

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

JACQUELINE ZANIN LIMA

**AVALIAÇÃO GEOLÓGICA-GEOQUÍMICA DA PORÇÃO
SUPERFICIAL DE UM SOLO CONTAMINADO POR RESÍDUOS DE
MINERAÇÃO**

São Carlos, SP
2014

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

AVALIAÇÃO GEOLÓGICA-GEOQUÍMICA DA PORÇÃO SUPERFICIAL
DE UM SOLO CONTAMINADO POR RESÍDUOS DE MINERAÇÃO

Aluna: Jacqueline Zanin Lima
Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues

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

São Carlos, SP

2014

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

Zanin Lima, Jacqueline
2732a AVALIAÇÃO GEOLÓGICA-GEOQUÍMICA DA PORÇÃO
SUPERFICIAL DO SOLO CONTAMINADO POR RESÍDUOS DE
MINERAÇÃO / Jacqueline Zanin Lima; orientadora Profa.
Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues. São Carlos,
2014.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2014.

1. Chumbo. 2. Zinco. 3. Escória de fundição. 4.
Extração sequencial. 5. Contaminação. 6. Adrianópolis.
I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Jacqueline Zanin Lima**

Data da Defesa: 06/11/2014

Comissão Julgadora:

Resultado:

Valeria Guimarães Silvestre Rodrigues (Orientador(a))

Aprovada

Marcelo Zaiat

Aprovada

Maria Bernadete Amancio Varesche Silva

Aprovada



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

Dedico este trabalho a minha família que, sem dúvida, é meu maior tesouro e fonte de amor e sabedoria.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus pela proteção e força ao longo dos meus cinco anos de graduação e peço que Ele continue guiando meu caminho.

À Profa. Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues por me possibilitar conhecer um lado profissional que vai além da graduação e por me aconselhar e acompanhar, sempre com dedicação, ao longo deste estudo.

Aos profissionais que trabalham no Departamento de Geotecnia da USP São Carlos, em especial, ao Sr. Antônio, por estarem sempre dispostos a ensinar com zelo e atenção.

Ao Júlio Trofino, do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC, pela realização das análises químicas por absorção atômica.

Ao Marcos, do Instituto de Química de São Carlos (IQSC), pelo desenvolvimento do ensaio de MEV/EDS.

Ao Augusto, do Instituto de Física de São Carlos (IFSC), pela execução das análises em DRX.

À Mariana (aluna de Doutorado, cujo trabalho está diretamente vinculado), por estar sempre empenhada em me ajudar com paciência e disposição.

Ao prof. Joel Barbujani Sígolo pela coleta das amostras.

Aos meus pais, Luis e Regina, exemplo de amor, força, alegria, união e paciência, e a minha querida irmã Laura, por estarem sempre ao meu lado, me amparando, aconselhando e dando carinho.

Aos meus amigos da graduação, que se tornaram minha segunda família em São Carlos. Em especial, a Aline, Gabriela, Jéssica e Laura, pelo apoio e muitos momentos de alegria, e ao meu namorado e melhor amigo, Raul, pelo amor e companheirismo.

Aos meus professores da EESC-USP que contribuíram muito para meu desenvolvimento profissional.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de iniciação científica concedida (Nº Processo: 2013/04173-7) e pelo apoio e rigor na avaliação dos relatórios.

Á todos que, mesmo indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

LIMA, J. Z. **Avaliação geológica-geoquímica da porção superficial de um solo contaminado por resíduos de mineração.** São Carlos, 2014. 99p. Monografia de Trabalho de Graduação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2014.

A região do Vale do Ribeira (PR/SP) foi palco de intensa atividade de mineração, tendo sido exploradas nove minas, cujo interesse principal era a obtenção de chumbo (Pb). Os resíduos de mineração (enriquecidos em As, Cd, Pb, Cu, Cr e Zn), tanto os rejeitos como as escórias, provenientes do beneficiamento e fundição do minério, foram dispostos na forma de pilha diretamente sobre o solo, sem qualquer tratamento prévio, por aproximadamente 4 anos (1991-1995). Atualmente, tais resíduos foram cobertos com camada fina de solo, não compactado, sendo que em algumas porções do antigo depósito este material continua exposto, permanecendo passível de lixiviação, transporte mecânico e contato com os animais. Neste contexto, este projeto visou caracterizar o solo de cobertura e o solo que se encontra misturado com o resíduo de mineração (escória de fundição), objetivando determinar, a partir da caracterização geológica-geoquímica, se os metais potencialmente tóxicos provenientes dos resíduos estão contaminando esse compartimento (principalmente, devido às concentrações e formas químicas dos metais potencialmente tóxicos). Para isso, foram estudados três perfis nomeados de E1-P2, E1-P3 e E1-P4. Com o intuito de se conhecer as propriedades físicas e químicas dos solos foram realizadas as seguintes análises: determinação granulométrica, potencial hidrogeniônico (pH), potencial de oxidação-redução (Eh), condutividade elétrica (CE), Δ pH, capacidade de troca catiônica (CTC) e superfície específica (SE), microscopia eletrônica de varredura com espectrômetro de dispersão de energia de raios-X (MEV/EDS), difratometria de raios-X (DRX), absorção atômica (AA) e extração sequencial. Verificou-se que, de maneira geral, a região do antigo depósito de resíduo de mineração apresenta predominância de granulometria fina, com pH próximo da neutralidade, condutividade elétrica elevada, Δ pH negativo, baixa CTC (remetendo a presença de caulinita) e baixa a média superfície específica. Em termos de concentração dos metais potencialmente tóxicos presentes, a análise em absorção atômica confirmou a intensa contaminação da área principalmente da camada superficial, com destaque para o zinco (Zn) e o Pb, que resultaram em valores centenas de vezes superiores ao valor de *background* regional. Por fim, na extração sequencial, novamente houve destaque das concentrações de Zn e Pb que majoritariamente se mostraram ligados aos óxidos e hidróxidos diminuindo, de maneira relativa, a mobilidade desses dois metais no meio. Assim, conclui-se que a concentração de metais neste solo é extremamente elevada, mas que a forma química na qual estes metais se encontram é considerada de menor mobilidade.

Palavras-chave: zinco; chumbo; extração sequencial; Adrianópolis.

ABSTRACT

LIMA, J. Z. **Geological and geochemistry assessment of the superficial portion of a contaminated mining waste soil.** São Carlos, 2014. 99p. Monografia de Trabalho de Graduação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2014.

The region of the Vale do Ribeira (PR / SP) was the scene of intense mining activity, having been exploited nine mines, whose main interest was getting lead (Pb). The mining waste (enriched in As, Cd, Pb, Cu, Cr and Zn), both the waste as slag from the smelting and beneficiation of ore were arranged in the form of pile directly on the ground without any pretreatment for approximately four years (1991-1995). Currently, these wastes were covered with thin layer of soil, uncompressed, and in some portions of the old deposit this material remains exposed, remaining susceptible to leaching, mechanical transport and contact with the animals. In this context, this project aimed to characterize the soil cover and soil that is mixed with the residue of mining (smelting slag), aiming to determine, from the geological-geochemical characterization, if the potentially toxic metals from waste are contaminating this compartment (mainly due to the concentrations and chemical forms of potentially toxic metals). For this purpose, three profiles named E1-P2, E1-P3 e E1-P4 were studied. In order to meet the physical and chemical properties of soils the following analysis were performed: particle size determination, potential of hydrogen (pH), redox potential (Eh), electrical conductivity (EC), Δ pH, cation exchange capacity (CEC) and specific surface (SS), scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS), X-ray diffraction (XRD), atomic absorption (AA) and sequential extraction. It was found that, in general, the region of the old waste deposit has mining predominantly fine-grained with a pH near neutrality, high electrical conductivity, Δ pH negative, low CEC (referring the presence of kaolinite) and lower to average specific surface. In terms of concentration of potentially toxic metals, atomic absorption analysis confirmed the intense contamination of the area mainly the surface layer, especially for zinc (Zn) and Pb, which resulted in hundreds times of values of the background regional value. Finally, the sequential extraction was again highlight to the concentrations of Zn and Pb, which mainly are shown connected oxides and hydroxides, decreasing, relatively, the mobility of these two metals in the environment. Thus, it was concluded that the concentration of metals in the soil is very high, but the chemical form in which these metals are, is the one with less mobility.

Keywords: zinc; lead; sequential extraction; Adrianópolis.

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Mapa de localização do Vale de Ribeira com destaque para Adrianópolis.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 2 - Mapa de localização da área de estudo, com destaque para Adrianópolis (PR) e Mina de Panelas – Usina de beneficiamento</i>	<i>23</i>
<i>Figura 3 - Mapa litológico da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 4 - Fotografia aérea do município de Adrianópolis</i>	<i>28</i>
<i>Figura 5 - Mapa da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, com destaque para a localização de Adrianópolis</i>	<i>28</i>
<i>Figura 6 - Desenho esquemático ilustrando os perfis do solo da área de estudo.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 7 - Destorroamento das amostras.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 8 - Pilha alongada amostra E1-P3 (0-20cm) – Procedimento de quarteamento das amostras de solo</i>	<i>50</i>
<i>Figura 9 - Ensaio granulométrico</i>	<i>51</i>
<i>Figura 10 - Dispersor bamboleante. Procedimento empregado durante o ensaio de determinação do pH do solo.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 11 - Ensaio da determinação da matéria orgânica</i>	<i>54</i>
<i>Figura 12 - Ensaio de CTC.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 13 - Ensaio DRX</i>	<i>58</i>
<i>Figura 14 - Ensaio de extração sequencial</i>	<i>61</i>
<i>Figura 15 - Distribuição granulométrica com a profundidade – Perfil E1-P3.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 16 - Distribuição granulométrica com a profundidade – Perfil E1-P2.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 17 - Distribuição granulométrica com a profundidade – Perfil E1-P4.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 18 - Variação de pH com a profundidade para cada um dos três perfis estudados....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 19 - Variação de Eh com a profundidade para cada um dos três perfis estudados</i>	<i>66</i>
<i>Figura 20 - Variação de CE com a profundidade para cada um dos três perfis estudados ...</i>	<i>67</i>
<i>Figura 21 - Variação do ΔpH com a profundidade – Perfis E1-P2, E1-P3 e E1-P4.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 22 - Variação de MO com a profundidade para os três perfis estudados.....</i>	<i>70</i>

Figura 23 - Variação de CTC com a profundidade para os três perfis estudados.....	72
Figura 24 - Variação de SE com a profundidade para os três perfis estudados.....	74
Figura 25 - DRX da amostra E1-P4 (0-20 cm) - Lâmina normal	75
Figura 26 - DRX da amostra E1-P4 (0-20 cm) - Lâmina aquecida	75
Figura 27 - DRX da amostra E1-P4 (0-20 cm) - Lâmina com etilenoglicol	76
Figura 28 - Variação das concentrações de chumbo e zinco com a profundidade – Perfil E1-P2.....	79
Figura 29 - Variação das concentrações de chumbo e zinco com a profundidade – Perfil E1-P3.....	80
Figura 30 - Variação das concentrações de chumbo e zinco com a profundidade – Perfil E1-P4.....	80
Figura 31 - Variação das porcentagens de metais potencialmente tóxicos – E1-P2 – Ensaio de Extração sequencial.....	82
Figura 32 - Variação das porcentagens de metais potencialmente tóxicos – E1-P3 – Ensaio de Extração sequencial.....	84
Figura 33 - Variação das porcentagens de metais potencialmente tóxicos – E1-P3 – Ensaio de Extração sequencial.....	86

Lista de Tabelas e Quadros

<i>Tabela 1 - Distribuição granulométrica das amostras E1-P2, E1-P3 e E1-P4 (profundidades: 0-20 cm, 20-40 cm e 40-65 cm).....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE)</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos (pH em H₂O, pH em KCl e ΔpH).....</i>	<i>68</i>
<i>Tabela 4 - Teor de matéria orgânica</i>	<i>70</i>
<i>Tabela 5 - Capacidade de troca catiônica (CTC) e superfície específica (SE)</i>	<i>71</i>
<i>Tabela 6 - Percentuais relativos a alguns elementos presentes na amostra E1-P3 (0-20 cm)</i>	<i>76</i>
<i>Tabela 7 - Percentuais relativos a alguns elementos presentes na amostra E1-P4 (0-20 cm)</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 8 - Resultados da espectrometria de absorção atômica</i>	<i>78</i>
<i>Tabela 9 - Resultados da extração sequencial – Amostra E1-P2</i>	<i>81</i>
<i>Tabela 10 - Resultados da extração sequencial – Amostra E1-P3</i>	<i>83</i>
<i>Tabela 11 - Resultados da extração sequencial – Amostra E1-P4</i>	<i>85</i>
<i>Quadro 1 - Denominação e tamanho das partículas do solo</i>	<i>52</i>
<i>Quadro 2 - Classificação dos argilominerais em termos de CTC</i>	<i>73</i>
<i>Quadro 3 - Valores Orientadores para alguns metais potencialmente tóxicos.....</i>	<i>88</i>

Lista de Símbolos e Siglas

AA	Absorção atômica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Acb	Índice de atividade da fração argilosa
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de prata
Al	Alumínio
As	Arsênio
Ba	Bário
C	Concentração da solução de azul de metileno
C₂	Porcentagem de material com menos que 0,002 mm de diâmetro
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
CE	Condutividade elétrica
CETEC	Centro Tecnológico da Fundação Paulista de Tecnologia e Educação
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Cr	Cromo
Cr₂FeO₄	Cromita
CTC	Capacidade de troca catiônica
Cu	Cobre
DAM	Drenagem ácida de mina
DRX	Difratometria de Raios-X
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
Eh	Potencial de oxi-redução
Fe	Ferro
FUNDESPA	Fundação de Estudos e Pesquisas Aquáticas
H₂O	Água
H₂O₂	Peróxido de hidrogênio
HCl	Ácido clorídrico

Hg	Mercúrio
HNO₃	Ácido nítrico
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IQSC	Instituto de Química de São Carlos
K	Potássio
KCl	Cloreto de potássio
M	Massa de solo seco
MEV/EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrômetro de Dispersão de Energia de Raios-X
Mg	Magnésio
MgCl₂	Cloreto de magnésio
MINEROPAR	Serviço Geológico do Paraná
Mn	Manganês
MO	Matéria orgânica
mV	Milivolts
NaOAc	Acetato de sódio
NBR	Norma brasileira
NH₄OAc	Acetato de amônia
O	Oxigênio
OD	Oxigênio dissolvido
Pb	Chumbo
PbS	Galena
pH	Potencial hidrogeniônico
S	Enxofre
Se	Selênio
SE	Superfície específica
Si	Silício
Sr	Estrôncio
Ti	Titânio
UFPR	Universidade Federal do Paraná

USP	Universidade de São Paulo
V	Volume da solução de azul de metileno gasto
VB	Valor de azul de metileno adsorvido
VI	Valor de Intervenção
VP	Valor de Prevenção
VRQ	Valor de Referência de Qualidade
Zn	Zinco

Sumário

1. Introdução.....	19
2. Objetivos	21
2.1. Objetivos Específicos	21
3. Caracterização da Área	22
3.1. Localização	22
3.2. Geologia.....	23
3.3. Geomorfologia	25
3.4. Clima.....	27
3.5. Hidrologia	27
3.6. Bioma e Vegetação	29
4. Revisão Bibliográfica	30
4.1. Metais Potencialmente Tóxicos	30
4.1.1. Cádmio (Cd).....	30
4.1.2. Chumbo (Pb)	31
4.1.3. Cobre (Cu).....	32
4.1.4. Cromo (Cr).....	33
4.1.5. Níquel (Ni)	33
4.1.6. Zinco (Zn)	34
4.2. Metais Potencialmente Tóxicos e Mineração	35
4.3. Contaminação	37
4.3.1. Contaminação do Solo	38
4.3.2. Condicionantes da Contaminação	39
4.3.3. Transporte de Contaminantes.....	42
4.3.4. Contaminação do Vale do Ribeira	44

5. Materiais e Métodos	49
5.1. Análise Granulométrica	50
5.2. Parâmetros Físico-Químicos	52
5.3. Teor de Matéria Orgânica (MO)	53
5.4. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Superfície Específica (SE)	54
5.5. Difractometria de Raios-X (DRX)	57
5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Espectrômetro de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)	58
5.7. Absorção Atômica (AA)	59
5.8. Extração Sequencial	59
6. Resultados e Discussões	62
6.1. Análise Granulométrica	62
6.2. Parâmetros Físico-Químicos	64
6.3. Teor de Matéria Orgânica (MO)	69
6.4. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Superfície Específica (SE)	71
6.5. Difractometria de Raios-X (DRX)	74
6.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Espectrômetro de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)	76
6.7. Absorção Atômica (AA)	77
6.8. Extração Sequencial	80
7. Conclusão	89
8. Referências Bibliográficas	91

1. INTRODUÇÃO

O solo é um recurso natural de fundamental importância para o equilíbrio da Terra e para a sustentação da vida. Dessa forma, sua preservação deve ser vista com total atenção, por constituir um recurso de caráter finito, frágil e não renovável, estando passível a inúmeros impactos e processos de degradação. Por conseguinte, os efeitos desses impactos ambientais são difíceis e, até mesmo em alguns casos, impossíveis de serem reparados (PEJON; RODRIGUES; ZUQUETTE, 2013).

A desativação de empreendimentos pode acarretar sérios problemas como a degradação do solo e a poluição das águas subterrâneas. Nesse sentido, um solo pode ser considerado como contaminado quando contém substâncias químicas que podem vir a ser danosas ao homem e aos demais seres vivos do ecossistema (SÁNCHEZ, 2001).

De acordo com Boscov (2008), a contaminação do solo é a principal responsável pela deterioração das águas subterrâneas. Portanto, os depósitos de resíduos industriais ou domésticos, de rejeitos ou estéreis de mineração ou, ainda, de sedimentos marinhos ou fluviais estão entre as principais fontes de poluição do solo e das águas subterrâneas.

Nessa perspectiva, merece especial atenção a mineração que pode ser entendida como sendo a atividade de extração de bens minerais da natureza. Esta atividade é fundamental como base de sustentação para grande parte dos segmentos industriais, sendo imprescindível para a economia brasileira, atuando, desta forma, como geradora de empregos e favorecendo o desenvolvimento de diversas cidades. Entretanto, quando exercida de maneira inadequada e descontrolada, pode acarretar a degradação do solo, causando desequilíbrio nos processos físicos e/ou químicos. Desse modo, para minimizar os impactos ambientais provenientes dessa atividade, é de crucial importância que haja um planejamento antes da implantação do empreendimento e uma recuperação da área (PEJON; RODRIGUES; ZUQUETTE, 2013).

Naturalmente, os metais podem ser liberados dos minérios presentes nas rochas através do intemperismo ou erosão. No entanto, a atividade de mineração potencializa muito esta liberação, pois retira massas de material rico em metais potencialmente tóxicos do equilíbrio geoquímico natural (SALOMONS, 1995).

Os resíduos de mineração contêm concentrações consideráveis dos metais de interesse e ao serem dispostos de forma desordenada e sem planejamento, conforme ocorreu na região do Vale do Ribeira (área de estudo), se tornam uma fonte de propagação da contaminação e/ou poluição do solo e das águas superficiais e subterrâneas.

Diante do fato dos metais tóxicos não serem biologicamente ou quimicamente degradáveis, duas possibilidades podem ser observadas para este tipo de contaminante: ou esses metais permanecem no local onde foram depositados ou eles são transportados, até mesmo, por longas distâncias. Portanto, na avaliação da contaminação, é fundamental caracterizar o contaminante e o solo em termos geológicos, geotécnicos e geoquímicos (PEJON; RODRIGUES; ZUQUETTE, 2013). A forma como se dá a mobilidade dos metais no solo está associada a sua natureza e forma química, sendo que as características físicas, químicas e biológicas do solo também interferem diretamente nesse processo.

De modo geral, a mineração acarreta um conjunto de efeitos indesejáveis que podem ser denominados de externalidades. Algumas delas são: alterações ambientais, conflitos de uso do solo, desvalorização de imóveis vizinhos e geração de áreas degradadas. Estas externalidades provocam conflitos com a comunidade, normalmente iniciados desde a implantação do empreendimento, já que o empreendedor, geralmente, não se preocupa com as expectativas, anseios e preocupações da população que vive nas proximidades da área a ser minerada (BITAR, 1997).

O Vale do Ribeira, localizado nos Estados de São Paulo e Paraná, apresenta conhecido potencial para mineração. Segundo Guimarães (2007), a empresa responsável pelo beneficiamento do minério, localizada em Adrianópolis (PR) funcionou de 1945 a 1995 e as condições de mineração na região foram inadequadas, não estando associadas a um controle sobre os impactos ambientais negativos gerados. Ainda hoje, a população local convive com o passivo ambiental proveniente das atividades de mineração (disposição das escórias de fundição diretamente sobre o solo e sem tratamento prévio, nas proximidades da área pertencente à empresa responsável pelo beneficiamento e fundição do minério de Pb).

Neste contexto, esta pesquisa teve por finalidade determinar se os metais potencialmente tóxicos contidos nos resíduos de mineração que foram dispostos de maneira inadequada na região do Vale do Ribeira (Adrianópolis – PR) estão contaminando o solo e se as características geológicas e geoquímicas do solo estão atuando na retenção ou não de tais contaminantes.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar o grau de contaminação do solo superficial, em uma antiga área de disposição de resíduos de mineração, no município de Adrianópolis (PR), a partir de caracterizações geológicas e geoquímicas deste material.

2.1. Objetivos Específicos

A) Caracterizar geologicamente e geoquimicamente a camada superficial do solo e a porção de solo associado aos resíduos de mineração;

B) Avaliar os metais potencialmente tóxicos presentes nas amostras de estudo, em termos de concentração total e mobilidade;

C) Determinar o potencial de migração dos metais dos resíduos de mineração para o solo e avaliar se esses solos apresentam características naturais que atuam na retenção desses metais.

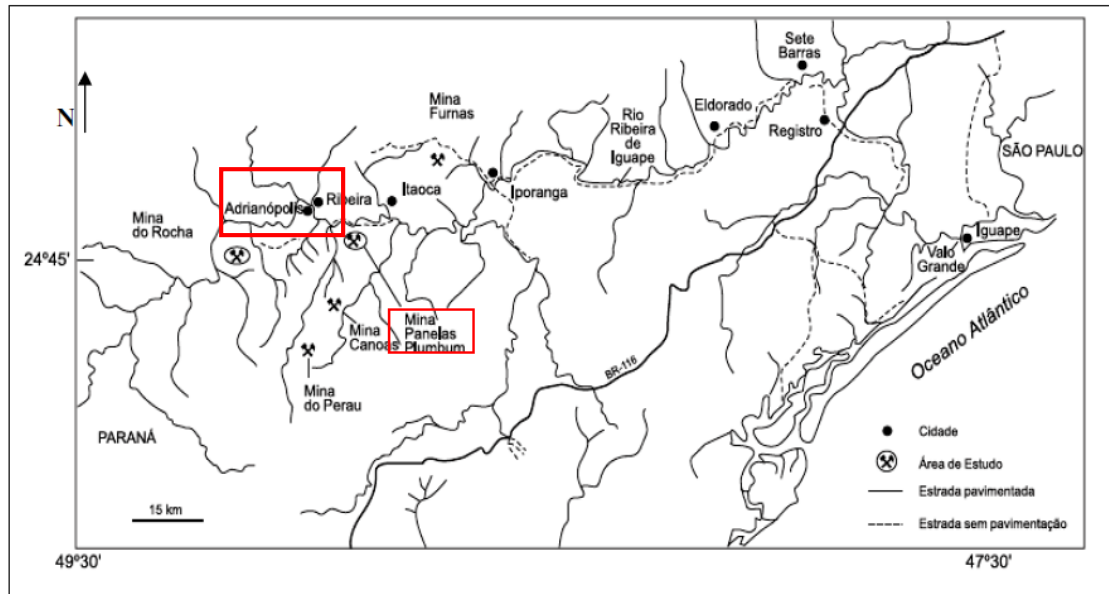


Figura 2 - Mapa de localização da área de estudo, com destaque para Adrianópolis (PR) e Mina de Panelas – Usina de beneficiamento. Extraído de Sampaio (2011) modificado de Moraes (1997)

3.2. Geologia

O Vale do Ribeira está inserido em duas grandes unidades geotectônicas, denominadas de Faixa de Dobramentos Apiaí (onde está localizado praticamente todo o minério de chumbo da região) e Maciço Joinville. Ademais, a região é caracterizada pela presença de faixas com estruturação geral NE-SW, com alternância de conjuntos de metamorfitos de baixo e/ou médio grau, complexos granitoides e complexos gnáissico-granitoide e/ou gnáissico-migmatítico-granulítico (DAITX, 1996).

Em termos de geologia, a bacia do rio Ribeira de Iguape pode ser dividida em dois grandes domínios: os depósitos sedimentares cenozoicos (recentes, com idades de até 120.000 anos e localizados nas baixadas litorâneas) e as rochas cristalinas antigas (incluindo rochas ígneas e metamórficas com idades de 2.200 a 60 milhões de anos, situadas nas serranias costeiras) (FUNDAÇÃO DE ESTUDOS E PESQUISAS AQUÁTICAS - FUNDESPA, 2008). A Figura 3 ilustra a diversidade litológica da região.

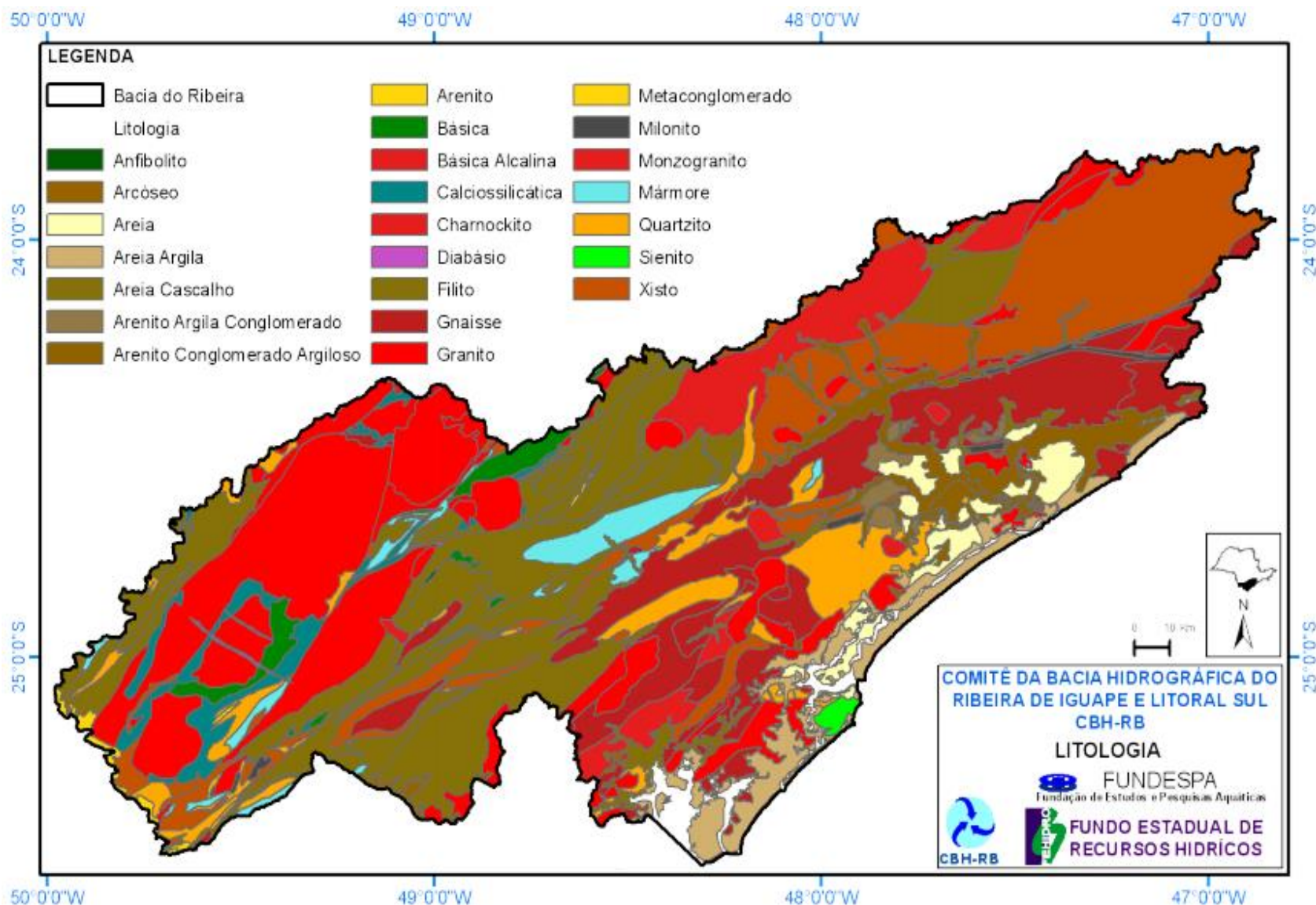


Figura 3 - Mapa litológico da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape. Extraído de FUNDESPA (2008)

As rochas mais antigas são principalmente gnaisses, xistos, filitos, quartzitos e rochas calcárias. A ruptura do antigo continente Gondwana e a consequente separação da América do Sul e da África gerou movimentos que originaram as rochas vulcânicas. As serras do Mar e Paranapiacaba se formaram a partir dessa época (FUNDESPA, 2008).

Grande parte das estruturas geológicas estão associadas aos terrenos cristalinos mais antigos. Nestes, pode-se verificar um sistema de zonas de cisalhamento com direção ENE, originado entre o final do Pré-cambriano e o início do Paleozoico, o qual condiciona os principais compartimentos geológicos presentes na região (CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO - CETEC, 1999).

As rochas sedimentares das planícies têm origem nos depósitos iniciados há 120.000 anos, sendo modificadas e retrabalhadas desde então diante dos avanços e recuos da linha de costa, dos depósitos marinhos e fluviais, dos mangues e das dunas formadas pelo vento (FUNDESPA, 2008).

Portanto, pode-se dizer que a região do Vale do Ribeira apresenta uma geologia complexa, com uma grande variedade litológica. De acordo com Oliveira et al. (2002a) as formações litológicas locais podem ser enunciadas, em ordem decrescente de ocorrência em: 1) complexos granitoides (Três Córregos e Cunhaporanga); 2) dolomitos e carbonatos com baixo grau metamórfico; 3) rochas vulcano-sedimentares, com domínio de rochas psamopelíticas; 4) carbonatos e rochas psamopelíticas; 5) gnaisses variados, xistos e quartzitos de baixo a médio grau metamórfico e; 6) metabrechas, metaconglomerados e metapelitos.

Como consequência desta grande variedade litológica e diversidade de eventos tectônicos, o Vale do Ribeira apresenta importante potencial mineral, incluindo uma grande variedade de substâncias minerais e materiais naturais empregados na indústria de construção civil (GUIMARÃES, 2007). Em especial, esta localidade apresenta um elevado potencial para exploração mineral de minerais sulfetados, como cobre, chumbo, zinco, ouro e prata (THEODOROVICZ; THEODOROVICZ, 2007). Também há utilização das rochas graníticas para brita e de rochas calcárias para cal e corretivos de solo. Além disso, as areias lavradas principalmente no leito dos rios Juquiá, São Lourenço e Ribeira são quase exclusivamente encaminhadas para construção civil (FUNDESPA, 2008).

3.3. Geomorfologia

Na bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape podem ser observadas formas de relevo bastante diversificadas, submetidas a condições morfodinâmicas bastante variadas. Isso se deve ao fato do Vale do Ribeira ter sido entalhado por um processo contínuo de dissecação liderado

pela rede hidrográfica que corre em rochas cristalinas, gerando um amplo anfiteatro erosivo. Por conseguinte, a região está inserida, quase que em sua totalidade, na Província Costeira, e, em menores porções, no Planalto Atlântico (CETEC, 1999).

A seção de Planalto Atlântico está localizada nos limites setentrionais da bacia hidrográfica e é caracterizada por apresentar terras altas que ocupam a posição de cimeira nos interflúvios e limites da bacia (CETEC, 1999).

A grande área de Província Costeira é drenada diretamente para o mar, constituindo o rebordo do Planalto Atlântico. Apresenta uma elevada complexidade de formas de relevo sendo composta por três zonas geomorfológicas: Serrania Costeira, Morraria Costeira e as Baixadas Litorâneas (CETEC, 1999).

A Serrania Costeira engloba os sistemas de relevo mais movimentados e energéticos de toda a região, incluindo a presença de vales profundos e encaixados, compostos por grandes amplitudes topográficas. Esta zona é subdividida em cinco zonas: Serra de Paranapiacaba, Serrania de Itatins, Serrania do Ribeira, Planaltos Interiores e uma pequena porção de Serra do Mar. Dentre estas, a Serra de Paranapiacaba merece maior destaque por integrar a vertente norte da bacia do Ribeira e a faixa de cristas paralelas da região Ribeira-Apiá-Iporanga (CETEC, 1999).

A zona de Morraria Costeira se localiza na região central do Vale e do Baixo Ribeira, na base da Serrania Costeira. Suas elevações estão raramente acima dos 100-200 m do nível do mar e são principalmente colinas, morrotes e morros que se diferem da planície costeira e das planícies aluvionais situadas no trecho inferior do rio Ribeira de Iguape. Nesta porção também estão presentes formações resultantes do processo de pedimentação e sedimentação fluvial, formando como feições: rampas, terraços antigos e intermediários, cones de dejeção e planícies aluviais (CETEC, 1999).

Por fim, ainda segundo CETEC (1999), as Baixadas Litorâneas abrangem as Planícies Costeiras, os Manguezais e os Terraços Marinhos, estes últimos, com presença expressiva apenas no trecho final do rio Ribeira de Iguape. As Baixadas Litorâneas compreendem as parcelas onde se observa um relevo plano ou colinoso influenciado diretamente pela sedimentação marinha ou fluvial, incluindo também a região lagunar de Iguape-Cananéia e as colinas sub-litorâneas com altitudes inferiores a 60 m.

De modo geral, o rio Ribeira de Iguape nasce em uma região marcada por elevados índices pluviométricos e densa cobertura vegetal. No seu curso médio e alto pode ser considerado um típico rio de planalto, com perfil longitudinal e características morfológicas acidentadas, apresentando vales encaixados e uma declividade média elevada. Já no seu curso

inferior, após receber o rio Juquiá, a jusante do município de Eldorado, o rio Ribeira de Iguape passa a ser um típico rio de planície, com um gradiente de declividade suavizado (FUNDESPA, 2007).

3.4. Clima

O clima da região, de um modo geral, varia entre tropical superúmido e úmido, apresentando altas temperaturas no verão e temperaturas amenas no outono e inverno. Nos meses mais quentes a temperatura média é superior a 22 °C e nos meses mais frios ela é inferior a 18 °C (SERVIÇO GEOLÓGICO DO PARANÁ – MINEROPAR, 2005).

Já a distribuição espacial e temporal das chuvas é de, aproximadamente, 1400 mm/ano, em média (CETEC, 1999). Os meses mais chuvosos vão de dezembro a março, sendo que janeiro e fevereiro, comumente, apresentam os maiores índices pluviométricos. Por outro lado, os meses com menores índices pluviométricos ocorrem de abril a agosto, chamado período de estiagem. Comparado aos demais meses, agosto comumente apresenta a menor precipitação pluviométrica do ano (GUIMARÃES, 2007).

3.5. Hidrologia

A bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape limita-se a norte com a bacia hidrográfica do rio Tietê, a sul com a bacia hidrográfica do rio Iguaçu, a oeste com a bacia hidrográfica do rio Paranapanema e a leste, com pequenos cursos d'água da vertente atlântica (CETEC, 1999).

Ainda conforme CETEC (1999), o Vale do Ribeira apresenta uma rede de drenagem extremamente densa, em virtude da relação entre a geomorfologia e o regime hídrico da região, com destaque para o clima úmido com fortes precipitações, as altas temperaturas, a baixa evaporação e a vegetação exuberante, juntamente com as características geológicas do substrato.

O município de Adrianópolis está localizado as margens do rio Ribeira de Iguape, principal rio da bacia (Figura 4).



Figura 4 - Fotografia aérea do município de Adrianópolis. Extraído de Adrianópolis – Prefeitura Municipal (2012)

O rio Ribeira de Iguape é formado no Estado do Paraná pela confluência dos rios Ribeirinha e Açungui. Nasce na Serra Paranapiacaba a uma altitude superior a 1000 metros. Possui uma extensão total de 470 km, dos quais, cerca de 120 km são percorridos em terras paranaenses e os 350 restantes, em território paulista. Corta serras acidentadas, até próximo ao município de Eldorado, e, a partir dessa região, cruza lentamente a planície costeira, desembocando no Oceano Atlântico em Barra do Ribeira, SP (Figura 5) (MOSS; MOSS, 2007).



Figura 5 - Mapa da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, com destaque para a localização de Adrianópolis. Modificado de Moss e Moss (2007)

3.6. Bioma e Vegetação

De acordo com a classificação do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2004a) o bioma predominante na região do Vale do Ribeira é a Mata Atlântica.

O Vale do Ribeira abrange os maiores remanescentes florestais da Mata Atlântica, que, originalmente, se localizava ao longo de quase todo o litoral e cobria cerca de 20% do território brasileiro (MOSS; MOSS, 2007).

Há décadas as áreas florestadas da região estão sendo desmatadas visando à retirada da madeira, a produção de carvão vegetal, a formação de pastos e a plantação de seringueiras, cacau e banana. Por conseguinte, a partir da década de 60, a importância ecológica local foi reconhecida e foram criadas áreas de reserva e proteção ambiental com o intuito de preservar a biodiversidade do Vale do Ribeira. Atualmente, existe ainda uma pressão, cada vez maior, sobre as florestas remanescentes localizadas externamente as áreas protegidas para o plantio de pinus em grande escala (MOSS; MOSS, 2007).

Segundo a classificação do IBGE (2004b), o tipo de vegetação predominante na região é a Floresta Ombrófila Densa. Além disso, há também áreas de transição da Floresta Ombrófila Densa para a Floresta Ombrófila Mista.

A Floresta Ombrófila Densa se caracteriza pela presença de fanerófitos (plantas herbáceas ou lenhosas de alto e médio porte), lianas lenhosas e epífitas em abundância. Assim, sua característica ecológica principal é o fator ombrotérmico associado a elementos climáticos típicos de elevadas temperaturas (em torno de 25 °C) e altos índices pluviométricos bem distribuídos ao longo do ano, determinando uma situação bioecológica efetivamente sem período biologicamente seco (IBGE, 2012).

Já a Floresta Ombrófila Mista, conhecida como mata-de-araucária ou pinheiral, é composta, prioritariamente, por gêneros vegetais primitivos, como *Drymis*, *Araucaria* e *Podocarpus* (IBGE, 2012).

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Metais Potencialmente Tóxicos

Os metais potencialmente tóxicos, de acordo com Tomazelli (2003), são diferenciados dos demais elementos, principalmente por apresentarem uma tendência em formar ligações reversíveis com uma série de compostos e por não serem biodegradáveis, favorecendo sua participação no ciclo ecobiológico global.

Vários metais são essenciais para os sistemas biológicos e devem estar presentes em concentrações apropriadas (por exemplo, Zn e Cu). Concentrações muito baixas provocam uma diminuição da atividade metabólica. Por outro lado, concentrações elevadas podem ser tóxicas à biota (DIELS et al., 1999).

No entanto, há metais que não possuem função biológica conhecida. Estes são os chamados metais não essenciais, tais como: mercúrio (Hg), Pb, cádmio (Cd), cromo (Cr), entre outros. Esses metais são tóxicos podendo vir a acarretar danos irreversíveis aos seres vivos mesmo quando em pequenas concentrações (MORAES, 2007).

Segundo Guimarães (2007), dos metais que ocorrem naturalmente, os que são considerados mais tóxicos para o meio ambiente são: Pb, arsênio (As), Cd e Hg. Uma vez no ambiente, os metais tendem a se acumular, provocando uma elevação constante de seus níveis. No solo, geralmente, ficam retidos na camada superior (de 0-20 cm de profundidade), que corresponde à porção mais utilizada para fins agrícolas (KUMMER, 2008).

As atividades antrópicas podem modificar os ciclos geoquímicos naturais dos metais potencialmente tóxicos. O acúmulo desses metais (na pedosfera e litosfera) é de grande preocupação, pois, ao contrário dos compostos orgânicos xenobióticos, eles não são degradáveis. Assim sendo, é reconhecido que não é a quantidade ou a concentração de um dado metal que de fato é preocupante, mas sim, a sua especiação química. A especiação de metais nos solos e nas águas subterrâneas está relacionada à sua reatividade bioquímica, a qual é controlada, principalmente, pela água local e microflora, sendo esta determinada por sua forma química (SALOMONS; FÖRSTNER; MADER, 1995).

4.1.1. Cádmio (Cd)

O Cd apresenta um comportamento semelhante ao do Zn, sendo encontrado no ambiente na forma de cátions divalentes. Os compostos de Cd possuem uma baixa solubilidade, em especial, em soluções alcalinas (FIGUEIREDO, 2000).

Segundo Fassett¹ (1980 apud Mulligan, Yong e Gibbs, 2001), o Cd é mais móvel que o Zn em pH baixo, especialmente para valores de pH entre 4,5 e 5,5. Já para pH acima de 7,5, o Cd não apresenta elevada mobilidade. Ademais, sua forma bivalente é solúvel, porém, pode também formar complexos, sobretudo com produtos orgânicos e óxidos.

O Cd é praticamente imóvel ao longo do perfil de solo. Segundo Malavolta (1994), em estudos realizados em áreas contaminadas por fundição, pode-se observar que em profundidades de 30-40 cm, as concentrações de Cd eram iguais às encontradas em solos com baixos valores de referência para esse metal.

Durante o processo de intemperismo, o Cd passa facilmente das rochas para a solução do solo e, embora sua ocorrência mais conhecida seja na forma de Cd^{2+} , ele também pode formar íons complexos como: CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO^+ , CdCl^{2-} , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ e, até mesmo, como quelatos orgânicos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

As fontes naturais de Cd para a atmosfera são o vulcanismo e o intemperismo. Já as principais fontes antrópicas são a mineração e o refino de metais não ferrosos, combustão de carvão, incineração de resíduos sólidos, efluentes de aterros sanitários e indústrias de ferro e aço (FIGUEIREDO, 2000).

O fator determinante da concentração de Cd no solo é a composição química da rocha de origem. O teor médio de Cd em solos varia de 0,07 a 1,1 mg.kg^{-1} . Portanto, as concentrações deste elemento no subsolo não deveriam exceder 0,5 mg.kg^{-1} . Sendo assim, todas as concentrações maiores que 0,5 mg.kg^{-1} podem ser indicativos do impacto antropogênico na concentração de Cd nos horizontes superficiais (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

4.1.2. Chumbo (Pb)

O Pb metálico é um elemento não essencial tanto para a vida animal como para a vida vegetal. Inclusive, dependendo de sua concentração e formas minerais e químicas, pode ser tóxico (THORNTON, 1996).

De fato, este elemento dispõe de significativo potencial mineral, sendo que, em suas reservas naturais nos solos sua concentração usualmente é muito baixa, não oferecendo maiores riscos ao ambiente. Entretanto, o enriquecimento dos solos com Pb através das fontes antrópicas, tais como uso de insumos agrícolas com concentrações elevadas de Pb, deposições atmosféricas, mineração e resíduos industriais, tem motivado sérias preocupações devido a sua elevada toxicidade, mesmo quando em pequenas concentrações (KUMMER, 2008).

¹ Fassett, D. W. **Cadmium**. In: Waldron, H. A. Metals in the Environment. Academic Press. 1980.

Sua forma primária no estado natural é a galena (PbS) e a presença de Pb em solo natural está fortemente relacionada com a composição da rocha-mãe (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

Além disso, a mobilidade de Pb nos solos é baixa, se comparada com os outros metais potencialmente tóxicos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984; MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

A forma bivalente é a mais habitual e é capaz de substituir o cálcio (Ca), estrôncio (Sr), bário (Ba) e potássio (K) nos compostos presentes no solo (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001). O seu estado de oxidação, +4, também é conhecido, devido a sua associação com uma série de outros minerais que são muito insolúveis em águas naturais. De modo geral, ele se liga principalmente com minerais de argila, óxidos de manganês (Mn), ferro (Fe) e alumínio (Al), hidróxidos e matéria orgânica. No entanto, em alguns tipos de solo, o Pb pode estar altamente concentrado em partículas de carbonato de cálcio ou concentrações de fosfato (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

O Pb é persistente no solo devido à sua baixa solubilidade apresentando, portanto, tendência para se fixar nas camadas superficiais que funcionam como uma fonte de contaminação secundária. A solubilidade do Pb pode diminuir significativamente pela calagem. Um pH elevado do solo pode precipitar Pb como hidróxido, fosfato ou carbonato, bem como promover a formação de complexos orgânicos de Pb (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

Os principais parâmetros que estão associados à disponibilidade do Pb no ambiente são: a textura do solo, principalmente no tocante ao teor de argila, pois quanto menor for a capacidade de troca catiônica do meio, menor será a capacidade de retenção de Pb pelo solo; o pH, sendo que valores baixos desse potencial favorecem os mecanismos de solubilidade e de disponibilidade; e a matéria orgânica que é altamente eficaz na fixação do Pb (MALAVOLTA, 1994).

4.1.3. Cobre (Cu)

No solo, o Cu apresenta-se principalmente na forma de cátion, altamente móvel. Entretanto, há registros também de outras nove formas químicas. De modo geral, os íons de Cu são fortemente retidos em sítios de troca, tanto orgânicos como inorgânicos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

O Cu é encontrado naturalmente em arenitos e em minerais como malaquita e calcopirita. É um metal de cor castanho-avermelhado que, frequentemente, se associa com a matéria orgânica e com minerais de argila, diminuindo assim, consideravelmente, sua

mobilidade. Contudo, quando se liga a matéria orgânica, esse metal pode ser degradado tanto através de meios anaeróbios como aeróbios, possibilitando desta forma a liberação deste elemento nos estados monovalente ou divalente, respectivamente. Atualmente, pesquisas indicam que biossurfactantes podem também libertar o Cu que estava ligado organicamente (CAMERON², 1992 apud MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

Os minérios de Cu normalmente contêm, além dos típicos minerais de Cu e de Fe, uma grande variedade de outros sulfetos e outros minerais, como arsenatos, molibdenita, fluorita, turmalina, entre outros (FIGUEIREDO, 2000).

4.1.4. Cromo (Cr)

Nos depósitos minerais, o Cr corriqueiramente se apresenta na forma de cromita (Cr_2FeO_4) e é utilizado na produção de aço inoxidável e no revestimento de metais (FIQUEIREDO, 2000).

O Cr apresenta estados de oxidação bem variáveis (de +2 até +6) e é também conhecido por formar complexos de íons aniônicos e catiônicos, por exemplo, $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, CrO_4^{2-} , CrO_3^{3-} . Os compostos que ocorrem naturalmente têm valências de +3 (crômico) e +6 (cromato). Já as formas altamente oxidadas de Cr são bem menos estáveis que o Cr^{3+} (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

A maneira como o Cr se comporta no solo é controlada pelo pH, teores de matéria orgânica e de fosfatos de Fe, Mn e Al. Em meios muito ácidos o Cr^{3+} é ligeiramente móvel. Já em pH em torno de 5,5 ele é quase completamente precipitado. Portanto, seus compostos são considerados como sendo muito estáveis em solos. Por outro lado, o Cr^{6+} é muito instável em solos e é facilmente mobilizado tanto em solos ácidos como em alcalinos. O Cr^{6+} prontamente solúvel em solos é altamente tóxico para animais e plantas. Dessa forma, a variabilidade nos estados de oxidação de Cr em solos é de grande preocupação ambiental (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

4.1.5. Níquel (Ni)

O Ni pode formar complexos, na forma de quelatos, com os compostos orgânicos, principalmente nos horizontes superficiais do solo, sendo que sua constante de estabilidade é maior que a dos outros metais (BLOOMFIELD, 1981).

² CAMERON, R. E. **Guide to Site and Soil Description for Hazardous Waste Site Characterization Metals** Environmental Protection Agency, EPA/600/4-91/029. 1992.

De acordo com o pH do solo, o Ni se apresenta nas seguintes formas: Ni^{2+} , NiSO_4 , NiHPO_4 , e NiCl em pH menor que 7,0; e Ni^{2+} e $\text{Ni}(\text{OH})^+$ em solos com pH maior que 8,0 (SADIQ; ENFIELD³, 1984 apud MACÊDO; MORRIL, 2008).

De maneira geral, observa-se uma semelhança marcante entre a distribuição na crosta terrestre de Ni, Cu e Fe, sendo que as concentrações de Ni são mais elevadas nas rochas ultramáficas. O Ni pode estar também associado com carbonatos, fosfatos e silicatos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

No processo de intemperismo o Ni é facilmente mobilizado e, em seguida, é co-precipitado principalmente com óxidos de Fe e Mn. Contudo, ao contrário do Mn e do Fe, o Ni é relativamente estável em solução aquosa e é capaz de migrar por longas distâncias. Além disso, a matéria orgânica dispõe de uma forte capacidade de adsorção de Ni (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

O Ni tem se revelado como um sério poluente tendo como fontes as emissões em operações de processamento do metal e o aumento da combustão de óleo e carvão mineral. A aplicação de iodo e certos fertilizantes fosfatados também pode ser importante fonte poluidora de Ni. Quando assume a forma quelatizada, torna-se facilmente disponível para as plantas, podendo então ser altamente fitotóxico (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

4.1.6. Zinco (Zn)

O Zn é um dos elementos considerados essenciais à vida tanto das plantas como dos animais. Na natureza, pode ser encontrado em várias formas como minérios: sulfeto de zinco (ZnS), óxido de zinco (ZnO), carbonato de zinco (ZnCO_3) e como silicato ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7[\text{OH}]_2$). Outras formas naturais também ocorrem, como acetato de zinco, cloreto de zinco e sulfato de zinco (QUINÁGLIA, 2006). Ainda segundo o mesmo autor, em solos contaminados, principalmente devido à disposição inadequada de resíduos sólidos, há uma grande possibilidade do Zn ser lixiviado e transportado para as águas naturais e subterrâneas.

A solubilização de Zn origina sua forma móvel, Zn^{2+} , especialmente em ambientes ácidos, os quais são considerados oxidantes. Acredita-se que o Zn^{2+} é a espécie mais comum e móvel no solo. Todavia, o Zn é também facilmente adsorvido por minerais e componentes orgânicos. Sendo assim, na maioria dos tipos de solo, ocorre sua acumulação nos horizontes superficiais na forma adsorvida. Porém, outras formas iônicas podem aparecer em solos. O Zn

³ SADIQ, M.; ENFIELD, C.G. **Solid phase formation and solution chemistry of nickel in soils I. Theoretical.** Soil Science, Baltimore, v. 138, n. 4, p. 262-270, 1984.

é considerado mais facilmente solúvel se comparado com os outros metais potencialmente tóxicos presentes no solo (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

Conforme Kabata-Pendias e Pendias (1984), existem dois diferentes mecanismos para a adsorção de Zn: um, em meio ácido, relacionado com sítios de troca de cátions e o outro, em meio alcalino, que é a quimissorção, fortemente influenciada por ligantes orgânicos.

4.2. Metais Potencialmente Tóxicos e Mineração

O termo “mina” está associado a todas as instalações que envolvem a produção de substâncias minerais, incluindo as áreas de escavação, os locais de disposição dos resíduos, as áreas de estocagem da produção mineral, dos insumos e produtos, as usinas de beneficiamento e as chamadas instalações de apoio (SÁNCHEZ, 2001).

As minas podem ser de três tipos: a céu aberto, subterrânea ou mista. Com relação ao seu tamanho, elas podem ser enquadradas em locais e regionais. Já de acordo com o porte dos empreendimentos, eles podem ser classificados em: minerações de grande porte (categorizadas como empresariais ou industriais), minerações de médio ou pequeno porte (como portos de areia, pedreiras e lavras de argila) e atividades informais, mecanizadas ou manuais e, geralmente, clandestinas, comumente chamadas de garimpos (PEJON; RODRIGUES; ZUQUETTE, 2013).

As atividades de mineração são importantes geradoras de passivos ambientais⁴. Os principais resíduos sólidos gerados por estas atividades são o estéril (porção de rocha ou solo que recobre a fração que contém o minério), os rejeitos (decorrentes do beneficiamento do minério) e a escória (oriunda do processo de fundição do minério) (BUSCHLE et al., 2010). Esses resíduos: estéril, rejeito e escória, em geral, são dispostos em grandes áreas, impossibilitando o desenvolvimento de uma série de atividades e atuando como uma fonte de propagação da poluição e/ou contaminação.

A mineração produz impactos ambientais em todas suas fases. Durante a prospecção e pesquisa são abertos poços, trincheiras e caminhos para passagem de equipamentos de geofísica, provocando alterações nas paisagens locais, acelerando a erosão e afetando a

⁴ A noção de passivo ambiental deriva das ciências contábeis e, em primeiro momento, se associa a um valor monetário necessário para a recuperação de danos ambientais. Entretanto, este termo é utilizado com frequência sem sentido monetário, com o intuito de conotar o acúmulo de danos ambientais infligidos por uma atividade ou pelo conjunto de ações humanas, danos esses que devem ser reparados e geralmente não podem ser avaliados economicamente. Num sentido figurado, o conceito de passivo ambiental representa uma “dívida” para com as gerações futuras (SÁNCHEZ, 2001).

vegetação e fauna. Na etapa de extração, são gerados danos à vegetação, o lençol freático pode ter seu nível rebaixado através de bombeamento da água, rochas e pilhas de minérios ficam expostas a oxidação, há produção de pó e ruído. No beneficiamento e refino, há necessidade de grandes áreas para disposição dos rejeitos na forma de pilhas, com necessidade de monitoramento a fim de atenuar efeitos indesejáveis nas águas subterrâneas e superficiais, solos e sedimentos. Com o esgotamento inevitável da reserva mineral, a fase de fechamento da mina deve ser planejada, prevendo efeitos no ambiente que devem ser controlados a fim de garantir a estabilidade dos ecossistemas locais (FIGUEIREDO, 2000).

As atividades de mineração e processamento do minério causam um grande número de problemas, geralmente irreversíveis, nos sistemas terrestres e aquáticos. Os efeitos de maior gravidade advindos de tais práticas são: 1) mudanças em sistemas hidrológicos; 2) transformações ocorrentes nos solos e corpos d'água superficiais; 3) contaminação dos solos e reservatórios d'água superficiais e 4) poluição atmosférica. Nesta perspectiva, os impactos ambientais negativos (degradação ambiental) causados pela mineração podem ser, tanto de escala regional como local (RYBICKA, 1996).

O potencial de dano das contaminações provocadas por metais agrava-se quando os mesmos são absorvidos pelas plantas e quando sua quantidade excede a máxima capacidade de retenção do solo, o que os torna facilmente lixiviáveis, com conseguinte aporte em fluxos de águas subterrâneas (PANDOLFO et al., 2008).

Os seres humanos e outros organismos podem ter sua saúde prejudicada devido à exposição a uma gama de substâncias diretamente associadas aos metais potencialmente tóxicos, como aquelas presentes nos resíduos de mineração. Segundo Figueiredo (2000), essa contaminação pode se processar de várias maneiras, como consumo de alimentos ou água e via inalatória ou dérmica. Além disso, ela pode ser influenciada por vários fatores. Dentre eles, o fator inicial é a via de exposição, que compreende a fonte dos resíduos, os meios de transporte, os pontos de exposição e a trajetória dos contaminantes. Ademais, a dose, a qual está associada à intensidade e a duração da exposição, também é um fator chave em potenciais efeitos na saúde. Por fim, a suscetibilidade dos indivíduos em absorver mais ou menos certo contaminante também deve ser considerada.

Diferentes situações implicam no fechamento das minas após determinado período de operação. A causa mais comum é a redução da quantidade de minério remanescente ou de seu teor de corte, não possibilitando uma extração que gere uma rentabilidade aceitável ao investidor. Outra razão é a flutuação de preços dos minérios, principalmente daqueles fixados internacionalmente, que podem atingir preços de vendas inferiores aos custos de produção,

tornando a atividade de mineração não-rentável. O mercado também pode interferir na interrupção da operação da mina devido a mudanças tecnológicas quando indústrias consumidoras ou de transformação alteram suas especificações granulométricas e de pureza, sendo que muitas minas podem não ter condições de fornecer minérios segundo as novas exigências. Questões ambientais, problemas gerenciais e falta de investimento em modernização das instalações e em pesquisa mineral podem também levar ao fechamento das minas (SÁNCHEZ, 2001). Ainda segundo o mesmo autor, qualquer que seja o motivo que leve ao fechamento da mina, a recuperação das áreas degradadas e a reutilização do terreno devem ser pensados e planejados de forma adequada.

Por conseguinte, a recuperação das áreas de mineração requer um amplo entendimento do comportamento dos metais com relação às condições locais (clima, mineralogia, geologia, pedologia, geoquímica, topografia e atividade biológica) que influenciam nos parâmetros físico-químicos (pH, Eh, temperatura, condutividade e OD) locais e, conseqüentemente, nos processos de interação presentes nas regiões onde estes elementos são encontrados (LAROCQUE; RASMUSSEN, 1998).

4.3. Contaminação

Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB (2001), uma área contaminada pode ser definida como um local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que ali foram depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de maneira planejada, acidental ou até mesmo natural.

De acordo com Boscov (2008), muitas vezes os termos contaminação e poluição são utilizados como sinônimos. Entretanto, ainda conforme a mesma autora, algumas diferenças podem ser observadas entre esses dois termos. De fato, a contaminação pode ser considerada como de menor gravidade, se comparada à poluição, pois não há o rompimento do equilíbrio ecológico do ecossistema envolvido.

Os poluentes ou contaminantes podem ser encontrados em inúmeros estados: gases de menor, igual ou maior densidade do que o ar; fase líquida livre, de densidade menor, igual ou maior do que a água; na solução; ou ainda na forma de sólidos ou semissólidos. Podem estar presentes no ar, solos, rochas, águas superficiais e subterrâneas, materiais de aterro, construções e tubulações enterradas, a partir de onde podem propagar-se por diversas vias, modificando a qualidade das águas, do ar e do solo e originando os impactos ambientais negativos (BOSCOV, 2008).

Os contaminantes podem ser classificados como orgânicos, inorgânicos e patogênicos. Os orgânicos incluem hidrocarbonetos (etanos, etenos, benzenos, toluenos, xilenos e outros), orgânicos sintéticos (fenóis, éteres, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e outros), orgânicos nitrogenados, sulfonados e fosforados. Eles podem ser divididos em dois grupos: o LNAPL, que inclui as substâncias não miscíveis, as quais permanecem sobre o lençol freático, e o DNAPL, que compreende as substâncias mais densas que a água, as quais migram em sentido vertical influenciadas pela aceleração da gravidade. Já os inorgânicos englobam, principalmente, os metais potencialmente tóxicos que são encontrados na natureza, em pequenas concentrações, nas rochas e solo. No entanto, as atividades antrópicas favorecem a elevação das concentrações desses elementos, acarretando riscos à saúde humana. Os metais mais importantes, em termos de impacto ambiental, são: As, Cd, Pb e Hg. São enquadrados também como contaminantes inorgânicos os metais alcalinos e os alcalino-terrosos (Na, Ca, Mg, K) (PEJON; RODRIGUES; ZUQUETTE, 2013).

Ademais, vários são os impactos intrinsecamente associados à existência de áreas contaminadas. Nesta perspectiva, quatro problemas principais podem ser destacados: existência de riscos à segurança das pessoas e das propriedades, riscos à saúde pública e dos ecossistemas, restrições ao desenvolvimento urbano e redução do valor imobiliário das propriedades da região (SÁNCHEZ, 1998).

4.3.1. Contaminação do Solo

Os solos se destacam por possuírem características únicas quando comparados aos outros componentes do meio físico, uma vez que se apresentam não apenas como uma espécie de dreno para os contaminantes, mas também como um tampão natural que controla o transporte dos elementos químicos e de outras substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

De fato, a contaminação dos solos causada por qualquer fonte poluidora interfere no ambiente como um todo, incluindo seus diversos elementos: solo, águas superficiais e subterrâneas, ar, fauna e vegetação. Ao atingirem os seres vivos, os metais potencialmente tóxicos reagem com ligantes difusores, macromoléculas e ligantes contidos em membranas, processos que, muitas vezes, lhes conferem propriedades de bioacumulação e de biomagnificação na cadeia alimentar, ocasionando distúrbios no metabolismo da biota em diferentes níveis tróficos. A contaminação pode, até mesmo, vir a causar problemas de saúde pública. Em casos de exposição acentuada ao chumbo, os solos são considerados como a principal via de contaminação aos seres humanos (KUMMER, 2008).

Quando os poluentes atingem o solo eles podem atravessar as camadas superficiais não saturadas e atingir as águas subterrâneas. Uma vez em contato com o fluxo subterrâneo, podem vir a sofrer dissolução, podendo ser transportados pela água (fase dissolvida) ou então fluírem como uma fase líquida não miscível. Devido à dispersão hidrodinâmica, os poluentes vão se espalhando, atingindo áreas cada vez mais distantes, à medida que se movem pelo subsolo. Assim, surge a pluma de contaminação (espalhamento do contaminante), que corresponde à porção contaminada por um ou mais poluentes a partir do ponto inicial que é a própria fonte (BOSCOV, 2008).

De modo geral, os resíduos de mineração, dispostos na forma de pilhas, apresentam grande variabilidade granulométrica, concentrações e diversos tipos de minerais, constituindo, portanto, um meio altamente heterogêneo e, muitas vezes, anisotrópico. Assim, condições favoráveis ao surgimento rápido e acentuado do fenômeno de drenagem ácida (DAM) podem ser verificadas (FAGUNDES, 2005). De acordo com Guimarães (2007) para ocorrer este fenômeno a quantidade de carbonatos presentes nas rochas encaixantes deve ser menor que a quantidade de sulfetos presentes (tanto nas rochas encaixantes como nas rochas hospedeiras), pois os carbonatos apresentam a capacidade de neutralizar a drenagem ácida.

A drenagem ácida ocorre naturalmente e pode ser definida como a solução ácida produzida em depósitos de resíduos de mineração (rejeito ou escória) com predominância de minerais sulfetados, tais como pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2), arsenopirita (FeAsS), esfalerita (ZnS) e galena (PbS). Após diversas reações de oxidação, em presença de água e oxigênio, é produzida a solução ácida que atua como substância lixiviante dos minerais resultando num percolado rico em metais potencialmente tóxicos e ácido sulfúrico (PEJON; RODRIGUES; ZUQUETTE, 2013). Com isso, caso existam metais potencialmente tóxicos, sua mobilidade será favorecida e eles serão rapidamente liberados para o ambiente podendo vir a contaminar camadas inferiores do solo e a água.

O problema da drenagem ácida contribui para a recente conscientização da dimensão do longo prazo associada à desativação de minas, pois a geração de ácidos (DAM) pode ocorrer por séculos. Na Europa, recentemente ainda foi constatada a ocorrência de drenagem ácida em pequenas minas subterrâneas, do tempo do Império Romano (SÁNCHEZ, 2001).

4.3.2. Condicionantes da Contaminação

A gravidade de um determinado caso de contaminação está associada a alguns fatores básicos. Primeiramente, é necessário que o contaminante esteja em uma forma química disponível para o meio ambiente. Havendo a disponibilização do contaminante, é interessante

que se conheçam seus prováveis caminhos a serem percorridos, a intensidade e o espalhamento da contaminação. Para solucionar essas questões, é fundamental o estudo das condições hidrogeológicas e geotécnicas da área, bem como das características do próprio contaminante (MACHADO et al., 2004). Assim, esses fatores podem ser considerados os principais condicionantes da contaminação.

As águas subterrâneas encontram-se mais protegidas contra a poluição que as águas superficiais. Entretanto, os aquíferos, uma vez contaminados, apresentar dificuldade em retornar ao estado natural, principalmente, devido a sua reduzida velocidade de fluxo (BOSCOV, 2008).

Já a análise do terreno e das suas peculiaridades corresponde ao estudo do perfil do solo, o qual apresenta significativas diferenças. Nos primeiros 20 cm do perfil de solo há a predominância da matéria orgânica. Abaixo de 20 cm os teores de matéria orgânica são reduzidos e predominam os óxidos de ferro, de alumínio, argilominerais e outros minerais. Isso explica a maior retenção de metais potencialmente tóxicos no horizonte superficial, sendo que tal retenção é maior quando se trata de contaminação associada a um metal com grande capacidade de interação com o húmus (IANHEZ, 2003).

Ademais, a granulometria é imprescindível em análises de contaminação do solo. Quando há predominância da fração grosseira, composta por areia e pedregulho, são formados um maior número de poros que acabam se tornando caminhos preferenciais para os contaminantes. Em contrapartida, nos solos com grande fração fina, formada por silte e argila, além de menor porosidade, essas partículas comumente apresentam maior superfície específica e, conseqüentemente, maior potencial de adsorção. Segundo Moraes (2007), as principais variáveis responsáveis pela retenção dos metais no solo são: granulometria na fração argila; presença de matéria orgânica (abrangendo os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos); óxidos de ferro e de alumínio; minerais silicatados, tais como caulinitas, vermiculitas e esmectitas.

Além disso, a retenção dos metais potencialmente tóxicos nos componentes dos solos é diretamente proporcional às concentrações de cargas negativas (MORAES, 2007). Sendo assim, a presença de argilominerais, devido a sua alta capacidade de troca de cátions (CTC), apresentam grande importância devido ao seu comportamento físico-químico se comparado aos outros minerais constituintes do solo, conferindo aos argilominerais propriedades como adsorção de íons, absorção de água, plasticidade, expansão e contração (PEJON; ZUQUETTE; AUGUSTO FILHO, 2013). Assim, quanto maior for a presença de argilominerais, maior será a retenção dos contaminantes através de troca catiônica.

De modo sucinto, a atividade desempenhada por um determinado metal no solo é determinada pelo seu equilíbrio com as partículas de argila, matéria orgânica, hidróxidos de Fe, Al e Mn e quelantes solúveis (TAVARES, 2009).

Complementando este cenário, o pH do solo também é fundamental na mobilidade dos contaminantes. O pH pode ser visto como um fator fundamental para a cinética de equilíbrio químico dos metais presentes no solo, sendo que o pH afeta a solubilidade dos complexos de metais tóxicos. Nesta perspectiva, o meio alcalino é favorável à precipitação dos metais potencialmente tóxicos (YONG; MULLIGAN, 2004). Por conseguinte, comumente, as substâncias contaminantes são mais móveis em pH ácido.

Por fim, o conhecimento das características do próprio contaminante também é imprescindível. Nesta perspectiva, um dos fatores preponderantes é a concentração do metal no solo. Logo, de modo geral, quanto maior for este valor, maior será o potencial de alcance da contaminação. Além disso, a disponibilidade e mobilidade dos metais está associada a sua forma química, que pode ser solúvel, trocável, fixada pelos minerais do solo, precipitada com outros componentes, na biomassa ou complexada pela matéria orgânica (TAVARES, 2009).

De acordo com Moraes (2007), quando os metais estão na forma iônica de cátions biodisponíveis, eles podem atingir, mais facilmente, os aquíferos e/ou serem incorporados pelas plantas. Nesse último caso, seguindo a cadeia alimentar, podem atingir também os animais de diferentes níveis tróficos, ocorrendo a biomagnificação. Além da biomagnificação, pode ocorrer também o fenômeno de bioacumulação, que corresponde ao processo no qual há uma elevação da concentração do poluente nos tecidos de um determinado ser vivo.

O uso de concentrações totais como critério para avaliar os efeitos potenciais da contaminação implica que todas as formas de um determinado metal apresentam igual impacto sobre o meio ambiente. No entanto, tal suposição é claramente insustentável. Dessa forma, conceitualmente, os materiais sólidos podem ser divididos seletivamente em frações específicas através da utilização de reagentes apropriados. Assim, várias técnicas são empregadas na especiação dos metais associados aos solos e sedimentos. Existem técnicas que envolvem a extração de uma só vez dos metais ligados a uma ou mais formas geoquímicas do solo. Apesar de sua rapidez e simplicidade, o problema é encontrar um reagente eficaz na dissolução de todas as formas dos metais. Por outro lado, outras técnicas denominadas de extração sequencial, mesmo mais demoradas, extraem sucessivamente a amostra com o emprego de diferentes reagentes fornecendo informações detalhadas sobre a origem, o modo de ocorrência biológica e físico-química, a disponibilidade, a mobilização e o transporte dos metais (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979).

Através do ensaio de extração sequencial tem-se a avaliação indireta do potencial de mobilidade e biodisponibilidade dos metais potencialmente tóxicos presentes nos resíduos de mineração (RAIMONDI, 2014).

4.3.3. Transporte de Contaminantes

O estudo do transporte de contaminantes no solo é difícil e complexo. Entretanto, ele se faz necessário uma vez que está associado ao espalhamento da contaminação. Segundo Boscov (2008), o transporte de poluentes é estudado como transporte de massa em meios porosos, sendo que o soluto (poluente) corresponde a massa que se movimenta com o solvente (água) pelos interstícios de um meio poroso (solo), através tanto da zona insaturada como da saturada.

Segundo Knop (2007), os fenômenos de transporte de contaminantes em solos podem ser definidos como sendo a migração de determinado composto ao longo de uma ou mais camadas de solo, em meio saturado ou não. O movimento destes compostos é influenciado por inúmeros fatores, os quais determinam uma maior, menor ou nenhuma movimentação destes contaminantes no solo. O espalhamento destes contaminantes não depende somente do fluxo do fluido no qual essas substâncias se dissolvem, mas também de processos de origem física, química e biológica, aos quais estas substâncias são submetidas.

Dentre os processos físicos, que se referem a movimentação física do contaminante pelos poros do meio, se destacam a advecção e a dispersão hidrodinâmica (BOSCOV, 2008).

A advecção é um mecanismo de transporte associado à migração do soluto (contaminante) que ocorre devido ao fluxo do fluido intersticial no qual ele está dissolvido, sem que haja movimentação relativa entre as partículas do soluto e da solução aquosa (solvente). A quantidade de contaminante que está sendo transportada é função da concentração de solutos dissolvidos e da quantidade de fluxo do solvente. O fluxo advectivo pode ser determinado simplesmente pela multiplicação da velocidade da água pela concentração do soluto (FETTER, 1993).

Na prática, no entanto, o soluto tende a se alastrar, afastando-se da trajetória prevista quando levada em consideração apenas a advecção. Dessa forma, o mecanismo responsável pelo espalhamento do poluente no solo é conhecido como dispersão hidrodinâmica (BEAR, 1972).

A dispersão hidrodinâmica é um mecanismo segundo o qual um soluto, durante seu movimento nas camadas subsuperficiais, se combina com a água não contaminada presente nos poros do solo, causando a redução na concentração original, no caso, do contaminante. A dispersão pode ocorrer tanto na direção do fluxo (dispersão longitudinal), como em direções

perpendiculares a esta (dispersão transversal). De maneira geral, o primeiro processo é mais acentuado do que o segundo (FREEZE; CHERRY, 1979).

A dispersão hidrodinâmica, por sua vez, é a somatória de dois fenômenos: difusão molecular e dispersão mecânica.

A difusão molecular é o processo no qual as moléculas e íons se movimentam em função da sua energia térmico-cinética na direção do gradiente de concentração e também em sentido oposto a este (BOSCOV, 2008). No processo de difusão molecular, os constituintes na forma iônica ou molecular presentes em solução se movem sob a influência dos gradientes de concentração, haja vista a primeira Lei de Fick. Isso se dá de forma independente a velocidade do fluido. Então, pode-se concluir que a difusão, não exige a necessidade de fluxo ou de gradientes hidráulicos, sendo que o movimento migratório de contaminantes cessa somente quando os gradientes de concentração se tornam nulos (MACHADO et al., 2004).

Já a dispersão mecânica é a mistura mecânica que acontece paralelamente a advecção, devido às modificações da velocidade média de percolação, sendo, portanto, causada inteiramente pelo movimento do fluido. Estes dois tipos de fenômenos de dispersão hidrodinâmica são concorrentes, pois a dispersão mecânica induz gradientes de concentração, os quais, por sua vez, motivam a difusão, que ocorre na ausência de fluxo (MELLO; BOSCOV, 1998).

Os processos químicos não atuam no transporte do contaminante em si, mas na aceleração ou no retardamento do fluxo do contaminante, podendo, assim, alterar a concentração de soluto no fluido percolante (NASCENTES, 2006). Nesta categoria merecem destaque a sorção/dessorção e a precipitação/dissolução, tidos como os processos de maior importância na transferência de poluentes entre as fases líquida e sólida do sistema. Os demais fenômenos apenas afetam a disponibilidade dos contaminantes para o processo de transferência, o que aumenta ou diminui seus efeitos tóxicos (RODRIGUES, 2008).

A adsorção, o principal processo de sorção, provoca a adsorção do soluto às superfícies das partículas presentes no solo. Em especial, os argilominerais e a matéria orgânica, apresentam um alto potencial de adsorção devido as suas forças de atração decorrentes de cargas desequilibradas nas paredes dessas partículas, que são resultado de imperfeições ou substituições iônicas na estrutura cristalina dos minerais (substituição isomorfa) ou de quebra de ligações nas estruturas moleculares, especialmente nas extremidades (FREEZE; CHERRY, 1979). Geralmente, a primeira camada de contaminante que se forma na partícula é estabelecida devido a adsorção por troca iônica, já as demais, são atraídas pelas forças de Van der Waals (YONG; MOHAMED; WARKENTIN, 1992). A adsorção que ocorre sobre a superfície das

partículas é pode ser considerada como o mecanismo mais importante para a captação e retenção de metais presentes no solo (HOROWITZ⁵, 1991 apud RODRIGUES, 2008).

Para cenários que revelam baixas concentrações de contaminante o processo de adsorção pode ser modelado como sendo linear e reversível. Já para altas concentrações, a adsorção é não-linear e têm sido propostas relações mais complexas para representar as concentrações na fase sólida e no soluto. Atualmente, os modelos mais utilizados para descrever o comportamento de adsorção do solo são os de Langmuir e Freundlich (MACHADO et al., 2004).

A desadsorção ou dessorção é a liberação de espécies químicas que estavam previamente adsorvidas. Este evento surge quando a concentração afluyente da substância diminui, ou devido ao deslocamento inerente da competição com outra substância mais fortemente adsorvida (BOSCOV, 2008).

A precipitação consiste no desprendimento de substâncias que inicialmente estavam em solução. Ela ocorre quando a concentração dessas substâncias na solução excede o seu grau de solubilidade e o excesso sai da solução, na forma de precipitado. É um processo reversível, ou seja, se a concentração chegar a valores menores, que o grau de solubilidade, pode ocorrer dissolução da substância anteriormente precipitada. Este processo é fortemente influenciado pela temperatura e pelo pH (KNOP, 2007).

Já as atividades biológicas podem atuar tanto no aumento quanto na atenuação da mobilidade dos metais. Solos onde bactérias oxidantes estão presentes com os sulfetos metálicos poderá ocorrer lixiviação. Contudo, algumas espécies bacterianas apresentam a aptidão de reduzir a mobilidade de contaminantes devido à absorção e precipitação dos metais (SENGUPTA, 1993).

4.3.4. Contaminação do Vale do Ribeira

O Vale do Ribeira apresenta conhecido potencial mineral, sendo que segundo Corsi (1999), a produção de Pb, Zn e prata (Ag) nesta região atingiu cerca de 3.000 t/ano no período de 1919 a 1995, procedente de 9 minas, das quais seis estão localizadas no Estado do Paraná (Painel de Brejaúva, Rocha, Barrinha, Perau, Canoas e Paqueiro) e três no Estado de São Paulo (Furnas, Lageado e Espírito Santo).

A empresa Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda, localizada na cidade de Adrianópolis (PR), operou de 1945 a 1995. No período entre 1945 e 1990 essa empresa se

⁵ HOROWITZ, A.J. **A Primer on Sediment-Trace Element Chemistry**. Chelsea. Lewis Publ. Inc., 1991.

dedicou ao refino de minérios de Pb procedentes das diversas minas localizadas no Vale do Ribeira. Entre 1990 e 1995, devido ao esgotamento e fechamento de algumas minas do Vale do Ribeira, essa empresa operou principalmente com minérios importados de outros países, como Argentina, Bolívia, Chile, Colômbia, Estados Unidos e Peru (GUIMARÃES, 2007).

Segundo Di Giulio et al. (2010), apesar do principal enfoque da empresa Plumbum estar relacionado à produção de Pb, uma vez que as atividades envolviam a mineração da galena (PbS) e de primeira fusão de Pb, outros elementos, como Ag e Zn, também foram explorados e beneficiados na região.

A área de mineração e metalurgia de Pb situada no município de Adrianópolis (PR), está locada na porção do terreno pertencente à mina de Panelas de Brejaúva, distante 12 km da sede do município e localizada nas proximidades do rio Ribeira de Iguape, que faz fronteira com o Estado de São Paulo (CASSIANO, 2001).

A jazida da mina de Panelas de Brejaúva, localizada em Adrianópolis (PR) foi responsável por, aproximadamente, 55% da produção de Pb do Vale do Ribeira sendo que foram extraídos, cerca de 1.330.000 toneladas de minério, com teor médio de Pb de 69 g.kg^{-1} (MORAES, 1997).

No período compreendido entre 1991 a 1995, os resíduos da fundição do minério de Pb, foram dispostos na forma de pilhas, diretamente sobre o solo da região, sem qualquer tipo de tratamento (SAMPAIO, 2011). Atualmente, sobre estes resíduos foi adicionada camada fina de solo, insuficiente para cobrir os mesmos, sendo que estes permanecem visíveis em alguns pontos estando, portanto, passíveis de lixiviação, transporte mecânico e contato direto com os animais (RAIMONDI, 2014).

Os resíduos expostos apresentam altas concentrações de Pb, em torno de 0,7% a 2,6%, segundo Cunha et al. (2005). Desse modo, ainda segundo esses autores, deve ser dada especial atenção para a hipótese de ressuspensão das partículas mais finas pelo vento e a redistribuição do metal no solo circundante.

Na atualidade, a área influenciada diretamente pelas atividades de mineração e metalurgia de Pb em Adrianópolis é considerada como o maior passivo ambiental do Estado do Paraná e constitui também em um considerável problema de saúde pública pela contaminação da população local (ANDRADE, 2009).

A área tem se apresentado como foco de estudo de muitos pesquisadores, mais precisamente, em termos da contaminação do solo, dos recursos hídricos, da biota e da população.

Figueiredo, Capitani e Gitahy (2005) realizaram estudos do meio físico e da saúde humana em algumas cidades do Vale do Ribeira. Os índices mais elevados de exposição humana ao Pb foram registrados nas comunidades de Vila Mota e Capelinha, município de Adrianópolis (PR). Os dados obtidos revelaram também que o nível mais alto de exposição ao Pb foi encontrado entre as crianças residentes próximas à refinaria Plumbum. Com relação aos adultos, os resultados acompanharam consistentemente os valores encontrados para as crianças. Partindo do fato de que o Pb tem uma curta residência média no sangue, os autores consideraram que as concentrações retrataram uma exposição recente. Assim, as comunidades continuaram convivendo com a contaminação mesmo após o fechamento da indústria em questão.

Guimarães (2007) analisou a contaminação do rio Ribeira de Iguape através da realização de uma série de análises envolvendo seus três compartimentos: resíduos, sedimentos e organismos bioindicadores (moluscos da espécie *Corbicula fluminea*). Os resultados indicaram elevadas concentrações de Pb presentes nos resíduos de mineração. Com base nos limites estabelecidos pela norma NBR 10.004:2004 da ABNT, os rejeitos da Mina do Rocha apresentaram concentrações 32 vezes superiores, os da Plumbum, 41 vezes e as escórias, 34 vezes, aos valores estabelecidos para esse elemento no extrato lixiviado (1 mg.L^{-1}). Assim, tais resíduos foram classificados como pertencentes à Classe I – perigosos, de acordo com essa mesma norma (ABNT NBR 10.004:2004). Além disso, a interação desses resíduos com o sistema aquático foi detectada através da presença de Pb, Zn e Cu nos sedimentos (depositados em bancos de areia e material particulado em suspensão). Por fim, as análises de tecidos e carapaças do bioindicador (*Corbicula fluminea*) apontaram que estava havendo interação dos metais com a biota. Logo, foi concluído que o rio não estava passando por processos naturais de depuração.

Kummer (2008) estudou a área de Adrianópolis através de ensaios químicos e mineralógicos do solo envolvendo amostras de três profundidades (0-10 cm; 10-20 cm e 20-40 cm) de 8 pontos distintos situados na área de extração e beneficiamento da região. Segundo os resultados obtidos pela técnica de extração sequencial empregada para avaliar as concentrações de Pb e Zn e sua especiação em diversas formas, ficou evidenciada a intensa contaminação da área. Ademais, a autora comprovou que houve, de modo geral, apenas duas formas de contaminação dos perfis de solo, uma delas decorrente das partículas lançadas pelas chaminés e a outra em virtude do acúmulo dos rejeitos sólidos dispostos sobre o solo. A primeira delas pôde ser considerada como mais prejudicial, haja vista suas maiores concentrações totais e suas formas de maior solubilidade. Foi detectada também uma elevada associação de Pb aos

carbonatos. Por conseguinte, isso elevou os riscos ambientais locais caso ocorresse uma acidificação do solo. Já o Zn se mostrou em formas mais insolúveis.

Andrade (2009) conduziu um estudo na área a fim de analisar a contaminação por Pb e Zn das águas superficiais e subterrâneas e dos sedimentos. Na água, foram constatadas concentrações de Pb acima do limite estabelecido pela Resolução Conama 357/05, sendo que, no local que recebeu contribuição da água de lavagem da empresa Plumbum, foram detectados valores 80 vezes acima do limite permitido. A água subterrânea, coletada no interior de um túnel de mineração, apresentou uma concentração relativamente baixa de Pb variando entre $4,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $15 \mu\text{g.L}^{-1}$. Com relação aos sedimentos contaminados com Pb foram verificadas baixas concentrações do metal na forma trocável indicando sua elevada associação com a fração coloidal. Já o Zn apresentou uma menor interação aos colóides do solo, resultando numa maior percentagem na água na forma solúvel total.

Jardim (2013) realizou ensaios a fim de avaliar a solubilidade, toxicidade e lixiviação dos metais presentes nos resíduos de mineração (rejeito do beneficiamento) dispostos na porção norte do depósito, próxima ao rio Ribeira de Iguape (município de Adrianópolis-PR). Tendo como base o valor de referência da norma ANBT NBR 10.004:2004, a concentração de Pb resultante do ensaio de lixiviação ultrapassou 23 vezes o valor da norma e a concentração de Pb obtida do ensaio de solubilização foi 38 vezes superior à norma, permitindo classificar o resíduo como Classe I – Perigoso. Através do ensaio de toxicidade o rejeito foi considerado como tóxico para a biota, já que resultou em mais de 50% de mortalidade dos organismos teste (*Daphnia similis*). Dessa forma, a autora concluiu que os metais potencialmente tóxicos presentes nos rejeitos estudados eram tóxicos à biota.

Raimondi (2014) caracterizou, em âmbitos geológico e geotécnico, a porção superficial da pilha de rejeitos e o estéril depositados na região do Vale do Ribeira (respectivamente, em Adrianópolis e na mina do Perau). A autora obteve extratos tanto lixiviados como solubilizados com concentrações de Pb excedentes aos valores preconizados pela ABNT MBR 10.004, o que caracteriza estes resíduos como de Classe I (Perigoso). No ensaio de extração sequencial, com exceção do Cu, os metais encontraram-se majoritariamente associados aos óxidos/hidróxidos, mas também foram detectadas concentrações significativas com maior mobilidade (ligadas as fases trocável e carbonática). Já os ensaios de ecotoxicidade aquática, envolvendo o organismo teste *Daphnia similis*, revelaram a biodisponibilidade metálica do rejeito. Portanto, a autora concluiu que as altas concentrações de metais potencialmente tóxicos estão suscetíveis a migração e liberação no ecossistema, gerando exposição de contaminantes inorgânicos a biota aquática e terrestre.

Caso similar de contaminação ocorreu em Santo Amaro da Purificação (BA), na região da também usina Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda, localizada às margens do rio Subaé. Segundo Machado et al. (2004), a empresa operou na região por 32 anos com o objetivo principal de produzir Pb, através do material extraído da jazida de Boquirá (BA). Durante a operação da fábrica, a escória originada do processo de beneficiamento do Pb foi utilizada ou disposta, muitas vezes, de forma inadequada. No período entre as décadas de 1960 e 1970, por exemplo, a escória de Pb foi empregada na pavimentação das ruas da cidade, pois era um material granular e de boa capacidade de suporte, características favoráveis para tal finalidade. Este exemplo foi também adotado por vários moradores, que utilizaram a escória no calçamento dos quintais de suas casas e, até mesmo, de pátios de escolas. As porções de escória que não foram empregadas em nenhuma finalidade foram dispostas diretamente sobre o solo sem que nenhuma medida fosse tomada visando à minimização da disponibilidade de seus metais potencialmente tóxicos para o ambiente. Todos esses procedimentos, geraram a contaminação do solo e das águas.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras empregadas nesta pesquisa foram coletadas em uma antiga área de disposição de resíduo de mineração (escória de fundição), no município de Adrianópolis (PR). Tais amostras foram coletadas através de sondagem a trado manual de duas polegadas de diâmetro (modelo Holandês). Essas amostras foram coletadas em maio de 2012.

As amostras de solo foram armazenadas em sacos de polietileno fechados à vácuo e foram mantidas congeladas até a data dos ensaios.

Assim, nesta pesquisa foram analisados os solos superficiais (solo de cobertura – 0 a 20 cm) e os solos misturados com a escória (solo coletado na profundidade de 20 a 65 cm). Mais especificamente, foram analisadas as amostras E1-P2 (0-20 cm), E1-P2 (20-40 cm), E1-P2 (40-55 cm), E1-P3 (0-20 cm), E1-P3 (20-40 cm), E1-P3 (40-65 cm), E1-P4 (0-20 cm), E1-P4 (20-40 cm) e E1-P4 (40-60 cm). Em termos de distanciamento (entre os pontos P2, P3 e P4) estas áreas encontram-se espaçadas em 5 metros. As características visuais (em termos de profundidade) são similares para os três pontos de coleta e estão esquematizadas na Figura 6.

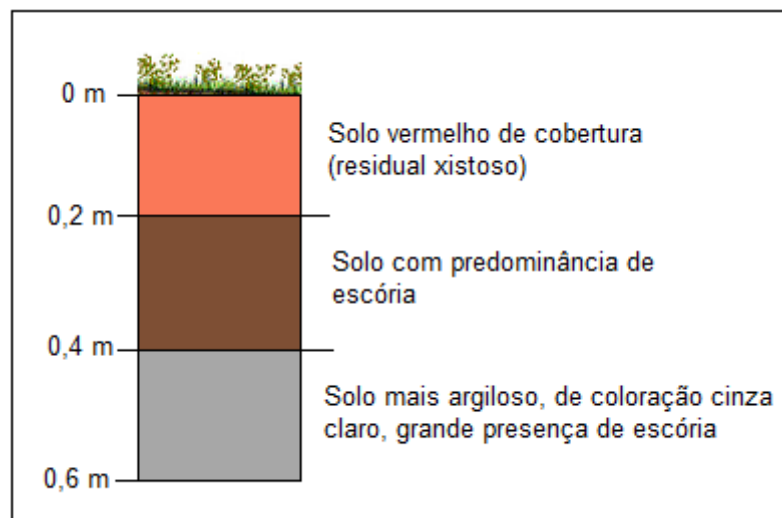


Figura 6 - Desenho esquemático ilustrando os perfis do solo da área de estudo

Para possibilitar a caracterização geológica e geoquímica, logo após a coleta, as amostras foram submetidas à secagem a temperatura ambiente. Então, ao atingirem peso constante, foram destorroadas, homogeneizadas e quarteadas (pelo método de pilhas alongadas) visando o fornecimento de alíquotas necessárias às diversas análises laboratoriais posteriores. A Figura 7, ilustra o processo de destorroamento e a Figura 8, o quarteamento.

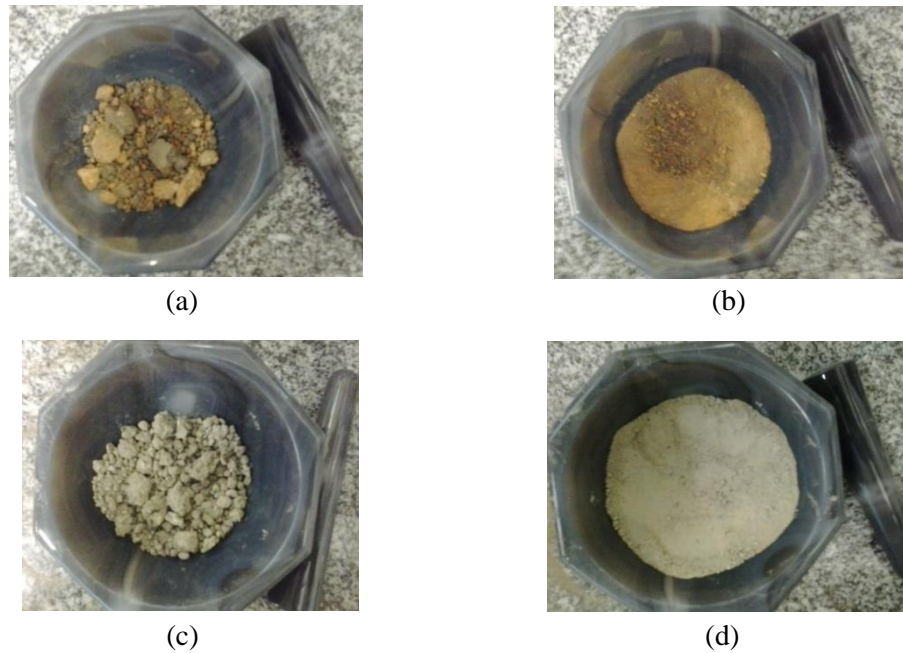


Figura 7 - Destorroamento das amostras. (a) Amostra E1-P3 (0-20 cm) antes do processo. (b) Amostra E1-P3 (0-20 cm) destorroadada. (c) Amostra E1-P4 (40-60 cm) antes do processo. (d) Amostra E1-P4 (40-60 cm) destorroadada



Figura 8 - Pilha alongada amostra E1-P3 (0-20cm) – Procedimento de quarteamento das amostras de solo

Após o pré-tratamento, foram realizadas as seguintes análises: a) granulométrica; b) parâmetros físico-químicos (pH, Eh, CE e Δ pH); c) teor de matéria orgânica (MO); d) capacidade de troca catiônica e superfície específica (CTC e SE); e) Difractometria de Raios-X (DRX); f) Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrômetro de Dispersão de Energia de Raios-X (MEV/EDS); g) absorção atômica (AA) e h) extração sequencial.

5.1. Análise Granulométrica

O tamanho e a distribuição granulométrica das partículas constituintes do solo, segundo Pejon, Zuquette e Augusto Filho (2013), apresentam grande influência em importantes propriedades, tais como porosidade, compactidade, condutividade hidráulica e resistência mecânica.

O ensaio de granulometria conjunta é utilizado para determinar a porcentagem das frações dos materiais presentes na amostra de solo. A análise compreende duas etapas: a sedimentação, que consiste em determinar as porcentagens da fração fina dos solos (silte e argila) e o peneiramento, onde se observa a fração grosseira (granulações areia e pedregulho).

Para a sedimentação, foram adicionados de 75 a 80 gramas de solo em função da quantidade aparente de argila (a determinação da massa de solo variou nesse intervalo proporcionalmente a presença da fração argila detectada através de análises táteis) e 125 mL de defloculante (hexametáfosfato de sódio) em uma proveta (Figura 9) e, durante um intervalo de tempo de 8 horas, foram realizadas medições com um densímetro.

Já para o peneiramento, lavou-se a solução utilizada na sedimentação em uma peneira 200 # e o material restante foi seco em estufa. Posteriormente, montou-se um conjunto de peneiras com diâmetros decrescentes na seguinte ordem: 4 #, 10 #, 16 #, 30 #, 50 #, 100 # e 200 #. Este conjunto foi colocado em um vibrador (Figura 9) e, após 10 minutos de vibração, as massas de partículas restantes em cada peneira foram determinadas com o auxílio de uma balança.



(a)



(b)

Figura 9 - Ensaio granulométrico. (a) Sedimentação; à esquerda, amostra E1-P4 (40-60 cm); à direita, E1-P4 (0-20 cm). (b) Peneiramento, amostra E1-P4 (0-20 cm)

De acordo com Pejon, Zuquette e Augusto Filho (2013), os limites entre os tamanhos das partículas presentes no solo podem apresentar variações entre diferentes classificações, sendo que, segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (1995) é adotada a distribuição apresentada no Quadro 1.

Quadro 1 - Denominação e tamanho das partículas do solo

Denominação	Tamanho (mm)
Argila	< 0,002
Silte	entre 0,002 e 0,06
Areia	entre 0,06 e 2,0
Pedregulho	> 2,0

Fonte: ABNT (1995)

O procedimento em questão foi realizado segundo as recomendações da norma da ABNT – MB 32 (NBR 7181). Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da USP.

5.2. Parâmetros Físico-Químicos

A determinação dos parâmetros físico-químicos do solo é de fundamental importância no entendimento da capacidade de retenção ou liberação de contaminantes para o meio.

O potencial hidrogeniônico (pH) dos solos foi obtido com pHmetro Digimed DH 21. O ensaio foi realizado seguindo uma proporção solo/solução de 1:2,5, ou seja, para a obtenção deste parâmetro foi empregado 20 g de solo e 50 mL de água destilada. Este material ficou em agitação, em um dispersor bamboleante (Figura 10), por 30 minutos e em repouso por 1 hora. A seguir, com o emprego do eletrodo de vidro, foi determinado o pH do solo.



Figura 10 - Dispersor bamboleante. Procedimento empregado durante o ensaio de determinação do pH do solo

A condutividade elétrica (CE) e o potencial de oxi-redução (Eh) foram determinados na mesma solução que foi usada para o pH. O Eh foi obtido a partir de um eletrodo de anel de

platina conectado em um pHmetro Micronal B374, sendo o eletrodo de referência combinado Ag/AgCl. A condutividade, por sua vez, foi obtida com condutivímetro Analyser 650 e célula condutimétrica Analyser 7A04.

Para obtenção do ΔpH (pH em KCl – pH em H₂O), foi necessário determinar também o pH em cloreto de potássio (KCl), por processo similar ao realizado para determinação do pH em H₂O, com o emprego de 20 g de solo e 50 mL de KCl, em agitação por 30 minutos e, em repouso, por 1 hora. A medição também foi efetuada no pHmetro Digimed DH 21.

A obtenção destes parâmetros foi realizada no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC - USP.

5.3. Teor de Matéria Orgânica (MO)

Todos os solos contêm matéria orgânica, embora a quantidade e o tipo podem variar consideravelmente. A matéria orgânica tem uma grande influência sobre as propriedades químicas do solo, e pode ser dividida em substâncias não húmicas e substâncias húmicas. As não húmicas compreendem bioquímicos não alterados, tais como aminoácidos, hidratos de carbono, ácidos orgânicos, gorduras e ceras. Já as substâncias húmicas são uma série de ácidos formados por reações de síntese secundárias envolvendo microrganismos (ALLOWAY, 1995).

A matéria orgânica é composta por vários grupos funcionais, tais como carboxila, álcool, fenol e carbonila, os quais possuem a capacidade de formar complexos organo-metálicos estáveis tanto solúveis como insolúveis. A matéria orgânica apresenta alta capacidade de retenção de contaminantes em solos, em virtude de sua capacidade de troca catiônica e sua aptidão em realizar complexação/quelação (RAIMONDI, 2014). Desta forma, sua detecção é de fundamental importância.

Assim, esta análise foi realizada conforme procedimento descrito em Guimarães (2007). O ensaio consistiu no ataque de aproximadamente 5 g de amostra do solo, por 50 mL de água oxigenada “Peróxido de Hidrogênio” (a 100 volumes e 30%) a quente (chapa com temperatura de 40 a 50 °C). Este processo encontra-se ilustrado na Figura 11. Enquanto observou-se borbulhamento da solução, adicionou-se água oxigenada. Após cessar a formação de bolhas, possivelmente marcando o fim da presença de matéria orgânica, adicionou-se água destilada para lavagem. Após secagem, encaminhou-se a mistura para a estufa, a 60 °C, para secagem total. Então, pesou-se novamente os recipientes com o solo restante e, por diferença dos valores de massa, foi possível a determinação dos teores percentuais de matéria orgânica em cada amostra.

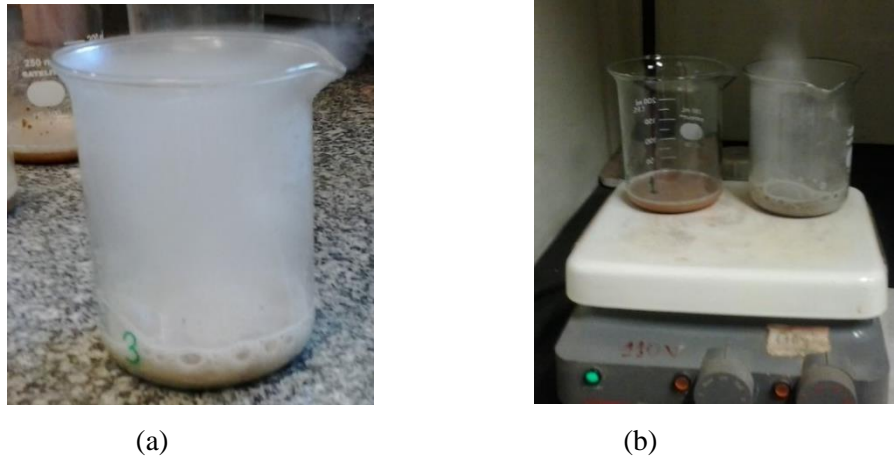


Figura 11 - Ensaio da determinação da matéria orgânica. (a) Ataque com H_2O_2 da amostra E1-P3 (20-40 cm). (b) Amostras na chapa quente, à esquerda, E1-P3 (0-20 cm); à direita, E1-P3 (20-40 cm)

A determinação do teor de matéria orgânica foi realizada no Laboratório de Geotecnia Ambiental da EESC – USP.

5.4. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Superfície Específica (SE)

A capacidade de troca catiônica (CTC) é uma das mais importantes propriedades dos solos, uma vez que possibilita as reações de troca iônica englobando a substituição de íons, geralmente cátions, adsorvidos aos argilominerais por íons em solução. Tais cátions trocáveis estão ligados fracamente por adsorção aos coloides, sendo os mais comuns: H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Si^{4+} e Al^{3+} . Os argilominerais do grupo das esmectitas possuem elevada quantidade de cátions trocáveis, já os do grupo da caulinita apresentam menor CTC (PEJON; ZUQUETTE; AUGUSTO FILHO, 2013).

Dessa forma, a capacidade de troca catiônica, basicamente, evidencia a aptidão do solo em reter e trocar íons carregados positivamente na superfície coloidal. Logo, é uma propriedade fundamental na caracterização de solos, pois distingue cada argilomíneral.

Já o estudo da superfície específica (SE) da fração fina é fundamental para a compreensão da retenção de contaminantes, pois, segundo Leite (2001), partículas de maior “área exposta” desenvolvem mais cargas em sua superfície, e, conseqüentemente, retêm mais os compostos existentes na solução.

Nesta pesquisa, ambas as propriedades, capacidade de troca catiônica e superfície específica, foram determinadas através do método de adsorção de azul de metileno descrito em Pejon (1992). Este corante catiônico orgânico (cloridato de metilamina - $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$) substitui com facilidade os cátions já adsorvidos no solo. De acordo com Leite (2001), a

quantidade de azul de metileno suficiente para ocupar todos os sítios de adsorção mede diretamente a CTC e SE.

No início do ensaio, colocou-se de 1 a 2 gramas de solo em um béquer e acrescentou-se água. Então, em agitação constante, titulou-se a suspensão com solução de azul de metileno (concentração de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$). Primeiramente, adicionou-se um volume de azul de metileno, de aproximadamente 5 mL, e após três minutos, com o auxílio de uma haste de vidro, colocou-se uma gota da suspensão sobre o papel filtro Whatman 42 (Figura 12). Ao constatar-se apenas uma mancha azul sobre o papel, o teste foi considerado inacabado, enquanto, em caso de aparecimento de uma espécie de auréola azul em tom mais claro ao redor da mancha escura, o teste é dito acabado. Então, foram sendo acrescentados novos volumes, cada vez menores, a fim de refinar o resultado, até o aparecimento da auréola, após três minutos da adição. Quando o ensaio foi encerrado, anotou-se o volume do chamado ponto de saturação. Este procedimento foi realizado para cada amostra separadamente. O tempo de realização do ensaio variou, não ultrapassando 30 minutos para nenhuma amostra.



(a)



(b)

Figura 12 - Ensaio de CTC. (a) Titulação. (b) Testes em papel Whatman 42

Posteriormente, procedeu-se os cálculos, lembrando que as equações citadas apenas são válidas quando se utiliza solução de azul de metileno na concentração de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$.

Segundo Chen et al.⁶ (1974 apud Pejon, 1992), a capacidade de troca catiônica é obtida pela **Equação 1**:

$$CTC = \frac{V \times C \times 100}{M} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: CTC – Capacidade de troca catiônica (meq/100g);

V – Volume da solução de azul de metileno gasto (mL);

C – Concentração da solução de azul de metileno (normalidade);

M – Massa de solo seco (g).

Já a superfície específica, segundo Beaulieu⁷ (1979 apud Pejon 1992) é obtida conforme a **Equação 2**:

$$SE = \frac{3,67 \times V}{M} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: SE – Superfície específica (m²/g);

V – Volume da solução de azul de metileno gasto (mL);

M – Massa de solo seco (g).

Outro parâmetro passível de cálculo é a atividade da fração argilosa (Acb). De acordo com Lautrin⁸ (1987 apud Pejon 1992), esse parâmetro é calculado pela **Equação 3**:

$$Acb = \frac{100 \times VB}{C_2} \quad (\text{Equação 3})$$

⁶ CHEN, T. J.; SANTOS, P. S.; FERREIRA, H. C.; CALIL, S. F.; ZANDONADI, A. R.; CAMPOS, L. V. **Determinação da capacidade de troca de cátions e da área específica de algumas argilas e caulins cerâmicos brasileiros pelo azul de metileno e sua correlação com algumas propriedades tecnológicas.** 1974.

⁷ BEAULIEU, J.. **Identification géotechnique des matériaux argileux naturels par la mesure de leur surface au moyen du bleu de méthylène.** Thèse de doctorat de 3^o cycle, Univ. de Paris-Sud, Orsay. 1979.

⁸ LAUTRIN, D. **Une procédure rapide d'identification des argiles.** Bulletin de liaison des Laboratoire des Ponts et Chaussées. N^o 152. França. 1987.

Onde: A_{cb} – Índice de atividade da fração argilosa (g/100 g de argila);

VB – Valor de azul de metileno adsorvido (g/100 g de solo);

C_2 – Porcentagem de material com menos que 0,002 mm de diâmetro.

A CTC e a SE foram determinadas no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da USP.

5.5. Difratometria de Raios-X (DRX)

Para que sejam discriminados os parâmetros da estrutura cristalina dos argilominerais analisados, foi utilizado o método de Difratometria de Raios-X que permite determinar o espaçamento basal, ou seja, a distância entre as bases das unidades cristalinas.

Esta análise foi realizada conforme descrito em Guimarães (2007), em que, para o tratamento das amostras, foram preparadas lâminas com a fração do solo passante na peneira 400 # (abertura de 0,037 mm).

Para preparação das lâminas, inicialmente, foi realizada, para cada amostra, uma solução contendo de 0,5 a 0,6 gramas de solo, 500 mL de água e 100 mL de hexametáfosfato (defloculante que tem a função de desagregar as partículas de argila, quebrando suas ligações químicas e formando uma espécie de gel). Após agitação e repouso essa solução foi dividida em três recipientes (aproximadamente 200 mL para cada um) contendo no fundo deles um suporte cilíndrico com uma lâmina sobre a qual houve deposição do material presente na solução. Depois que se completou a deposição sobre as lâminas, foi retirada a solução restante de cada recipiente, tendo o cuidado de provocar a mínima agitação possível evitando, assim, a ressuspensão do material depositado. Em seguida, as lâminas resultantes (três para cada amostra) foram secas em temperatura ambiente e, então, cada uma delas passou por um tratamento diferenciado sendo encaminhadas para análise: uma lâmina normal, uma lâmina com etilenoglicol e uma lâmina aquecida em 550 °C. Tais lâminas foram analisadas em um Difrátômetro Siemens®/Bruker D500. Na Figura 13, é possível verificar algumas etapas que foram realizadas durante a preparação das lâminas para posterior análise em DRX.

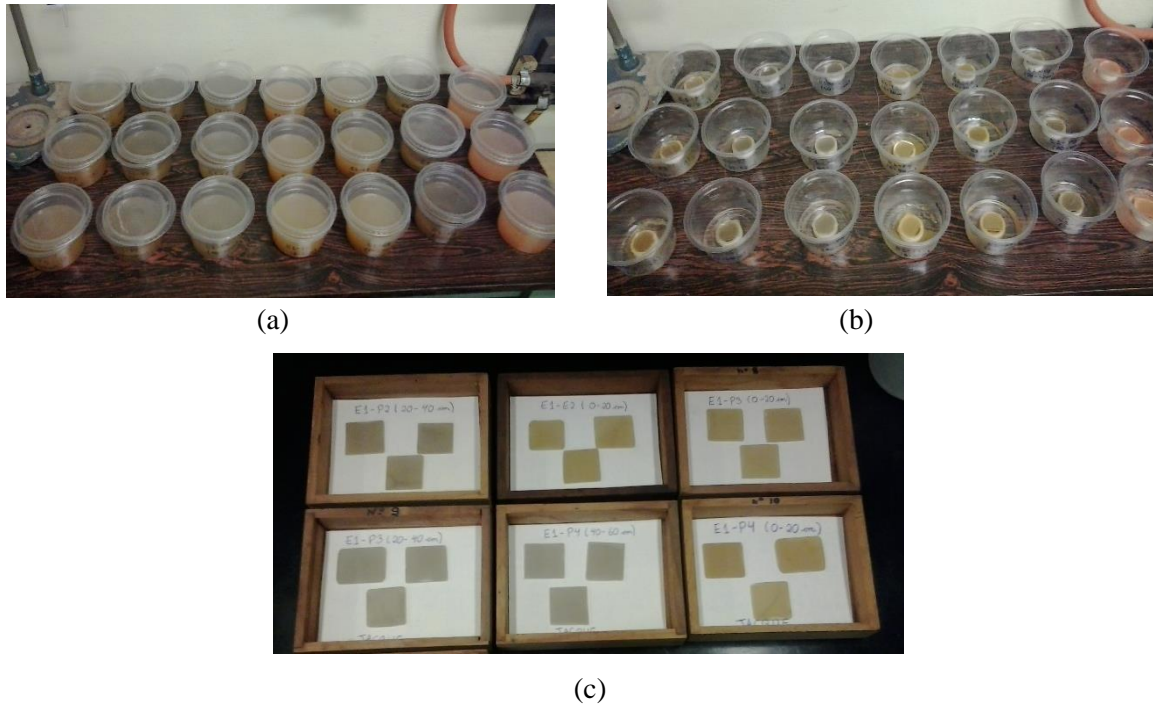


Figura 13 - Ensaio DRX. a) Início do experimento – recipiente com solução inicial. b) Lâminas com depósito de solo, após a retirada da solução. c) Lâminas em etapa final de preparação (secando em temperatura ambiente)

A preparação das lâminas foi realizada no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da USP. Já a análise em DRX foi realizada no Instituto de Física da USP (São Carlos) em um Difratorômetro de Raios-X Rigaku Ultima IV com radiação de cobre e ângulo de difração 2θ de 3 a 100° em intervalos de $0,02^\circ$.

5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Espectrômetro de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)

O método da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectrômetro de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS) tem por finalidade estudar a morfologia dos grãos e possibilitar a determinação de todos os constituintes das amostras de solo por uma análise química qualitativa (GUIMARÃES, 2007).

A microscopia eletrônica de varredura é uma das ferramentas empregadas para a observação e análise das características microestruturais dos materiais sólidos. A essência de um microscópio eletrônico de varredura consiste em estudar a superfície da amostra, por linhas sucessivas, utilizando elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, conduzindo o sinal do detector para uma tela catódica com varredura em apurada sincronia com aquela do feixe incidente (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Os elementos presentes na amostra podem ser determinados, pois o comprimento de onda da radiação é único e característico de cada componente, enquanto a intensidade da radiação depende da concentração dos constituintes. Assim, análises qualitativas necessitam apenas da identificação das radiações empregadas, já as análises quantitativas englobam comparações de cada intensidade na amostra (SAWHNEY, 1986).

Este ensaio foi executado conforme a metodologia adotada por Guimarães (2007). Para a realização da análise em microscopia eletrônica de varredura, as amostras de solo foram preparadas em “stubs” e recobertas com carbono, sendo posteriormente analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura LEO 4401 acoplado com espectrômetro de dispersão de energia de raios-X com detector de estado sólido tipo Si (Li) marca Oxford. O procedimento foi realizado no Instituto de Química (IQSC) da USP de São Carlos.

5.7. Absorção Atômica (AA)

Este método é empregado na detecção e quantificação de metais potencialmente tóxicos presentes no solo. Para tanto, os solos foram analisados em Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida Varian modelo 240FS, conforme método 3111B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. As amostras de solo foram digeridas conforme método 3030F do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, sendo que tal digestão foi realizada com HNO_3 e HCl 50% (relação 3:1). Esses procedimentos foram realizados no Laboratório de Saneamento e Hidráulica do Departamento de Hidráulica da EESC – USP.

5.8. Extração Sequencial

Quando se avalia um caso de contaminação do solo por metais potencialmente tóxicos não basta apenas que se conheçam suas concentrações em termos totais, mas também é necessário avaliar a sua biodisponibilidade, sendo que esta está diretamente associada à mobilidade dos metais. Dessa forma, surge a necessidade do ensaio de extração sequencial que possibilita compreender como e com quem os metais potencialmente tóxicos encontram-se ligados.

A extração sequencial seletiva é um procedimento laboratorial que possibilita o estudo da distribuição dos metais, partindo do princípio do particionamento do material sólido em frações específicas, possíveis de serem liberadas em solução sob várias condições e, portanto, extraídas com o emprego de reagentes apropriados (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979).

Um dos métodos de extração sequencial amplamente utilizado foi proposto por Tessier, Campbell e Bisson (1979) e resulta na extração seletiva de cinco fases ou frações: i) Fração 1 – Trocável; ii) Fração 2 – Ligada a carbonatos (suscetível a mudanças de pH); iii) Fração 3 – Ligada a óxidos de ferro e manganês (termodinamicamente instáveis sob condições anóxicas); iv) Fração 4 – Ligada a matéria orgânica (os metais podem se associar a várias formas de matéria orgânica como organismos, detritos e revestimentos em partículas vivas) e v) Fração 5 – Residual (corresponde aos metais que não foram removidos nas quatro frações anteriores).

Para a realização da extração sequencial primeiramente foi necessário separar a fração de solo menor que 2,00 mm. A seguir, foram realizadas extrações empregando a metodologia adotada por Tessier, Campbell e Bisson (1979).

De acordo com Salomons (1995) a fase trocável apresenta alta biodisponibilidade aos seres vivos, enquanto as fases ligadas aos óxidos/hidróxidos e a matéria orgânica revelam média biodisponibilidade. Por fim, a fase residual está associada a uma baixa disponibilidade. Por conseguinte, como o objetivo dessa pesquisa é avaliar a mobilidade dos metais presentes nos resíduos de mineração, a fase residual foi desconsiderada.

A extração sequencial foi realizada, para cada amostra estudada, com uma massa inicial de 1 g. A primeira etapa consistiu na extração da fração trocável do solo, utilizando MgCl_2 em constante agitação e temperatura ambiente. A segunda etapa extraiu a fração ligada aos carbonatos. Seu produto consistiu no lixiviado do resíduo do passo 1 acrescido de NaOAc , à temperatura ambiente e em agitação constante por 5 horas. A terceira etapa extraiu a fração ligada a óxidos e hidróxidos de Fe-Mn. Assim, no resíduo do passo 2 foi acrescentado $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ e a solução foi levada para chapa quente (temperatura em torno de $96 \pm 3^\circ\text{C}$) com agitação ocasional durante 6 horas. A quarta etapa resultou na extração da fração ligada à matéria orgânica e aos sulfetos através da adição, no resíduo do passo 3, de HNO_3 e H_2O_2 . Novamente, a solução formada foi colocada na chapa quente (temperatura em torno de 85°C) durante 2 horas, com agitação intermitente. Então, foi adicionada uma segunda alíquota de H_2O_2 e a mistura foi também aquecida durante 3 horas com agitação esporádica. Após esfriamento, adicionou-se NH_4OAc . Na Figura 14 é possível verificar algumas etapas relacionadas ao ensaio de extração sequencial.



(a)



(b)



(c)

Figura 14 - Ensaio de extração sequencial. a) Segunda fase – agitação constante. b) Terceira fase – chapa quente. c) Terceira fase – extrato com coloração avermelhada devido à extração da fração ligada a óxidos de Fe

Estas etapas de extração foram realizadas no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da USP e os extratos obtidos foram posteriormente analisados em Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida no Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Análise Granulométrica

De acordo com os dados apresentados na Tabela 1, nota-se que todas as amostras de solo analisadas são constituídas, primordialmente, pela fração fina do solo, referentes às frações argila e silte, que perfazem juntas, em todas as amostras, mais de 50% do material.

Tabela 1 - Distribuição granulométrica das amostras E1-P2, E1-P3 e E1-P4 (profundidades: 0-20 cm, 20-40 cm e 40-65 cm)

Amostra/Profundidade	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)			Pedregulho (%)
			fina	média	grossa	
E1 – P2 (0 - 20 cm)	31,4	30,6	16,5	7,4	9,1	5,0
E1 – P2 (20 - 40 cm)	0,0	57,5	21,3	8,9	6,8	5,5
E1 – P2 (40 - 55 cm)	0,0	52,0	25,0	11,5	10,5	1,1
E1 – P3 (0 - 20 cm)	0,0	53,0	22,5	7,5	13,1	3,9
E1 – P3 (20 - 40 cm)	0,0	57,5	19,0	8,5	11,7	3,3
E1 – P3 (40 - 65 cm)	0,0	61,7	16,3	9,9	11,0	1,1
E1 - P4 (0 - 20 cm)	30,0	28,0	17,0	9,0	13,1	2,9
E1 - P4 (20 - 40 cm)	0,0	59,0	20,4	9,5	9,6	1,5
E1 - P4 (40 - 60 cm)	0,0	60,0	24,0	9,0	6,6	0,4

Ainda, de acordo com os dados apresentados na Tabela 1, verifica-se que, nos perfis E1-P2 e E1-P4, na profundidade 0-20 cm, os teores de argila e silte são praticamente os mesmos, enquanto em todas as demais amostras, há presença apenas de silte.

Esta diferença granulométrica é reflexo do tipo de solo investigado. A porção superficial (0-20 cm) é composta por solo residual xistoso que foi empregado na cobertura dos resíduos de mineração (escória de fundição). No entanto, esse solo não se encontra disposto homogeneamente, o que acarreta variações granulométricas marcantes na comparação entre os perfis E1-P2, E1-P3 e E1-P4, em termos dessa profundidade. Já o solo coletado nas profundidades de 20-40 cm e 40-60 cm refere-se ao material inconsolidado transportado (de origem fluvial), o qual se encontra disposto de forma mais homogênea. Consequentemente, a

distribuição granulométrica dessas profundidades não apresenta nenhuma distinção significativa.

Ademais, analisando os perfis de solo separadamente, notou-se algumas variações entre as frações granulométricas. Para o perfil E1-P3, com o aumento da profundidade, há uma elevação das porcentagens das frações silte e areia média, consequentemente, ocorre também uma diminuição das demais frações: areia fina, areia grossa e pedregulho (Figura 15).

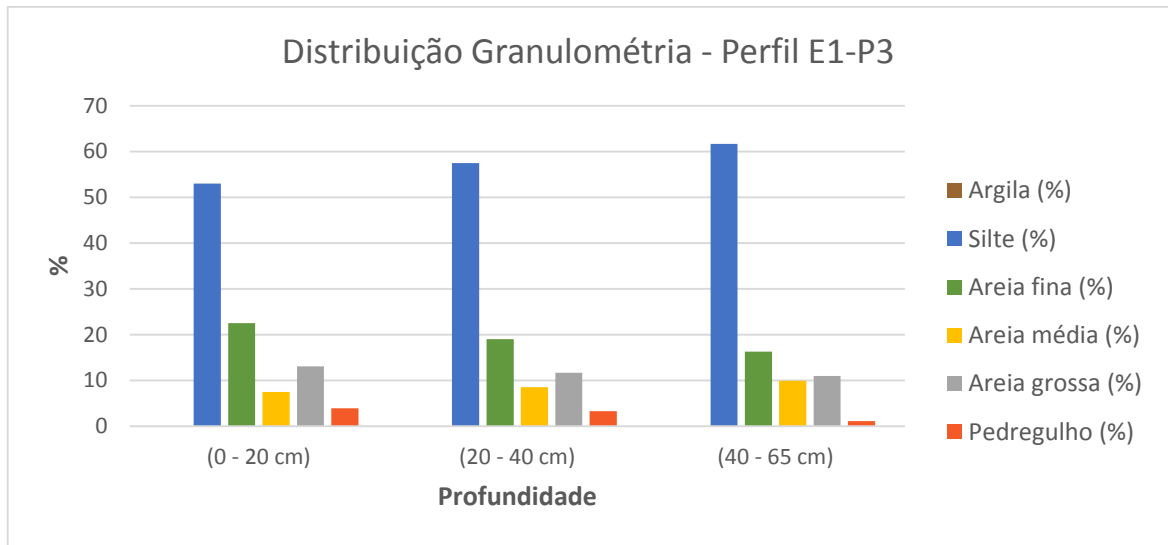


Figura 15 - Distribuição granulométrica com a profundidade – Perfil E1-P3

Para os perfis E1-P2 e E1-P4, as porcentagens das frações finas (argila e silte) e das frações grosseiras (areia e pedregulho) do solo, são praticamente iguais para as três profundidades estudadas. As porcentagens médias são 58% para a fração fina e 42% para a fração grosseira (Figuras 16 e 17).

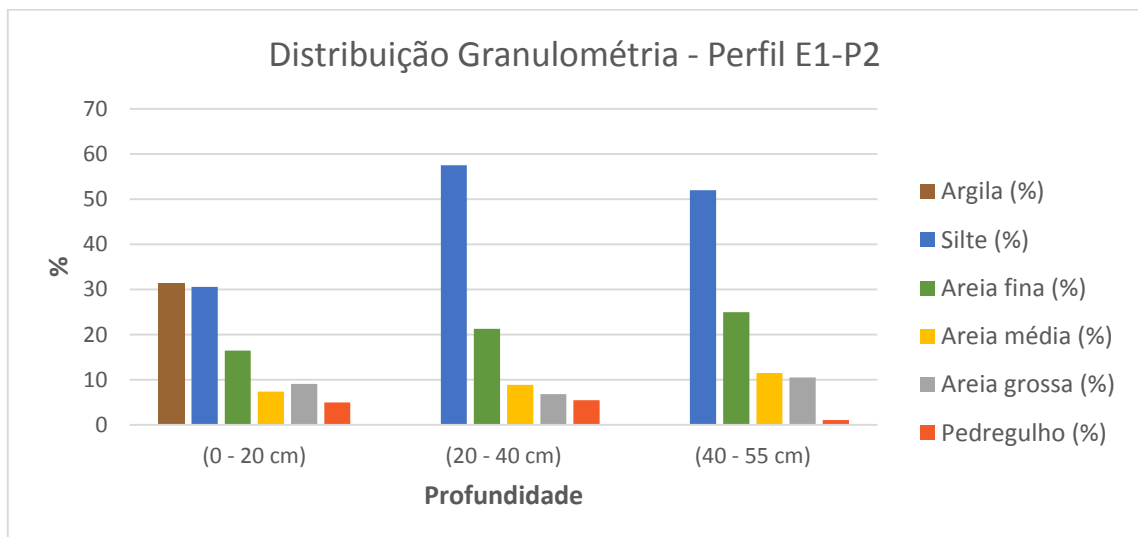


Figura 16 - Distribuição granulométrica com a profundidade – Perfil E1-P2

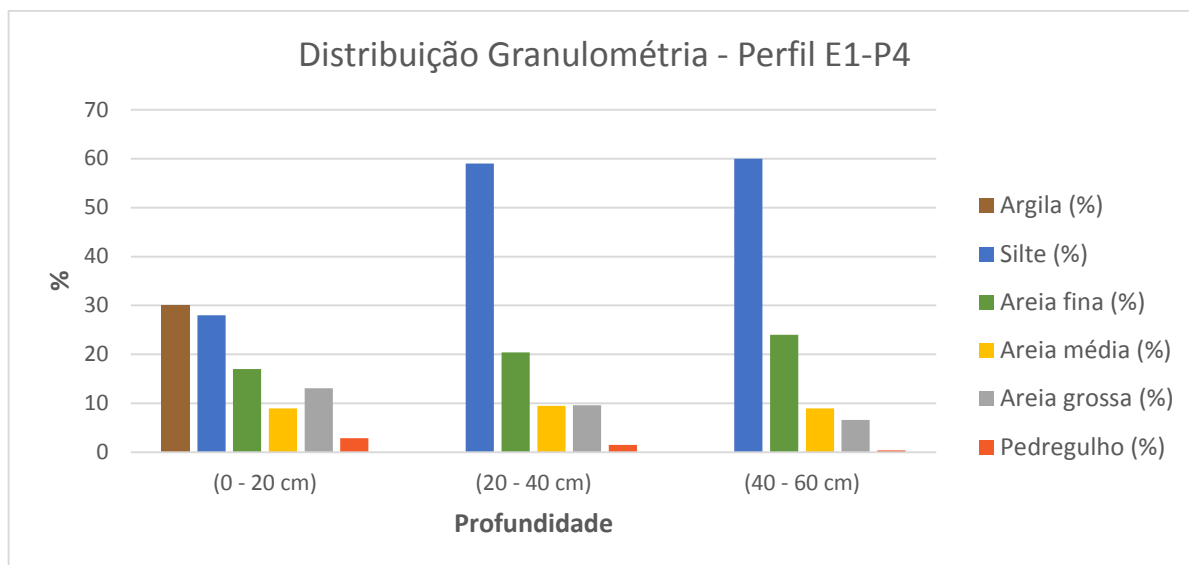


Figura 17 - Distribuição granulométrica com a profundidade – Perfil E1-P4

6.2. Parâmetros Físico-Químicos

Além da granulometria, foram determinados os parâmetros físico-químicos de cada uma das amostras investigadas. Os resultados obtidos para o potencial hidrogeniônico (pH), potencial de oxi-redução (Eh) e condutividade elétrica (CE) encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE)

Amostra/Profundidade	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
E1 – P2 (0 - 20 cm)	6,7	+ 255,00	424,00
E1 – P2 (20 - 40 cm)	6,5	+ 164,50	354,50
E1 – P2 (40 - 60 cm)	6,7	+ 178,00	180,30
E1 - P3 (0 - 20 cm)	7,5	+ 255,00	974,00
E1 - P3 (20 - 40 cm)	8,0	+ 163,00	249,00
E1 - P3 (40 - 65 cm)	7,5	+ 183,00	242,00
E1 - P4 (0 - 20 cm)	8,2	+ 176,00	694,00
E1 - P4 (20 - 40 cm)	7,6	+ 160,00	114,00
E1 - P4 (40 - 60 cm)	7,7	+ 182,00	144,00

Comumente, em condições ácidas os metais são mais móveis, enquanto que em pH mais elevado a adsorção é fortemente favorecida (SALOMONS,1995; ALLOWAY, 1995). Assim, em solos com pH acima de seis há o favorecimento das reações de dissociação de H^+ de grupos OH^- presentes na matéria orgânica e dos óxidos de Fe e Al, o que favorece a adsorção dos metais e posterior precipitação (OLIVEIRA et al., 2002b).

Conforme os resultados apresentados na Tabela 2 e na Figura 18, verificou-se que o pH obtido para as amostras de solo apresentou um valor médio geral da ordem de 7,4, sendo observadas pequenas variações entre os perfis. Em termos específicos, o pH médio para o perfil E1-P2 foi 6,6, para o perfil E1-P3, 7,7 e para o perfil E1-P4, 7,8. Por conseguinte, é possível enquadrar o pH obtido para o perfil E1-P2 na categoria de ácido a neutro e os resultados dos outros dois perfis podem ser classificados como neutro a alcalino. Dessa forma, considerou-se que o pH das amostras favorece a adsorção e precipitação dos metais potencialmente tóxicos.

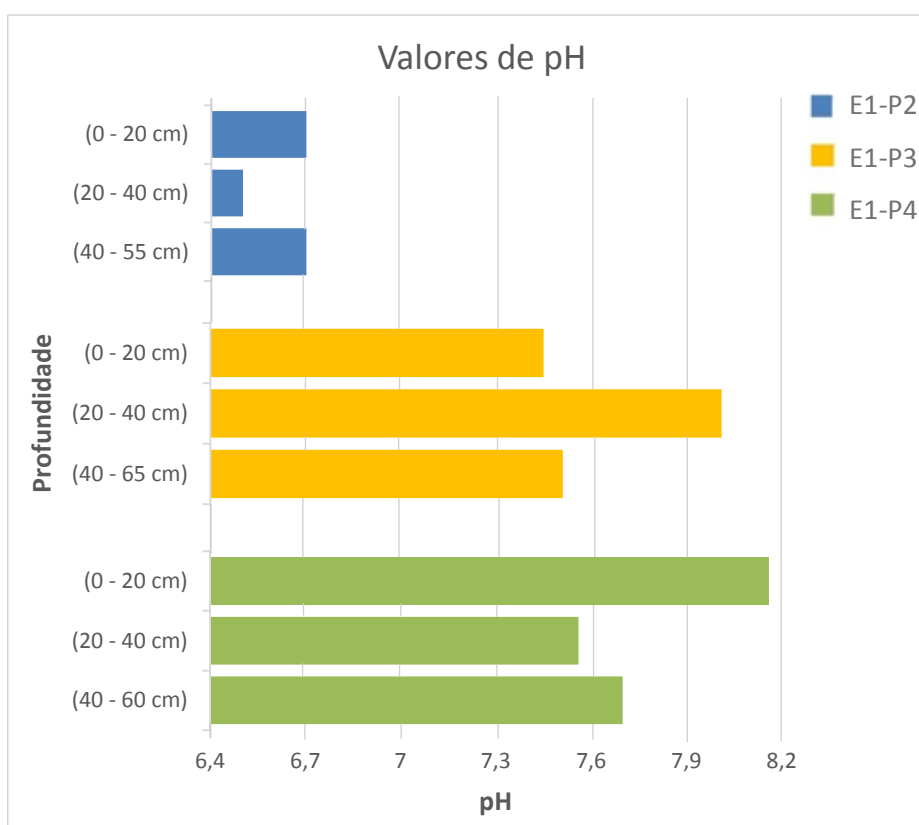


Figura 18 - Variação de pH com a profundidade para cada um dos três perfis estudados

Em termos de oxi-redução, este parâmetro pode ter influência direta sobre a especiação química dos metais no solo, através da alteração nos seus estados de oxidação, ou influência indireta, uma vez que pode vir a modificar o estado de oxidação de outro elemento que está ligado quimicamente ao metal (ALLOWAY, 1995).

Diante disso, a modificação do potencial de oxi-redução do solo, altera o estado de oxidação de alguns elementos como As, Se e Cr, o que implica em mudanças quanto à especiação, mobilidade, solubilidade e toxicidade. Entretanto, outros metais, como Pb, Cu, Zn e Ni não mudam seus estados de oxidação, mas podem ser influenciados indiretamente pois comumente encontram-se fortemente associados a óxidos de Fe e Mn, os quais são passíveis de alterações quanto a seus potenciais de oxi-redução. Assim, em ambientes redutores esses óxidos ficam mais solúveis e acabam por liberar os metais que estavam, até então, adsorvidos a eles (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

O potencial de oxi-redução (Eh), exposto na Tabela 2 e na Figura 19, apresenta valores positivos, em todos os casos, com média geral de + 191,00 mV. Já em termos específicos, o Eh médio para o perfil E1-P2 foi + 199,00 mV, para o perfil E1-P3, + 200,00 mV e para o perfil E1-P4, + 173,00 mV, ou seja, valores bem similares. Dessa forma, pode-se considerar o meio como oxidante, contribuindo para a retenção dos metais.

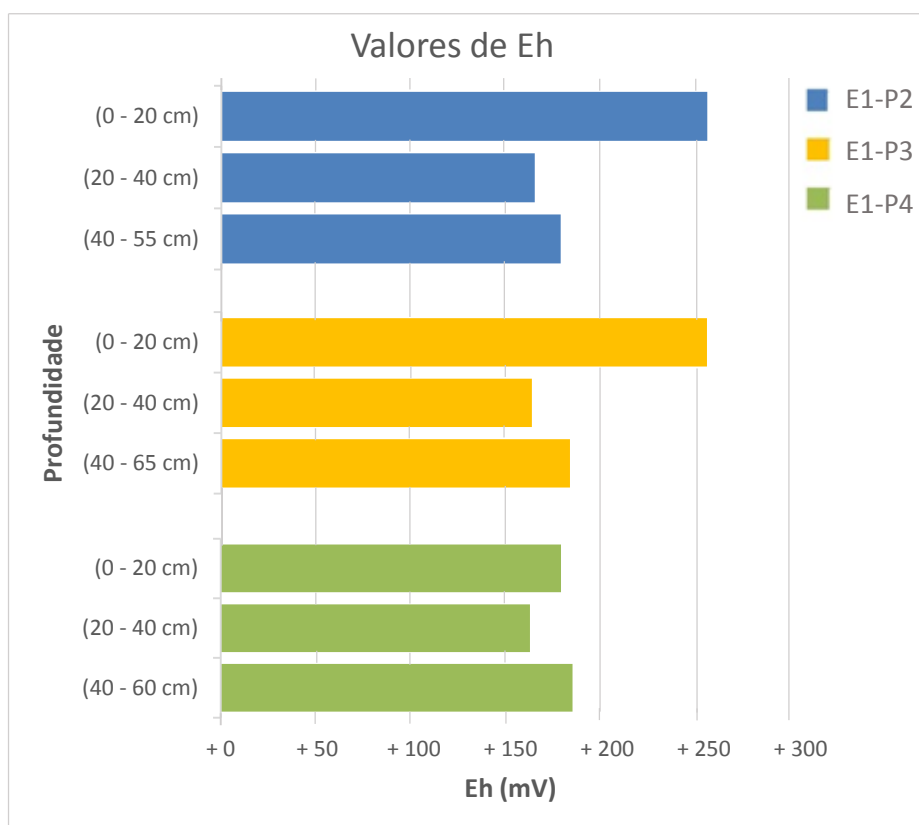


Figura 19 - Variação de Eh com a profundidade para cada um dos três perfis estudados

A condutividade elétrica, por sua vez, representa a quantidade de sais dissolvidos no solo através da medida da capacidade de condução da corrente elétrica em uma solução aquosa,

sendo diretamente dependente da temperatura e da concentração total e valência dos íons presentes. Assim, quanto maior a quantidade de sais, consequentemente, maior será o valor de condutividade elétrica.

Desta forma, a Tabela 2 e a Figura 20 exibem os valores de condutividade elétrica (CE). Observa-se que os solos superficiais apresentaram valores superiores ($424,00 \mu\text{S.cm}^{-1}$ para o perfil E1-P2, $974,00 \mu\text{S.cm}^{-1}$ para E1-P3 e $694,00 \mu\text{S.cm}^{-1}$ para E1-P4) aos coletados nas profundidades de 20-60 cm. Para os perfis E1-P3 e E1-P4 a CE se mostrou similar nas medições efetuadas referentes à profundidade de 20-60 cm ($249,00 \mu\text{S.cm}^{-1}$ e $242,00 \mu\text{S.cm}^{-1}$ para E1-P3 e $114,00 \mu\text{S.cm}^{-1}$ e $144,00 \mu\text{S.cm}^{-1}$ para E1-P4).

Para o perfil E1-P2 houve também um decréscimo dos valores de CE com a profundidade, porém seguindo uma certa tendência, sem nenhuma alteração abrupta similar aos demais perfis. Isso indica que, de modo geral, a porção superficial do terreno apresenta uma maior quantidade de sais dissolvidos se comparada aos horizontes mais profundos.

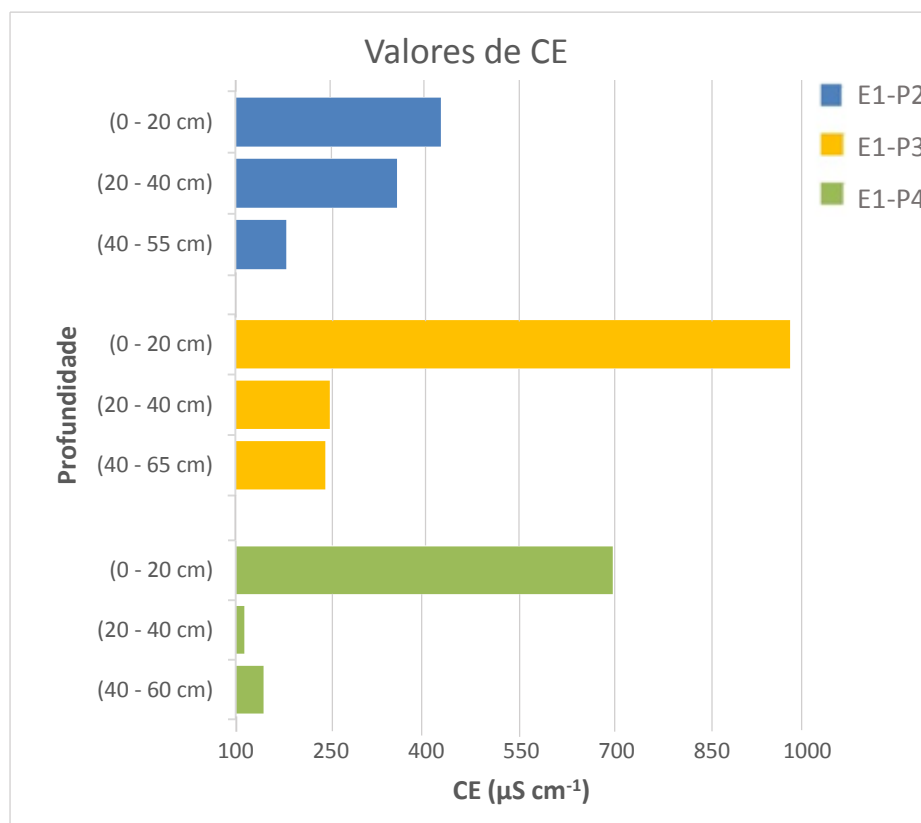


Figura 20 - Variação de CE com a profundidade para cada um dos três perfis estudados

Segundo CETESB (2001) os rejeitos de mineração provocam anomalias condutivas, tanto para casos de contaminação do solo como das águas subterrâneas, sendo que resíduos metálicos apresentam alta condutividade elétrica. Portanto, a maior CE observada para a

profundidade de 0-20 cm pode ser um indicativo da maior concentração de metais nessa camada.

Acrescentando mais dados aos parâmetros físico-químicos foi realizado também o ensaio de pH em KCl a fim de possibilitar o cálculo do ΔpH ($\text{pH em KCl} - \text{pH em H}_2\text{O}$) de cada amostra.

O ΔpH é um parâmetro muito útil no tocante ao estudo da magnitude e sinal das cargas presentes na superfície das partículas. Na Tabela 3, pode-se constatar que todos os valores encontrados referentes a essa variável apresentaram sinal negativo. Segundo Demattê⁹ (1989) apud Leite (2001), valores negativos de ΔpH estão associados a existência de cargas negativas. Isso confere ao solo uma menor capacidade de troca de cátions (CTC) e também uma menor capacidade de troca de ânions (CTA). Para valores positivos, o contrário se aplica.

Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos (pH em H₂O, pH em KCl e ΔpH)

Amostra/Profundidade	pH em KCl	pH em H ₂ O	ΔpH
E1 – P2 (0 - 20 cm)	6,5	6,7	- 0,2
E1 – P2 (20 - 40 cm)	5,6	6,5	- 0,9
E1 – P2 (40 - 60 cm)	5,9	6,7	- 0,8
E1 - P3 (0 - 20 cm)	6,9	7,5	- 0,5
E1 - P3 (20 - 40 cm)	7,2	8,0	- 0,9
E1 - P3 (40 - 65 cm)	6,3	7,5	- 1,2
E1 - P4 (0 - 20 cm)	7,5	8,2	- 0,7
E1 - P4 (20 - 40 cm)	6,2	7,6	- 1,4
E1 - P4 (40 - 60 cm)	6,4	7,7	- 1,3

A partir da análise da Figura 21, verifica-se que no perfil E1-P3 o ΔpH tende a diminuir com o aumento da profundidade. Ainda de acordo com a Figura 21, nota-se que os outros perfis,

⁹ DEMATTÊ, J. O. I. **Curso de Gênese e Classificação de Solos**. Centro Acadêmico Luiz de Queiroz, ESALQ, Universidade de São Paulo, Piracicaba. 1989.

E1-P2 e E1-P4, não seguem tendência uniforme, mas, de certa forma, o ΔpH também tende a apresentar reduções com o aumento da profundidade.

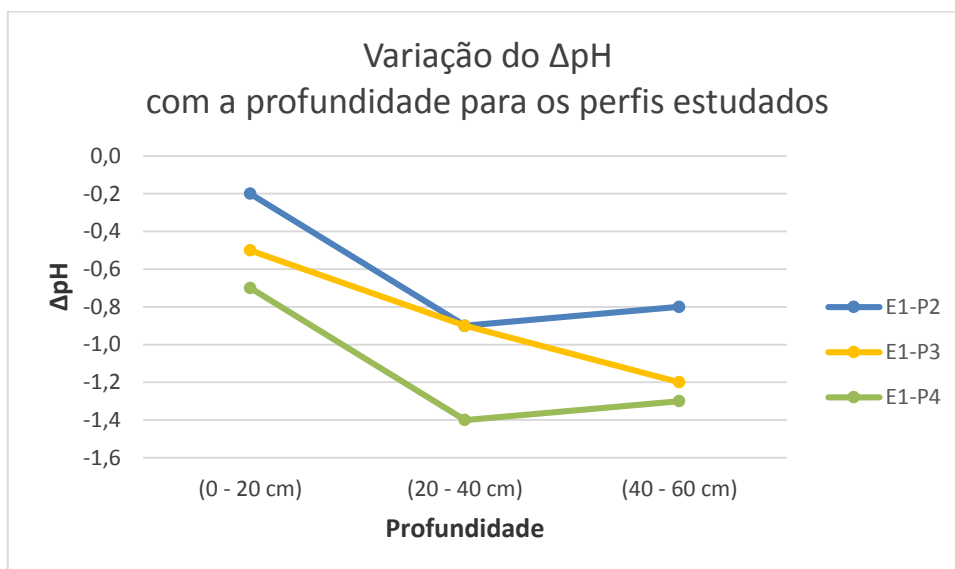


Figura 21 - Variação do ΔpH com a profundidade – Perfis E1-P2, E1-P3 e E1-P4

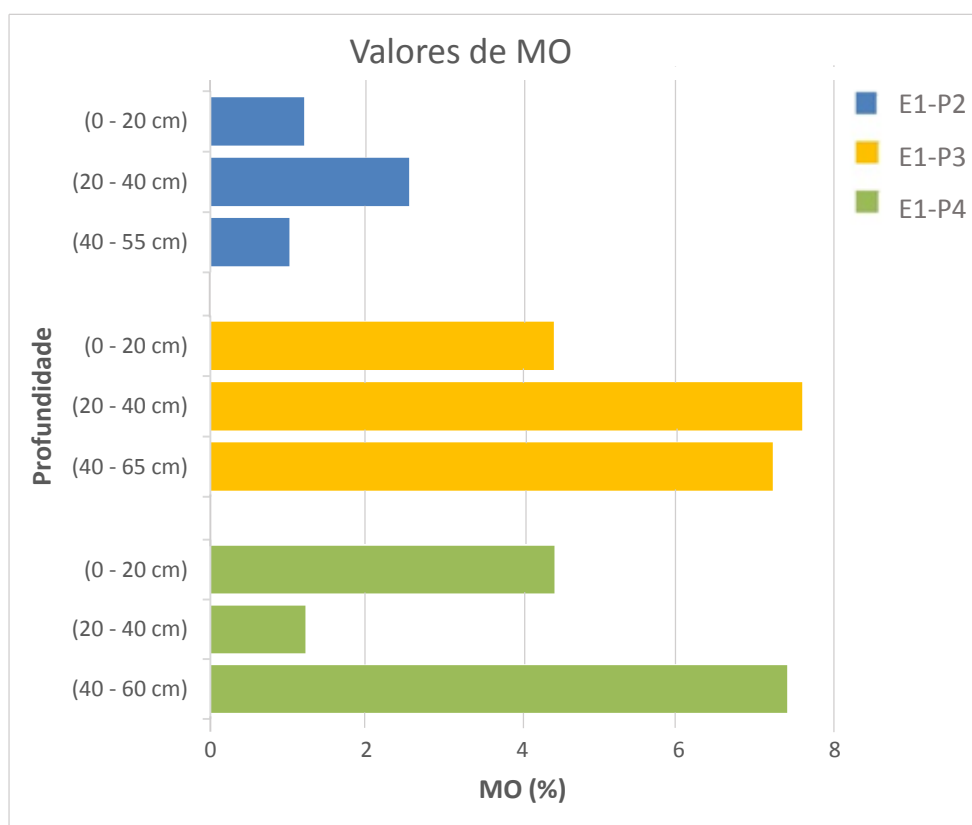
6.3. Teor de Matéria Orgânica (MO)

A matéria orgânica desempenha um papel ativo quanto à imobilização dos metais potencialmente tóxicos, principalmente pela presença dos grupos carboxílicos e fenólicos. Isso possibilita a formação de complexos de matéria orgânica e íons metálicos, similares aos formados com as partículas de argila (STEVENSON, 1994). Essas interações podem ocorrer na forma de troca de íons, sorção superficial, quelação, coagulação e peptização (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984). Dessa forma, elevados teores de matéria orgânica são cruciais na retenção dos contaminantes.

Com base na Tabela 4 e na Figura 22, nota-se que todas as amostras analisadas apresentam baixo teor de matéria orgânica (média de 1,60% para o perfil E1-P2, 6,27% para o perfil E1-P3 e 4,34%, para o perfil E1-P4), não favorecendo a imobilização dos metais no solo. Isso, possivelmente se deve ao fato de que a área de estudo engloba uma pilha de resíduos coberta por uma fina camada de solo residual xistoso, o qual apresenta, como característica típica, um baixo teor de matéria orgânica.

Tabela 4 - Teor de matéria orgânica

Amostra/Profundidade	MO (%)
E1 – P2 (0 - 20 cm)	1,21
E1 – P2 (20 - 40 cm)	2,57
E1 – P2 (40 - 60 cm)	1,02
E1 - P3 (0 - 20 cm)	4,31
E1 - P3 (20 - 40 cm)	7,43
E1 - P3 (40 - 65 cm)	7,06
E1 - P4 (0 - 20 cm)	4,41
E1 - P4 (20 - 40 cm)	1,22
E1 - P4 (40 - 60 cm)	7,39

**Figura 22** - Variação de MO com a profundidade para os três perfis estudados

6.4. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Superfície Específica (SE)

Posteriormente, foi realizado o ensaio de adsorção de azul de metileno para determinar a capacidade de troca catiônica (CTC) e a superfície específica (SE) das amostras. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Capacidade de troca catiônica (CTC) e superfície específica (SE)

Amostra/Profundidade	CTC (meq/100g)	SE (m²/g)
E1 – P2 (0 - 20 cm)	7,56	59,16
E1 – P2 (20 - 40 cm)	3,41	26,67
E1 – P2 (40 - 55 cm)	2,71	21,18
E1 - P3 (0 - 20 cm)	8,51	66,59
E1 - P3 (20 - 40 cm)	3,06	23,92
E1 - P3 (40 - 65 cm)	3,34	26,11
E1 - P4 (0 - 20 cm)	6,77	52,99
E1 - P4 (20 - 40 cm)	6,43	50,31
E1 - P4 (40 - 60 cm)	8,11	63,46

A CTC, em termos gerais, apresentou valores reduzidos, na faixa de 3 a 8,5 meq/100g. Ademais, os perfis não seguiram uma tendência de variação de CTC uniforme em função da profundidade, já que os perfis E1-P2 e E1-P3 revelaram à maior CTC na camada superficial (0-20 cm) enquanto o perfil E1-P4 expressou o maior valor na profundidade mais inferior (40-60 cm).

O perfil E1-P2 apresentou uma CTC média de 4,56 meq/100g, o perfil E1-P3, 4,97 meq/100g e o perfil E1-P4, 7,10 meq/100g. Portanto, pode-se dizer que, mesmo com variações entre os perfis, a capacidade de troca catiônica exprimi valores reduzidos (Tabela 5).

A CTC pode ser considerada como uma variável retentora da mobilidade da contaminação, uma vez que representa o potencial das partículas de granulometria fina do solo para trocar seus cátions adsorvidos com cátions metálicos presentes no meio. Logo, a área

estudada, por apresentar valores baixos de CTC, exibe uma menor capacidade de retenção dos contaminantes através da troca catiônica.

Na Figura 23, nota-se a variação da capacidade de troca catiônica com a profundidade, nos três perfis analisados (E1-P2, E1-P3 e E1-P4).

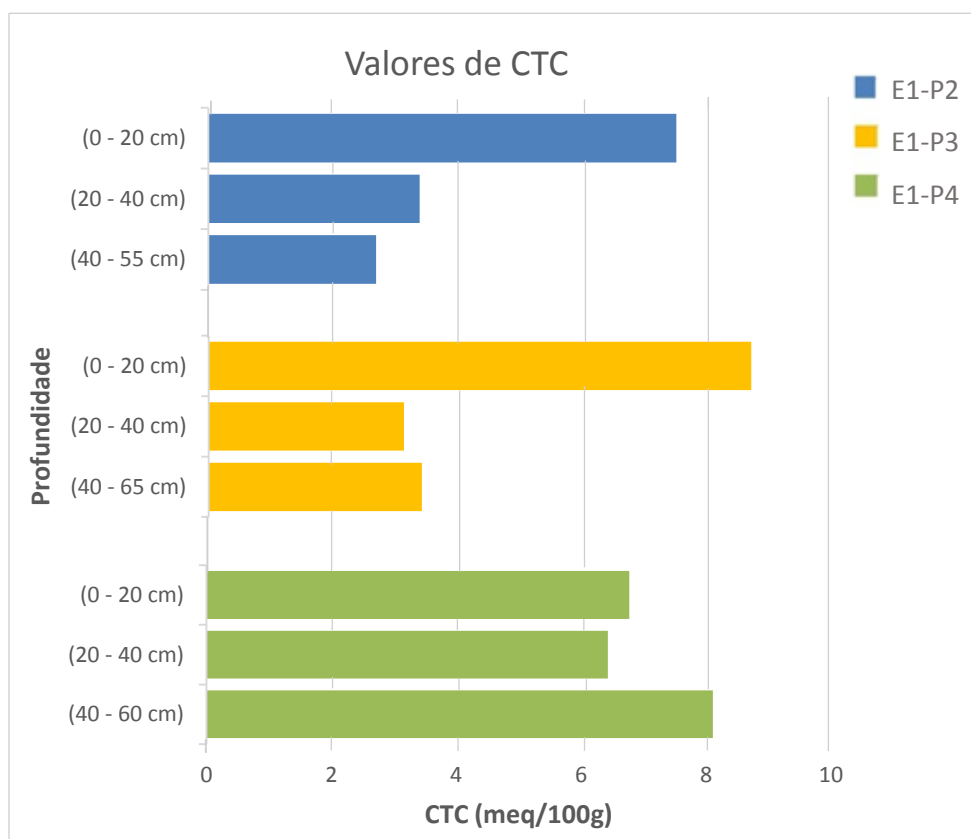


Figura 23 - Variação de CTC com a profundidade para os três perfis estudados

Com base no Quadro 2 (Classificação dos argilominerais em termos de CTC, de acordo com Yong, Mohamed e Warkentin, 1992), os valores de CTC obtidos nos solos investigados remetem-se a caulinita. De acordo com os trabalhos de Kummer (2008), realizados na mesma área do presente estudo, praticamente metade da fração argila, é composta por caulinita. Portanto, conclui-se que, de fato, há predominância de caulinita nos solos coletados na região de Adrianópolis.

Quadro 2 - Classificação dos argilominerais em termos de CTC

Argilomineral	CTC (meq/100g)	Fonte da carga	Características das cargas
Caulinitas	5 – 15	arestas quebradas	fixas e variáveis
Ilitas	25	substituição isomórfica, arestas quebradas	predominância de cargas fixas
Cloritas	10 – 40	substituição isomórfica	predominância de cargas fixas
Vermiculitas	100 – 150	substituição isomórfica	predominância de cargas fixas
Montmorilonitas	80 – 100	substituição isomórfica, arestas quebradas	predominância de cargas fixas

Fonte: Yong, Mohamed e Warkentin (1992)

A caulinita, um dos argilominerais mais comuns, é do tipo 1:1, composta por uma folha de tetraedro de sílica e uma folha de octaedro de alumínio (ALLOWAY, 1995). Neste argilomineral, marcado pela presença de placas de perfil hexagonal ou irregular e diâmetro de 0,1 μm a 3 μm , a troca de cátions ocorre principalmente devido a ligações quebradas, sendo que, neste caso, a CTC aumenta com o decréscimo das dimensões das partículas (SOUZA SANTOS, 1989). Mesmo assim, esse argilomineral apresenta reduzida capacidade de troca de cátions.

Quanto à superfície específica, a Tabela 5 e a Figura 24, exibem que no ponto E1-P4 a discrepância de valores, para profundidades diferentes, foi menor se comparada aos pontos de amostragem E1-P2 e E1-P3.

A superfície específica está associada com a área disponível para a ocorrência do fenômeno da adsorção. Por conseguinte, a capacidade de adsorção será maior quanto mais poroso for o meio, e menores forem as partículas do solo (WEBER, 1972). Assim, como no ponto E1-P3, para profundidade de 0 a 20 cm, foi observado o maior valor de SE (66,59 m^2/g), está é a porção no solo mais favorável para a ocorrência da adsorção, em termos de área específica. O menor valor de SE (21,18 m^2/g) foi verificado na amostra E1-P2 (40-55 cm), indicando baixa capacidade de adsorção.

De modo geral, a superfície específica média para o perfil E1-P2 foi 35,67 m²/g, para o perfil E1-P3, 38,87 m²/g e para o perfil E1-P4, 55,59 m²/g. Dessa forma, a superfície específica média nos perfis é baixa, acarretando numa reduzida capacidade de adsorção.

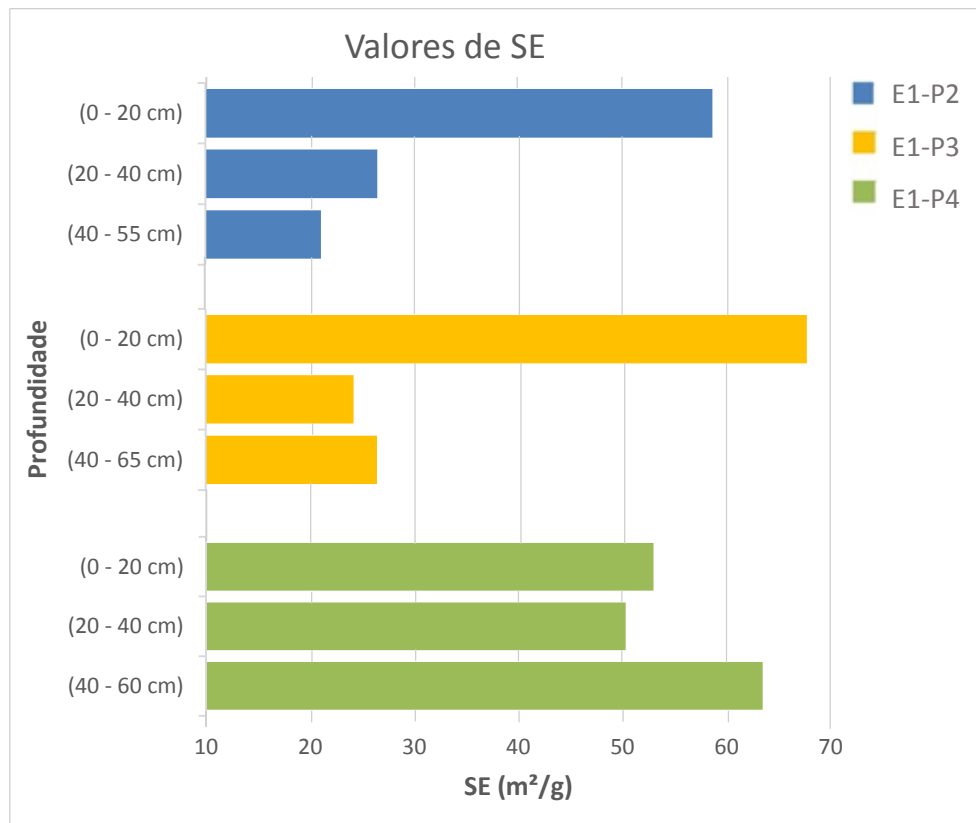


Figura 24 - Variação de SE com a profundidade para os três perfis estudados

Finalizando esta análise, foi caracterizada a atividade da fração argila (Acb). Este cálculo foi efetuado apenas para as amostras E1-P2 (0-20 cm) e E1-P4 (0-20 cm), já que, dentre todos os pontos estes foram os únicos com presença de argila. O resultado encontrado foi 7,52 g/100g de argila referente ao ponto E1-P2 (0-20 cm) e 7,22 g/100g de argila para o ponto E1-P4 (0-20 cm), indicando baixa atividade da fração argila.

6.5. Difratometria de Raios-X (DRX)

Visando analisar a presença de argilominerais foram preparadas três lâminas para cada amostra, sendo a primeira analisada sob condições normais, a segunda, aquecida e a terceira, em presença de etilenoglicol. A temperatura e o etilenoglicol são usados com o intuito de facilitar a identificação de argilominerais específicos.

Nas análises de DRX empregadas nesta pesquisa não foram identificados os argilominerais, sendo que tal fato não garante, que realmente eles não existam nos solos investigados.

Para todas as amostras analisadas, os resultados encontrados indicaram a presença de quartzo e muscovita. As Figuras 25, 26 e 27 ilustram os dados referentes à amostra E1-P4 (0-20 cm) para, respectivamente, amostra normal, aquecida e tratada com etilenoglicol.

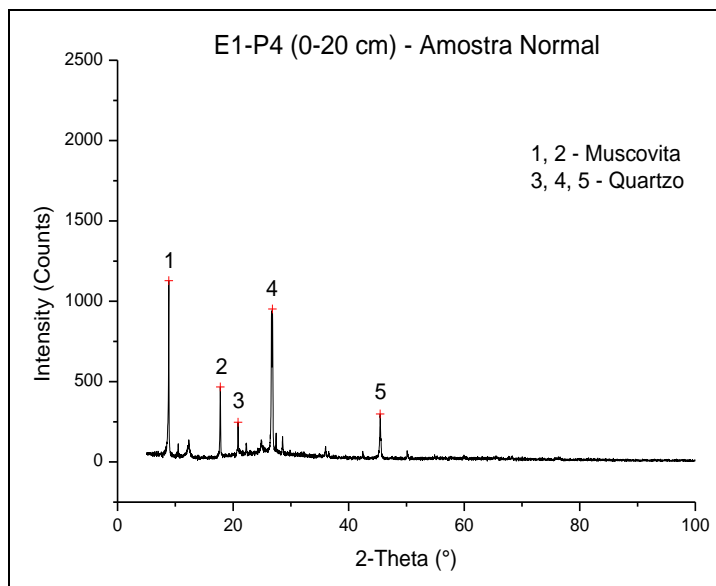


Figura 25 - DRX da amostra E1-P4 (0-20 cm) - Lâmina normal

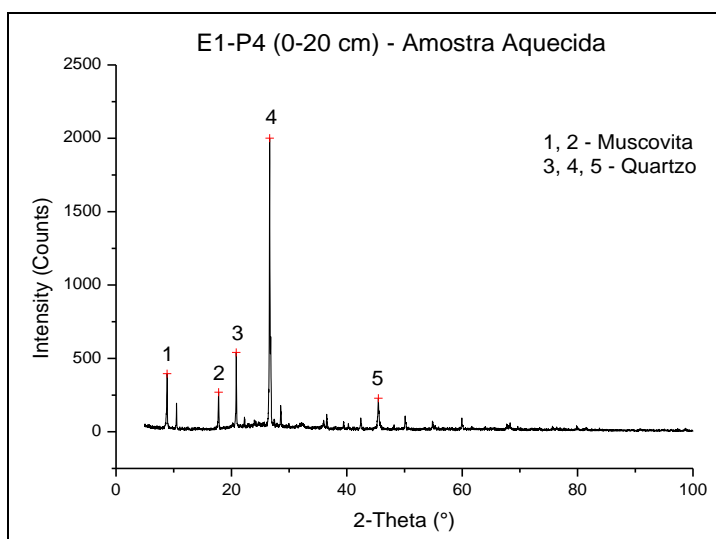


Figura 26 - DRX da amostra E1-P4 (0-20 cm) - Lâmina aquecida

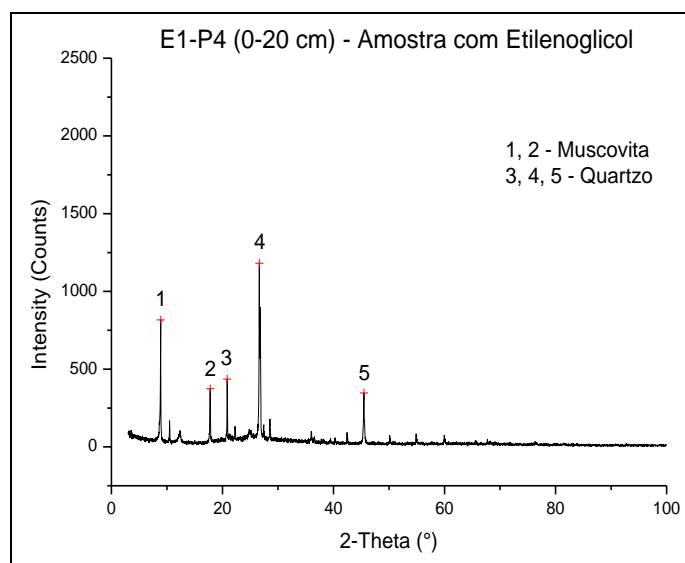


Figura 27 - DRX da amostra E1-P4 (0-20 cm) - Lâmina com etilenoglicol

6.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Espectrômetro de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)

A Tabela 6 exibe os resultados percentuais obtidos na amostra E1-P3 (0-20 cm). Tais resultados indicam a presença, principalmente, de O, Fe, Si, Pb, Zn e Al, no solo superficial coletado no ponto E1-P3.

Tabela 6 - Percentuais relativos a alguns elementos presentes na amostra E1-P3 (0-20 cm)

Elementos	E1-P3 (0-20 cm)						MÉDIA %
	% no ponto 1	% no ponto 2	% no ponto 3	% no ponto 4	% no ponto 5	% no ponto 6	
O	35,36	38,65	27,31	6,89	30,81	34,67	28,95
Mg	0,46	2,90	0,0	0,0	0,0	0,0	0,56
Al	1,82	10,92	7,70	2,10	4,27	3,39	5,03
Si	10,54	19,70	10,28	3,79	6,14	12,40	10,48
S	0,0	0,0	0,0	0,0	1,94	0,0	0,32
K	0,63	8,68	0,44	0,0	0,46	0,0	1,70
Ca	12,97	0,0	1,27	0,0	2,11	2,23	3,10
Ti	0,0	1,37	0,50	0,0	0,0	0,0	0,31
Mn	0,33	0,0	0,0	0,0	27,15	0,0	4,58
Fe	18,45	17,79	39,12	67,02	5,63	3,57	25,26
Ba	0,0	0,0	0,0	0,0	8,02	0,0	1,34
Zn	5,51	0,0	6,39	20,20	0,0	0,0	5,35
Pb	2,85	0,0	7,13	0,0	13,46	39,49	10,49

A Tabela 7 exibe os resultados percentuais obtidos para a amostra E1-P4 (0-20 cm). Pode-se constatar a presença, principalmente, de O, Fe, Zn, Si, Pb e Ca. Nesta amostra, de acordo com a Tabela 7, nota-se a presença de As.

Tabela 7 - Percentuais relativos a alguns elementos presentes na amostra E1-P4 (0-20 cm)

Elementos	E1-P4 (0-20 cm)						MÉDIA
	% no ponto 1	% no ponto 2	% no ponto 3	% no ponto 4	% no ponto 5	% no ponto 6	
O	46,57	4,31	39,64	37,27	49,43	15,50	30,12
Mg	1,33	0,0	0,0	0,51	2,07	0,0	0,65
Al	2,16	0,0	4,25	3,53	7,36	3,15	3,41
Si	13,58	5,02	11,70	13,95	17,30	7,79	11,56
S	1,75	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,29
K	0,86	0,0	0,46	0,47	0,46	0,0	0,38
Ca	11,98	1,84	6,36	8,03	5,99	2,53	6,12
Ti	0,71	0,0	0,0	0,28	0,55	0,0	0,26
Mn	0,79	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,13
Fe	20,28	0,0	16,75	15,55	8,04	45,77	17,73
Cu	0,0	2,35	0,79	0,0	0,0	0,0	0,52
As	0,0	0,0	1,12	0,0	0,0	0,0	0,19
Zn	5,51	50,31	11,0	5,52	6,11	13,30	15,29
Pb	2,85	0,0	7,92	14,90	2,70	11,96	6,72

De modo geral, as amostras em superfície analisadas são formadas por O, Fe, Si, Pb, Zn, Al e Ca. De fato, como já mencionado no presente trabalho, essa composição é reflexo da litologia típica do Vale do Ribeira, marcada pela presença de dolomitos, carbonatos de cálcio, xistos, quartzitos e sulfetos metálicos. Este solo superficial, também apresenta a influência da escória, pois a presença de As, além do Pb e Zn, estão fortemente ligados a este resíduo.

6.7. Absorção Atômica (AA)

Para confirmação, em termos quantitativos da presença de metais potencialmente tóxicos na área de estudo procedeu-se o ensaio de absorção atômica. Os resultados obtidos, para as amostras dos perfis E1-P2, E1-P3 e E1-P4 e para o solo residual xistoso, coletado no município de Eldorado e considerado como *background* (amostra de referência), encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados da espectrometria de absorção atômica

Amostra/ Profundidade	Zn (mg.kg ⁻¹)	Pb (mg.kg ⁻¹)	Cd (mg.kg ⁻¹)	Ni (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)
E1 – P2 (0-20 cm)	119,10	4.530,00	10,90	53,50	171,60	61,20
E1 – P2 (20-40 cm)	742,60	358,00	6,90	33,90	27,90	37,20
E1 – P2 (40-55 cm)	93,10	75,00	6,80	36,70	18,00	41,20
E1 – P3 (0-20 cm)	9.500,00	4.770,00	11,30	52,50	195,70	38,20
E1 – P3 (20-40 cm)	653,00	472,00	6,60	40,80	32,50	55,30
E1 – P3 (40-65 cm)	162,70	121,00	7,20	33,40	18,40	30,70
E1 – P4 (0-20 cm)	18.260,00	6.480,00	14,10	56,10	412,00	54,80
E1 – P4 (20-40 cm)	698,00	519,00	5,30	21,80	43,60	23,90
E1 – P4 (40-60 cm)	63,30	67,00	8,60	32,30	15,00	38,60
Residual xistoso (Background – Valor de Referência)	9,70	1,00	9,80	23,50	2,90	30,10

O *background* ou valor de referência é uma medida efetuada a montante da contaminação para se conhecer as concentrações geogênicas dos elementos. Ela é de extrema importância, uma vez que, em virtude das rochas de origem e intemperismo, cada região apresenta suas características e parâmetros quantitativos e qualitativos intrínsecos da área. De acordo com Rodrigues e Nalini Júnior (2009) o *background* geoquímico é uma importante medida na distinção entre concentrações naturais e as concentrações advindas da influência das atividades antrópicas.

Diante disso, a partir dos dados expostos na Tabela 8, observa-se, de maneira geral, a exorbitante diferença positiva entre os valores encontrados no *background* e os demais resultados. As concentrações dos elementos Zn e Pb são dezenas, centenas e, até mesmo,

milhares de vezes superiores ao solo residual. Ademais, as concentrações de Ni e Cu são também todas superiores, enquanto os valores referentes ao Cd e ao Cr estão próximos ao valor de referência, com a maioria dos valores superiores. Tais constatações comprovam a intensa contaminação do solo que recebeu os resíduos de mineração (disposição inadequada das escórias).

A maior concentração de Zn foi de 18.260,00 mg.kg⁻¹, ao passo que a maior concentração de Pb foi de 6.480,00 mg.kg⁻¹, ambas verificadas na amostra E1-P4 (0-20 cm) (camada superficial).

Além disso, a Tabela 8 evidencia também as maiores concentrações, de todos os elementos estudados (exceto o Zn no perfil E1-P2 e o Cr no perfil E1-P3) e em todos os casos, para as amostras superficiais (0-20 cm) se comparados aos perfis inferiores do solo. Portanto, conclui-se que a camada fina de solo colocada sobre os resíduos encontra-se dispersa e contaminada com o resíduo localizado na porção inferior da mesma, dificultando o exercício de sua teórica função que é, justamente, o encapsulamento dos resíduos. Tal fato é extremamente preocupante, pois estas amostras superficiais estão em contato direto com animais e crianças que brincam no local. As Figuras 28, 29 e 30 ilustram a variação das concentrações de Pb e Zn com a profundidade, deixando claro que a camada superficial encontra-se bem mais contaminada.

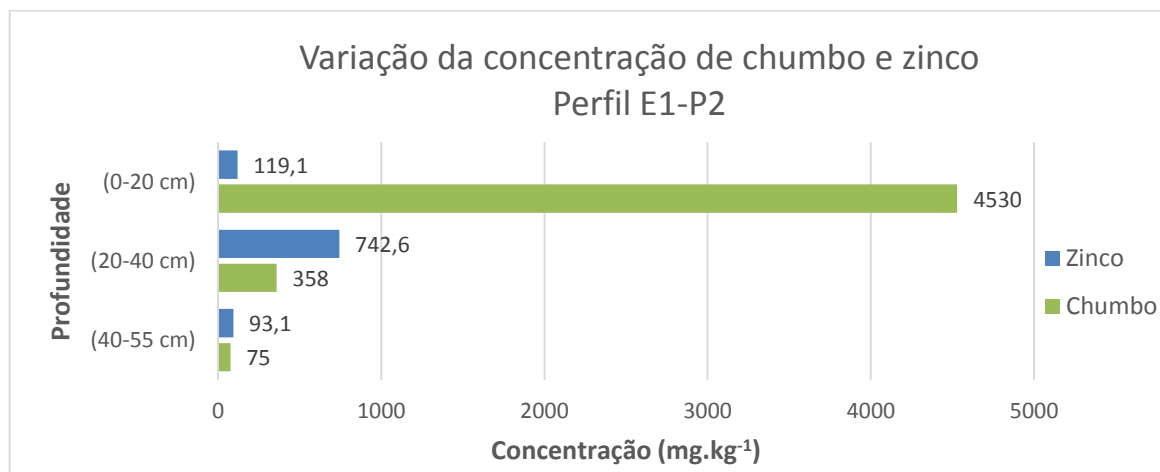


Figura 28 - Variação das concentrações de chumbo e zinco com a profundidade – Perfil E1-P2

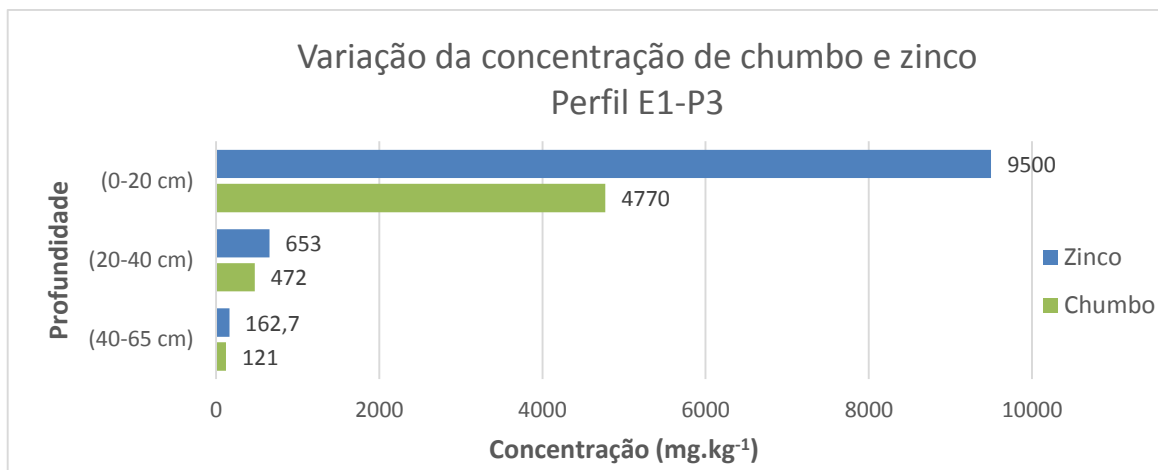


Figura 29 - Variação das concentrações de chumbo e zinco com a profundidade – Perfil E1-P3

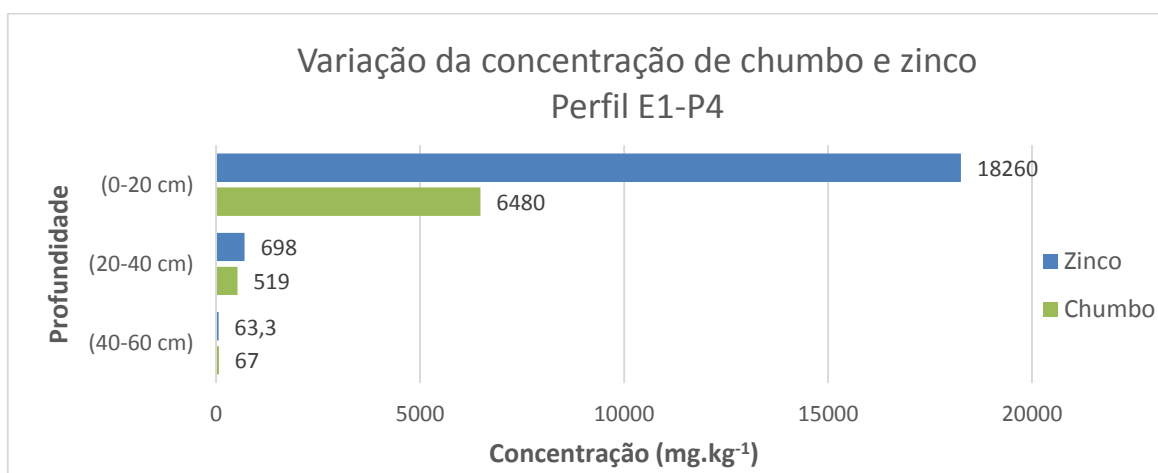


Figura 30 - Variação das concentrações de chumbo e zinco com a profundidade – Perfil E1-P4

Sampaio (2011) avaliou a escória de fundição também do município de Adrianópolis. No ensaio de absorção atômica, ela obteve para o Zn, uma concentração de 154.200 mg.kg⁻¹ e para o Pb, 66.900 mg.kg⁻¹. Por analogia com os valores da Tabela 8, verifica-se que nos perfis estudados, o percentual de escória é elevado, porém, ela encontra-se combinada com o solo.

6.8. Extração Sequencial

Complementando o estudo referente à detecção dos metais potencialmente tóxicos, foram realizados ensaios de extração sequencial para as amostras referentes às profundidades de 0-20 cm e de 20-40 cm. Este procedimento envolveu quatro etapas de extração, sendo empregados extratores com grau de agressividade crescente. Por conseguinte, os metais potencialmente tóxicos contidos nos extratos obtidos neste ensaio apresentam mobilidade decrescente, da 1ª para a 4ª Etapa do procedimento de extração sequencial.

Os resultados obtidos na extração sequencial devem ser cuidadosamente analisados, já que a fração mais biodisponível pode não estar, necessariamente, correspondendo a quantidade incorporada pela biota, já que os organismos apresentam diversos mecanismos de incorporação e excreção e o ambiente dispõe de características intrínsecas que podem inibir ou acelerar a mobilidade dos metais (FÖRSTNER¹⁰, 1993 apud TOMAZELLI, 2003).

Os dados obtidos para o perfil E1-P2 encontram-se em termos de concentração na Tabela 9. Observa-se que para a amostra E1-P2 (0-20 cm) o maior valor se refere ao Zn (2.858,80 mg.kg⁻¹) associado a Etapa 3, sendo que o Zn, associado a Etapa 2, apresenta valor bem similar (2.528,00 mg.kg⁻¹). Já para a amostra E1-P2 (20-40 cm) a concentração máxima foi de 681,60 mg.kg⁻¹ para o Zn, seguida da concentração de 444,00 mg.kg⁻¹ para o Pb, ambas associadas a Etapa 3.

Tabela 9 - Resultados da extração sequencial – Amostra E1-P2

	Etapa	Zn (mg.kg⁻¹)	Pb (mg.kg⁻¹)	Cd (mg.kg⁻¹)	Ni (mg.kg⁻¹)	Cu (mg.kg⁻¹)	Cr (mg.kg⁻¹)
E1-P2 (0-20 cm)	Etapa 1	34,30	15,00	2,06	2,62	0,94	1,02
	Etapa 2	2.528,00	518,00	5,16	8,70	5,02	2,12
	Etapa 3	2.858,80	980,00	2,56	9,24	14,88	1,56
	Etapa 4	884,10	419,16	2,31	3,57	83,50	2,40
E1-P2 (20-40 cm)	Etapa 1	4,44	12,40	1,34	2,90	0,34	2,14
	Etapa 2	81,22	106,40	2,10	5,56	1,46	1,72
	Etapa 3	681,60	444,00	2,48	8,08	3,20	3,36
	Etapa 4	97,20	182,00	1,14	1,86	20,18	3,94

¹⁰ FÖRSTNER, U. **Metal speciation – general concepts and applications**. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, v.51, p.5-23, 1993.

A Figura 31 ilustra os dados expostos na Tabela 9, em termos percentuais. Nota-se que a Etapa 3, de modo geral, apresenta notoriedade, para o Pb e o Zn. Para o Zn, na profundidade de 0-20 cm, a Etapa 3 exibe a maior concentração, porém, a Etapa 2 apresenta valor bem próximo; já para a profundidade de 20-40 cm, a Etapa 3 é, consideravelmente, a principal. Para o Pb, a Etapa 3 merece destaque, em ambas profundidades, e de 0-20 cm as Etapas 2 e 4 são bem similares. Para o Cd, de 0-20 cm a Etapa 2 exibe a maior concentração, seguida da Etapa 3; enquanto isso, de 20-40 cm o contrário se aplica. Para o Ni, a Etapa 3 é com máximo percentual, seguida da Etapa 2. Para o Cu, nas duas profundidades, cerca de 80% do metal encontra-se associado a Etapa 4. Por fim, o Cr, dentre os elementos analisados, é o que exprime as quatro etapas com menores variações mas com predomínio da Etapa 4.

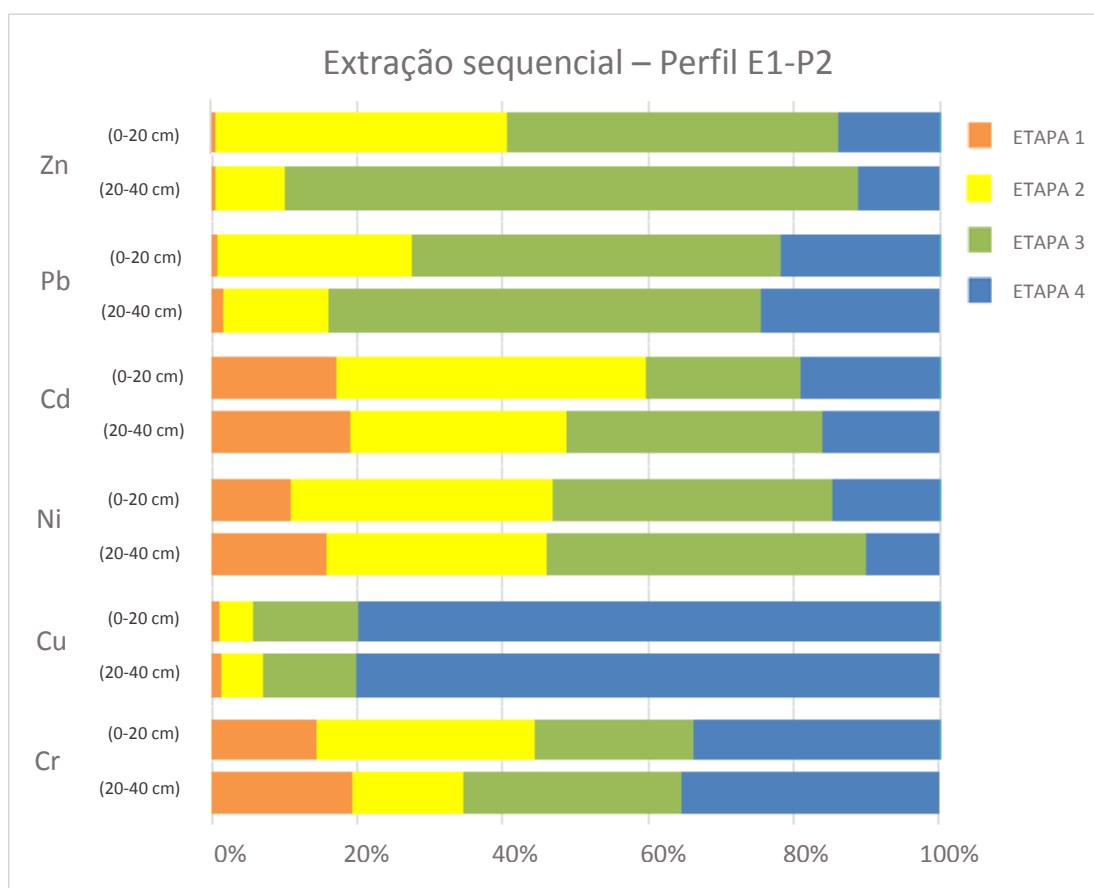


Figura 31 - Variação das porcentagens de metais potencialmente tóxicos – E1-P2 – Ensaio de Extração sequencial

Os resultados do perfil E1-P3, em termos de concentração, estão na Tabela 10. Para a amostra E1-P3 (0-20 cm) o valor máximo se refere ao Pb (4.475,00 mg.kg⁻¹), seguida de um valor bem próximo referente ao Zn (4.205,00 mg.kg⁻¹). Já para a amostra E1-P3 (20-40 cm) a maior concentração foi de 1.022,40 mg.kg⁻¹ para o Zn, seguida da concentração de 389,60 mg.kg⁻¹ para o Pb. Neste caso, todos esses dados citados estão associados à Etapa 3.

Tabela 10 - Resultados da extração sequencial – Amostra E1-P3

	Etapa	Zn (mg.kg⁻¹)	Pb (mg.kg⁻¹)	Cd (mg.kg⁻¹)	Ni (mg.kg⁻¹)	Cu (mg.kg⁻¹)	Cr (mg.kg⁻¹)
E1-P3 (0-20 cm)	Etapa 1	17,04	13,00	1,78	2,20	0,66	1,00
	Etapa 2	519,20	272,00	3,00	6,26	5,72	1,28
	Etapa 3	4.205,00	4.475,00	4,65	18,00	8,65	3,95
	Etapa 4	947,60	1.162,00	1,46	3,88	133,00	2,80
E1-P3 (20-40 cm)	Etapa 1	10,30	12,60	2,08	2,42	0,96	0,74
	Etapa 2	158,06	34,80	4,44	6,58	1,82	0,96
	Etapa 3	1.022,40	389,60	2,68	14,76	8,12	0,36
	Etapa 4	150,60	123,20	1,80	4,28	18,52	1,88

A Figura 32 traz os valores da Tabela 10 em termos percentuais. Verifica-se que a Etapa 3, de modo geral, apresenta predomínio, principalmente para Pb, Zn e Ni. Para o Zn e o Pb, a Etapa 3 corresponde a mais de 70% da concentração total deste metal, seguida da Etapa 4. Para o Cd, na profundidade de 0-20 cm a Etapa 3 é a maior, seguida da Etapa 2; enquanto isso, de 20-40 cm o contrário se aplica. Para o Ni, a Etapa 3 aparece com máximo percentual, seguida da Etapa 2. Para o Cu, de 0-20 cm, cerca de 90% do metal e de 20-40 cm, cerca de 60%, encontra-se associado a Etapa 4. Por fim, para o Cr, de 0-20 cm há destaque da Etapa 3 e de 20-40 cm há predominância da Etapa 4.

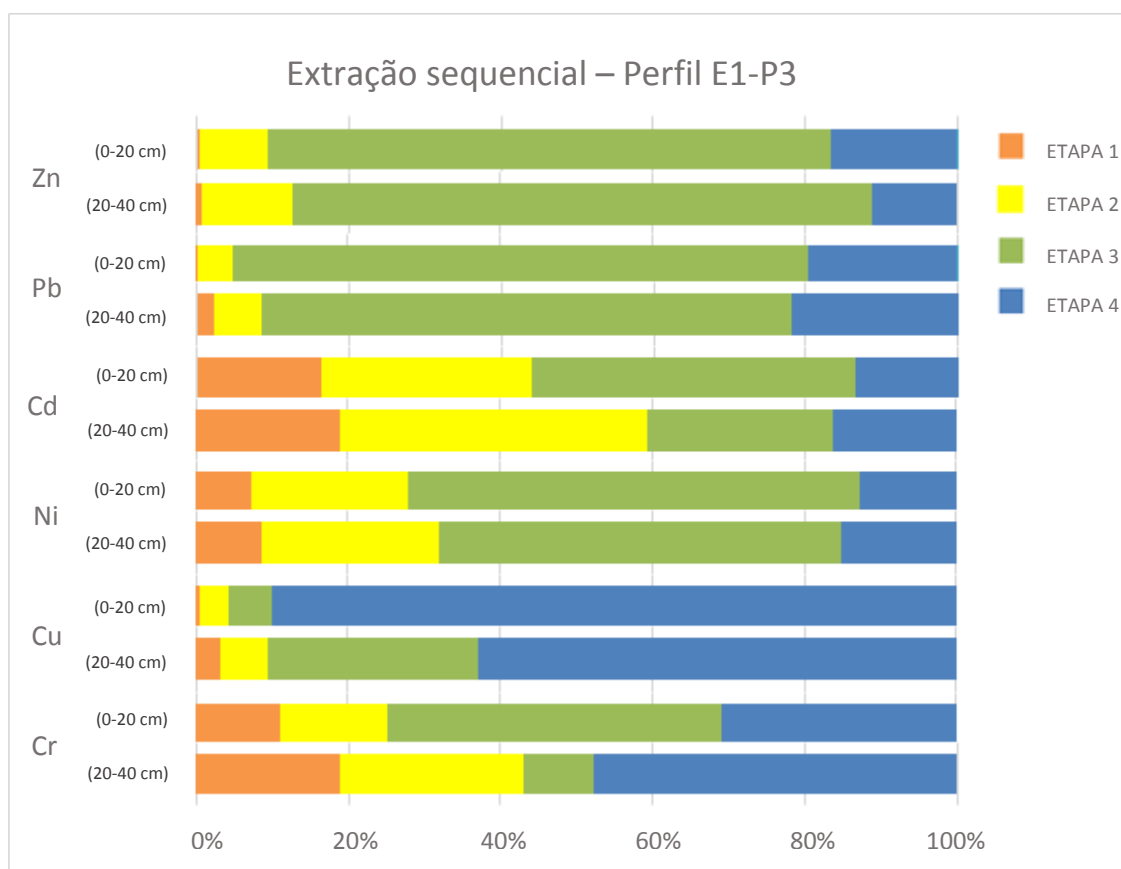


Figura 32 - Variação das porcentagens de metais potencialmente tóxicos – E1-P3 – Ensaio de Extração sequencial

As concentrações dos metais, referentes ao perfil E1-P4, estão na Tabela 11. O maior valor, para a amostra E1-P4 (0-20 cm), se refere ao Zn (6.980,00 mg.kg⁻¹), seguida do Pb (2.870,00 mg.kg⁻¹). Fato similar foi alcançado para a amostra E1-P4 (20-40 cm), com a concentração máxima de 1.278,00 mg.kg⁻¹ para o Zn, seguida da concentração de 595,00 mg.kg⁻¹ para o Pb. Todos estes dados máximos estão associados à Etapa 3.

Tabela 11 - Resultados da extração sequencial – Amostra E1-P4

	Etapa	Zn (mg.kg⁻¹)	Pb (mg.kg⁻¹)	Cd (mg.kg⁻¹)	Ni (mg.kg⁻¹)	Cu (mg.kg⁻¹)	Cr (mg.kg⁻¹)
E1-P4 (0-20 cm)	Etapa 1	23,06	16,40	3,40	3,08	0,54	1,54
	Etapa 2	647,20	548,00	6,20	7,98	16,18	1,30
	Etapa 3	6.980,00	2.870,00	8,35	16,15	15,20	3,15
	Etapa 4	1.333,60	776,00	2,88	4,38	235,00	2,12
E1-P4 (20-40 cm)	Etapa 1	2,94	14,40	3,02	3,74	0,24	1,62
	Etapa 2	49,26	22,60	5,28	7,06	1,46	1,66
	Etapa 3	1.278,00	595,00	5,65	13,90	12,70	2,15
	Etapa 4	290,20	272,00	1,96	3,72	27,62	3,18

A Figura 33 traz os valores da Tabela 11 em termos percentuais. Percebe-se que, de modo geral, a Etapa 3, é a mais marcante, para o Zn, Pb e Ni. Para o Zn e Pb, a Etapa 3 aparece com clara predominância (respectivamente, cerca de 78% e 67% da concentração total). Para o Cd, a Etapa 3 é a maior, seguida da Etapa 2, com valores similares em ambos os casos. Para o Ni, a Etapa 3 expressa o maior percentual, seguida da Etapa 2. Para o Cu, de 0-20 cm, cerca de 90% do metal e de 20-40 cm, cerca de 65%, está relacionado a Etapa 4. Por fim, para o Cr, de 0-20 cm há destaque da Etapa 3, seguida da Etapa 4 e de 20-40 cm ocorre exatamente o contrário.

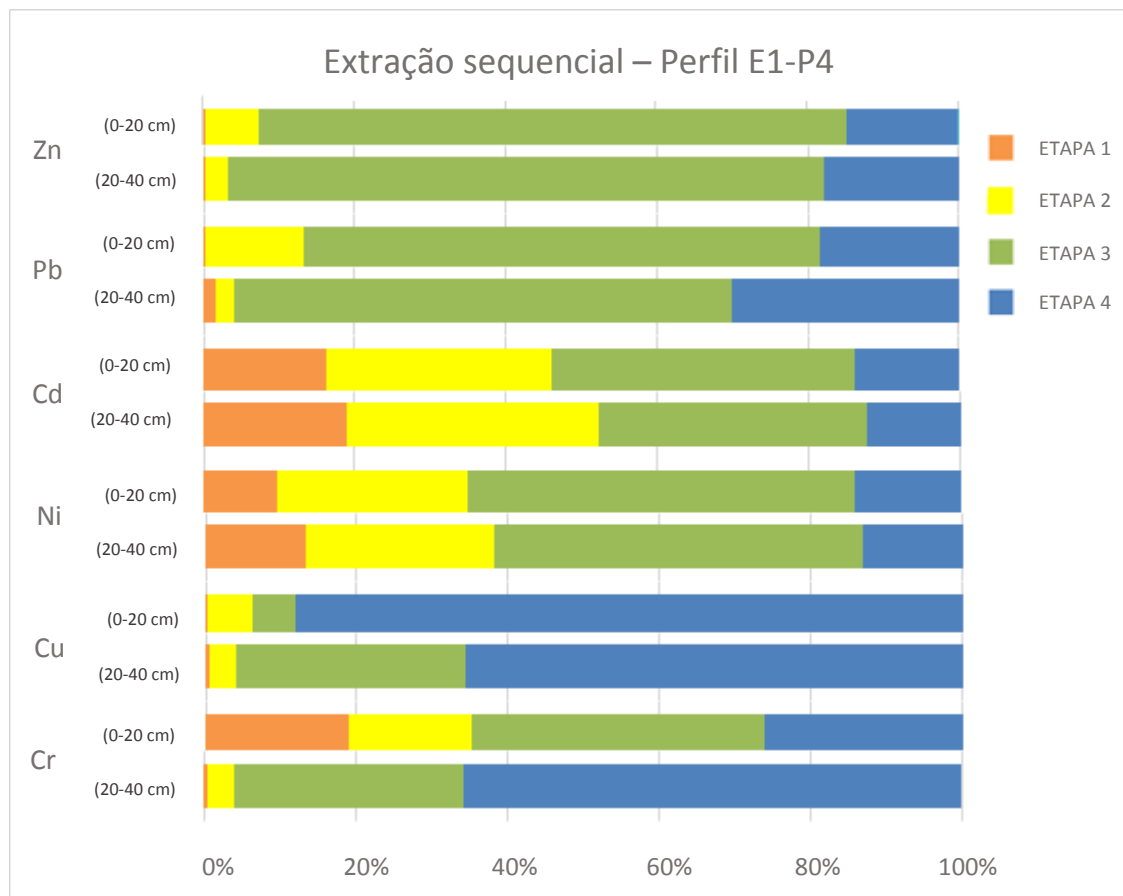


Figura 33 - Variação das porcentagens de metais potencialmente tóxicos – E1-P3 – Ensaio de Extração sequencial

De modo geral, os resultados encontrados confirmam que a camada superficial (0-20 cm) encontra-se com maiores concentrações de metais potencialmente tóxicos se comparada a camada inferior. Ademais, novamente, os elementos Zn e Pb se destacam com elevadas concentrações.

O fato da contaminação se concentrar, principalmente, na porção superficial do terreno já havia sido evidenciado por outros autores. Segundo Figueiredo (2005) e Kummer (2008) a principal fonte de contaminação do solo (na antiga área pertencente à empresa responsável pelo beneficiamento do minério no município de Adrianópolis – PR) foram as emissões de metais para a atmosfera (provenientes da empresa responsável pelo beneficiamento) e a consequente deposição desses particulados sobre o solo superficial da região. Desse modo, a área ainda se encontra sujeita a ressuspensão das partículas mais finas pelo vento e a redistribuição do metal no solo circundante, com a consequente contaminação da fauna e flora locais.

Para efeito de análise da periculosidade (indicativo) dos metais potencialmente tóxicos no solo, empregam-se os Valores Orientadores da CETESB. Segundo CETESB (2005) os chamados Valores Orientadores são uma lista contendo concentrações de substâncias químicas usadas como orientação sobre a qualidade do solo. Esses valores são divididos em três categorias:

- Valor de Referência de Qualidade (VRQ) - concentração de certa substância que define um solo como limpo;
- Valor de Prevenção (VP) - concentração de certa substância acima da qual podem ser acarretadas modificações prejudiciais na qualidade do solo;
- Valor de Intervenção (VI) - concentração de certa substância acima da qual são acarretados riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana.

Os Valores Orientadores referentes aos metais analisados neste estudo são apresentados no Quadro 3.

Quadro 3 - Valores Orientadores para alguns metais potencialmente tóxicos

Substância	VRQ (mg.kg ⁻¹)	VP (mg.kg ⁻¹)	VI (mg.kg ⁻¹)		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Zinco	60	300	450	1000	2000
Chumbo	17	72	180	300	900
Cádmio	<0,5	1,3	3	8	20
Níquel	13	30	70	100	130
Cobre	35	60	200	400	600
Cromo	40	75	150	300	400

Fonte: Adaptado de CETESB (2005)

Com base nos resultados obtidos na extração sequencial e nas informações contidas no Quadro 3, pode-se verificar que neste ensaio três elementos merecem destaque: Zn, Pb e Cd. Os dois primeiros metais apresentaram as maiores concentrações em termos totais, se destacando consideravelmente. Por estarem predominantemente ligados aos óxidos e hidróxidos (Etapa 3) sua mobilidade é reduzida, diminuindo seu impacto sobre o ambiente. Entretanto, alguns casos merecem atenção como o ponto E1-P2 (0-20 cm) com cerca de 40% do Zn e 25% do Pb ligados aos carbonatos (Etapa 2), apresentando mobilidade elevada. Já o Cd, mesmo apresentando baixa concentração total, é altamente tóxico e dotado de elevado poder contaminador. Além disso, mesmo sua maior concentração estando associada também a fração ligada a óxidos e hidróxidos (Etapa 3), na maioria dos casos, existe uma concentração de valor bem similar ligada aos carbonatos (Etapa 2), a qual apresenta maior mobilidade.

Kummer (2008), também realizou extrações sequenciais de chumbo e zinco em alguns solos coletados em Adrianópolis, porém, com a utilização de outro método. Todavia, de modo geral, essa autora encontrou concentrações associadas à matéria orgânica e aos óxidos e hidróxidos, confirmando os resultados do presente estudo.

7. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos nos ensaios visando à caracterização geológica-geoquímica do solo estudado nesta pesquisa foram detectados alguns fatores que auxiliam na retenção dos metais potencialmente tóxicos e, em contrapartida, outros fatores que favorecem a mobilidade dos contaminantes:

- i) Granulometria predominantemente fina (argila e silte): auxilia na retenção de metais, tanto pelos mecanismos de sorção, como pelo menor número de poros, dificultando a mobilidade dos contaminantes;
- ii) pH com valores em torno da neutralidade: favorece mecanismos como adsorção e precipitação, auxiliando, assim, na retenção dos metais;
- iii) Eh classificando o meio como oxidante: contribui para a retenção dos metais;
- iv) CE com valores superiores referentes a camada superficial: é um indicativo da maior concentração de metais justamente no horizonte superficial do solo;
- v) Δ pH negativo: associado a existência de cargas negativas implica em menores valores de CTC e CTA;
- vi) Baixos tores de matéria orgânica: não favorece a mobilização dos metais no solo;
- vii) Valores reduzidos de CTC: culmina em uma pequena capacidade de retenção dos contaminantes por troca catiônica;
- viii) Baixa a média superfície específica: resulta em pequenas áreas disponíveis para a ocorrência da adsorção, em termos de SE.

Já em termos de quantificação dos metais potencialmente tóxicos no solo investigado os ensaios de espectrometria por absorção atômica e extração sequencial refletem elevadas concentrações de metais potencialmente tóxicos, principalmente, Zn e Pb, comprovando a contaminação presente na região de Adrianópolis.

Em termos de concentração total, a absorção atômica, de modo geral, exprimiu valores para as amostras de todos os perfis dezenas de vezes superiores aos valores de referência, para todos os elementos estudados (Zn, Pb, Cd, Ni, Cu e Cr), sendo que a camada superficial (0-20 cm) apresentou valores superiores aos níveis inferiores, demonstrando que os resíduos encontram-se dispersos na fina camada de solo disposta sobre a escória.

Em termos de mobilidade e potencial de migração dos metais dos resíduos para o solo a extração sequencial identificou as concentrações de Zn, Pb, Cd, Ni, Cu e Cr associadas a cada uma das quatro frações (troçável, ligada a carbonato, ligada a óxidos e hidróxidos e ligada à matéria orgânica/sulfetos) analisadas. Observou-se a predominância das maiores concentrações

de metais potencialmente tóxicos na fração ligada a óxidos e hidróxidos. Esse é um fator importante, uma vez que essa fração apresenta mediana a baixa mobilidade.

Neste ensaio o Zn e o Pb apresentaram as maiores concentrações em termos totais. Porém, como estavam predominantemente ligadas aos óxidos e hidróxidos sua mobilidade é reduzida, diminuindo a mobilidade e o alcance da contaminação. Já o Cd, mesmo com baixa concentração total, por estar, em níveis consideráveis associados aos carbonatos, tem sua mobilidade elevada requerendo especial atenção, haja vista sua alta toxicidade.

Associando as características geológicas e geoquímicas dos perfis de solo estudados com suas respectivas concentrações totais e mobilidade dos contaminantes, pode-se dizer que o perfil E1-P4 encontra-se com maiores teores de contaminação se comparado aos outros dois pontos. Entretanto, relacionando os resultados dos perfis, o E1-P4 apresenta características mais favoráveis a retenção dos contaminantes, como granulometria mais fina, maior pH e maiores valores de CTC e superfície específica.

Por fim, conclui-se que mesmo transcorridos mais de dez anos após o fechamento da usina de beneficiamento a contaminação da área por metais potencialmente tóxicos ainda é uma preocupação e um problema de saúde pública que afeta não somente a população, mas todas as formas de vida locais, podendo ser considerado na atualidade com um dos maiores passivos ambientais do Estado do Paraná.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT – NBR 6502. **Rocha e solos – Terminologia**. Rio de Janeiro. 1995. 18p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT-MB32 (NBR7181). **Análise granulométrica**. Rio de Janeiro. 1984. 13p.
- ADRIANÓPOLIS – PREFEITURA MUNICIPAL. 2012. Disponível em: <<http://www.adrianopolis.pr.gov.br/index.php?pagina=adrianopolisgeral>>. Acesso em 22 de março de 2014.
- ALLOWAY, B. J.; **Heavy Metals in Soils**. 2nd edition. London: Blackie Academic and Professional, 1995.
- ANDRADE, M. **Pb e Zn em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais pesados, em Adrianópolis-PR**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná (UFPR). 2009. 27p.
- BEAR, J. **Dynamics of Fluids in Porous Media**. New York: American Elsevier Publishing Company. 1972. 764p.
- BITAR, O. Y. **Avaliação da recuperação de áreas degradadas para mineração Região Metropolitana de São Paulo**. Dissertação de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 1997. 185p.
- BLOOMFIELD, C. **The translocation of metals in soils**. In: GREENLAND, D.J.; HAYES, M. H. B. *The chemistry of soil processes*. New York: John Wiley, 1981.
- BOSCOV, M. E. G. **Geotecnia Ambiental**. Oficina de textos. São Paulo. 2008. 248p.
- BUSCHLE, B. N.; PALMEIRO, J. K.; SADE, Y. B.; MELO, V. F.; ANDRADE, M. G.; BATISTA, A. H. **Cinética de liberação de chumbo de solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados**. Revista Brasileira de Ciência do Solo. 2010.
- 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**. 2001. 159p. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- CETEC – CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO. **Situação dos recursos hídricos do Ribeira de Iguape e Litoral Sul**. São Paulo: CETEC, 1999.

- CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Decisão de Diretoria N° 195-2005-E**. São Paulo. 2005. 4p. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/media/files/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em 20 de setembro de 2014.
- CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. São Paulo. CETESB – GTZ. 2^a. ed., 2001. 389p.
- CORSI, A. C. **Estudo da dispersão de metais pesados nas águas e sedimentos de corrente a partir de mineralizações de chumbo-zinco-prata: O exemplo das jazidas Canoas, Perau e Barrinha (Vale do Ribeira, PR)**. 1999. 136p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 1999.
- CUNHA, F. G.; FIGUEIREDO, B. R.; PAOLIELLO, M. B.; CAPITANI, E. M.; SAKUMA, A. M. **Human and environmental lead contamination in the Upper Ribeira Valley southeastern Brazil**. *Terrae*, p. 28-36, 2005.
- DAITX, E. C. **Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo - Perau (Pb-Zn-Ag) com base nas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR)**. 1996. 453p. Tese de Doutorado em Geociências – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 1996
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras**. Porto Alegre. EDIPUCRS. 2007. 60p.
- DI GIULIO, G. M.; FIGUEIREDO, B. R.; FERREIRA, L.; DOS ANJOS, J. A. S. A. **Experiências brasileiras e o debate sobre comunicação e governança do risco em áreas contaminadas por chumbo**. 2010.
- DIELS, L.; SMET, M; HOOYBERGHS, L.; CORBISIER, P. **Molecular Biotechnology**. v. 12. 1999.
- FAGUNDES, J. R. T. **Balanço hídrico do bota-fora BF4 da Mina Osamu Utsumi, INB, como subsídio para projetos de remediação de drenagem ácida**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Ouro Preto. 2005. 121p.
- FETTER, C.W. **Contaminant Hydrogeology**. Macmillan Publishing Company, New York. 1993.
- FIGUEIREDO, B. R. **Minérios e Ambiente**. Ed. Unicamp, 401p. 2000.

- FIGUEIREDO, B. R.; CAPITANI, E. M.; GITAHY, L. C. **Exposição humana à contaminação por chumbo e arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR)**. 2005.
- FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. Prentice Hall. 1979. 604p.
- FUNDESPA – FUNDAÇÃO DE ESTUDOS E PESQUISAS AQUÁTICAS. **Caderno de informações para Consulta Pública do Plano da Bacia – Ribeira de Iguape e Litoral Sul**. 2008. Disponível em: <http://www.sigrh.sp.gov.br/sigrh/ARQS/NOTICIA/CRH/CBH-RB/438/caderno_consulta_pub.plano_bacia_rb_2008.pdf>. Acesso em 22 de março de 2014.
- FUNDESPA – FUNDAÇÃO DE ESTUDOS E PESQUISAS AQUÁTICAS. **Relatório de Situação dos Recursos Hídricos da Unidade de Gerenciamento nº 11: Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul**. 2007. Disponível em: <http://www.sigrb.com.br/app/pdf/Rel_de_%20Situacao_RB_%202007.pdf>. Acesso em 22 de março de 2014.
- GEOMED IGE/UNICAMP. **Paisagens Geoquímicas e Ambientais do Vale do Ribeira**. Campinas, 2004. UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas. Disponível em: <www.ige.unicamp.br/geomed/vale_ribeira.php>. Acesso em: 12 de setembro de 2012.
- GUIMARÃES, V. **Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécie biomonitora – Rio Ribeira de Iguape – SP**. Tese de Doutorado USP. Instituto de Geociências. São Paulo. Universidade de São Paulo (USP), 2007. 160p.
- IANHEZ, R. **Fracionamento Químico de Metais Pesados em Solos Contaminados por Resíduos Industriais e Otimização Quimiométrica de Misturas para a Descontaminação por Lixiviação Química**. Dissertação de Mestrado. UFMG/ICEx/DQ. Belo Horizonte. 2003. 158p.
- IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Manual Técnico da Vegetação Brasileira: Sistema fitogeográfico, Inventário das formações florestais e campestres, Técnicas e manejo de coleções botânicas, Procedimentos para mapeamentos**. 2ª ed. Rio de Janeiro, 2012. 275p. Disponível em: <ftp://geoftp.ibge.gov.br/documentos/recursos_naturais/manuais_tecnicos/manual_tecnico_vegetacao_brasileira.pdf>. Acesso em 20 de março de 2014.
- IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Mapa de Biomas do Brasil**. (2004a). Disponível em: <ftp://geoftp.ibge.gov.br/mapas_tematicos/mapas_murais/biomas.pdf>. Acesso em 20 de março de 2014.

- IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Mapa de Vegetação do Brasil**. (2004b). Disponível em: < ftp://geoftp.ibge.gov.br/mapas_tematicos/mapas_murais/vegetacao.pdf>. Acesso em 20 de março de 2014.
- JARDIM, A. B. **Avaliação da liberação e toxicidade de metais potencialmente tóxicos em rejeitos de mineração (perfil RP-7): o caso de Adrianópolis (PR)**. São Carlos, 2013. 91p. Monografia de Trabalho de Graduação. Escolar de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2013.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 1 st Edn, Boca Raton: CRC Press, 1984. 315p.
- KNOP, A. **Estudo do comportamento de *liners* atacados por ácido sulfúrico**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2007. 256p.
- KUMMER, L. **Mineralogia e fracionamento de metais pesados em solos de área de mineração e processamento de chumbo, Adrianópolis – PR**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná (UFPR). 2008. 77p
- LAROCQUE, A. C. L.; RASMUSSEN, P. E. **An overview of trace metals in the environment from mobilization to remediation**. Environmental Geology. Springer-Verlag, v.33, n.2/3, p.85-91. 1998.
- LEITE, A. L. **Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular**. São Carlos, 2001. 254p. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2001.
- MACÊDO, L. S.; MORRIL, W. B. B. **Origem e comportamento dos metais fitotóxicos: Revisão da literatura**. 2008. Disponível em: http://www.emepa.org.br/revista/volumes/tca_v2_n2_jun/tca06_origem.pdf. Acesso em 14 de agosto de 2013.
- MACHADO, S. L.; RIBEIRO, L. D.; KIPERSTOK, A.; BOTELHO, M. A. B.; CARVALHO, M. F. **Diagnóstico da contaminação por metais pesados em Santo Amaro – BA**. Engenharia Sanitária e Ambiental. v. 9, n. 2, p. 140-155. 2004. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes/v9n2/p140a155.pdf>>. Acesso em 10 de setembro de 2013.
- MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo, Produquímica. 153p. 1994.
- MELLO, L. G.; BOSCOV, M. E. G. **Discussão da prática brasileira de disposição de resíduos à luz das tendências internacionais**. Anais do XI Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica. XI COBRAMSEG. Brasília. 1998.

- MINEROPAR – SERVIÇO GEOLÓGICO DO PARANÁ. **Levantamento Geoquímico Multielementar do Estado do Paraná**. Geoquímica de solo – Horizonte B. Relatório Final de Projeto. Curitiba: Mineropar, 2005. Disponível em: < http://www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/publicacoes/relatorios_concluidos/12_1_relatorios_concluidos.pdf>. Acesso em 20 de março de 2014.
- MORAES, A. F. **Abordagem da Vulnerabilidade Química e Risco de Contaminação dos Solos por metais Pesados em Área dos Municípios de Pains, Arcos e Córrego Fundo – MG, Baseada nos Constituintes dos Solos Retentores dos Metais Pesados**. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). 2007. 116p.
- MORAES, R. P. **Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguape, São Paulo**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociência, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 1997. 94p.
- MOSS, G.; MOSS, M. **Projeto Brasil das Águas – Sete Rios – Ribeira**. Brasília. 2007. Disponível em: < http://brasildasaguas.com.br/wp-content/uploads/sites/4/2013/05/Rio-Ribeira_Relatorio.pdf>. Acesso em 10 de abril de 2014.
- MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. **Remediation Technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation**. Engineering Geology. Elsevier. 2001.
- NASCENTES, R. **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 2006. 174p.
- OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R.; ABREU JUNIOR, C. H. **Alterações em atributos químicos de um Latossolo pela aplicação de composto de lixo urbano**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 37, n. 4, p. 529-538, 2002a.
- OLIVEIRA, M. A. F.; MANIESI, V.; TEIXEIRA, W.; DAITX, E. C. **Caracterização Isotópica de Metabasitos e Anfibolitos dos Grupos Açungui e Setuva na Porção Sul da Faixa Ribeira**. Geologia USP Série Científica, 2:161-170, 2002b.
- PANDOLFO, C. M.; CERETTA, C. A.; MASSIGNAM, A. M.; VEIGA, M.; MOREIRA, I. C. **L. Análise ambiental do uso de fontes de nutrientes associados a sistemas de manejo do solo**. R. Bras. Eng. Agric. Ambiental, 12:512-519, 2008.
- PEJON, O. J. **Mapeamento geotécnico da Folha Piracicaba-SP (escala 1:100.000): Estudo de aspectos metodológicos, de caracterização e de apresentação dos atributos**. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 1992. 224p.

- PEJON, O. J.; RODRIGUES, V. G. S.; ZUQUETTE, L. V.; **Impactos ambientais sobre o solo**. In: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F.; Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão. Rio de Janeiro. Elsevier. 2013.
- PEJON, O. J.; ZUQUETTE, L. V.; AUGUSTO FILHO, O.; **Geologia e Solos**. In: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F.; Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão. Rio de Janeiro. Elsevier. 2013.
- QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos Níveis Basais de Concentração de Metais nos Sedimentos do Sistema Estuarino da Baixada Santista**. Tese de Doutorado. Instituto de Química. Universidade de São Paulo. 2006. 239p.
- RAIMONDI, I. M. **Estudo e caracterização geológica e geotécnica de rejeitos de mineração – Adrianópolis (PR)**. 2014. 193 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2014.
- RODRIGUES, A. S. L.; NALINI JÚNIOR, H. A. **Valores de *background* geoquímico e suas implicações em estudos ambientais**. R. Esc. Minas, Ouro Preto. 2009.
- RODRIGUES, L. C. V. **Estudo da disponibilidade química de chumbo e arsênio em sedimentos de corrente e colunas de sedimentos no Vale do Ribeira – SP**. Tese de doutorado. Universidade Federal Fluminense. Niterói. 2008.
- RYBICKA, E. H. **Impact of mining and metallurgical industries on the environment in Poland**. Applied Geochemistry. Elsevier Science, Great Britain, v. 11, p.3-9. 1996.
- SALOMONS, W. **Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention**. Journal of Geochemical Exploration, Elsevier, n.52, p. 5-23, 1995.
- SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; MADER, P. (Eds). **Heavy Metals: Problems and Solutions**. New York, Springer Verlag. 1995.
- SAMPAIO, L. F. **Avaliação da Liberação e Toxicidade de Metais em Escória de Fundição: O Caso da PLUMBUM S/A de Adrianópolis (PR)**. São Carlos. 2011. 60p. Monografia de Trabalho de Graduação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 2011.
- SÁNCHEZ, L. E. **A desativação de empreendimentos industriais: um estudo sobre o passivo ambiental**. São Paulo, 1998. 178p. Tese (Livre-Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1998.
- SÁNCHEZ, L. E. **O Passivo Ambiental da Desativação de Empreendimentos Industriais**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. 2001. 276p.

- SAWHNEY, B. L. **Electron microprobe analyses**. In: KLUTE, A. Methods of soil analysis – Physical and mineralogical methods. Second Edition. American Society of Agronomy. p.271-290. 1986.
- SENGUPTA, M. **Environmental impacts of mining – monitoring, restoration, and control**. Lewis Publishers. 1993.
- SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo. Edgar Blücher, v. 1, 1989.
- STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions**. 2th ed. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1994.
- TAVARES, S. R. L. **Fitorremediação em Solo e Água de Áreas Contaminadas por Metais Pesados Provenientes da Disposição de Resíduos Perigosos**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2009. 371p.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals**. Analytical Chemistry. v. 51. p. 844-851. 1979.
- THEODOROVICZ, A.; THEODOROVICZ, A. M. de G. **Atlas geoambiental: subsídios ao planejamento territorial e à gestão ambiental da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape**. São Paulo, Brasil. 2007. CPRM. 2^a ed. rev. 91p.
- THORNTON, I. **Impacts of mining on the environment; some local, regional and global issues**. Applied Geochemistry. Vol. 11, p. 355-361. 1996.
- TOMAZELLI, A. C. **Estudo comparativo das concentrações de Cd, Pb e Hg m seis bacias hidrográficas do estado de São Paulo**. 2003. 124p. Tese de Doutorado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto. 2003.
- UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ – UFPR. **A Vida Vale no Ribeira**. Disponível em: <<http://www.valedoribeira.ufpr.br/mapas.htm#>>. Acesso em 22 de março de 2014.
- WEBER, W. J. Jr. **Physicochemical process for water quality control**. New York: John Wiley. 1972. 640 p.
- YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils**. Elsevier. 1992.
- YONG, R. N.; MULLIGAN, C. N. **Natural attenuation of contaminants in soils**. Lewis Publisher, CRC Press. Boca Raton, 319p. 2004.