

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE GEOTECNIA

STÉFANIE CRESCÊNCIO

**BIOACESSIBILIDADE, GEOACUMULAÇÃO E RISCO ECOLÓGICO DE
ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM RESÍDUOS DE MINERAÇÃO –
ADRIANÓPOLIS (PR)**

São Carlos
2021

STÉFANIE CRESCÊNCIO

**BIOACCESSIBILIDADE, GEOACUMULAÇÃO E RISCO ECOLÓGICO DE
ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM RESÍDUOS DE MINERAÇÃO –
ADRIANÓPOLIS (PR)**

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

Área de concentração: Geotecnia Ambiental

Orientadora: Prof^a Dr^a Valéria Guimarães
Silvestre Rodrigues

São Carlos
2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA 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).

Crescêncio, Stéfanie

C919b Bioacessibilidade, geoacumulação e risco ecológico de elementos potencialmente tóxicos em resíduos de mineração - Adrianópolis (PR) / Stéfanie Crescêncio; orientadora Prof^a Dr^a Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues. São Carlos, 2021.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2021.

1. Escória. 2. Rejeito. 3. Chumbo. 4. Zinco. 5. Cobre. 6. Cádmio. 7. Concentrações pseudo-totais. 8. Vale do Ribeira. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): Stéfanie Crescêncio

Data da Defesa: 06/12/2021

Comissão Organizadora:

Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues (Orientador(a))

Jacqueline Zanin Lima

Jéssica Pelinsom Marques

Resultados:

Aprovado

Aprovado

Aprovado

Prof. Dr. Marcelo Zaiat
Coordenador da Disciplina 1800091 – Trabalho de Graduação

A minha mãe Marilena, as minhas irmãs Larissa e Giovanna, ao meu pai Denison e a todos que se dedicam ao meio ambiente e buscam meios de fazer do Planeta Terra um lugar melhor pra se viver.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pela oportunidade da vida e por sempre olhar por mim.

A Virgem Maria que sempre esteve comigo em minhas orações.

A minha mãe, que sempre acompanhou de perto a minha caminhada. Agradeço por todo apoio, orientações, conselhos, cuidados, por toda dedicação e por ter priorizado minha educação e formação como pessoa. Obrigada por sempre me ajudar a seguir em frente. Tudo que sou hoje devo a você!

As minhas irmãs, Larissa e Giovanna, minhas companheiras de vida que sempre estiveram ao meu lado. Obrigada por toda força e apoio. Vocês são muito importantes na minha vida!

A minha avó Fátima, por todas as orações. Agradeço por ser meu maior exemplo de luta e superação.

Ao meu pai que sempre me proporcionou boas condições de ensino. Obrigada pelo apoio e incentivo.

A Caroline Manastella, pelo companheirismo ao longo da graduação e pela amizade sincera. Obrigada por fazer parte da minha caminhada, você fez e faz toda diferença!

Aos meus amigos, Juliana Camargo, Danielly Orlandin, Renan Lupion, Aline Menezes, Renan Gomez, Bruna Shimomoto, Mariana Porto e Julia Martins que me acompanharam nos anos de graduação. Obrigada pelo companheirismo nos momentos de alegria e por me acolherem nos dias difíceis. Vocês foram minha família em São Carlos.

Aos meus amigos de Ribeirão Preto, Leonardo Tetsuo, Rodrigo Gomes, Mateus Correa e Guilherme Minoru que sempre estiveram por perto me dando força e me ajudaram a seguir de um jeito mais leve.

A minha amiga Gabriela Marafão por me incentivar a enfrentar os desafios da profissão e pelos ensinamentos passados.

A minha amiga Luciana Vidal, exemplo de força e resiliência. Obrigada por contribuir para minha formação profissional e pessoal. Obrigada pelos ensinamentos de vida!

A minha orientadora, professora Profa. Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues por todo conhecimento passado, por toda paciência, atenção, dedicação e incentivo.

A Isabela Monici Raimondi, por toda atenção e prestatividade, em me auxiliar nas atividades de laboratório.

Aos meus professores de graduação, pelos conhecimentos passados e por terem contribuído para a minha formação e desenvolvimento profissional.

A todos, que de certa forma, contribuíram para minha formação.

RESUMO

CRESCÊNCIO, S. **Bioacessibilidade, geoacumulação e risco ecológico de elementos potencialmente tóxicos em resíduos de mineração – Adrianópolis (PR)**. São Carlos, 2021. Monografia de Trabalho de Graduação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2021.

Os resíduos provenientes das atividades de beneficiamento (rejeitos) e fundição (escória) de minério contêm em sua composição elementos potencialmente tóxicos. Por este motivo, quando dispostos sem nenhum tratamento ou de maneira inadequada no meio ambiente, podem vir a se tornar um passivo ambiental, oferecendo assim potenciais riscos de contaminação à população. Tal é o caso do município de Adrianópolis (PR), localizado no Vale do Ribeira, onde uma usina de beneficiamento de chumbo (Pb) operou de 1945 a 1995. No início das operações, os resíduos gerados por tal empresa eram lançados diretamente no rio Ribeira. A partir de 1991, os rejeitos passaram a ser dispostos em tanques e as escórias passaram a ser dispostas em forma de pilhas, ambos à margem de uma estrada de terra. Os resíduos permaneceram expostos aos agentes intempéricos até o ano de 2006, quando foi construído o aterro de resíduos de mineração. Parte das escórias foi transferida para este local e parte permaneceu no antigo local de disposição. Ambos os locais, aterro de escórias e depósito de rejeitos, receberam uma fina camada de solo residual, porém não suficiente para cobrir os resíduos, deixando parte dos resíduos visíveis e passíveis de lixiviação. Diante desse contexto, o presente trabalho teve como área de estudo a região do Alto Vale do Ribeira (município de Adrianópolis), e objetivou avaliar a bioacessibilidade, o índice de geoacumulação e o risco ecológico dos elementos chumbo (Pb), zinco (Zn), cobre (Cu) e cádmio (Cd). As amostras contempladas pelas análises foram: a) solo da estrada que liga Adrianópolis à Vila Mota, em um ponto localizado na frente do depósito de escórias (SE), b) escória (ESC), c) rejeitos (RP), d) solo coletado na estrada de terra de Adrianópolis, a 2 km do depósito de resíduos de mineração (AD) e e) amostra de solo da estrada de Eldorado Paulista–SP (ED), considerada como *background*. Assim, por meio de ensaio de bioacessibilidade, que simula o sistema gastrointestinal humano, foi possível quantificar as concentrações dos elementos potencialmente tóxicos biodisponíveis para absorção na fase gástrica, caso o conteúdo dessas amostras fosse ingerido por um organismo humano. Os ensaios de bioacessibilidade seguiram os procedimentos propostos pelo Método EPA (Environmental Protection Agency) 1340. Além da bioacessibilidade, também foram avaliados o índice de geoacumulação e o índice de risco ecológico. Diante dos resultados encontrados, foi possível verificar que o solo coletado na estrada de terra, em frente ao depósito de resíduos de mineração (solo + escória), apresentou elevada concentração bioacessível para o Pb e Zn e elevado índice de geoacumulação, para estes dois elementos. A amostra de escória, apresentou altas concentrações bioacessíveis principalmente para o Pb e para o Zn, bem como elevados valores de geoacumulação e risco ecológico para os elementos Pb, Zn, Cu e Cd. As amostras de rejeito, assim como as demais amostras analisadas, apresentaram elevadas concentrações bioacessíveis principalmente para os elementos Pb e Zn, apresentaram também elevados valores de geoacumulação para os elementos Pb, Zn e Cd e elevado risco ecológico para os elementos Pb e Cd. A amostra coletada a 2 km do depósito de escórias e rejeitos, apresentou baixas concentrações bioacessíveis, bem como baixos valores de geoacumulação e risco ecológico para os elementos Pb, Zn, Cu e Cd. Assim, concluiu-se que o solo coletado na estrada em frente ao depósito de resíduos, a escória e os rejeitos são potenciais fontes de contaminação para a população local. A amostra coletada a 2 km do depósito de escórias e rejeitos, apresentou baixas concentrações bioacessíveis, bem como baixos valores de geoacumulação e risco ecológico para os elementos Pb, Zn, Cu e Cd.

Palavras chave: Escória, rejeito, chumbo, zinco, cobre, cádmio, concentrações pseudo-totais, Vale do Ribeira.

ABSTRACT

CRESCÊNCIO, S. **Bioaccessibility, geoaccumulation and ecological risk of potentially toxic elements in mining waste – Adrianópolis (PR).** São Carlos, 2021. Graduation monograph. São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2021.

Mining wastes from ore processing (tailings) and smelting (slag) activities, can contain potentially toxic elements in their composition. For this reason, when disposed without any treatment or inappropriately in the environment, can become an environmental passive, offering consequently potential risks of contamination for the population. Such is the case of Adrianópolis (PR), located in Ribeira Valley, where a lead (Pb) processing plant operated from 1945 to 1995. At the start of operation, the waste generated by the company was discharged directly into the Ribeira river, only from 1991, the tailings start to be disposed in tanks and the slag began to be placed in piles, both on the side of a dirt road. The residues remained exposed to weathering until 2006, when the mining residue landfill was built. Part of the slag was transferred to this location and part remained in the former disposal site. Both locations, slag landfill and the tailings deposit, received a thin layer of residual soil, but not enough to cover the waste, allowing part of the residue visible and susceptible to leaching. In this context, the present monograph had the Upper Vale do Ribeira region (Adrianópolis municipality) as area of study, and objective was to verify the bioaccessibility, geoaccumulation index and ecological risk of lead, zinc (Zn), copper (Cu), cadmium (Cd). The samples included in the analyzes were: a) soil from the road that connects Adrianópolis to Vila Mota, at a point exactly in front of the slag and tailings deposit (SE), b) slag (ESC), c) tailings (RP), d) soil collected on the dirt road in Adrianópolis, 2 km from the mining waste deposit (AD) and e) soil sample from the Eldorado Paulista–SP road (ED), considered as background. Thus, through bioaccessibility tests, which simulate the human gastrointestinal system, was possible to quantify the concentrations of potentially toxic elements bioavailable for absorption in the gastric phase, if the contents of these samples were ingested by a human organism. The bioaccessibility tests followed methodology proposed by the EPA (Environmental Protection Agency) 1340 Method. In addition to bioaccessibility, the geoaccumulation and ecological risk index was also evaluated. Based on the results observed, it was possible to verify that the soil collected on the dirt road, in front of the mining waste deposit (soil + slag), presented bioaccessibility for Pb and Zn, and a high geoaccumulation for these two elements. Regarding the slag sample, it presented high bioaccessible concentrations, mainly for Pb and Zn, as also presented high values of geoaccumulation and ecological risk for the elements Pb, Zn, Cu and Cd. The tailings samples, like the other samples analyzed, they were bioaccessible mainly for the Pb and Zn, they also presented high geoaccumulation values for the Pb, Zn and Cd and high ecological risk for the Pb and Cd. The sample collected 2 km from the slag and tailings deposit showed low bioaccessible concentrations, as well as low values of geoaccumulation and ecological risk for the elements Pb, Zn, Cu and Cd. Thus, it was concluded that the soil of the dirt road influenced by slag, slag and tailings are potential sources of contamination for the local population.

Keywords: Slag, tailings, lead, zinc, copper, cadmium, pseudo-total concentrations, Ribeira Valley.

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Valores de referência, empregados nas análises desenvolvidas.....	444
Quadro 2. Categorização dos valores de Índice de Geoacumulação.....	444
Quadro 3. Classificação das categorias do potencial de risco ecológico	466

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Pilhas de escória a céu aberto	22
Figura 2. Bovinos no depósito de rejeitos	22
Figura 3. Construção do aterro de resíduos em 2006.	23
Figura 4. Presença de escória na estrada de terra, nas proximidades do antigo depósito de escória.....	23
Figura 5. Local do antigo depósito de escórias, com afloramento de escória na superfície ...	24
Figura 6. Escória, com fina camada de solo, permanecendo visível e passível de lixiviação.	24
Figura 7. Localização da área de estudo: Adrianópolis (PR), distrito de Vila Mota e depósito de resíduos de mineração.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentração pseudo-total de Pb, Zn, Cu e Cd, detectadas nas amostras de solos, escória e rejeitos.	47
Tabela 2. Valores médios das concentrações bioacessíveis de Pb, Zn, Cu e Cd, presentes nas amostras de solos da estrada de terra que liga Adrianópolis à Vila Mota, escória, rejeitos e amostra do solo de Eldorado Paulista.....	50
Tabela 3. Índice de geoacumulação do solo/resíduo de Adrianópolis – PR. Calculado aplicando o ED como valor de referência.	52
Tabela 4. Índice de geoacumulação do solo/resíduo de Adrianópolis – PR. Calculado aplicando o VRQ (CETESB, 2014) como valor de referência.....	53
Tabela 5. Risco ecológico dos solos/resíduos analisados. Calculado aplicando a concentração pseudo-total como concentração e ED como referência.	55
Tabela 6. Risco ecológico dos solos/resíduos analisados. Calculado aplicando a concentração pseudo-total como concentração e VRQ (CETESB, 2014) como referência.....	55
Tabela 7. Risco ecológico dos solos/resíduos analisados. Calculado aplicando a concentração pseudo-total como concentração e o VP (CONAMA, 2009) como referência.	56

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

BCR SEP- Bureau Community of Reference Sequential Extraction Procedure (Referência de procedimento de extração sequencial da comunidade do Bureau)

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

FDA - Food And Drug Administration (Administração de Alimentos e Medicamentos)

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional da Química Pura e Aplicada)

IVBA - Fração bioacessível (in vitro)

PBET - Physiologically Based Extraction Test (Teste de Extração com Base Fisiológica)

PNRS - Plano Nacional de Resíduos Sólidos

SESA - Secretaria de Estado da Saúde do Paraná

UBM - Unified Bioaccessibility Method (Método Unificado de Bioacessibilidade)

USEPA – United States Environmental Protection Agency (Órgão dos Estados Unidos da América)

VII – Valor de intervenção industrial

VP – Valor de prevenção

VRQ – Valor de Referência de Qualidade

WHO - World Health Organization (Organização Mundial da Saúde)

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

% – Porcentagem

μg – Micrograma

$^{\circ}\text{C}$ - Grau Celsius

AD – solo coletado a 2 km do aterro de resíduos de mineração (próximo ao município de Adrianópolis)

Al – Alumínio

As - Arsênio

Cd - Cádmio

cm – Centímetro

Co – Cobalto

Cr - Cromo

Cu – Cobre

C_n - concentração do metal na amostra

B_n - concentração *background/referência* de metal no solo

C_{0-1}^f - concentração do elemento na amostra

C_f^i - é o fator de contaminação

C_n^i - valor de referência

E_r^i - Potencial de Risco Ecológico

ED – Solo da estrada de Eldorado Paulista-SP (*background*)

ESC – Amostra de escória de fundição

g - grama

h – hora

Hg - Mercúrio

I_{geo} – Índice de Geoacumulação

kg – Quilograma

L – Litro

m – Metro

M – molar

mg – Miligrama

mL – mililitro

Mn - Manganês

MO - Matéria orgânica

Ni - Níquel

Pb - Chumbo

pH – Potencial hidrogeniônico

ppm - parte por milhão

RP - Amostras de rejeitos do beneficiamento de Pb

SE – solo coletado na estrada de terra em frente ao depósito de resíduos de mineração (solo + escória)

Se - Selênio

T_r^i - é o fator tóxico da substância

Zn – Zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS.....	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 Mineração no Vale do Ribeira.....	21
3.2 Elementos potencialmente tóxicos.....	25
3.2.1 Chumbo (Pb).....	25
3.2.2 Zinco (Zn).....	26
3.2.3 Cobre (Cu).....	27
3.2.4 Cádmio (Cd).....	28
3.3 Toxicidade dos elementos potencialmente tóxicos.....	29
3.4 Biodisponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos.....	30
3.5 Bioacessibilidade dos elementos potencialmente tóxicos.....	32
3.5.1 Extração de teores bioacessíveis de elementos potencialmente tóxicos.....	33
3.5.2 Estudos de bioacessibilidade.....	34
3.5.3 Metodologias aplicadas em estudos de bioacessibilidade.....	37
3.7 Índices empregados na avaliação da contaminação.....	38
3.7.1 Índice de geoacumulação.....	39
3.7.2 Potencial Risco Ecológico.....	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1 Localização da área de estudo.....	40
4.2 Amostras de Escória, Rejeitos e Solos.....	41
4.3 Ensaio de Bioacessibilidade.....	41
4.4 Índice de Geoacumulação e Potencial de Risco Ecológico.....	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
5.1 Concentrações pseudo-totais.....	47
5.2 Bioacessibilidade.....	50
5.3 Avaliação da contaminação dos elementos potencialmente tóxicos.....	52
5.3.1 Índice de Geoacumulação.....	52
5.3.2 Potencial Risco Ecológico.....	55
6. CONCLUSÕES.....	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

1 INTRODUÇÃO

A História do Brasil tem íntima relação com a busca e o aproveitamento dos seus recursos minerais, que sempre contribuíram com importantes insumos para a economia nacional, fazendo parte da ocupação territorial e da história nacional (FARIAS, 2002). Todavia, assim como em toda exploração de recursos, a atividade de mineração traz consigo impactos ambientais negativos, seja no que diz respeito à exploração de áreas naturais ou mesmo na geração de resíduos (CHAVES NETO, 2013).

Segundo Silveira e Mendonça (2009) a mineração é a atividade que durante todas as suas etapas, acarreta em impactos negativos ao meio ambiente. Desta forma deve ser realizada segundo um planejamento prévio de todo o seu ciclo de vida, incluindo a desativação e a recuperação da área. A disposição inadequada dos resíduos gerados, tanto na etapa de extração quanto na etapa de beneficiamento, podem acarretar em quadros de contaminação e degradação.

Dentre os resíduos de mineração tem-se: a) Estéreis (materiais escavados, gerados pelas atividades de extração ou lavra no decapeamento da mina, isto é, retirados para atingir o corpo do minério; b) Rejeitos (material não aproveitável economicamente e que foi gerado durante o processo de beneficiamento; c) Escórias (resíduos resultantes do processo de fundição do minério) (RODRIGUES, 2019).

Tratando-se de resíduos de mineração, um fato importante a ser considerado é que tanto os rejeitos quanto as escórias, podem apresentar concentrações elevadas de elementos potencialmente tóxicos, a depender do minério e do processo que gerou tais resíduos. Por este motivo, tais resíduos, quando dispostos de forma inadequada, sem um sistema de cobertura e uma barreira impermeabilizante de base, podem vir a contaminar o solo, a água subterrânea, a água superficial e a biota.

Dentre os elementos potencialmente tóxicos associados aos resíduos de mineração, pode-se citar o arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), mercúrio (Hg), níquel (Ni), zinco (Zn), entre outros, cuja toxicidade depende da concentração e biodisponibilidade.

Por vezes, as contaminações geradas pela presença de elementos potencialmente tóxicos persistem no meio por muito tempo, mesmo depois de cessadas as atividades que as geraram, reagindo com os demais compartimentos do meio, causando efeitos danosos e

prolongados (SALOMONS, 1995). Os elementos potencialmente tóxicos podem se bioacumular. Para Tavares e Carvalho (1992) a bioacumulação pode ser responsável pelo aumento das concentrações dos elementos a níveis tóxicos para diferentes espécies de organismos.

Dentre os casos de contaminação por disposição inadequada dos resíduos de mineração no Brasil, tem-se o caso do Vale do Ribeira, que apresenta um histórico de contaminação. A região do Vale do Ribeira, situada entre os estados de São Paulo e Paraná, durante muitas décadas, foi conhecida em âmbito nacional como a maior produtora de Pb do país, com minas operando desde 1920 a 1995 (CUNHA, 2003). Segundo Guimarães (2007), as atividades de mineração na região do Vale do Ribeira se desenvolveram de forma rudimentar e sem controle dos impactos negativos vinculados ao processo. Além disso, de acordo com informações levantadas pela Secretaria de Estado da Saúde do Paraná – SESA, todos os resíduos (rejeitos do beneficiamento e escórias) gerados nessa região, eram dotados de concentrações elevadas de As, Pb, Cd e Zn. Esses resíduos foram lançados no rio Ribeira de Iguape por aproximadamente 50 anos (GUIMARÃES, 2007).

Segundo Franchi (2004) devido ao maior rigor das leis ambientais, a partir de 1991, os rejeitos do beneficiamento no Vale do Ribeira deixaram de ser lançados no rio e passaram, de 1991 a 1995, a ser dispostos na forma de polpa em tanques, nas proximidades do terreno da empresa responsável pelo beneficiamento do minério. Ainda conforme esse autor, posteriormente, as escórias de fundição passaram a ser dispostas diretamente sobre o solo, sem qualquer tratamento prévio, do outro lado da estrada, onde estavam dispostos os rejeitos.

Até 2006, estes resíduos ficaram expostos aos agentes intempéricos. Em 2006, parte da escória foi transferida para o local de disposição de rejeito, área que ficou referenciada então como aterro de resíduos. Durante o transporte da escória, de um lado para outro da estrada de terra que liga Adrianópolis à Vila Mota, considerável volume de escória caiu sobre a estrada, o que resultou na contaminação da mesma.

Em virtude do histórico de contaminação do Vale do Ribeira e da magnitude dos impactos gerados pela disposição inadequada dos resíduos de mineração, diversas pesquisas focando o estudo dos impactos ambientais foram desenvolvidas nesta região (GUIMARÃES, 2007; JARDIM, 2013; MARQUES, 2014; RAIMONDI, 2014; LUZ, 2016; KASEMODEL, 2017).

Dentre os estudos realizados, nenhum focou em estudar as concentrações bioacessíveis dos elementos potencialmente tóxicos presentes na escória e no rejeito. Assim, essa pesquisa

tem por objetivo avaliar a bioacessibilidade de Pb, Zn, Cd e Cu presentes nos rejeitos, escórias e solos coletados no município de Adrianópolis (PR). A bioacessibilidade é um termo relacionado com a fração do contaminante que é solúvel no trato gastrointestinal e, que assim, torna-se disponível para absorção do organismo humano. Avaliar a bioacessibilidade de determinados elementos permite também estimar o potencial risco oferecido à saúde da população, bem como evidencia a necessidade de ações de remediação.

Além da bioacessibilidade, nesta pesquisa também foram calculados o índice de geoacumulação e o índice de risco ecológico dos elementos potencialmente tóxicos presentes nos resíduos e solos do Vale do Ribeira, a fim de se determinar o risco de contaminação oferecido ao meio ambiente, aos animais e a população residente nas proximidades do local de disposição.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar se os elementos potencialmente tóxicos (Pb, Zn, Cd e Cu) presentes no rejeito do beneficiamento, escória de fundição e solo coletado na estrada de terra que liga Adrianópolis à Vila Mota (Vale do Ribeira) estavam bioacessíveis para o organismo humano, bem como determinar o índice de geoacumulação destes elementos e o potencial de risco ecológico, com a finalidade de se determinar o risco de contaminação oferecido ao meio ambiente, aos animais e a população residente nas proximidades do local de disposição.

2.1 Objetivos específicos

- i. Determinar das concentrações pseudo-totais do conjunto de elementos analisados nas amostras contempladas.
- ii. Determinar as concentrações bioacessíveis do conjunto de elementos analisados nas amostras contempladas.
- iii. Calcular do Índice de Geoacumulação, tomando-se como referência o *background* e o Valor de Referência de Qualidade (CETESB, 2014). Determinar o grau de contaminação das amostras.
- iv. Calcular do Risco Ecológico, tomando-se como referência o *background*, o Valor de Referência de Qualidade (CETESB, 2014) e Valor de Prevenção (CONAMA, 2009). Determinar o risco ecológico das amostras.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Mineração no Vale do Ribeira

Segundo Cassiano (2001) o Vale do Ribeira foi um dos maiores produtores de Pb do Brasil, com minas operando de 1920 a 1995. A participação da produção mineral de Pb das minas situadas no Vale do Ribeira oscilava, no início da década de 80, entre 25 e 30% do total da produção nacional (MORAES, 1997).

Todavia, a questão problemática foi que as atividades de mineração foram realizadas sem quaisquer cuidados técnicos ou planejamento, quanto à disposição dos resíduos (JARDIM, 2013). Guimarães (2007) acrescenta ainda que as condições de mineração na região foram quase sempre rudimentares, não havendo para tanto, controle sobre os impactos ambientais gerados durante a fase de extração e beneficiamento, até o ano de 1991.

A usina de beneficiamento e fundição do minério de Pb, localizada no município de Adrianópolis (PR), começou a operar no Vale do Ribeira em 1945 (CUNHA, 2003). No ano de 1995, essa usina encerrou suas atividades, deixando um grande passivo ambiental. De acordo com Cassiano (2001), ao longo do período de atuação das minas e da usina de beneficiamento, foram processadas aproximadamente 3 milhões de toneladas de minérios, que contou com a produção de cerca de 2.780.000 toneladas de resíduos.

No que se refere aos resíduos de mineração gerados pela empresa de beneficiamento, inicialmente, os mesmos eram lançados diretamente no rio Ribeira, sem nenhum tratamento (CASSIANO, 2001; GUIMARÃES, 2007; RÚBIO et al., 2008). Esses resíduos apresentam concentrações elevadas, principalmente, de As, Zn, Cd e Pb. A partir de 1991, os rejeitos passaram a ser dispostos em tanques de decantação e a escória passou a ser disposta em forma de pilhas, ambos acerca de 2.000 m de distância das instalações da empresa de beneficiamento, às margens da estrada de terra que liga Adrianópolis à Vila Mota (CASSIO, 2001; FRANCHI, 2004; SESA, 2008). Tais disposições se deram sem qualquer proteção ou controle.

Figura 1. Pilhas de escória a céu aberto



Fonte: SESA (2008).

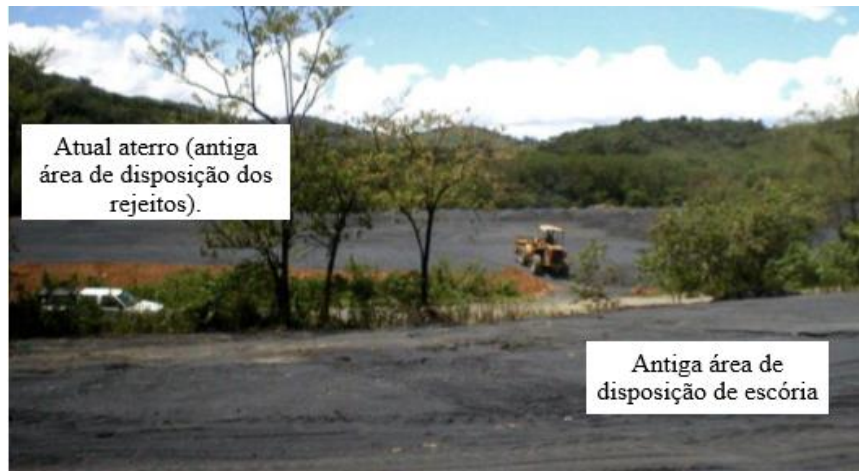
Figura 2. Bovinos no depósito de rejeitos



Fonte: SESA (2008).

A escória e os rejeitos permaneceram expostos às ações dos agentes intempéricos até o ano de 2006, ano em que foi construído um aterro para disposição destes resíduos (Figura 3). Neste mesmo ano, parte da escória foi transferida para o aterro e parte da mesma permaneceu no antigo local, onde havia sido depositada (RODRIGUES, 2018). Tanto os resíduos transferidos para o aterro, quanto os que ficaram no antigo local de disposição, receberam uma fina camada de solo (não compactada) como material de cobertura (KASEMODEL et al., 2016).

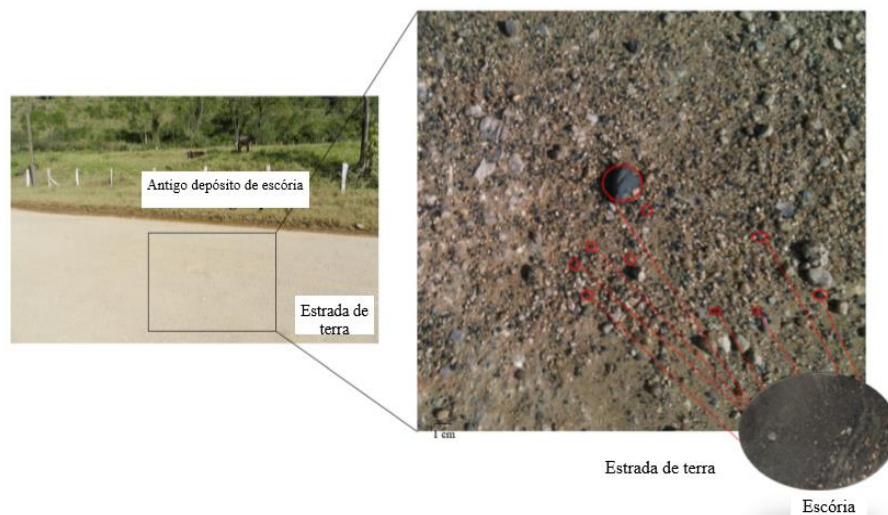
Figura 3. Construção do aterro de resíduos em 2006.



Fonte: Adaptado de SESA (2008).

Segundo Kasemodel et al. (2019) uma questão importante a ser considerada, é o fato de que durante a transferência dos resíduos para a área do aterro, certa quantidade de escória caiu sobre a estrada de terra, que liga ambos os locais de disposição (Figura 4).

Figura 4. Presença de escória na estrada de terra, nas proximidades do antigo depósito de escória



Fonte: Adaptado de KASEMODEL et al. (2019).

Rúbio et al. (2008), em 2006, observaram que parte da cobertura de solo colocada sobre os resíduos (na área de aterro e no antigo depósito de escória), havia sido removida pela chuva, de forma que já se podia observar vários pontos de erosão, em que a escória aflorava na superfície (Figura 5). Situação essa, também relatada e registrada por Kasemodel (2017), Figura 6.

Figura 5. Local do antigo depósito de escórias, com afloramento de escória na superfície



Fonte: Adaptado de SESA (2008).

Figura 6. Escória, com fina camada de solo, permanecendo visível e passível de lixiviação



Fonte: Kasemodel (2017).

Tais relatos mostraram que a cobertura não se deu de forma adequada, evidenciando que a cobertura foi insuficiente para cobrir os resíduos ali dispostos, permitindo assim que os resíduos, tanto no antigo local de disposição como no aterro, permanecessem expostos aos agentes intempéricos. Outro fato destacado por Rúbio et al. (2008) foi de que no local não havia nenhuma proteção ou identificação e o acesso era livre para pessoas e animais.

Além disso, segundo relato de ex-trabalhadores da usina de beneficiamento que operaram na região, os rejeitos foram utilizados para pavimentar estradas em diversos locais do município, principalmente a via que interligava Capelinha à Vila Mota. Ex-trabalhadores

da usina de beneficiamento informaram também, que parte dos rejeitos foi utilizada por uma empresa produtora de cimento que atuava na região (SESA, 2008).

Considerando-se assim, os fatores mencionados e atual situação do local em questão: cobertura insuficiente do aterro de escórias, transporte inadequado, exposição dos resíduos de mineração aos intemperismos do meio e contato da população e de animais com os locais de disposição, representam as motivações pelas quais a região tornou-se foco de diversos estudos, dentre os quais, o presente trabalho.

3.2 Elementos potencialmente tóxicos

Os elementos potencialmente tóxicos ocorrem naturalmente na natureza. De acordo com Demirbas (2001) alguns elementos são essenciais ao metabolismo microbiano, humano, bem como dos animais e plantas, enquanto outros não apresentam função metabólica conhecida. Entretanto, todos estes elementos tornam-se tóxicos acima de determinadas concentrações. Um fato preocupante, todavia, é que com as atividades industriais e de mineração, as concentrações destes elementos têm aumentado consideravelmente no ambiente.

Segundo Camargo et al. (2001) as principais fontes antropogênicas de elementos potencialmente tóxicos no solo, são mineração e beneficiamento de metais, aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes, lodos de esgotos urbanos e/ou industriais, resíduos de beneficiamento químico, dentre outros.

Dentre os diversos tipos de contaminantes, os elementos potencialmente tóxicos são particularmente perigosos, devido à sua persistência e toxicidade. Segundo Goyer (1991) tais elementos podem causar efeitos adversos no ambiente e na saúde humana, sendo tóxicos mesmo em pequenas quantidades, podendo desencadear doenças em seres humanos e animais.

Diante do atual contexto, a poluição do solo por elementos potencialmente tóxicos tem merecido especial atenção, sendo mundialmente reconhecida como um problema que pode representar sérios riscos à saúde humana e à qualidade do meio ambiente (GUILHERME et al., 2007).

3.2.1 Chumbo (Pb)

O Pb ocorre com maior frequência na natureza na forma de sulfeto (PbS – galena), sulfato (PbSO_4 – anglesita) e carbonato (PbCO_3 – cerussita) (VAITSMAN, D. S.; AFONSO J.

C.; DUTRA P. B., 2001). Ele é um elemento tóxico e é tido como contaminante ambiental. Com o passar dos anos seu acúmulo no meio ambiente vem se elevando, devido principalmente ao seu largo emprego industrial e às atividades mineradoras.

Nos solos, o Pb existe principalmente no estado de oxidação Pb^{2+} . Segundo McBride (1994), sob condições oxidantes, o íon Pb^{2+} torna-se menos solúvel à medida que se eleva o pH. Esse autor acrescenta ainda que, a elevação do pH favorece a complexação do Pb com a matéria orgânica, adsorção química em óxidos e argilominerais, bem como a precipitação com carbonatos, hidróxidos e fosfatos, formando compostos orgânicos estáveis.

De acordo com Quináglia (2006) em solos com pH entre 6 e 8, o Pb pode formar complexos orgânicos insolúveis, já em valores de pH variando entre 4 e 6, os complexos de Pb tornam-se solúveis e sofrem lixiviação ou podem ser absorvidos por plantas.

O Pb é um elemento não essencial às plantas e animais (APHA, 1998). Esse elemento é reconhecido, pela Organização Mundial da Saúde, como um dos elementos químicos mais perigosos para a saúde humana. O Pb pode afetar uma série de sistemas do organismo humano e a grandeza dos danos e manifestações clínicas, dependerá da intensidade, do tempo de exposição e da sensibilidade do indivíduo (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR, 2011).

O Pb pode se acumular no organismo humano pela ingestão de alimentos e líquidos contaminados. Segundo a ATSDR (1992) a maior parte do Pb entra no organismo humano através das vias respiratórias e gastrointestinais, sendo que após a absorção, o mesmo pode ser encontrado no sangue e em tecidos moles. Paoliello e Chasin (2001) acrescentam ainda que, sistema nervoso, medula óssea e rins, estão entre os órgãos mais afetados pela ação tóxica desse metal.

A legislação brasileira, através da Norma Regulamentadora NR-7 (portaria nº 24, de 29/12/1994), define que a concentração máxima de Pb no sangue e urina, deve ser igual ou inferior a 40 $\mu\text{g/dL}$ e o limite de tolerância biológica igual a 60 $\mu\text{g/dL}$ (BRASIL, 1994).

3.2.2 Zinco (Zn)

O Zn em quantidades adequadas é considerado um elemento essencial e benéfico tanto para o metabolismo humano, quanto para o crescimento das plantas e dos animais (DIAS, 2013; COUTINHO, 2018).

Segundo Coutinho (2018) o grau de toxicidade do Zn é, em geral, baixo, provocando irritabilidade e alteração de comportamento, como ansiedade, perda de concentração e gestos repetidos. Além disso, o excesso de Zn no organismo está associado a casos de úlcera, pancreatites, anemias, má circulação e fibrose pulmonar (VAITSMAN et al., 2001; Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB, 2005).

O Zn tem elevada mobilidade e biodisponibilidade, que facilitam por sua vez o acúmulo do mesmo em culturas agrícolas e em animais superiores. De acordo com a Organização Mundial da Saúde - WHO (2001) a biodisponibilidade do Zn é afetada por fatores bióticos e abióticos, como por exemplo: a idade e tamanho dos organismos, histórico de exposição, pH, carbono orgânico dissolvido e temperatura. Assim, a biodisponibilidade do Zn, depende das características físicas e químicas do meio e dos processos biológicos que nele se desenvolvem.

Sob condições com pH superiores a 8, o Zn pode precipitar, podendo formar complexos orgânicos estáveis, tais como ácidos húmicos e fúlvicos. Já sob condições de pH ácidos, o Zn pode estar presente na fase aquosa, em sua forma iônica (WHO, 2001).

Segundo McBride (1994), em solos contaminados com altos níveis de Zn e em condições de pH acima de 6, a precipitação de óxido, hidróxido ou hidrocarboneto de Zn pode limitar a solubilidade do metal. Já em condições redutoras, a liberação de Zn^{2+} pode, inicialmente, aumentar a disponibilidade do Zn. Ainda conforme esse autor, sob condições ácidas e oxidantes, o Zn apresenta-se como um dos elementos mais solúveis e móveis, uma vez que este metal não complexa fortemente com a matéria orgânica em pH baixo.

As maiores contribuições de Zn para o solo são os resíduos (escória) e efluentes metalúrgicos, bacias de rejeitos da mineração, cinzas de processos de combustão e o uso de produtos comerciais, tais como, preservantes de madeira e fertilizantes a base de Zn (SESA, 2008).

3.2.3 Cobre (Cu)

Tido como um micronutriente, o Cu apresenta papel essencial no ciclo bioecológico, tendo papel essencial na nutrição das plantas (KING, 1996). Em pequenas quantidades é benéfico ao organismo humano. Segundo Macêdo (2006) o Cu é um componente vital de diversas enzimas, sendo, portanto essencial às plantas e aos animais. No entanto, ainda

conforme esse autor, quando expostos a concentrações elevadas, os organismos podem apresentar possíveis reações tóxicas, devido à bioacumulação.

O excesso de Cu solúvel no organismo humano pode ser tóxico, causando doenças como epilepsia, melanoma, artrite reumatoide, bem como a perda do paladar (SARGENTELLI et al. (1996); Vaitsman et al. (2001); CETESB, (2005)). Nordberg et al. (2007) acrescentam ainda que o excesso do nível de Cu no organismo está relacionado a casos de asma, hipertensão, depressão, esquizofrenia, convulsões, aumento do nível de colesterol e necrose do fígado.

De acordo com a SESA (2008) a maior parte do Cu que entra no solo é fortemente adsorvido e permanece nos primeiros centímetros superficiais, com exceção de solos arenosos onde a ligação não é tão forte.

Solos arenosos com baixo pH apresentam o maior potencial para lixiviação. Em solos, na faixa de pH entre 5 e 6, a adsorção é o principal processo de imobilização do Cu, já para pH acima 6, a precipitação é o processo dominante (PERWAK et al., 1980).

Segundo McBride (1994) a maioria dos colóides do solo, como os óxidos de Manganês (Mn), Alumínio (Al) e Ferro (Fe), os argilominerais e o húmus, adsorvem fortemente o Cu^{2+} , que aumenta conforme a elevação do pH. McBride ressalta também que os complexos orgânicos do Cu são mais fortes que qualquer outro metal divalente de transição, o que limita por sua vez a biodisponibilidade deste metal.

Gerritse et al. (1984) acrescentam ainda que o Cu se liga mais fortemente ao solo que outros cátions divalentes, sendo esta ligação menos influenciada por mudanças no pH como ocorre com outros elementos potencialmente tóxicos.

3.2.4 Cádmio (Cd)

Conforme McBride (1994) o Cd é um metal calcofílico, associado geoquímicamente ao Zn, em sulfetos minerais de rochas. Ainda de acordo com esse autor, o cátion de Cd^{2+} é mais solúvel que o de Zn^{2+} em soluções oxidantes ácidas, sendo considerado um cátion de média a alta mobilidade em solos ácidos bem drenados.

O Cd pode ter origem natural ou antropogênica e encontra-se dissolvido em água, ou em complexos insolúveis de compostos inorgânicos e orgânicos (TCHOUNWOU et al., 2012). Na natureza, é um elemento cuja concentração na crosta terrestre varia de 0,15 a 0,20 mg kg^{-1} (JARUP et al., 2009).

A alta mobilidade do Cd é atribuída ao fato de que o mesmo apresenta fraca adsorção à matéria orgânica, argilas e óxidos, em condições de pH abaixo de 6. Além disso, o Cd pode formar complexos solúveis muito estáveis com ligantes Cl^- , o que pode propiciar um decréscimo na adsorção e acréscimo na mobilização do Cd em solos com altas concentrações desses íons (ALLOWAY, 1995).

Em condições de solos neutros e alcalinos, segundo McBride (1994), a solubilidade e disponibilidade deste elemento é muito baixa, resultando, conseqüentemente, em baixa mobilidade.

De acordo com Elinder (1985) a contaminação de solos pelo Cd preocupa, pois o mesmo é absorvido eficientemente pelas plantas e, desta forma, penetra na cadeia trófica do homem e de animais, concentrando-se no fígado e rins dos animais que se alimentam dessas plantas. O autor acrescenta ainda que, em solos ácidos a absorção de Cd pelas plantas é ainda maior.

A exposição ao Cd pode ocorrer por inalação, pela ingestão de alimentos contaminados e uso de tabaco (GERHARDSSON et al., 2002). Casalino et al. (1997), acrescentam ainda que a toxicidade desse elemento, tanto em animais quanto em humanos, é influenciada por um grande número de fatores, tais como a via de contato, a dose, a duração da exposição, a idade, etc.

Conforme levantamento realizado pela Food And Drug Administration – FDA (2000), o Cd tem lenta excreção, com meia vida de 10 a 30 anos, e sugere-se ainda que a ingestão máxima tolerável deste elemento seja de 55 μg /pessoa/dia. Quando em contato com o organismo humano, o Cd apresenta caráter tóxico, uma vez que pode se acumular em diversos órgãos, como pulmão, fígado, rim, testículos, cérebro, ossos, sistema sanguíneo, dentre outros (WHO, 1996).

Uma vez em contato com o organismo humano, o Cd pode ser a causa de vários processos patológicos no homem, como disfunção renal, hipertensão, arteriosclerose, inibição no crescimento, doenças crônicas em idosos e câncer (CETESB, 2005).

3.3 Toxicidade dos elementos potencialmente tóxicos

Os elementos potencialmente tóxicos são considerados contaminantes de grande relevância, visto que não são biodegradáveis e sofrem o fenômeno da bioacumulação nos organismos (SOUZA et al., 2015).

De acordo com a SESA (2008, p. 105):

Os elementos potencialmente tóxicos, de um modo geral, têm grande afinidade por grupamentos orgânicos contidos em frações do solo e sedimentos e de tecidos biológicos, que lhe conferem as propriedades de acumulação e magnificação na cadeia alimentar e persistência no ambiente.

Os elementos alumínio (Al), Cd, cobalto (Co), Cr, Cu, manganês (Mn), Ni, Pb, Zn, entre outros elementos potencialmente tóxicos, uma vez presentes no organismo dificilmente serão removidos do mesmo.

Conforme Lopes (2010) elementos como: Cu, Cr (III), Mn, Ni, selênio (Se) e Zn são essenciais para o crescimento de alguns organismos, desde bactérias, plantas até mesmo os seres humanos. No entanto, esses elementos, são requeridos em baixas concentrações (micronutrientes), e quando ocorrem em concentrações mais elevadas, podem danificar os sistemas biológicos. Por outro lado, ainda segundo Lopes (2010), para elementos como As, Cr (VI), Cd e Pb não foram identificadas funções biológicas nos organismos.

Segundo Meirelles (2004) elementos potencialmente tóxicos, mesmo em pequenas quantidades, podem causar efeitos deletérios, que podem variar com o modo de contaminação, quantidade e grau de exposição, metabolismo do indivíduo e capacidade de desintoxicação.

A toxicidade desses elementos depende da biodisponibilidade destes, que por sua vez depende da solubilidade dos metais no solo. Conforme Lasat (2000) elementos potencialmente tóxicos, como Cd, Zn, Pb, Ni, Cu, uma vez presentes no solo, podem vir a causar doenças em humanos e animais, além de acarretar em problemas fitotóxicos à certas espécies de plantas.

Destacam-se, entre os efeitos nocivos para a saúde pública da concentração excessiva de elementos potencialmente tóxicos, a curto prazo intoxicações agudas, e a médio/longo prazo, caso haja concentração acrescida e prolongada na cadeia alimentar, efeitos cancerígenos (PINTO et al., 2007).

3.4 Biodisponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos

A biodisponibilidade é entendida como um conteúdo total ou parcial de uma espécie química integrante de um material geológico, ou demais matrizes (solo, poeira, comida, água), que é passível de ser liberada na superfície terrestre por processos físicos, químicos ou

biológicos. Ou ainda, a biodisponibilidade de uma espécie química pode ser entendida como a porção elementar que está disponível para ingestão, inalação ou assimilação por um organismo vivo (SOUZA et al., 2015).

Em termos fisiológicos, a biodisponibilidade oral de um determinado elemento, pode ser entendida como o produto da bioacessibilidade, absorção e metabolismo. Desta forma, a fração biodisponível de um composto, é a fração que atinge o sistema circulatório (sistema sanguíneo), podendo exercer então efeitos adversos.

Considerando-se os elementos potencialmente tóxicos presentes no solo e que o mesmo, segundo Ribeiro-Filho et al. (2001), é composto por um sistema dinâmico e complexo, resultante do arranjo de constituintes orgânicos, minerais e organominerais, diversos são os fatores que interferem na biodisponibilidade desses elementos no solo. Conforme Singh & Steinnes (1994) a biodisponibilidade é regida principalmente por fenômenos de sorção de metais, que por sua vez são processos químicos que regulam a mobilidade e biodisponibilidade destes elementos no solo. De acordo com McBride (1994) o processo de adsorção/dessorção é controlado pelo pH, potencial redox, força iônica e pelos constituintes do solo (orgânicos e minerais), sendo a importância relativa desses fatores diferente para os diversos metais e condições físico-químicas do sistema.

De acordo com Sposito (1989) a mobilidade de elementos potencialmente tóxicos é reduzida com o aumento do pH, devido à precipitação de formas insolúveis como hidróxidos, carbonatos e complexos orgânicos. Isso ocorre, pois os mecanismos de adsorção dos elementos potencialmente tóxicos são favorecidos em altos valores de pH, uma vez que a superfície de cargas negativas é aumentada, favorecendo a atração eletrostática entre o sorvente e o metal.

Além disso, Filho et al. (2001) acrescenta que a presença de matéria orgânica no solo altera as reações químicas e o equilíbrio dos elementos potencialmente tóxicos, modificando as formas em que estes ocorrem e sua atividade no sistema.

As frações em que os elementos tóxicos se encontram no solo, é outro fator que interfere diretamente no potencial de mobilidade e biodisponibilidade dos mesmos. De acordo com Iavazzo (2012) são consideradas cinco fases quando se estuda a biodisponibilidade de elementos potencialmente tóxicos presentes no solo: a) fase trocável; b) fase ligada à carbonatos; c) fase ligadas aos óxidos; d) fase ligada à matéria orgânica ; e) fase ligada aos sulfetos. Segundo Iavazzo (2012) a biodisponibilidade do metal diminui na seguinte ordem:

trocável (solúvel) > carbonatos > óxidos (reduzível) > matéria orgânica e sulfetos (oxidável) > residual.

Assim, diante das considerações mencionadas, a toxicidade de um determinado elemento no solo, depende tanto das concentrações, como da biodisponibilidade deste elemento. Desta forma, um elemento tóxico pode apresentar a mesma concentração em diferentes amostras de solo e, todavia, exibir toxicidade em apenas uma delas, uma vez que esta última não varia apenas em função da concentração do elemento, mas também depende da forma como este elemento está fixado a matriz do solo.

3.5 Bioacessibilidade dos elementos potencialmente tóxicos

A bioacessibilidade é a fração de um contaminante, que é potencialmente solúvel no trato gastrointestinal e disponível para absorção. Em outras palavras, Oomen et al. (2006) define ainda que a fração bioacessível é a fração que é mobilizada a partir da sua matriz (por exemplo, solo, poeira, comida, água) no trato gastrointestinal humano e torna-se disponível para absorção intestinal.

A bioacessibilidade pode ser empregada como um indicador quantitativo alternativo, para estimativas de risco de toxicidade de determinados elementos, que se pretende avaliar ou estudar. Ensaios para avaliar a bioacessibilidade, vêm sendo cada vez mais utilizados, em estudos de caso de contaminação por elementos potencialmente tóxicos. Esses ensaios são denominados de testes de bioacessibilidade, e podem ser tanto em regimes *in vitro* quanto *in vivo*. Conforme Roussel et al. (2009) os regimes de testes *in vitro* são usados como preditores, pois não fornecem dados absolutos de biodisponibilidade. Já no que se refere às técnicas *in vivo*, os autores mencionam que as mesmas devem ser evitadas, por conta do alto custo, tempo demandado e por envolverem experimentação animal. Por estes motivos, desde a década de 1990, foram desenvolvidas técnicas *in vitro*, para avaliar o grau de solubilidade de elementos potencialmente tóxicos em simulações de um ambiente gastrointestinal, de forma a reproduzir a lixiviação de uma matriz sólida.

Segundo Bosso (2007) a aplicação dos testes de bioacessibilidade permitem uma avaliação de risco rápida e confiável, representando, portanto, uma boa alternativa, caso métodos *in vivo* não possam ser utilizados em avaliações de risco.

De acordo com Ruby et al. (1996) o teste de extração *in vitro*, de base fisiológica, busca prever a biodisponibilidade de elementos tóxicos de matrizes sólidas através da

simulação das condições do trato gastrointestinal do organismo humano. Nos ensaios *in vitro*, são considerados para tanto pH do estômago e do intestino delgado, composição química dos mesmos, relação do solo-solução e funcionamento do organismo (taxas de esvaziamento do estômago).

Conforme Bruce et al. (2012) a bioacessibilidade depende de três fatores principais, sendo estes: a exposição oral ao contaminante (dose); da fração do contaminante disponível no meio (dissolução); e da fração do contaminante que é absorvida pelo trato gastrointestinal.

3.5.1 Extração de teores bioacessíveis de elementos potencialmente tóxicos

O conceito de bioacessibilidade para elementos potencialmente tóxicos e outros poluentes baseia-se na fisiologia do trato gastrointestinal e simula as condições da digestão humana (MARCHI et al., 2009). Para tal simulação, são utilizadas soluções artificiais que simulam o meio de cada um dos compartimentos do sistema digestivo. Além da composição das soluções, também são consideradas as condições de temperatura e o tempo de residência do solo nos órgãos do sistema digestivo, para se estimar a bioacessibilidade (RUBY et al., 1993).

Conforme Bosso (2007) com os testes de bioacessibilidade, pode-se determinar a quantidade máxima, de determinado contaminante, que se torna solúvel e passível de ser absorvido via ingestão de material contaminado.

Neste sentido, a bioacessibilidade de diversos contaminantes, vem sendo cada vez mais empregada como indicador-chave de risco de contaminação para a saúde humana (ADRIANO et al., 2004). Alguns métodos empregados na determinação de teores bioacessíveis, chegaram a ser validados em ensaios *in vivo*.

Vale ressaltar também que, os investimentos e o interesse no desenvolvimento de estudos voltados à avaliação da bioacessibilidade de áreas contaminadas, poderiam auxiliar as tomadas de medidas de reparação e remediação, para recuperação de áreas contaminadas, além de despertar incentivos à criação de políticas públicas direcionadas para fiscalizações mais rígidas e necessidade de regularização, de áreas com disposições inadequadas ou irregulares.

3.5.2 Estudos de bioacessibilidade

O assunto tem sido explorado por vários autores, sendo importante mencionar que dentre as várias vertentes das análises de bioacessibilidade, a avaliação de áreas contaminadas por resíduos de mineração é uma vertente que tem sido significativamente estudada. Diante disso, o presente tópico se destina a mencionar alguns dos estudos já realizados mundial, nacional e regionalmente (com enfoque no Vale do Ribeira). É interessante mencionar que os elementos Pb, Zn, Cd e Cu, apresentaram-se como os principais elementos tóxicos abordados nos estudos de bioacessibilidade.

3.5.2.1 Estudos de bioacessibilidade em âmbito mundial

Em âmbito mundial, muitos estudos envolvendo a bioacessibilidade de elementos potencialmente tóxicos, vêm sendo desenvolvidos ao longo dos anos. Tal temática foi objeto de estudo de diversos autores, dentre os quais pode-se citar: Bruce et al. (2007), Romero et al. (2008), Roussel et al. (2009), Pelfrêne et al. (2011), Ettler et al., (2012), Darko et al. (2017), entre outros.

Bruce et al. (2007) a partir da aplicação de ensaios de extração fisiológica *in vitro*, determinaram a bioacessibilidade dos elementos As e Pb presentes nos resíduos de mineração, incluindo estéril, rejeitos, escórias e lixiviado. Os resíduos de mineração avaliados eram provenientes de várias minas situadas em Queensland, Austrália. A partir dos resultados encontrados, os autores puderam, então, avaliar os potenciais riscos que os resíduos das minas poderiam causar ao gado e aos pequenos mamíferos.

Romero et al. (2007) investigaram a bioacessibilidade de Pb em solos impactados pelas atividades de fundição na cidade de San Luis Potosi, no centro-norte do México. Já Roussel et al. (2009) a partir da aplicação de ensaios que simulavam o sistema gastrointestinal do organismo humano, avaliaram a bioacessibilidade oral, dos elementos Cd, Pb e Zn, em solos urbanos contaminados por emissões atmosféricas de duas empresas de fundição de Pb e Zn, em regiões localizadas no norte da França.

Pelfrene et al. (2011) tiveram como sítio de estudo áreas localizadas ao norte da França, cujo solo foi contaminado por emissões atmosféricas, provenientes de atividades de fundição. Em seu trabalho, os autores buscaram avaliar a bioacessibilidade dos elementos Cd, Pb e Zn ao organismo humano.

Ettler et al. (2012) buscaram estudar as diferenças na bioacessibilidade de As, Co, Cu, Pb e Zn em solos de áreas de mineração e fundição na Zâmbia. A partir dos dados obtidos, foi

possível indicar que o solo da área estudada, oferecia considerável risco à saúde, caso fosse ingerido.

Darko et al. (2017) avaliaram a distribuição e bioacessibilidade de elementos potencialmente tóxicos em solos urbanos de Kuma, Gana. Os autores avaliaram o risco potencial de ingestão de solos contaminados com As, Cr, Cu, Pb e Zn. Nos resultados encontrados, pôde-se verificar que as concentrações das amostras de solo analisadas, excederam os valores de referência internacional de qualidade ambiental.

3.5.2.2 Estudos de bioacessibilidade em âmbito nacional

Dentre as pesquisas desenvolvidas no Brasil, com a temática de bioacessibilidade, podemos mencionar os seguintes trabalhos: Da Silva (2015), Ono et al. (2015), Boim et al. (2017), Moreira et al. (2018), Da Silva et al. (2019), Kasemodel et al. (2019) e Santos (2019).

Da Silva (2015) analisou a fitoextração e bioacessibilidade de As, Cd, Pb e Zn em solos contaminados, no município de Santo Amaro da Purificação (BA). A contaminação em questão se deu em decorrência da disposição inadequada de resíduos de mineração (escória de fundição), gerados pela mesma usina que contaminou o Vale do Ribeira. Da Silva (2015) desenvolveu testes de bioacessibilidade segundo dois métodos, inicialmente considerou apenas o sistema gástrico, seguindo a metodologia proposta por Luo et al. (2012) e em um segundo momento considerou os sistemas gástrico e intestinal humanos, seguindo a metodologia proposta por Ruby et al. (1997).

Ono et al. (2015) avaliaram as implicações à saúde humana causadas pela bioacessibilidade de Cd e Pb em rejeitos de beneficiamento de Zn, coletados em Três Marias (MG). Em seu trabalho, os autores seguiram a metodologia de extração *in vitro* Physiologically Based Extraction Test (PBET) (Teste de Extração com Base Fisiológica), proposta por Ruby (1996), para realizar os testes de bioacessibilidade.

Boim et al. (2017) tendo também Santo Amaro da Purificação (BA) como área de estudo e buscando da mesma forma avaliar as condições das áreas contaminadas pelos resíduos de mineração (escórias), tiveram como principal objetivo de seu trabalho, avaliar a bioacessibilidade oral, mobilidade e distribuição do Pb nos solos do município em questão. Os testes de bioacessibilidade oral foram realizados conforme Wragg et al. (2011), o qual baseou-se na *Unified Bioaccessibility Method* (UBM).

Moreira et al. (2018) dedicaram-se à estudar a bioacessibilidade oral e pulmonar do Cr, bem como o potencial risco de contaminação por esse elemento potencialmente tóxico, em

solos florestais coletados na Amazônia. Os testes de bioacessibilidade desenvolvidos pelos autores basearam-se no método de extração proposto pela USEPA (2012).

Santos (2019) propôs-se a estudar a biodisponibilidade relativa e a bioacessibilidade dos elementos As, Pb, Mn, Cd, presentes em amostra de solo coletadas em Ouro Preto (MG), município pertencente ao Quadrilátero Ferrífero, onde ocorreram intensas atividades de extração mineral. O ensaio de bioacessibilidade empregado nas análises, basearam-se no método da USEPA (2017), ensaio de bioacessibilidade gástrico *in vitro*, adaptado para análise da bioacessibilidade de Pb e As em solo.

Kasemodel et al. (2019) estudaram a bioacessibilidade de solos contaminados na região do Vale do Ribeira. Os ensaios realizados foram parâmetros físico-químicos, concentração pseudo-total, três procedimentos de extração sequencial e ensaio de bioacessibilidade. O método Bureau Community of Reference Sequential Extraction Procedure (BCR SEP) foi mais adequado na extração da fração solúvel trocável, e esta fração foi correlacionada com a fase gástrica.

Da Silva et al. (2019) em seu trabalho, tendo o município de Santo Amaro da Purificação (BA) como sítio de estudo, objetivaram avaliar os riscos que solos contaminados, por As, Cd, Pb e Zn, apresentavam para a saúde humana. As análises desenvolvidas pelos autores, contaram com análises de testes de bioacessibilidade, que por sua vez se basearam no método proposto por Drexler and Brattin (2007).

3.5.2.3 Estudos da contaminação e bioacessibilidade na região de Adrianópolis, Vale do Ribeira (PR)

Já no que se refere aos estudos direcionados ao município de Adrianópolis (Vale do Ribeira), somam-se diversos estudos já publicados acerca das contaminações por elementos potencialmente tóxicos, resultantes da disposição inadequada de resíduos de mineração. Dentre os trabalhos que tiveram como foco o Município de Adrianópolis, podemos mencionar Jardim (2013), Raimondi (2014), Luz (2016) e Kasemodel (2017). Já, dentre os estudos que tiveram precisamente a bioacessibilidade, como foco de seus estudos, podemos mencionar os trabalhos de Bosso (2007) e Kasemodel et al. (2019).

Bosso (2007) tendo como campo amostral o distrito de Vila Mota, Adrianópolis-PR, buscou estudar a bioacessibilidade do Pb de solos e rejeitos de beneficiamento de minério, bem como estudou sua imobilização como fosfatos. Em seu trabalho, o autor avaliou também a contribuição dos solos e rejeitos nos níveis de Pb em sangue da população deste distrito.

Kasemodel et al. (2019) buscou avaliar a mobilidade, bioacessibilidade e o risco ecológico de Pb e Zn, em uma estrada de terra localizada na região do Vale do Ribeira – Brasil. No estudo em questão, os autores tiveram como foco de suas análises amostras de solo coletadas na estrada de terra que liga Vila-Mota, distrito de Adrianópolis-PR, à planta de beneficiamento da usina e ao seu depósito de escória, as coletas foram feitas em três pontos, nas proximidades: da estrada de terra de Adrianópolis, da planta de beneficiamento da usina e do depósito de escória. Dentre os resultados obtidos por Kasemodel et al. (2019), verificou-se que, geralmente, o Zn é mais bioacessível que o Pb. Verificou-se ainda que os maiores valores de bioacessibilidade foram obtidos de acordo com a seguinte ordem: Depósito > Instalação (planta de beneficiamento e fundição) > Adrianópolis. De forma geral, o trabalho permitiu concluir que a elevada concentração de Pb e Zn presentes no solo da estrada de terra, apresentavam risco de contaminação para a população que usa essa via de transporte.

3.5.3 Metodologias aplicadas em estudos de bioacessibilidade

Várias são as metodologias propostas para análise da bioacessibilidade, que apesar de possuírem a mesma finalidade, apresentam procedimentos distintos. Considerando as metodologias propostas para os ensaios de bioacessibilidade e os estudos já realizados acerca desta temática, podemos destacar a aplicação de algumas metodologias, tais como: EPA, PBET e UBM.

Dentre os estudos de bioacessibilidade que aplicaram a metodologia proposta pela EPA, para o desenvolvimento de seus ensaios e análises, podemos mencionar o trabalho de Ettler et al. (2012). A partir de amostras de solo obtidas de porções superficiais de áreas de mineração e fundição, localizados em Copperbelt (Zâmbia), esse autor buscou avaliar a bioacessibilidade de Co, Cu, Pb, Zn e As, presentes nos solos das áreas estudadas.

Liu et al. (2018) desenvolveram suas análises baseadas na metodologia *in vitro* proposta pela PBET. Tal metodologia inclui dois processos de extração, uma gástrica e uma intestinal, que simulam as condições dos processos de digestão do organismo humano. Liu et al. (2018) buscaram avaliar amostras de solo coletadas em uma mina abandonada, localizada no sudeste da China. Em suas análises, os autores avaliaram a bioacessibilidade oral dos metais Pb, Zn e Cd, a fim de verificar qual destes elementos apresentava maior bioacessibilidade ao organismo humano.

Outro trabalho baseado na metodologia proposta pela PBET, foi o trabalho realizado por Kasemodel et al. (2019), já mencionado em tópicos anteriores.

Já Pelfrêne & Douay (2017) basearam seus estudos de bioacessibilidade oral na metodologia proposta pela UBM (Unified Bioaccessibility Method). No trabalho em questão, os autores buscaram avaliar a bioacessibilidade oral e pulmonar (via ingestão e inalação, respectivamente) dos metais Cd e Pb, presentes em amostras de solo e de poeira coletadas em um mina, desativada no ano de 2007, no norte da França.

Dentre os resultados encontrados, os autores puderam verificar que partículas mais finas eram mais bioacessíveis ao organismo, quando comparadas às partículas mais grosseiras. Bem como, pode-se verificar que a bioacessibilidade oral de Cd e Pb apresentou-se mais elevada no estômago, com uma média de 43% para ambos os elementos e em todos os tamanhos de partículas. Já na fase gastrointestinal, a bioacessibilidade apresentou uma média de 16% para ambos os elementos. Assim, a partir dos valores encontrados, os autores puderam concluir que o local de estudo evidenciou indicativo efetivo de contaminação antropogênica por metais.

O presente trabalho optou por aplicar a metodologia proposta pelo Método -1340, da EPA, em vista da clareza dos procedimentos de execução do ensaio. Outro fator a ser mencionado e que contribuiu significativamente para a escolha da metodologia de aplicação, foi o fato de que o laboratório fornecia matérias, estruturas e equipamentos necessários à execução da metodologia proposta.

3.7 Índices empregados na avaliação da contaminação

Trabalhos voltados ao estudo de áreas contaminadas, além dos ensaios laboratoriais, vêm acompanhados também de um conjunto de análises e verificações complementares, diretamente relacionadas ao que propõe-se estudar. Assim, além das determinações das concentrações bioacessíveis dos elementos avaliados, Pb, Zn, Cu e Cd, o presente trabalho abrangeu outras duas análises, o I_{geo} e o E_r^I . Ambas as análises, foram aplicadas como ferramentas de avaliações diretas e indiretas da contaminação da área de estudo, bem como o risco oferecido à população em decorrência dessa contaminação.

3.7.1 *Índice de geoacumulação – I_{geo}*

O I_{geo} foi desenvolvido por Müller (1969) para avaliar a contaminação dos sedimentos. De acordo com o autor, a análise da qualidade dos sedimentos, através da aplicação do I_{geo} , permite estimar o grau de poluição por elementos potencialmente tóxicos em sedimentos fluviais, ocasionada pelo enriquecimento de determinados elementos, acima das concentrações de referência.

O I_{geo} tem sido amplamente empregado por diversos autores, tanto para avaliar a contaminação, quanto para verificar o grau de poluição de sedimentos como de solos (LUIZ-SILVA et al., 2002; BORGES JÚNIOR. et al., 2008; JI et al., 2008; WEI et al., 2011; BARBIERI, 2016; SILVA et al. 2017).

3.7.2 *Potencial Risco Ecológico - E_r^i*

O E_r^i e o fator de contaminação (C_i^f) foram desenvolvidos por Håkanson (1980) para avaliar a contaminação e o risco ecológico do Hg, Cd, Pb, As, Cr, Cu e Zn em sedimentos de corpos hídricos. Vale mencionar, que o E_r^i auxiliou no estudo de diversos autores, quanto à contaminação do solo, em variados sítios de estudo (XIE et al., 2013; LU et al., 2015; SHEN et al., 2017; KASEMODEL et al., 2019; WANG et al., 2019).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

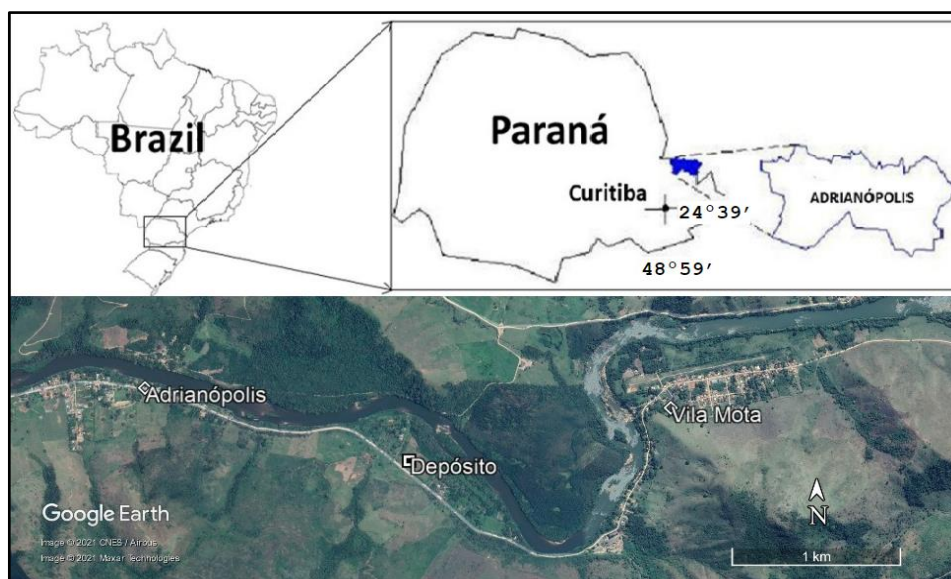
Conforme os objetivos anteriormente listados, nesta pesquisa foram analisados três tipos de materiais: solo coletado a 2 km do aterro de resíduos de mineração (próximo ao município de Adrianópolis) – AD; solo coletado na estrada de terra em frente ao depósito de resíduos de mineração (solo + escória) – SE; solo da estrada de Eldorado Paulista-SP (área livre de contaminação – *background*) – ED; amostra de escória de fundição - ESC e amostras de rejeitos do beneficiamento de Pb – RP.

Todos os materiais foram coletados no município de Adrianópolis (PR), região do Vale do Ribeira, exceto a amostra de *background* que foi coletada no município de Eldorado Paulista-SP, também pertencente ao Vale do Ribeira. As amostras de solo, escória e rejeitos, já foram caracterizadas (SAMPAIO, 2011; MARQUES, 2014; RAIMONDI, 2014; KASEMODEL, 2017; KASEMODEL ET AL. 2019), sendo que nesta pesquisa o foco principal foi a avaliação da biodisponibilidade, bioacessibilidade e avaliação do risco ecológico dos elementos potencialmente tóxicos presentes nestes materiais.

4.1 Localização da área de estudo

A área de estudo está localizada na cidade de Adrianópolis, no estado do Paraná (coordenadas geográficas: 24°39'26"S de latitude e 48°59'28"W de longitude) (Figura 7).

Figura 7. Localização da área de estudo: Adrianópolis (PR), distrito de Vila Mota e depósito de resíduos de mineração.



Fonte: Adaptado de KASEMODEL et al. (2019).

4.2 Amostras de Escória, Rejeitos e Solos

Analizou-se uma amostra de solo coletada na estrada de terra em frente ao depósito de resíduos de mineração. A amostra por sua vez pode ser considerada como uma mistura de solo e escória, uma vez que por conta do transporte dado de forma inadequada durante a construção do novo aterro de resíduos de mineração, certo volume de escória caiu sobre a estrada durante a movimentação deste material. Ao longo do trabalho a amostra foi referenciada pela sigla SE.

Analizou-se também amostras de escórias de fundição anteriormente caracterizadas por Sampaio (2011). Estas amostras foram coletadas na área indicada como depósito na Figura 7 e foram referenciadas como ESC ao longo do presente trabalho.

Também foram analisadas amostras do rejeito de beneficiamento, anteriormente caracterizadas por Raimondi (2014). As amostras foram denominadas por RP-4, RP-5, RP-6, RP-7 e RP-8, conforme analisado por Raimondi (2014), estas amostras referem-se à porção superficial do aterro de rejeitos.

Além dos resíduos de mineração, anteriormente citados, analisou-se também uma amostra de solo coletada na estrada de terra que liga o município de Adrianópolis à Vila Mota. A amostra de solo por sua vez foi coletada nas proximidades do município de Adrianópolis, por este motivo, no presente trabalho essa amostra será referenciada como Adrianópolis. O ponto de coleta da amostra em questão dista 2 km do depósito de resíduos de mineração e 4 km da usina de beneficiamento. Ao longo do trabalho, a amostra em questão foi referenciada pela sigla AD.

Por fim, analisou-se também uma amostra de solo do município de Eldorado Paulista, região próxima ao local de estudo e sem influência da contaminação, empregada por sua vez como *background* e foi referenciada ao longo do trabalho pela sigla ED. A amostra foi caracterizada anteriormente por Marques (2014).

4.3 Ensaio de Bioacessibilidade Oral

O ensaio de bioacessibilidade foi executado de acordo com o preconizado na norma EPA 1340 (ensaio *in vitro*). De acordo com a norma EPA 1340 os procedimentos do ensaio de bioacessibilidade contaram com as seguintes etapas:

- a. Inicialmente, com o auxílio da peneira de abertura 150 μm , peneirou-se as amostras.
- b. Posteriormente, preparou-se 1 L da solução de extração, com 0,4 molar (M) de glicina. Para tal preparo, pesou-se 15,01 g de glicina (base livre), e adicionou a mesma à um béquer contendo 400 mL de água deionizada. Em seguida, aqueceu-se a solução até que atingisse a temperatura de $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. O aquecimento deu-se através da chapa aquecedora. Após aquecimento, ajustou-se o pH da solução, através da adição de HCl, até que reduzisse seu pH para $1,5 \pm 0,05$. Por fim, transferiu-se o conteúdo do béquer para um balão volumétrico de 1 L, e completou-se o volume até atingir 1 L.
- c. Pesou-se $0,5 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$ das amostras, em tubos tipo Falcon de 50 mL.
- d. Com o auxílio de uma proveta de 50 mL, adicionou-se $50 \text{ mL} \pm 0,5 \text{ mL}$ de glicina 0,4 M com pH $1,5 \pm 0,05$ em cada um dos tubos Falcon contendo as amostras. Após adição da solução de glicina, fechou-se hermeticamente cada tubo, e em seguida agitou-se a solução (de forma manual).
- e. As amostras foram aquecidas em $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, por 1 h. O método proposto pela EPA estabelece que o aquecimento seja acompanhado de certa agitação.
- f. Depois de 1 h, filtrou-se as soluções das amostras, em papel filtro Whatman n°41. Tal etapa teve por objetivo remover materiais particulados e em suspensão.
- g. Mediu-se o pH das amostras. O procedimento da EPA, estabelece que para as amostras com pH final excedendo em $\pm 0,5$ unidades do pH inicial ($1,50 \pm 0,05$), a solução deve ser descartada e a amostra deve ser extraída novamente. No experimento utilizando-se a amostra de escória, o pH final da mesma excedeu a faixa de $\pm 0,5$ unidades de pH inicial. Conforme estabelecido pelo método proposto pela EPA, realizou-se o procedimento novamente, todavia tal repetição contou com ajustes manuais do pH, durante o processo de extração. Assim, interrompeu-se a extração em 10 e 30 minutos, após início da etapa de aquecimento em banho-maria, para ajustar-se manualmente o pH, a fim de se assegurar que o mesmo estivesse na faixa de pH $1,50 \pm 0,5$. O ajuste de pH, se deu pela adição de HCl.

h. Após as etapas de extração e filtração, as soluções foram armazenadas em refrigeradores, na temperatura de 4 ± 2 °C, onde permaneceram até serem analisados em espectrômetro de absorção atômica com chama, modelo PinAAcle 900F da PerkinElmer.

É importante mencionar que o ensaio de bioacessibilidade foi realizado em triplicata para cada amostra analisada (escórias, rejeitos e solos).

Além da bioacessibilidade determinou-se a concentração pseudo-total em cada uma das amostras, de acordo com a norma EPA 3050B.

Ambos os ensaios foram realizados no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da USP.

4.4 Índice de Geoacumulação e Potencial de Risco Ecológico

O Índice de Geoacumulação (I_{geo}) e o Potencial de Risco Ecológico (E_r^i) foram calculados a partir das fórmulas estabelecidas por Müller (1969) e Håkanson (1980), respectivamente.

O I_{geo} é calculado a partir da aplicação da Equação 1.

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 \cdot B_n} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde: C_n é a concentração do metal na amostra (mg kg^{-1}); B_n é a concentração *background*/referência de metal no solo (valores utilizados estão disponíveis no Quadro 1 – I, II, III e IV (mg kg^{-1}); o fator 1,5 é utilizado para considerar possíveis variações nos valores de *background*.

Os valores de referência, considerados na avaliação da contaminação, foram os valores de *background* e os Valores de Referência de Qualidade (CETESB, 2014) - VRQ, que encontram-se dispostos no Quadro 1.

Quadro 1. Valores de referência, empregados nas análises desenvolvidas.

Valores de referência	Concentração do metal (mg kg ⁻¹)			
	Pb	Zn	Cu	Cd
I. <i>Background</i> - Área de estudo - Vale do Ribeira (Eldorado Paulista-SP)	21,8	45,5	0,0	0,0
II. Valor referência de qualidade (CETESB, 2014) - VRQ ¹	17	60	35	< 0,5
III. Valor de prevenção (CONAMA, 2009) - VP ²	72	300	60	1,3
IV. Valor de investigação industrial (CONAMA, 2009) - VII ³	900,00	2.000,00	600,00	20,00

Fonte: Valores orientadores MARQUES (2014), CONAMA (2009) e CETESB (2014).

O valor obtido, a partir da aplicação do I_{geo} , foi então enquadrado em uma das sete classificações, listadas no Quadro 2.

Quadro 2. Categorização dos valores de Índice de Geoacumulação - I_{geo} .

Valor de I_{geo}	Classe	Descrição
0	0	Sem contaminação
0-1	1	Sem contaminação a moderadamente contaminado
1-2	2	Moderadamente contaminado
2-3	3	Moderadamente a fortemente contaminado
3-4	4	Fortemente contaminado
4-5	5	Fortemente a extremamente contaminado
>5	6	Extremamente contaminado

Fonte: SILVA et al. (2017).

Assim, a partir dos valores encontrados para o I_{geo} , avaliou-se o grau de poluição de cada uma das amostras analisadas.

Já, para os cálculos do C_i^f e do E_i^n , empregou-se as Equações 2 e 3 respectivamente.

¹ Valor de referência de qualidade: refletem a concentração natural de determinada substância no solo ou na água subterrânea, sem interferência antrópica CETESB (2014) – VRQ.

² Valor de prevenção: concentração limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais de acordo com o art. 3º (CONAMA, 2009) – VP.

³ Valor de investigação: concentração de valor limite de determinada substância no solo, acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado (CONAMA, 2009) - VII.

$$C_i^f = \frac{C_{0-1}^f}{C_n^i} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde: C_f^i é o fator de contaminação; C_{0-1}^f concentração do elemento na amostra; C_n^i valor de referência.

$$E_r^i = T_r^i \cdot C_f^i \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde: E_r^i é o potencial risco ecológico para a substância; T_r^i é o fator tóxico da substância (sendo que para $\text{Zn} = 1 < \text{Cu} = \text{Pb} = 5 < \text{Cd} = 30$); C_f^i é o fator de contaminação.

Para avaliar o grau de contaminação das amostras, levou-se em conta, tanto os valores de *background*, como também os valores de referência estabelecidos por órgãos ambientais, os quais asseguram prevenção contra contaminação/poluição. De acordo com a Resolução CONAMA n°460 (2009), o valor de prevenção é a concentração limite de determinada substância no solo, e uma vez ultrapassado este limite, o solo perde a capacidade de sustentar suas principais funções.

Nas análises desenvolvidas, considerou-se também as classificações estabelecidas por Håkanson (1980), que por sua vez estabeleceu um padrão de classificação para os valores de E_r^i . Os valores de referência considerados na avaliação do risco ecológico foram os valores de *background*, os VRQ (CETESB, 2014) e os Valores de Prevenção - VP (CONAMA, 2009), que encontram-se dispostos no Quadro 1. As cinco categorias estabelecidas por Håkanson (1980), encontram-se listadas no Quadro 3.

Quadro 1. Classificação das categorias do Potencial de Risco Ecológico - E_r^i

E_r^i	Descrição do índice E_r^i
$E_r^i < 40$	Baixo
$40 \leq E_r^i < 80$	Moderado
$80 \leq E_r^i < 160$	Considerável
$160 \leq E_r^i < 320$	Alto
$E_r^i \geq 320$	Muito alto

Fonte: Håkanson (1980).

Assim, a partir dos valores encontrados para o E_r^i , avaliou-se o risco ecológico da área de estudo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Concentrações pseudo-totais

A Tabela 1 exhibe os resultados das concentrações pseudo-totais das amostras de solo coletadas na estrada de terra que liga Adrianópolis à Vila Mota (AD); amostra coletada na estrada de terra em frente ao aterro de resíduos (SE); escórias (ESC); rejeitos (RP4 a RP8) e amostra de solo da estrada de Eldorado Paulista (ED). As concentrações pseudo-totais de Pb, Zn, Cu e Cd foram comparadas com os VPs e VIIs estabelecidos pelo CONAMA (2009) (Tabela 1).

Tabela 1. Concentração pseudo-total de Pb, Zn, Cu e Cd, detectadas nas amostras de solos, escória e rejeitos.

Amostra	Pb (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)
AD	88,90 ± 3,73	48,00 ± 12,67	40,95 ± 1,75	< LD
SE	1495,00 ± 70,00	1116,67 ± 377,78	44,50 ± 4,89	2,03 ± 2,31
ESC	41900,00 ± 866,67	101437,50 ± 62,50	2237,50 ± 316,67	28,27 ± 0,11
RP4	2620,00 ± 50,00	1425,00 ± 425,00	62,00 ± 1,00	11,00 ± 0,27
RP5	3707,50 ± 157,50	7562,50 ± 637,50	167,50 ± 0,00	22,63 ± 1,38
RP6	3862,50 ± 32,50	1425,00 ± 275,00	92,50 ± 1,50	18,07 ± 0,31
RP7	2257,50 ± 75,00	587,50 ± 287,50	55,00 ± 6,33	8,22 ± 0,26
RP8	3747,50 ± 57,50	4675,00 ± 1.525,00	70,50 ± 6,50	17,57 ± 0,71
ED	21,80 ± 1,80	45,50 ± 9,50	< LD	< LD
VRQ (CETESB, 2014)	17	60	35	< 0,5
VP (CONAMA, 2009)	72,00	300,00	60,00	1,30
VII (CONAMA, 2009)	900,00	2.000,00	600,00	20,00

Fonte: Autoria própria. Valores orientadores CONAMA (2009) e CETESB (2014).
LD – Limite de detecção.

Considerando-se os resultados encontrados para a amostra AD, dos 4 elementos potencialmente tóxicos analisados, o Pb apresentou valor acima do ED e do VRQ (CETESB, 2014), enquanto o Cu e Cd apresentaram concentrações abaixo destes valores (Tabela 1). Logo, o Pb ultrapassou em 4 vezes o valor de ED e em 5 vezes o VRQ (CETESB, 2014). O valor de Zn detectado na amostra AD foi um valor próximo ao detectado na amostra ED.

Por outro lado, a amostra SE, ultrapassou as concentrações de ED e os VRQs (CETESB, 2014) para os 4 elementos potencialmente tóxicos analisados. Para o Pb, essa amostra ultrapassou em aproximadamente 70 vezes o ED e 90 vezes o VRQ (CETESB, 2014). O Zn ultrapassou em aproximadamente 25 vezes o ED e aproximadamente 20 vezes o VRQ (CETESB, 2014). A concentração de Cu ($44,50 \text{ mg kg}^{-1}$) estava próxima do VRQ (CETESB, 2014) ($35,00 \text{ mg kg}^{-1}$). O Cd ultrapassou em 4 vezes o VRQ (CETESB, 2014). Assim a ordem de concentrações dos elementos potencialmente tóxicos detectados na amostra SE foi: $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu}$.

A amostra SE, quando comparado com a amostra AD, está contaminado por Pb, Zn e Cd. O Pb determinado na amostra SE ultrapassou em aproximadamente 17 vezes a concentração de AD. Quanto ao Zn, a amostra SE ultrapassou em 23 vezes a amostra AD. A concentração de Cu de SE ($44,50 \text{ mg kg}^{-1}$) foi próxima a concentração de AD ($40,95 \text{ mg kg}^{-1}$). O Cd não foi detectado na amostra de AD (abaixo do limite de detecção), já na amostra SE a concentração deste elemento foi de $2,03 \text{ mg kg}^{-1}$.

Quanto à ESC, as concentrações de Pb, Zn, Cu e Cd detectadas estavam bem acima dos respectivos VRQs (CETESB, 2014), VPs (CONAMA, 2009) e VIIs (CONAMA, 2009) (Tabela 1). Os elementos analisados na ESC fizeram-se presentes na seguinte ordem de concentração: $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$. As concentrações médias pseudo-totais de Pb, Zn, Cu e Cd foram respectivamente: $41.900,00 \text{ mg kg}^{-1}$, $101.437,50 \text{ mg kg}^{-1}$, $2.237,50 \text{ mg kg}^{-1}$ e $28,27 \text{ mg kg}^{-1}$. Vale mencionar, que a ESC foi a amostra que apresentou maior concentração de Cd, dentre as demais amostras analisadas.

A concentração de Pb na ESC ultrapassou em aproximadamente 47 vezes o VII (CONAMA, 2009). Quanto ao Zn, esta concentração ultrapassou em aproximadamente 51 vezes o VII (CONAMA, 2009). O Cu ultrapassou em aproximadamente 4 vezes o VII (CONAMA, 2009), e o Cd ultrapassou 1,5 esse valor de investigação (aproximadamente). Guimarães (2007) analisou amostras de ESC coletadas na antiga pilha de escória, sendo que tal autora reportou os seguintes valores para Pb, Zn e Cu: $34.018,00 \text{ mg kg}^{-1}$, $118.004,33 \text{ mg kg}^{-1}$ e $2.730,33 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. A concentração de Pb na ESC analisada neste

trabalho foi superior à concentração reportada por Guimarães (2007). Vale mencionar que em ambos os trabalhos mencionados, Guimarães (2007) e a presente pesquisa, a ordem de concentração dos elementos potencialmente tóxicos foi semelhante, sendo o Zn o elemento de maior concentração, seguido do Pb, Cu e Cd.

No que se refere às concentrações pseudo-totais determinadas para as amostras de RPs, o Pb e Zn foram os elementos que apresentaram os maiores concentrações, com valor médio de 3.239,00 mg kg⁻¹ e 3.135,00 mg kg⁻¹, respectivamente. Já os elementos Cu e Cd, apresentaram valores médios de 89,50 mg kg⁻¹ e 15,50 mg kg⁻¹, respectivamente. As concentrações médias de Pb e Zn nos RPs ultrapassaram em aproximadamente 4 e 1,6 vezes, respectivamente, o VII (CONAMA, 2009). O Cu e Cd não ultrapassaram o VII (CONAMA, 2009).

Haja vista que as amostras de RPs analisadas, o perfil RP6 foi o que apresentou a maior concentração de Pb. Já a amostra RP5, quando comparado aos demais, foi o que apresentou as maiores concentrações, para os elementos Zn, Cu e Cd, bem como apresentou a terceira maior concentração para o elemento Pb. Desta forma, a amostra RP5 pode ser considerado como mais crítico, quanto às concentrações dos elementos potencialmente tóxicos analisados. Já, a amostra com as menores concentrações pseudo-totais, foi a amostra RP7. Além disso, considerando-se as concentrações médias obtidas para as amostras de RPs analisadas, a ordem de concentrações dos elementos potencialmente tóxicos foi: Pb > Zn > Cu > Cd.

Guimarães (2007), analisou amostras coletadas em 9 perfis desse mesmo rejeito. Essa autora obteve as seguintes concentrações: Pb (6.366,70 mg kg⁻¹), Zn (8.817,00 mg kg⁻¹) e Cu (110,90 mg kg⁻¹). Jardim (2013) analisou o perfil RP-7, sendo que as concentrações médias de Pb, Zn e Cu detectadas neste perfil foi de 5.787,60 mg kg⁻¹, 7.023,20 mg kg⁻¹ e 127,44 mg kg⁻¹, respectivamente. Raimondi (2014) estudou amostras superficiais dos perfis de sondagem RP-4, RP-5, RP-6, RP-7 e RP-8. Os valores médios obtidos para as concentrações de Pb, Zn, Cu e Cd foram: 5.236,67 mg kg⁻¹, 7.726,53 mg kg⁻¹, 114,89 mg kg⁻¹ e 29,87 mg kg⁻¹.

Luz (2016), tendo como amostra de análise o perfil RP-6, buscou avaliar a contaminação causada pelo rejeito de mineração, e dentre outras verificações, obteve a concentração média dos elementos Pb (4.061,00 mg kg⁻¹), Zn (4.084,50 mg kg⁻¹), Cu (119,38 mg kg⁻¹) e Cd (18,78 mg kg⁻¹).

5.2 Bioacessibilidade

Na Tabela 2 são listados os resultados de bioacessibilidade para o Pb, Zn, Cu e Cd detectados nas amostras de solo, escória e rejeitos, coletados na região do Vale do Ribeira.

Tabela 2. Valores médios das concentrações bioacessíveis de Pb, Zn, Cu e Cd, presentes nas amostras de solos da estrada de terra que liga Adrianópolis à Vila Mota, escória, rejeitos e amostra do solo de Eldorado Paulista.

Amostra	Pb (mg L ⁻¹)	Zn (mg L ⁻¹)	Cu (mg L ⁻¹)	Cd (mg L ⁻¹)
AD	0,739 ± 0,089	0,861 ± 0,049	0,212 ± 0,041	ND
SE	7,968 ± 0,333	15,000 ± 0,680	1,250 ± 0,483	0,014 ± 0,012
ESC	510,530 ± 18,164	644,667 ± 11,778	18,342 ± 1,375	0,172 ± 0,014
RP4	27,633 ± 22,206	37,667 ± 5,778	0,094 ± 0,005	0,025 ± 0,002
RP5	41,575 ± 2,358	59,500 ± 7,500	2,211 ± 0,272	0,129 ± 0,005
RP6	16,625 ± 1,958	18,667 ± 6,222	0,118 ± 0,014	0,018 ± 0,002
RP7	17,950 ± 0,933	16,333 ± 2,000	0,365 ± 0,037	0,050 ± 0,003
RP8	27,783 ± 5,283	38,000 ± 2,333	0,295 ± 0,011	0,101 ± 0,003
ED	0,381 ± 0,014	0,185 ± 0,024	ND	ND

Fonte: Autoria própria.

ND: Não detectado

De todas as amostras analisadas, quando comparadas com as concentrações encontrada para a amostra de ED, apenas a amostra de solo coletada na estrada de terra nas proximidades de Adrianópolis não apresentou valores elevados de bioacessibilidade para os 4 elementos analisados (Tabela 2). Como já comentado, esperava-se que esta amostra não tivesse influência da contaminação na estrada, pois este ponto está distante 2 km do depósito de resíduos.

A amostra SE, por outro lado, exibiu valores de bioacessibilidade bem acima da amostra ED. As concentrações de Pb e Zn foram as mais elevadas, sendo que o Pb ultrapassou 21 vezes e o Zn ultrapassou 79 vezes as concentrações bioacessíveis de ED para estes 2 elementos.

Quanto a amostra de ESC, os valores de bioacessibilidade para os 4 elementos apresentaram-se muito acima das concentrações de ED. Sendo a amostra que apresentou as maiores concentrações bioacessíveis para elementos analisados, quando comparada com as demais amostras. O Pb na ESC ultrapassou em 1.343,50 vezes o valor detectado para o ED. O Zn ultrapassou em 3.393,50 vezes a concentração bioacessível da amostra de ED. O Cu ultrapassou aproximadamente em 18 vezes o valor bioacessível detectado para ED e o Cd em 0,2 vezes. Logo, nota-se que o Pb e Zn presentes nesta amostra são bioacessíveis. Volumes de escória podem ser encontrados no solo da estrada de terra que liga Adrianópolis à Vila Mota, no antigo depósito de escória, que foi estudado por Kasemodel (2017) e no interior da usina de beneficiamento. Com isso, a população da circunvizinhança deve redobrar os cuidados com esta área, bem como evitar a circulação de animais na mesma, visto que o Pb e Zn são muito bioacessíveis na escória.

Quanto aos RPs, o RP5 foi o que apresentou maior concentração bioacessível de Pb, Zn, Cu e Cd, essas amostras também tinham apresentado as maiores concentrações pseudo-totais para esses 4 elementos.

A amostra RP4 apresentou valores acima da amostra de ED, principalmente para Pb e Zn. O Pb ultrapassou em 73 vezes o valor bioacessível detectado para este elemento na amostra de ED. Quanto ao Zn, este elemento ultrapassou em 198 vezes o valor bioacessível detectado na amostra de ED.

A amostra RP5, a mais bioacessível das amostras de rejeito analisadas, apresentou valores elevados de bioacessibilidade para Pb, Zn e Cu, que ultrapassaram em 109, 313 e 2 vezes respectivamente, as concentrações da amostra de ED.

A amostra RP6 ultrapassou em 44 vezes o valor bioacessível de Pb e em 98 vezes o valor bioacessível de Zn, quando comparado com a amostra de ED.

A amostra RP7 apresentou valores acima das concentrações bioacessíveis de ED, principalmente para os elementos Pb e Zn, que ultrapassaram 47 vezes e 86 vezes, respectivamente, quando comparados aos valores encontrados pelo *background*.

O mesmo foi observado para a amostra RP8, cujas concentrações bioacessíveis de Pb e Zn ultrapassaram em 73 vezes e 200, respectivamente, as concentrações da amostra de ED.

5.3 Avaliação da contaminação dos elementos potencialmente tóxicos

5.3.1 Índice de geoacumulação

O índice de geoacumulação foi calculado considerando-se as concentrações da amostra ED e o VRQ (CETESB, 2014). Os índices de geoacumulação obtidos para as amostras analisadas estão dispostos nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3. Índice de geoacumulação do solo/resíduo de Adrianópolis – PR. Calculado aplicando o ED como valor de referência.

Amostra	Pb	Zn	Cu	Cd
AD	1,44	0,00	21,38	0,00
SE	5,51	4,03	21,50	9,40
ESC	10,32	10,54	27,15	13,20
RP4	6,32	4,38	21,98	11,84
RP5	6,83	6,79	23,41	12,88
RP6	6,88	4,38	22,56	12,56
RP7	6,11	3,11	21,81	11,42
RP8	5,12	6,10	22,16	12,52

Escala de cores:

Classe	0	1	2	3	4	5	6
--------	---	---	---	---	---	---	---

Observação: *Igeo* 0 (classe 0): sem contaminação; *Igeo* 0 – 1 (classe 1): sem contaminação a moderadamente contaminado; *Igeo* 1 – 2 (classe 2): moderadamente contaminado; *Igeo* 2 – 3 (classe 3): moderadamente a fortemente contaminado; *Igeo* 3 – 4 (classe 4): fortemente contaminado; *Igeo* 4 – 5 (classe 5): fortemente a extremamente contaminado; *Igeo* > 5 (classe 6): extremamente contaminado.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 4. Índice de geoacumulação do solo/resíduo de Adrianópolis – PR. Calculado aplicando o VRQ (CETESB, 2014) como valor de referência.

Amostra	Pb	Zn	Cu	Cd
AD	1,80	0,00	0,00	0,00
SE	5,87	3,63	0,00	1,44
ESC	10,68	10,14	5,41	5,24
RP4	6,68	3,98	0,24	3,87
RP5	7,18	6,39	1,67	4,92
RP6	7,24	3,98	0,82	4,59
RP7	6,47	2,71	0,07	3,45
RP8	7,20	5,70	0,43	4,55

Escala de cores:

Classe	0	1	2	3	4	5	6
--------	---	---	---	---	---	---	---

Observação: *Igeo* 0 (classe 0): sem contaminação; *Igeo* 0 – 1 (classe 1): sem contaminação a moderadamente contaminado; *Igeo* 1 – 2 (classe 2): moderadamente contaminado; *Igeo* 2 – 3 (classe 3): moderadamente a fortemente contaminado; *Igeo* 3 – 4 (classe 4): fortemente contaminado; *Igeo* 4 – 5 (classe 5): fortemente a extremamente contaminado; *Igeo* > 5 (classe 6): extremamente contaminado.

Fonte: Autoria própria.

A partir dos valores de *Igeo* obtidos, foi possível classificar as amostras quanto ao grau de contaminação das mesmas. Considerando-se a amostra AD, o *Igeo* obtido, tendo como referência tanto as concentrações de ED quanto o VRQ (CETESB, 2014), foi possível observar que essa amostra apresentou-se “moderadamente contaminada” para o Pb. Além disso, considerando-se os VRQs (CETESB, 2014), a amostra também apresentou-se “extremamente contaminada” por Cu.

Quanto à amostra SE, tendo como referência a amostra de ED, o *Igeo* obtido, apontou “extrema contaminação” para os elementos Pb, Cu e Cd, bem como quanto ao elemento Zn, a amostra foi classificada como “fortemente a extremamente contaminada”. Já, tendo como referência os VRQs (CETESB, 2014), a amostra em questão apresentou-se “extremamente contaminada” por Pb, “fortemente contaminada” por Zn e “moderadamente contaminada” por Cd.

No que se refere à ESC, os *Igeo*’s obtidos, tanto a partir das concentrações de ED, quanto a partir dos VRQs (CETESB, 2014), demonstraram “extrema contaminação” para todos os elementos potencialmente tóxicos analisados, ou seja, apresentou-se “extremamente contaminada” por Pb, Zn, Cu e Cd.

Considerando-se as amostras de rejeito analisadas e tomando-se como base de referência a amostra de ED, foi possível observar que salvos RP4 e RP6, que apresentaram-se “fortemente a extremamente contaminados” por Zn e o RP7 que apresentou “forte contaminação” para este mesmo elemento, as demais amostras de rejeito apresentaram-se “extremamente contaminados” pelos elementos Pb, Zn, Cu e Cd.

Ainda no que se refere às amostras de rejeito analisadas, tomando-se como base os VRQs (CETESB, 2014), ambos as amostras apresentaram-se “extremamente contaminados” por Pb. Quanto ao elemento Zn, as amostras RP5 e RP8 apontaram “extrema contaminação”, enquanto as amostras RP4 e RP6 apresentaram-se “fortemente contaminados” por este elemento e a amostra RP7 apresentou-se “moderadamente a fortemente contaminado”. No que diz respeito à contaminação por Cu, a qual apresentou-se mais amena para ambas as amostras de rejeito, a amostra RP5 foi a que apresentou contaminação mais elevada, sendo classificada como “moderadamente contaminado” para este elemento, já as demais amostras apresentaram-se como “sem contaminação” a “moderadamente contaminados”. Por fim, considerando-se a contaminação por Cd, as amostras RP5, RP6 e RP8 apresentaram-se “fortemente a extremamente” contaminadas, já RP4 e RP7 apresentaram-se “fortemente contaminados”.

Diante dos resultados apresentados, tomando-se como base os I_{geo} ’s obtidos a partir do ED como referência, foi possível observar que, com exceção da amostra AD, as demais amostras analisadas, ou seja, SE, ESC, RP4, RP5, RP6, RP7 e RP8, apresentaram-se como “fortemente a extremamente contaminados” para os elementos Pb, Zn, Cu e Cd.

Em contrapartida, considerando-se o quadro de contaminação, baseado nos I_{geo} obtidos a partir dos VRQs (CETESB, 2014), com exceção do elemento Pb, para o qual detectou-se extrema contaminação em ambas as amostras analisadas, os demais elementos apresentaram certa variação no grau de contaminação. Quanto ao Zn, as amostras, predominantemente, apresentaram-se entre “fortemente contaminadas” a “extremamente contaminadas”. Já no que se refere à contaminação por Cu, que com exceção da amostra ESC que apresentou extrema contaminação, as demais amostras variaram entre moderada contaminação e sem contaminação. Quanto à contaminação por Cd, com exceção da amostra ESC que apresentou extrema contaminação para este elemento, as demais amostras apresentaram-se entre fortemente a extremamente contaminadas.

5.3.2 Potencial risco ecológico - E_r^i

A partir das médias das concentrações pseudo-totais da amostra ED, do VP (CONAMA, 2009) e do VRQ (CETESB, 2014), calculou-se o fator de contaminação (C_f^i) dos elementos Pb, Zn, Cu e Cd nas diferentes amostras analisadas. A partir do C_f^i calculado e do fator tóxico, pré estabelecido para os elementos Pb, Zn, Cu e Cd, calculou-se então o potencial risco ecológico E_r^i (Tabela 5 a 7).

Tabela 5. Risco ecológico (E_r^i) dos solos/resíduos analisados. Calculado aplicando a concentração pseudo-total como concentração e ED como referência.

Amostra	Pb	Zn	Cu	Cd
AD	20,39	1,05	20475000,00	15,00
SE	342,89	24,54	22250000,00	30450,00
ESC	2356,58	2113,28	273,20	848100,00
RP4	147,36	29,69	7,57	330000,00
RP5	208,52	157,55	20,45	678900,00
RP6	217,24	29,69	11,29	542100,00
RP7	126,97	12,24	6,72	246600,00
RP8	210,77	97,40	8,61	527100,00

Escala de cores:

Classe	Baixo	Moderado	Considerável	Alto	Muito alto
--------	-------	----------	--------------	------	------------

Observação: $E_r^i < 40$: baixo; $40 \leq E_r^i < 80$: moderado; $80 \leq E_r^i < 160$: considerável; $160 \leq E_r^i < 320$: alto; $E_r^i \geq 320$: muito alto.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 6. Risco ecológico (E_r^i) dos solos/resíduos analisados. Calculado aplicando a concentração pseudo-total como concentração e VRQ (CETESB, 2014) como referência.

Amostra	Pb	Zn	Cu	Cd
AD	26,15	0,80	5,85	0,06
SE	439,71	18,61	6,36	121,80
ESC	12323,53	1690,63	319,64	1696,20
RP4	770,59	23,75	8,86	660,00
RP5	1090,44	126,04	23,93	1357,80
RP6	1136,03	23,75	13,21	1084,20
RP7	663,97	9,79	7,86	493,20
RP8	1102,21	77,92	10,07	1054,20

Escala de cores:

Classe	Baixo	Moderado	Considerável	Alto	Muito alto
--------	-------	----------	--------------	------	------------

Observação: $E_r^i < 40$: baixo; $40 \leq E_r^i < 80$: moderado; $80 \leq E_r^i < 160$: considerável; $160 \leq E_r^i < 320$: alto; $E_r^i \geq 320$: muito alto.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 7. Risco ecológico (E_r^i) dos solos/resíduos analisados. Calculado aplicando a concentração pseudo-total como concentração e o VP (CONAMA, 2009) como referência.

Amostra	Pb	Zn	Cu	Cd
AD	6,17	0,16	3,41	0,02
SE	103,82	3,72	3,71	46,85
ESC	2909,72	338,13	186,46	652,38
RP4	181,94	4,75	5,17	253,85
RP5	257,47	25,21	13,96	522,23
RP6	268,23	4,75	7,71	417,00
RP7	156,77	1,96	4,58	189,69
RP8	260,24	15,58	5,88	405,46

Escala de cores:

Classe	Baixo	Moderado	Considerável	Alto	Muito alto
--------	-------	----------	--------------	------	------------

Observação: $E_r^i < 40$: baixo; $40 \leq E_r^i < 80$: moderado; $80 \leq E_r^i < 160$: considerável; $160 \leq E_r^i < 320$: alto; $E_r^i \geq 320$: muito alto.

Fonte: Autoria própria.

De maneira geral, para todos os valores de referência, foi possível verificar que os elementos Pb e o Cd foram os que apresentaram riscos ecológicos mais elevados para as amostras analisadas. Já os elementos Zn e Cu, apresentaram riscos ecológicos mais baixos, sendo elevado apenas para uma pequena parte das amostras.

A amostra AD apresentou risco ecológico “muito alto”, apenas para o elemento Cu quando considerada a amostra ED como referência. Já os demais elementos, para ambos os valores de referência, VP (CONAMA, 2009) e VRQ (CETESB, 2014), apresentaram “baixo risco” ecológico.

No que se refere à amostra coletada em frente ao depósito de resíduos de mineração, os elementos Pb e Cd apresentaram risco ecológico “muito alto”, tanto tomando-se como referência a amostra de ED, como os VRQs (CETESB, 2014). O Cu apresentou “alto risco” ecológico, quando considerado ED como referência. O Pb apresentou “considerável risco” ecológico quando considerado o VP (CONAMA, 2009) como referência.

Quanto a amostra ESC, os elementos Pb, Zn e Cd apresentam risco ecológico “muito alto” para ambos os valores de referência considerados (ED, VRQ, VP). Bem como, apresentou “alto risco” ecológico para o elemento Cu, para os valores de referência empregados.

Quanto às amostras RP, o Cd foi o elemento mais crítico quanto ao risco de ecológico associado, variando entre “muito alto” e “alto”, para todas as referências consideradas (ED, VRQ, VP). O segundo elemento mais crítico, no que diz respeito ao grau de risco ecológico associado, foi o elemento Pb, visto que quando tomado o VRQ (CETESB, 2014) como referência o elemento apresentou risco ecológico “muito alto” para as amostra de rejeito

analisadas, e quando tomando como referência ED e o VP (CONAMA, 2009), teve seu risco ecológico variando entre “considerável” e “alto”. O terceiro elemento com maiores riscos ecológicos associados, ainda que menos elevados, foi o elemento Zn, visto que a amostra RP5 apresentou risco ecológico “considerável”, tomando-se como referência ED e o VRQ (CETESB, 2014), bem como a amostra RP8 apresentou “considerável” risco ecológico tendo o ED como referência. Já o elemento Cu foi o que apresentou os menores riscos ecológicos associados, uma vez que apresentou “baixo” risco ecológico, para ambas as referências consideradas.

Avaliando os resultados obtidos individualmente para as amostras analisadas, foi possível verificar que ESC apresentou-se como a mais crítica do ponto de vista do risco ecológico associado, visto que a mesma apresentou riscos variando entre “muito alto” (Pb, Zn e Cd) e “alto” (Cu) para ambas as referências consideradas.

Kasemodel (2017) avaliou o índice de geoacumulação e potencial risco ecológico de solos coletados no antigo depósito de escória, na região do Vale do Ribeira. A autora verificou que conforme utiliza-se diferentes valores de referência os resultados mudam, como foi observado nessa pesquisa (ED, VP e VRQ).

Nessa pesquisa ficou claro que ED está influenciando no resultado do *Igeo* e no Potencial de Risco Ecológico para o Cu. Esse metal não é bioacessível em nenhuma das amostras analisadas.

6 CONCLUSÕES

De forma geral, pode-se concluir que as amostras SE, ESC, e RPs apresentaram concentrações pseudo-totais elevadas de Pb, Zn e Cu, e que esses elementos apresentam consideráveis concentrações bioacessíveis. Já no que se refere ao Cu, as amostras em questão apresentaram concentrações pseudototais e bioacessíveis mais baixas. Além disso, comparando-se as concentrações desses elementos nas amostras SE, ESC, e RPs com as concentrações de referência ED, AD e com o VRQ (CETESB, 2014), foi possível verificar que a maioria das amostras ultrapassou os valores de referência, indicando contaminação.

A concentração de Pb na amostra ESC foi de aproximadamente $41.900 \text{ mg kg}^{-1}$, a de Zn foi de $101.437 \text{ mg kg}^{-1}$ e a de Cd foi de 29 mg kg^{-1} . Esse resíduo apresentou potencial de risco ecológico muito alto para esses três elementos. Agravando a situação, na região ele pode ser encontrado na estrada de terra, no rio Ribeira e diretamente sobre o solo.

Os rejeitos apresentaram concentrações de Pb, Zn e Cd menores que a escória, mas mesmo assim, estas ultrapassaram dezenas de vezes as concentrações encontradas para amostra ED. A média de Pb nas amostras de RPs foi de aproximadamente de 3239 mg kg^{-1} , a de Zn foi de 2508 mg kg^{-1} e a de Cd foi de $15,5 \text{ mg kg}^{-1}$. O potencial de risco ecológico para o Cd foi muito alto e para o Pb foi alto a considerável.

A amostra SE apresentou 1495 mg kg^{-1} de Pb, 1116 mg kg^{-1} de Zn e $2,03 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd. Estes valores são inferiores aos detectados nas amostras ESC e RPs, mas são superiores a ED e VRQ (CETESB, 2014). O Pb, Zn e Cd na amostra SE apresentaram consideráveis parcelas bioacessíveis e o potencial de risco ecológico para o Pb e Cd foi considerado muito alto.

Assim conclui-se que tanto o solo coletado na estrada de terra na proximidade da área de deposição dos resíduos de mineração, como a escória de fundição e o rejeito do beneficiamento são bioacessíveis, e portanto, perigosos para os animais e população local, devendo ser adequadamente descartados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRIANO, D. C.; WENZEL, W. W.; VANGRONSVELD, J.; BOLAN, N. S. **Role of assisted natural remediation in environmental cleanup**. *Geoderma*, v. 122, p. 121-142, 2004.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**. 2ªed. London, Blackie Academic & Professional. 368p, 1995.
- ANJOS, A. R. M.; MATTIAZZO, M. E. **Extratores para Cd, Cr, Cu, Mn, Ni Latossolos tratados com biossólidos e cultivados com milho**. *Scientia Agricola*, 58, n. 2, p. 337-344, 2001.
- APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19a edição. Washington, 1998.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10006: **Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004c.
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for lead**. Syracuse: U.S. Department of Health & Human Services, 1992.
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Case studies in environmental medicine: lead toxicity**. Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, 2011. 72 p.
- BOIM, A., PATINHA, C., ALLEONI, L. **Avaliação da bioacessibilidade oral, mobilidade e distribuição do chumbo nos solos de Santo Amaro da Purificação, (BA)**. Congresso Brasileiro de Geoquímica, At Búzios, RJ, 2017.
- BOSCOV, M. E. G. **Geotecnia Ambiental**. Oficina de Textos: São Paulo, 2008. 248p.
- BOSSO, S. T. **Bioacessibilidade de chumbo de solos e rejeitos de beneficiamento de minério e sua imobilização como fosfatos**. 2007.139 f. Tese (Doutorado em Geociência) – Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2007.
- BRASIL. Ministério do Trabalho. Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho. PORTARIA N.º 24, DE 29 DE DEZEMBRO DE 1994. Disponível em: <http://redsang.ial.sp.gov.br/site/docs_leis/st/st13.pdf> . Acesso em: 08 out. 2020.
- BRUCE, Scott; NOLLER, Barry; MATANITOBUA, Vitukawalu; NG, Jack. **In Vitro Physiologically Based Extraction Test (PBET) and Bioaccessibility of Arsenic and Lead from Various Mine Waste Materials**. *Journal Of Toxicology And Environmental Health: University of Queensland*. Coopers Plains, Queensland, Australia, p. 1700-1711. 27 ago. 2007.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. **Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo.** In: FERREIRA, M. E. (Ed.). Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPQ; FAPESP; POTAFOS, 2001. cap. 5, p. 1-32.

CAPELLOZA, A. N. **Estudo da decomposição mineral e evolução geoquímica de uma pilha de rejeitos de minério de uma mina de chumbo de Panelas, Vale do Ribeira–SP.** 2006. 51p. Monografia de trabalho de Formatura, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2006.

CASALINO, A. et al. **Enzyme activity alteration by cadmium administration to rats: the possibility of iron involvement in lipid peroxidation.** Archives of Biochemistry and Biophysics, San Antonio, v. 346, n. 2, p. 171-179, Oct. 1997.

CASSIANO, A. M. **Estudo da Contaminação por metais na Bacia do rio Ribeira de Iguape (SP/PR): Estratégias para a remediação da área de disposição de rejeitos da mina do Rocha.** 159p. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo (EESC/USP). 2001.

CHAVES NETO, J. Apostila de Meio Ambiente: Curso Técnico em Mineração. Ceará: Governo do Estado do Ceará, 2013. 132 p.

COUTINHO, S. N. **Estudo de bioacumulação de metais tóxicos e elementos traço em amostras de macrófitas aquáticas flutuantes do Reservatório Guarapiranga, São Paulo - SP, Brasil.** 2018. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018. doi:10.11606/D.85.2018.tde-13042018-162720. Acesso em: 2020-04-07.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2004.** São Paulo: CETESB, 2005. 297 p.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Valores orientadores. 2014. Disponível em <<http://https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/wp-content/uploads/sites/13/2013/11/DD-045-2014-P53.pdf>> Acesso em: 04 de novembro de 2021.

CUNHA, F.G. **Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná, Brasil.** Tese de Doutorado – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 111p. 2003.

DARKO, G., DODD, M., NKANSAH, E. A., & ADUSE-POKU, Y. **Distribution and bioaccessibility of metals in urban soils of Kumasi, Ghana.** Environmental Monitoring and Assessment, 186, 260–273, 2017.

DATTA, R.; MAKRIS, K. C.; SARKAR, D. **Arsenic fractionation and bioaccessibility in two alkaline Texas soils incubated with sodium arsenate.** Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v. 52, p. 475-482, 2007.

DEMIRBAS, A. **Heavy metal bioaccumulation by mushrooms from artificially fortified soils.** Food Chemistry, London, v. 74, n. 3, p. 293-301, Aug, 2001.

DIAS, L. P. **Bioacumulação de elementos-traço em *Agaricus bisporus* e *Pleurotus spp.*** Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Lavras, 2013.

DREXLER, J. W., BRATTIN, W. J. **An in vitro procedure for estimation of lead relative bioavailability: with validation.** Hum. Ecol. Risk Assess. 13, 383–401, 2007.

DUFFUS, J. H. **Heavy metals - A meaningless term?** Pure and Applied Chemistry. v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

ELINDER, C. G. Cadmium: Uses, occurrence and intake. In: Friberg L, Elinder C. G., Kjellstom T., Nordberg G. F., eds. **Cadmium and health: A toxicological appraisal.** Vol. I. Exposure, dose and metabolism. Effects and response. Boca Raton, FL: CRC Press, 23-64, 1985.

ETTLER, V., KŘÍBEK, B., MAJER, V., KNĚSL, I., & MIHALJEVIČ, M. **Differences in the bioaccessibility of metals/metalloids in soils from mining and smelting areas (Copperbelt, Zambia).** Journal of Geochemical Exploration, 113, 68–75. doi:10.1016/j.gexplo.2011.08.001, 2012.

FADIGAS, F. S. **Estimativa das concentrações naturais (pseudototal) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos brasileiros e proposição de valores de referência utilizando técnicas de estatística multivariada.** 116f. Tese (doutorado em Agronomia - Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2002.

FARIAS, C. E. G. **Mineração e meio ambiente no Brasil.** Relatório preparado para o CGEE-PNUD – Contarto 2002/001604, outubro de 2002.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION - FDA. **Total diet study statistics on element results.** Washington, 2000. 30 p.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W. 1983. **Metal Pollution in the Aquatic Environment.** Berlin, Springer-Verlag, 486 p.

FRANCHI, J. G. A. **A Utilização de turfa como adsorvente de metais pesados. O exemplo da contaminação da Bacia do Rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados.** 2004, 187p. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

GFELLER, R. W.; MESSONNIER, S. P. **Manual de toxicologia e envenenamentos em pequenos animais.** São Paulo: Roca, 2006. 376 p.

GERHARDSSON, A. et al. **Cadmium, copper and zinc in tissues of deceased copper smelter workers.** Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, Stuttgart, v. 16, n. 4, p. 261-266, 2002.

Gerritse, R.G., and van Driel, W. **The relationship between adsorption of trace metals, organic matter and pH in temperate soils.** J Environ Qual 13:197-204. ICA no. G-400, 1984.

GOYER, R. A. **Toxic effects of metals — lead**. Em: Amdur MO, Dull J, Klaassen CD, eds. Casareh and Doull's toxicology — the basic science of poisons. 4^a ed. New York: Pergamon Press; 1991. Pp. 639–646.

GUILHERME, L. R. G.; MARCHI, G. **Os Metais Pesados no Solo, DBO, Agrotecnologia**. Minas Gerais, 20-21, 2007.

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

IAVAZZO, P., ADAMO, P., BONI, M., HILLIER, S., & ZAMPELLA, M. **Mineralogy and chemical forms of lead and zinc in abandoned mine wastes and soils: An example from Morocco**. Journal of Geochemical Exploration, 113, 56–67. doi:10.1016/j.gexplo.2011.06.001, 2012.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. **Chemistry And Human Health Division Clinical Chemistry. Heavy metals— a meaningless term? Pure and Applied Chemistry**. v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

JACOB, L. C. B.; ALVARENGA, K.F.; MORATA, T.C. **Os efeitos da exposição ocupacional ao chumbo sobre o sistema auditivo: uma revisão da literatura**. Rev. Bras. Otorrinolaringol. v.68, n.4, p.564-9. 2002.

JARDIM, A. B. **Avaliação da liberação e toxicidade de metais potencialmente tóxicos em rejeitos de mineração (Perfil RP-7): O caso de Adrianópolis (PR)**. Monografia de trabalho de graduação. Escola de Engenharia de São Carlos. 2013.

JARUP, L.; AKESSON, A. **Current status of cadmium as an environmental health problem**. Toxicology and Applied Pharmacology, San Diego, v. 238, n. 3, p. 201-208, Aug. 2009.

JUNG, M. C. **Heavy metal contamination of soils and wasters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea**. Appl. Geochemical., n.16, p.1369-1375, 2001.

KASEMODEL, M. C.; LIMA, J. Z.; SAKAMOTO, I. K.; VARESCHE, M. B. A.; RODRIGUES, V. G. S. **Soil contamination assessment for Pb, Zn and Cd in a slag disposal área using the integration of geochemical and microbiological data**. Environ. Monit. Assess. 188:698. 24 p. 2016.

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

KASEMODEL, M. C., PAPA, T. B. R., SÍGLIO, J. B., RODRIGUES, V. G. S. **Assessment of the mobility, bioaccessibility, and ecological risk of Pb and Zn on a dirt road located in a former mining área (Ribeira Valley, Brazil)**. Environ Monit Assess, 191:101, 2019.

KING, L. D. **Soil heavy metals**. In: ALVAREZ, V. H.; FONTES, L. E. T.; FONTES, M. P. F. (Ed.). *O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e do desenvolvimento sustentável*. Viçosa, MG: UFV, 1996. p. 823-836.

LASAT, M. M. **Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues**. *Journal of Hazardous Substance Research*, Manhattan, v. 2, n. 5, p. 1-25, 2000.

LIMA, E. S. A. **Valores de Referência de Qualidade de Metais em Solos do Estado do Rio de Janeiro e Organossolos no Brasil**. 2015. 123 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência, Tecnologia e Inovação em Agropecuária, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2015.

LIU, S., TIAN, S., LI, K., WANG, L., LIANG, T. **Heavy metal bioaccessibility and health risks in the contaminated soil of an abandoned, small-scale lead and zinc mine**. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 15044–15056, 2018.

LOPES, D. **Plantas nativas do cerrado uma alternativa para fitorremediação**. *Estudos*, 37, 3/4: 419-437, 2010.

LUNARDI, Willian Galdino. **Avaliação de metais potencialmente tóxicos em áreas de afloramento do Aquífero Guarani na cidade de Lages - SC**. 2018. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Ambientais, Centro de Ciências Agroveterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2018.

LUO, X., YU, S., LI, X. **The mobility, bioavailability of trace metals in urban soils of Hong Kong**. *Applied Geochemistry*, v. 27, p. 995-1004, 2012.

LUZ, M. C. **Avaliação da contaminação por metais potencialmente tóxicos em rejeitos de mineração de Pb (Perfil RP-6) – Vale do Ribeira (PR)**. Monografia de trabalho de graduação. Escola de Engenharia de São Carlos. 2016.

MACÊDO, J. A. B. **Introdução à química ambiental**. 2. ed. Belo Horizonte: CRQ-MG, 2006. 1028 p.

MARCHI, G., GUILHERME, L. R. G., SILVA, C. A., GONÇALVES, V. C. **Elementos-traço e sua Relação com Qualidade e Inocuidade de Fertilizantes, Corretivos Agrícolas e Resíduos Orgânicos no Brasil**. Embrapa Cerrados, Planaltina, v. 1, n. 1, p.1-45, abr. 2009.

MARQUES, J. P. **Estudo de misturas de solo residual de Eldorado Paulista (SP) com turfa visando retenção de metais potencialmente tóxicos**. 2018. 267 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestre em Ciências, Departamento de Geotecnia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. Oxford University Press, 1994.

MEIRELLES, L. **Os metais tóxicos e seus efeitos deletérios**. 2004. Disponível em: <<http://www.nutricaoImdiets@estadao.com.br/>>. Acesso em: 15 jan. 2020.

MELLO, J. W. V.; ABRAHÃO, W.A.P. **Geoquímica da drenagem ácida**. In: DIAS, L.E. & MELLO, J.W.V., eds. Recuperação de áreas degradadas. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998. p.45-57.

MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. **Microbiologia ambiental**. 2. ed. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2008. 647 p.

MORAES, R P. **Transporte de chumbo e metais associados no rio Ribeira de Iguape, São Paulo, Brasil**. 1997 105f. Dissertação de Mestrado (Geociências) Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, SP, 1997.

MOREIRA, L. J. D., Da SILVA, E. B., FONTES, M. P. F., LIU, X., MA, L. Q. (2018). *Speciation, bioaccessibility and potential risk of chromium in Amazon forest soils. Environmental Pollution*, 239, 384–391. doi:10.1016/j.envpol.2018.04.025.

MÜLLER, G. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *GeoJournal*, 2, 108–118, 1969.

MUSARELLA, P.; JACQUEMART, P. **Alimentação Poluição e Habitat: Vencer as Doenças do Nosso Meio Ambiente**. Instituto Piaget, Lisboa, Portugal, 1994.

NAKAYAMAA, S. M. M. et al. **Metal and metalloid contamination in roadside soil and wild rats around a Pb e Zn mine in Kabwe, Zambia. Environmental Pollution**. Lusaka, Zambia, p. 175-181. 06 set. 2010.

NAVARRO, E. M. G., TAGLE, M. E. V., MARIN, M. T. L., ALFONSO, M. S. P. **Comparison of USEPA 3050B and ISO 14869-1:2001 digestion methods for sediment analysis by using FAAS and ICP-OES quantification techniques**. *Química Nova, Cuba*, v. 34, n. 8, p.1443-1449, 2011.

NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. T. (Ed.). **Handbook on the toxicology of metals**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 995 p.

ONO, F. B., PENIDO, E. S., TAPPERO, R., SPARKS, D., & GUILHERME, L. R. G. **Bioaccessibility of Cd and Pb in tailings from a zinc smelting in Brazil: implications for human health**. *Environmental Geochemistry and Health*, 38(5), 1083–1096. doi:10.1007/s10653-015-9774-0. 2015.

Oomen, A. G., Tolls, J., Sips, A. J. A. M., & Van den Hoop, M. A. G. T. **Lead Speciation in Artificial Human Digestive Fluid**. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 44(1), 107–115. doi:10.1007/s00244-002-1225-0, 2003.

PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001. 144 p.

PARAMESWARI, E.; LAKSHMANAN, A.; THILAGAVATHI, T. **Biosorption and metal tolerance potential of filamentous fungi isolated from metal polluted ecosystem**. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, Vigo, v. 9, n. 4, p. 664-671, 2010.

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.** Curitiba, PR. 2008.

PELFRÊNE, A., DOUAY, F. **Assessment of oral and lung bioaccessibility of Cd and Pb from smelter-impacted dust.** Environmental Science and Pollution Research, 25, 3718–3730, 2018.

PERWAK, J., BYSSHE, S., GOYER, M., NELKEN, L., SCOW, K. **Exposure and Risk Assessment for Copper.** Washington, DC, USA: Office Water Regul. Stand., Environmental Protection Agency. ICA no. P-477, 1980.

PINTO, R. S. B. F. F.; RAMOS, R. A. R. **A avaliação ambiental de hortas urbanas como modelo para a promoção da educação ambiental e da saúde pública em Braga.** 2007. 17 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Civil, Engenharia Civil, Universidade do Minho Campus de Gualtar, Braga, 2007.

PNRS – PLANO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS. 2011. Governo Federal – Ministério do Meio Ambiente. Brasília. 9p. RODRIGUES, V. G. S. **Disposição de resíduos de mineração e contaminação por metais potencialmente tóxicos.** 81p. Texto sistematizado. Livre Docência. Departamento de Geotecnia. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2018.

POGGIO, L.; VRSCAJ, B.; SCHULIN, R.; HEPPELLE, E.; MARSAN, F. **Metals pollution and human bioaccessibility of topsoils in Grugliasco (Italy).** Environmental Pollution, vol. 157, pp. 680-689, 2009.

PRIETO, G. **Geochemistry of heavy metals derived from gold-bearing sulphide minerals.** Marmato District (Colombia). Journal of Geochemical. Exploration., n.64, p.215-222, 1998.

RAIMONDI, I. M. **Estudo e caracterização geológica e geotécnica de rejeitos de mineração – Adrianópolis (PR).** Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP). São Carlos, 2014. 189p.

RIBEIRO-FILHO, M. R.; SIQUEIRA, J. O.; CURI, N.; SIMÃO, J. B. P. **Fracionamento e Biodisponibilidade de Metais Pesados em Solo Contaminado, Incubado com Materiais Orgânicos e Inorgânicos.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol. 25, núm. 2, 2001, pp. 495-507.

RODRIGUES, V. G. S. **Disposal of mining wastes and contamination by potentially toxic metals.** Thesis. Universidade de São Paulo, 2018.

ROMERO, F. M.; VILLALOBOS, M.; AGUIRRE, R; GUTIÉRREZ M. E.. **Solid-Phase Control on Lead Bioaccessibility in Smelter-Impacted Soils.** Arch Environ Contam Toxicol. Coyoacan, Mexico D.f., Mexico, p. 566-575. 5 mar. 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00244-008-9152-3>>. Acesso em: 18 jan. 2019.

ROUSSEL, H.; WATERLOT, C.; PELFRÊNE, A; PRUVOT C.; MAZZUCA, M.; DOUAY, F.. **Cd, Pb and Zn Oral Bioaccessibility of Urban Soils Contaminated in the Past by**

Atmospheric Emissions from Two Lead and Zinc Smelters. Arch Environ Contam Toxicol. Lille Cedex, France, p. 945-954. 17 dez. 2009.

RÚBIO, C. L.; ARAUJO, C. R.; BUOSI, D.; RUBIO, G. B. G.; ALONZO, H. G. A.; ILANES, J. F.; AMBROSECCHIA, M. C.; GIANOTO, N.; BUENO, P. C. **Avaliação de Risco à Saúde humana por exposição aos resíduos da Plumbum no município de Adrianópolis – PR.** SESA. Secretaria de Estado da Saúde do Paraná. Governo do Paraná. Curitiba, 2008.

RUBY, M. V.; DAVIS, A.; LINK, T. E.; SCHOOF, R.; CHANEY, R. L.; FREEMAN, G. B.; BERGSTROM, P. **Development of an in vitro screening test to evaluate the in vivo bioaccessibility of ingested mine-waste lead.** Environmental Science and Technology. v. 27, 1993, n. 13, p. 2870-2877.

RUBY, M.V.; DAVIS, A.; SCHOOF, R.; EBERLE, S. & SELLSTONE, C.M. **Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test.** Environ. Sci. Technol., 30:422-430, 1996.

RUBY, M. V. **Determining the oral bioavailability of PAHs from soil.** ACS Division of Environmental Chemistry, v. 37, p. 237-238, 1997

SALOMONS, W. **Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention.** Journal of Geochemical. Exploration., n.52, p.5-23, 1995.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Heavy Metals – problems and solutions.** Berlin, Springer Verlag, 1995.

SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. **Aspectos do metabolismo do cobre no homem.** Química Nova, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 290-293, maio/jun. 1996.

SAMPAIO, L. F. **Avaliação da liberação e toxicidade de metais em escórias de fundição: O caso do Plumbum S/A de Adrianópolis(PR).** São Carlos. 2011.60p. Monografia de Trabalho de Graduação. Escola de Engenharia de São Carlos(USP), São Carlos, 2001.

SANTOS, A. C. **Biodisponibilidade relativa e bioaccessibilidade de elementos potencialmente tóxicos em solo do Quadrilátero Ferrífero.** 129 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2019.

SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. **Aspectos do metabolismo do cobre no homem.** Química Nova, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 290- 293, 1996.

SHU, W.S.; YE, Z.H.; LAN, C.Y.; ZHANG, Z.Q. & WONG, M.H. **Acidification of lead/zinc mine tailings and its effect on heavy metal mobility.** Environ. Inter., 26:389-394, 2001.

SOUZA, V. L. B. et al. **Biodisponibilidade de metais-traço em sedimentos: uma revisão.** Brazilian Journal Of Radiation Sciences, Recife, v. 01, n. 03, p.1-13, jan. 2015.

SILVEIRA, L. R.; MENDONÇA R. M. G. **Aspectos e impactos ambientais da mineração na região central do Estado do Tocantins**. Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal, v.6, n.2, p.191-208, 2009.

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 Secretaria do Estado de Curitiba.

SILVA, C. M. da. **Dinâmica de metais potencialmente tóxicos no solo após aplicação de lodo de esgoto**. 2005. 140 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F.M. 1992. **Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do recôncavo baiano**. Revista Química Nova, n.15(2), p.147-154. TCHOUNWOU, P. B.; YEDJOU, C. G.; PATLOLLA, A.K.; SUTTON, D.J. **Heavy metals toxicity and the environment**. Exs., v. 111, suplem., p. 133-164, 2012.

PELFRÊNE, A., WATERLOT, C., MAZZUCA, M., NISSE, C., BIDAR, G., DOUAY, F., 2011. **Assessing Cd, Pb, Zn human bioaccessibility in smelter-contaminated agricultural topsoils (northern France)**. Environ. Geochem. Health 33, 477–493. <http://dx.doi.org/10.1007/s10653-010-9365-z>.

ROUSSEL, H., WATERLOT, C., PELFRÊNE, A., PRUVOT, C., MAZZUCA, M., & DOUAY, F. (2009). **Cd, Pb and Zn Oral Bioaccessibility of Urban Soils Contaminated in the Past by Atmospheric Emissions from Two Lead and Zinc Smelters**. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 58(4), 945–954. doi:10.1007/s00244-009-9425-5

TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C., & BISSON, M. (1979). **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals**. Analytical Chemistry, 51, 844-851.

TCHOUNWOU, P. B., YEDJOU, C. G., PATLOLLA, A. K. Sutton, D. J. 2012. **Heavy metal toxicity and the environment**. In: Toxicology, Environmental (Ed.), Molecular, Clinical and Environmental Toxicology: Volume 3. Springer Basel. Basel, A. Luch, pp. 133-164.

THORNTON, I. W. B. K. W. **Dammerman- fore - runner of island equilibrium theory?** Global Ecology and Biogeography Letters 2: 145-148, 1992.

USEPA - United State Environmental Protection Agency; USEPA 3050B, **Method 3050B, 1996. Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils**. Disponível em <:<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>>. Acesso em: 14 de jun.de 2019.

USEPA - United State Environmental Protection Agency; USEPA 1340, **Method 1340, 2017 In vitro Bioaccessibility Assay for Lead in Soil**. Disponível em <:https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-03/documents/method_1340_update_vi_final_3-22-17.pdf>. Acesso em: 05 de jan.de 2019.

USEPA - United State Environmental Protection Agency; U.S. EPA, 2007b. **Estimation of Relative Bioavailability of Lead in Soil and Soil-like Materials Using In Vivo and In Vitro Methods.** OSWER 9285.7-77. Disponível em: <<https://semspub.epa.gov/work/11/175416.pdf>>. Acesso em: 23 de jan. de 2019.

VAITSMAN, D. S.; AFONSO, J. C.; DUTRA, P. B. **Para que servem os elementos químicos.** Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 286 p.

VARMA, A. **Handbook of atomic absorption analysis.** In: _____. Group IIB elements: Zn, Cd, Hg. 3rd ed. Boca Raton: CRC, 1988. v. 2, p. 73-184.

YONG, R. N.; MULLIGAN C. N. **Natural attenuation of contaminants in soils.** Lewis Publisher, CRC Press. Boca Raton, FL, 319p. 2004.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Trace elements in human nutrition and health.** In: _____. International atomic energy agency expert group. Geneva: Food and Agriculture Organization, 1996. p. 361.

WHO – World Health Organization. **Zinc.** Geneva: WHO, 2001. 360 p. (Environmental Health Criteria 221). Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc221.htm>>. Acesso em: 07 de abr. de 2019.

WRAGG, J., CAVE, M., BASTA, N., BRANDON E., CASTEEL, S., DENYS, S., GRON, C., OOMEN, A., REIMER, K., TACK, K., WIELE, T. de VAN. **“An Inter-Laboratory Trial of the Unified BARGE Bioaccessibility Method for Arsenic, Cadmium and Lead in Soil.”** The Science of the Total Environment 409 (19). Elsevier B.V.: 4016–30. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.05.019, 2011.