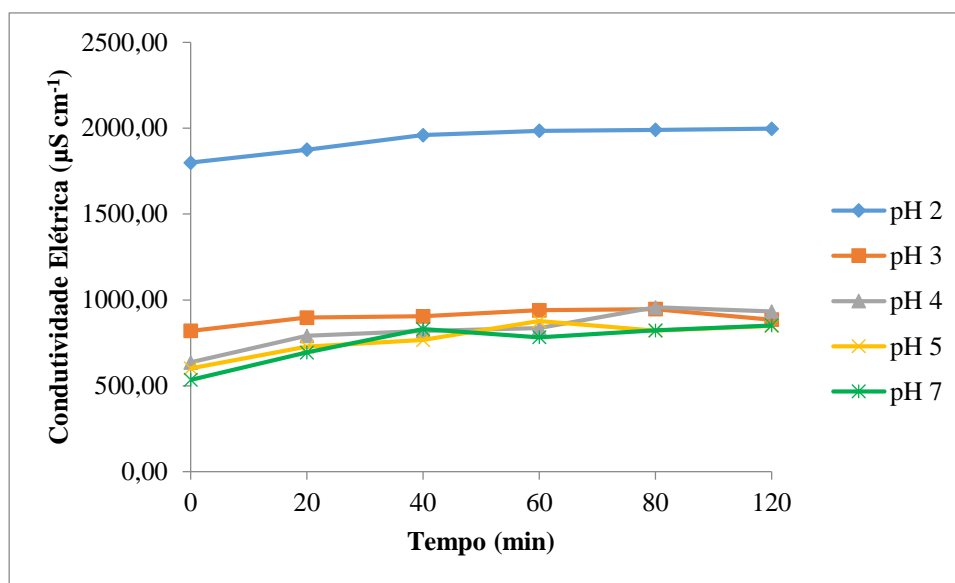


Figura 33: Variação de CE com o tempo – perfil RP-5,

A CE, por sua vez, apresentou pouca variação durante o período analisado, variando, no geral, de $535 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $957 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Quando observada somente a solução de pH 2, verificou-se um perfil próximo ao apresentado pelas outras soluções em questão de variação, entretanto, com valores bem mais elevados, entre $1799 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $1957 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Buscando observar o comportamento das amostras num período maior, foram realizadas análises após 24 e 48 horas após a mistura com as soluções com diferentes pHs, cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 6 a 7.

Tabela 7: Resultados dos parâmetros físico-químicos para pH de 2 a 4 (ensaio de 24 e 48 horas) Ensaio de liberação de metais.

Tempo (horas)	pH 2			pH 3			pH 4		
	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
0	6,0	+223,00	1799,00	4,5	+409,00	820,00	6,5	+311,00	636,00
2	6,8	+324,0	1997,0	6,9	+314,0	885,0	7,0	+280,0	933,0
24	6,9	+303,0	1237,0	7,0	+281,0	898,0	7,0	+280,0	862,0
48	6,8	+341,0	1665,0	7,1	+305,0	971,0	7,1	+303,0	883,0

Tabela 8: Resultados dos parâmetros físico-químicos para pH de 5 a 7 (ensaio de 24 e 48 horas). Ensaio de liberação de metais.

Tempo (horas)	pH 5			pH 7		
	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
0	7,0	+306,00	602,00	7,0	+303,00	535,00
2	6,9	+285,0	849,0	7,0	+278,0	852,0
24	7,1	+196,0	844,0	7,1	+275,0	829,0
48	7,3	+289,0	906,0	7,2	+293,0	856,0

A partir dos dados obtidos nos períodos de t=0 e t=48 horas, foram construídos os gráficos apresentados nas Figuras 34 e 35.

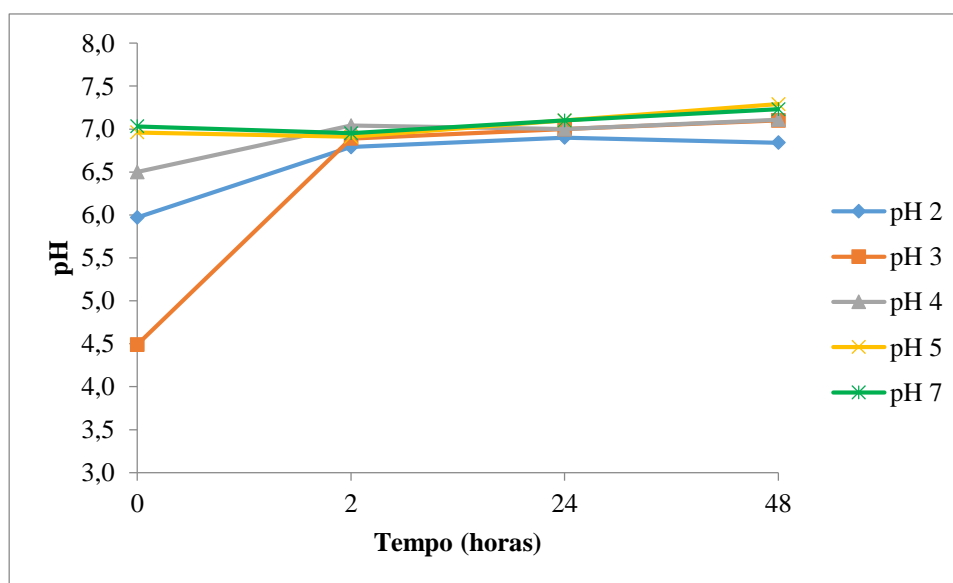


Figura 34: Variação de pH com o tempo (ensaio de 48 horas) - perfil RP-5.

A Figura 34 representa a variação de pH das soluções a partir do tempo zero até 48 horas. Assim, notou-se que após as primeiras duas horas (análise anterior) os valores de pH sofrem variações muito pequenas, estando estes estabilizados. A Figura 35 exibe o gráfico de variação de Eh no ensaio de 48 horas para liberação dos metais.

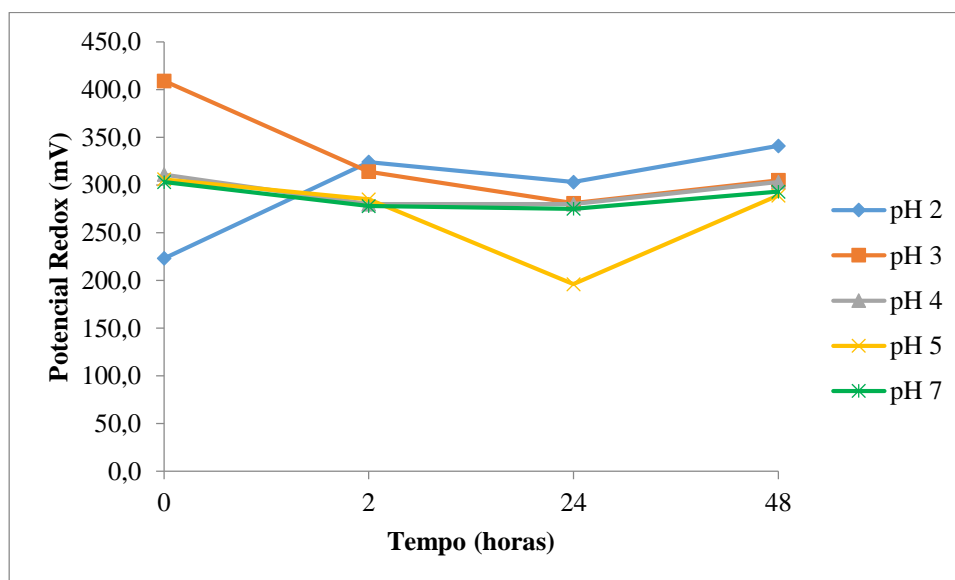


Figura 35: Variação de Eh com o tempo (ensaio de 48 horas) - perfil RP-5.

Diferente do perfil observado nos valores de pH, os valores de Eh continuam variando ao longo do período de 48 horas. Também é possível observar que no período de $t = 24$ horas e $t = 48$ horas, todas as amostras apresentam um aumento em seu potencial redox. A Figura 36 exibe o gráfico de variação de CE no ensaio de 48 horas para liberação dos metais.

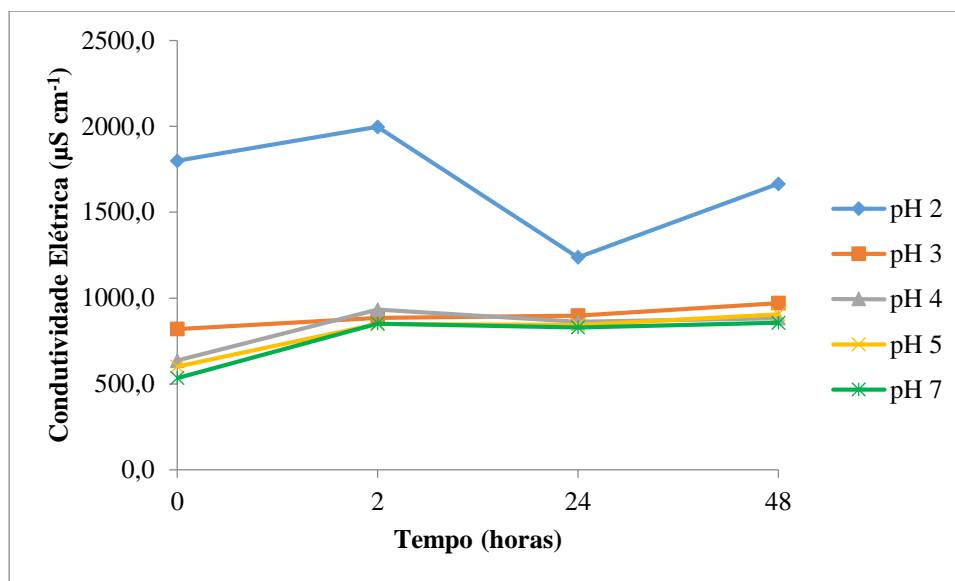


Figura 36: Variação de CE com o tempo (ensaio de 48 horas) - perfil RP-5.

A CE, no geral, não apresentou grandes variações após as primeiras duas horas, no ensaio de variação de pH com duração de 48 horas, com exceção da solução de pH 2, a qual apresentou grandes variações no período, incluindo uma queda significativa dos valores entre $t = 2$ horas e $t = 24$ horas e um aumento destas nas últimas 24 horas analisadas.

Após a determinação dos parâmetros físico-químicos, foram realizadas análises para obtenção das concentrações de Zn, Pb e Cd nas soluções resultantes do ensaio de variação de pH ao longo do tempo.

A Tabela 8 e as Figuras 37 a 39 apresentam as concentrações de Zn, Pb e Cd nas soluções provenientes dos ensaios de variação do pH (de 2 a 7) com o tempo (0 a 48 horas).

Tabela 9 - Concentração de Pb, Zn e Cd - Ensaio de variação de pH com o tempo.

	Tempo			
		Zn	Pb	Cd
pH = 2	0	16,02	3,32	0,12
	20 min	15,2	1,32	0,12
	40 min	8,98	0,78	0,13
	60 min	8,04	0,38	0,12
	80 min	3,79	0,34	0,08
	2 horas	10,43	0,38	0,07
	24 horas	9,84	0,29	0,04
	48 horas	10,61	0,3	0,05
pH = 3	0	3,36	0,76	0,03
	20 min	4,37	0,19	0,04
	40 min	3,72	0,28	0,02
	60 min	3,99	0,41	0,02
	80 min	3,59	0,31	0,04
	2 horas	3,88	0,31	0,03
	24 horas	2,06	0,29	0,02
	48 horas	2,74	0,27	0,01
pH = 4	0	0,61	0,36	0,01
	20 min	0,68	0,16	0,02
	40 min	1,02	0,23	0,03
	60 min	1,06	0,25	0,02
	80 min	1,15	0,22	0,03
	2 horas	1,93	0,18	0,03
	24 horas	0,41	0,23	0,01
	48 horas	0,64	0,26	0,01
pH = 5	0	0,28	0,23	0,01
	20 min	0,35	0,34	0,01
	40 min	0,36	0,2	0,02
	60 min	0,56	0,25	0,02
	80 min	0,64	0,3	0,02
	2 horas	0,73	0,16	0,02
	24 horas	0,32	0,19	0,01
	48 horas	0,64	0,29	0,03
pH = 7	0	0,29	0,25	0
	20 min	0,44	0,29	0,01
	40 min	0,5	0,19	0,03
	60 min	0,59	0,22	0,02
	80 min	0,63	0,2	0,02
	2 horas	0,73	0,16	0,02
	24 horas	0,43	0,19	0,01
	48 horas	0,6	0,24	0,03

Dos metais potencialmente tóxicos encontrados, o Zn foi o que se destacou, exibindo as maiores concentrações nas soluções analisadas com a variação do pH com o tempo, como apresentado na Tabela X. O segundo metal mais presente nas amostras foi o

Pb, o qual apresentou suas maiores concentrações na amostra de pH 2 e um perfil decrescente nas demais amostras.

Na Figura X notou-se que as concentrações de Zn se destacaram na solução de pH 2 devido a sua maior acidez em relação aos demais valores de pH. Também devido à acidez, as maiores concentrações de Zn encontram-se nos primeiros 40 minutos. Verificou-se que após as 2 primeiras horas de ensaio as concentrações de Zn voltam a se elevar na solução pH 2.

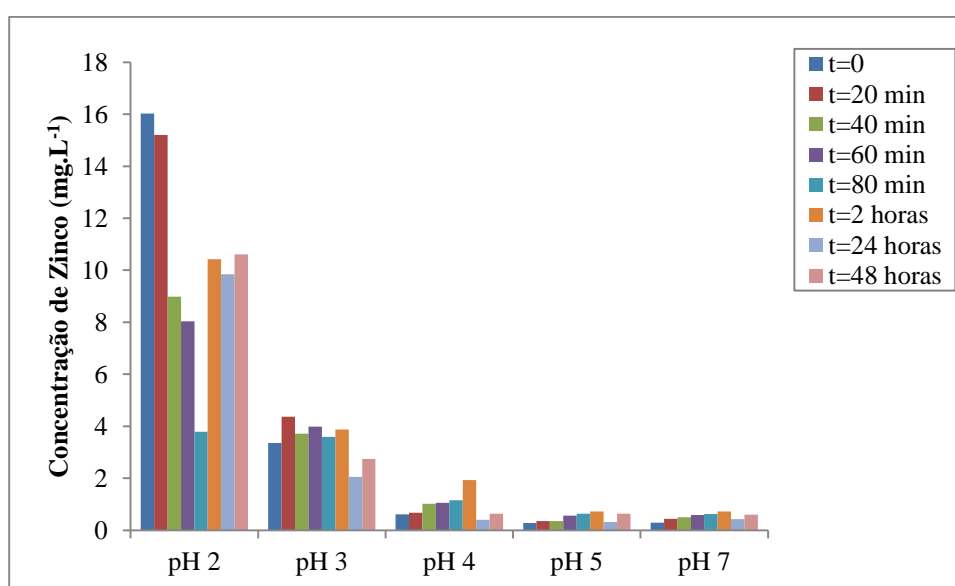


Figura 37: Liberação de Zn em diferentes condições de pH.

Nas condições da solução de pH 3 ainda são observadas concentrações de Zn mais significativas, entretanto não é possível observar correlações significativas com o tempo de exposição.

Assim como observado na análise da concentração de Zn, observou-se que as maiores concentrações de Pb encontram-se na solução de pH 2 e nos primeiros 20 minutos de ensaio, que é o momento em que a mistura se encontra com características mais ácidas, enquanto que com o passar do tempo essa tendência diminui significativamente. Notou-se que nas demais soluções, a concentração de Pb é mais reduzida.

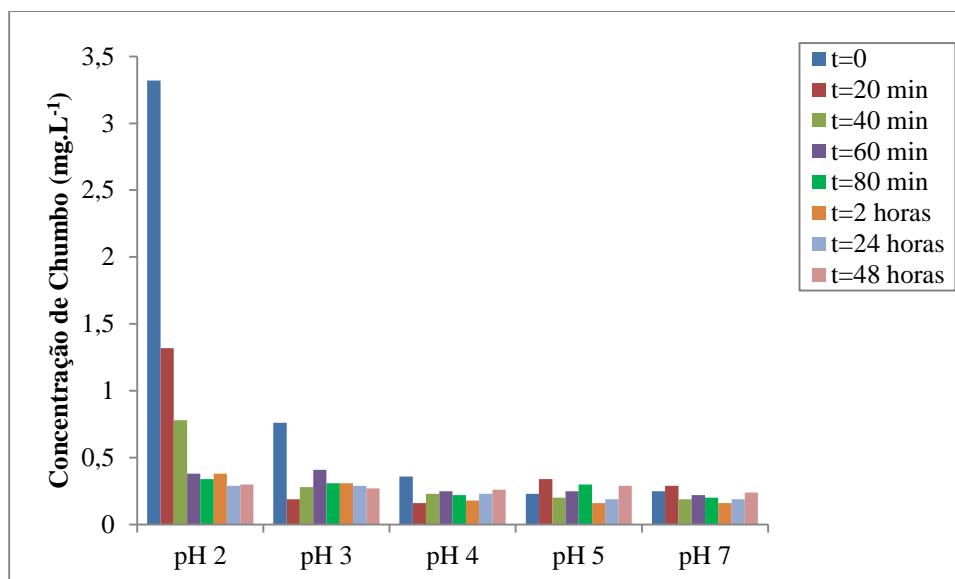


Figura 38: Liberação de Pb em diferentes condições de pH.

Quando se analisa as concentrações de Cd, notou-se que esta é consideravelmente menor que as concentrações encontradas de Pb e Zn apresentadas anteriormente. Assim como esperado, esse metal também apresenta concentrações mais elevadas em pH mais ácidos, entretanto, sua maior quantidade é encontrada após 40 minutos exposto a solução de pH 2, como demonstrado na Figura 39.

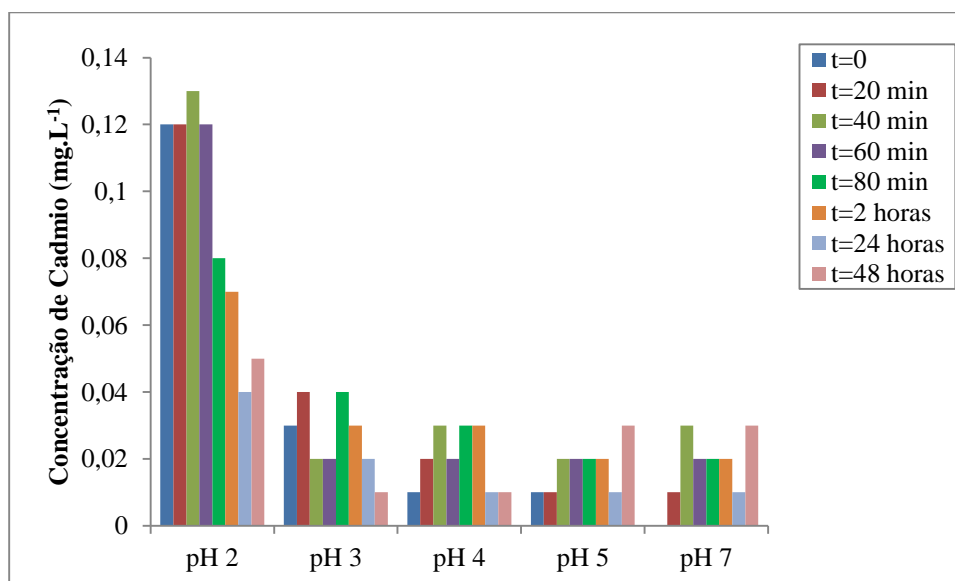


Figura 39: Liberação de Cd em diferentes condições de pH.

Em relação às condições de pH e Eh, é importante ressaltar que, segundo Salomons & Förstner (1995) *apud* Jardim (2013), ambientes com baixos valores de pH e potencial redox moderado ou alto são favoráveis a solubilização de metais potencialmente tóxicos, o que condiz com os resultados apresentados ao longo desse ensaio.

Os resultados obtidos por Jardim (2013) refletiram o mesmo comportamento encontrado no estudo em questão, onde a maior parte da liberação dos metais potencialmente tóxicos ocorreu no pH mais baixo.

6.3. Avaliação de Contaminação do Solo

6.3.1. Índice de Geoacumulação - I_{geo}

O I_{geo} foi calculado com base nos valores de *background* da região do Vale do Ribeira e a concentração média de metais na crosta terrestre, como realizado por Kasemodel (2017). Os valores usados no cálculo do I_{geo} estão apresentados no Quadro 1 e na Tabela 9.

Quadro 1 – Valores de *background* utilizados no cálculo do I_{geo}.

Valores de Referência	Concentração de metais (mg.kg ⁻¹)		
	Pb	Cd	Zn
<i>Background</i> Vale do Ribeira	7,1	0,4	4,5
<i>Background</i> Crosta terrestre (Wedepohl 1995))	17	0,102	52

Tabela 10 - Concentração dos metais encontrados através do ensaio de absorção atômica da amostra.

Elementos (mg kg ⁻¹)	Amostras			
	RP5 (3,6 - 3,8 m)	RP5 (3,8 - 4,0 m)	RP5 (4,2 - 4,4 m)	RP5 (4,4 - 4,6 m)
Pb	5204,00	7905,00	3748,00	4991,00
Cd	< 5	< 5	< 5	< 5
Zn	9927,00	14565,00	6403,00	5940,00

Como no ensaio de absorção atômica os valores de Cd encontrados estavam abaixo do detectável pelo equipamento, não serão calculados os índices referentes a este metal. Ao

utilizar as concentrações de *background* da área, verificou-se que todas concentrações de Pb e Zn resultaram em índices de geoacumulação maiores que 5 (Tabela X), o que indica que a área está em condições de poluição elevada como demonstrado na Tabela 10.

Quando observada somente a Tabela 10, resultante dos cálculos baseados no *background* local, nota-se que a poluição por Zn se destaca, alcançando os valores mais elevados $I_{geo} = 11,08$ na profundidade de 3,8 – 4,0 metros. Notou-se também que as menores concentrações deste metal se encontram na parcela mais profunda, entretanto o I_{geo} ainda indica que a área está em condições de poluição muito elevada.

Ainda na Tabela 10 observa-se que o maior índice de geoacumulação referente ao Pb está na mesma profundidade que foi verificado para o Zn, ainda que este encontre valores menos elevados, tendo o $I_{geo} = 9,54$ como o mais alto.

Tabela 11: Índice de geoacumulação. Uso do background da área como valor de referência no cálculo.

I_{geo}	Amostra			
	RP5 (3,6 - 3,8 m)	RP5 (3,8 - 4,0 m)	RP5 (4,2 - 4,4 m)	RP5 (4,4 - 4,6 m)
Pb	8,93	9,54	8,46	8,87
Cd	-	-	-	-
Zn	10,52	11,08	9,89	9,78

Escala de cores: $I_{geo} = 0$:  $I_{geo} > 5$

Observação: $I_{geo} > 5$ (classe 6): poluição muito elevada; $I_{geo} 4 - 5$ (classe 5): fortemente a muito fortemente poluído; $I_{geo} 3 - 4$ (classe 4): fortemente poluído; $I_{geo} 2 - 3$ (classe 3): moderadamente a fortemente poluído; $I_{geo} 1 - 2$ (classe 2): moderadamente poluído; $I_{geo} 0 - 1$ (classe 1): não poluído a moderadamente poluído; $I_{geo} 0$ (classe 0): não poluído.

Quando analisados os resultados obtidos através dos cálculos com base no background global (Wedepohl (1995)), os valores encontrados são diferentes, ainda que todos os índices de geoacumulação sejam maiores que 5.

Nota-se que, nesse cenário, a poluição por Pb se destaca com os maiores valores, alcançando o máximo I_{geo} de 8,28, valor menor que os encontrados no ensaio acima. Os

cálculos referentes a poluição por Zn resultaram em índices ainda mais reduzidos, tendo como maior valor $I_{geo} = 7,54$.

Essa diferença de valores pelo uso dos dois diferentes *backgrounds* utilizados deve-se as características locais mais marcantes, principalmente em relação à composição da matriz rochosa local.

Tabela 12: Índice de geoacumulação. Uso do background global (WEDWPOHL(1995)) como valor de referência no cálculo.

I_{geo}	Amostra			
	RP5 (3,6 - 3,8 m)	RP5 (3,8 - 4,0 m)	RP5 (4,2 - 4,4 m)	RP5 (4,4 - 4,6 m)
Pb	7,67	8,28	7,20	7,61
Cd	-	-	-	-
Zn	6,99	7,54	6,36	6,25

Escala de cores: $I_{geo} = 0$:  $I_{geo} > 5$

Observação: $I_{geo} > 5$ (classe 6): poluição muito elevada; $I_{geo} 4 - 5$ (classe 5): fortemente a muito fortemente poluído; $I_{geo} 3 - 4$ (classe 4): fortemente poluído; $I_{geo} 2 - 3$ (classe 3): moderadamente a fortemente poluído; $I_{geo} 1 - 2$ (classe 2): moderadamente poluído; $I_{geo} 0 - 1$ (classe 1): não poluído a moderadamente poluído; $I_{geo} 0$ (classe 0): não poluído.

7. CONCLUSÃO

A disposição inadequada de resíduos de mineração vem causando impactos em todo o mundo, inclusive na região do Vale do Ribeira. Em todas as profundidades avaliadas do perfil RP-5, foram encontradas altas concentrações de Pb e Zn, sendo estas, respectivamente, 5462,00mg kg⁻¹ e 9208,75mg kg⁻¹. As concentrações encontradas de Cd estavam abaixo dos limites de quantificação do equipamento empregado (absorção atômica) em todas as profundidades estudadas.

Além dos metais potencialmente tóxicos citados, foram identificadas a presença de Ca, As, Ni, Cu, Fe, Mg, Mn, Al, Ba, Si, S e O, os quais estão associados a litologia local. A elevada presença de carbonatos (calcita e dolomita), característica da litologia do Vale do Ribeira, resultam em um pH neutro para alcalino nos rejeitos, o que evitou a geração de DAM.

Buscando entender melhor o comportamento destes metais, foi realizado o ensaio de liberação de metais com variação do pH, o que confirmou que em pH mais ácidos há uma maior liberação destes, sendo que os três metais potencialmente tóxicos estudados, Pb, Zn e Cd apresentaram maior liberação com pH 2, havendo uma diminuição clara de sua liberação com o aumento dos valores de pH.

Com os resultados obtidos de concentração total de metais presentes nas amostras, foi calculado o índice de geoacumulação, o qual apresentou valores elevados para todas as profundidades considerando valores de *background* local ou global nos cálculos. A classificação final do Igeo para Pb e Zn foi de poluição muito elevada em ambos os cenários.

Dessa forma, foi possível concluir que o rejeito depositado no local contém concentrações elevadas de metais potencialmente tóxicos e que apesar de não haver DAM estes podem comprometer o equilíbrio do ecossistema e causar problemas a biota.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO, D. C. Trace Elements in the Territorial Environment. New York, Springer–Verlag. 1986, 533p.

ANTWI-AGYEI, P. et al. Trace elements contamination of soils around gold mine tailings dams at Obuasi, Ghana. African Journal Of Environmental Science And Technology, Gana, v. 3, n. 11, p.353-359, nov. 2009.

BORMA, Laura de Simone; SOARES, Paulo Sergio Moreira. Drenagem ácida e gestão de resíduos sólidos de mineração. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1232/1/extracao-ouro%20cap.10.pdf>>. Acesso em: 19 ago. 2017.

BOUSSEN, Salma et al. Mobilization of lead-zinc rich particles from mine tailings in northern Tunisia by aeolian and run-off processes. Disponível em: <http://www.academia.edu/24596736/Mobilization_of_lead-zinc_rich_particles_from_mine_tailing_in_Northern_Tunisia_by_aeolian_and_run-off_processes>. Acesso em: 13 out. 2018.

BOTTA, C. C. Avaliação da Contaminação por Metais Potencialmente Tóxicos em um Perfil de Solo Coletado em uma Antiga Área de Disposição de Resíduo de Mineração – Vale do Ribeira (PR). 2016. 82 p. Monografia (Trabalho de Graduação em Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CAMPOS, Mari Lucia et al. Impactos no solo provocados pela mineração e depósito de rejeitos de carvão mineral. Revista de Ciências Agroveterinárias, [S.l.], v. 9, n. 2, p. 198-205, sep. 2014. ISSN 2238-1171. Disponível em: <<http://revistas.bvs-vet.org.br/rca/article/view/35105/39464>>. Acesso em: 20 ago. 2017.

CUNHA, Fernanda Gonçalves da. Contaminação Humana E Ambiental Por Chumbo No Vale Do Ribeira, Nos Estados De São Paulo e Paraná, Brasil. 2003. 125 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geociência, Instituto de Geociência, Unicamp, Campinas, 2003. Disponível em: <http://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/bitstream/handle/doc/140/tese_fcunha.pdf?sequence=1>. Acesso em: 20 ago. 2017.

FILHO, Salomão, S. Distribuição De Arsênio e Oxidação De Materiais Sulfetados De Áreas De Mineração De Ouro No Estado De Minas Gerais. 2005. 191 f. Tese (Doutorado) - Curso de Solos e Nutrição de Plantas, Solos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005. Disponível em: <http://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/10969/texto_completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 19 ago. 2016.

GRASSI, Marco Tadeu; DE CAMPOS, Mônica Soares. Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. *Quim. Nova*, v. 35, n. 1, p. 22-29, 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n1/v35n1a05>>. Acesso em: 19 ago. 2016

GUIMARÃES, V. Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécie biomonitora rio Ribeira de Iguape – SP. Tese de Doutorado – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 160p. 2007.

GUIMARÃES, E. P. C. Avaliação da disponibilidade e toxicidade de metais no rio Ribeira de Iguape: Comparação entre dois períodos pluviométricos distintos. Trabalho de Graduação. Engenharia Ambiental. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 92p. 2012.

JARDIM, Aline de Borgia. Avaliação da liberação e toxicidade de metais potencialmente tóxicos em rejeitos de mineração (Perfil RP-7): O caso de Adrianópolis (PR). 2013. 91 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

KARACA, O., Cameselle, C. & Reddy, K.R. *Rev Environ Sci Biotechnol* (2018) 17: 205. <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9453-y>

KASEMODEL, Mariana Consiglio et al. Soil contamination assessment for Pb, Zn and Cd in a slag disposal area using the integration of geochemical and microbiological data. *Environmental Monitoring And Assessment*, [s.l.], v. 188, n. 12, p.1-24, 28 nov. 2016. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-016-5708-2>.

KASEMODEL, M. C. Avaliação Integrada da Contaminação por Metais Potencialmente Tóxicos em Área de Disposição de Resíduo de Mineração de Chumbo – Adrianópolis (PR). 2017. 225 f. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.-

KO, Ilwon et al. Arsenic contamination of soils and sediments from tailings in the vicinity of Myungbong Au mine, Korea. *Chemical Speciation & Bioavailability*, [s.l.], v. 15, n. 3, p.67-74, jan. 2003. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.3184/095422903782775217>.

LICCARDO, Antonio; SOBANSKI II, Arnoldo; CHODUR, Nelson Luiz. O Paraná na História da Mineração no Brasil do Século XVII. *Boletim Paranaense de Geociências*, Curitiba, v. 1, n. 54, p.41-49, jan. 2004. Disponível em: <<https://revistas.ufpr.br/geociencias/article/viewFile/4251/3431>>. Acesso em: 17 set. 2018.

MORAES, Roberto Padula de et al. Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira do Iguape, São Paulo, Brasil. 1997. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/287199>>. Acesso em: 21 ago. 2016

NASCIMENTO, Flávia Maria F. et al. Impactos ambientais nos recursos hídricos da exploração de carvão em Santa Catarina. 2002. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/media/evento_nascimento.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2017.

PASCAUD Grégoire et al. Environmental and health risk assessment of Pb, Zn, As and Sb in soccer field soils and sediments from mine tailings: solid speciation and bioaccessibility. *Environmental Science and Pollution Research*, Springer Verlag, 2014, Vol. 21 (n° 6), pp. 4254-4264. <10.1007/s11356-013-2297-2>. <hal-01585027>

PRUSTY, B G; SAHU, K C; GODGUL, Geeta. Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, Rajasthan, India: Contamination of stream sediments. In: ELSEVIER SCIENCE B. V. (Amsterdam) (Org.). *Chemical Geology*. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 1994. p. 275-291.

RAIMONDI, I. M. Estudo e caracterização geológica e geotécnica de rejeitos de mineração – Adrianópolis (PR). 2014. 193 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2014.

SESA - SECRETARIA DE ESTADO DA SAÚDE DO PARANÁ. Avaliação de risco à saúde humana por exposição aos resíduos da PLUMBUM no município de Adrianópolis – PR. Paraná. 2008. Ministério da Saúde e Secretária do Estado de Curitiba. Disponível em:

http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/avaliacao_risco_adrianopolis_parana_08.pdf. Acesso em: 19/08/2017.

SILVA, S. R.; PROCOPIO, S. O.; QUEIROZ, T. F. N. and DIAS, L. E.. Caracterização de rejeito de mineração de ouro para avaliação de solubilização de metais pesados e arsênio e revegetação local. Rev. Bras. Ciênc. Solo [online]. 2004, vol.28, n.1, pp.189-196. ISSN 1806-9657. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832004000100018>.

SILVA, Robson Henrique Pinto da. Geoquímica e impacto ambiental do arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR). 1997. 122 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geociência, Instituto de Geociência, Unicamp, Campinas, 1997. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/287203>>. Acesso em: 20 ago. 2017.

SOLOMONS Environmental Impact of Metals Derived from Mining Activities: Processes, Predictions, Prevention

WALDER, I. F.; CHAVEZ JUNIOR, W. X.. Mineralogical and geochemical behavior of mill tailing material produced from lead-zinc skarn mineralization, Hanover, Grant Country, New Mexico, USA. In: SPRINGER-VERLAG (Estados Unidos) (Ed.). Environmental Geology. Grant Country: Springer-verlag, 1995. p. 1-18.