

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**COMPORTAMENTO DE ÍONS MANGANÊS,
EM ATERRO INDUSTRIAL, NO MUNICÍPIO DE
CUBATÃO - SP**

André Afonso Ribeiro

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypólito
Co-Orientadora: Silvia Cremonez Nascimento

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2003/10)

SÃO PAULO
2003

TF
R484
AA.c

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS



COMPORTAMENTO DE ÍONS MANGANÊS, EM ATERRO INDUSTRIAL, NO MUNICÍPIO DE CUBATÃO-SP

André Afonso Ribeiro

Orientador: Prof. Dr. Raphel Hypolito
Co-Orientadora: Silvia Cremonez Nascimento

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2003/10)**

SÃO PAULO
2003



CONTOPLAMENTO DE JONS MONTANHES, 24 A 25/10/2004
INDUSTRIAL NO MUNICÍPIO DE GUARATUABA SP

João Antonio Ribeiro

João Antonio Ribeiro
João Antonio Ribeiro

João Antonio Ribeiro
João Antonio Ribeiro

João Antonio Ribeiro
João Antonio Ribeiro

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC



30900014577



COMPORTAMENTO DE ÍONS MANGANÊS, EM
ATERRO INDUSTRIAL, NO MUNICÍPIO DE
CUBATÃO – SP

ANDRÉ AFONSO RIBEIRO

Monografia de Trabalho de Formatura

Banca Examinadora

Prof. Dr. Raphael Hypólito

Prof. Dr. Alberto Pacheco

Profa. Dra. Maria Cristina Motta de Toledo

São Paulo

2003

Agradecimentos

Só poderia começar agradecendo a toda minha família, em especial minha mãe, meu pai, meu irmão, por todos os ensinamentos de vida e pela alegria que sempre fizeram parte do meu dia a dia.

Ao meu orientador, Prof. Raphael, pela amizade e pelo aprendizado durante este ano.

À co-orientadora, Sílvia, pela permissão do meu trabalho dentro do seu projeto de Doutorado e pela ajuda nas horas difíceis, sempre com bom humor.

À Janaína e Sibeles, pelo constante auxílio nos trabalhos no laboratório.

A todos os funcionários dos laboratórios do IGc, onde realizei as diversas análises.

E por último, mas não menos importante, a todos meus amigos e amigas que conheci durante meus seis anos de curso, em especial ao pessoal da minha turma (1998), pelos inesquecíveis momentos: festas, trabalhos de campo, conversas durante as incontáveis cervejas tomadas e até pelas noites na Pró-aluno fazendo relatório. Com certeza vocês foram responsáveis pela melhor época da minha vida.

A todos vocês, e a quem eu infelizmente esqueci de citar: **Muito Obrigado!**

Resumo

Atividades antrópicas, nas últimas décadas, têm gerado quantidades significativas de resíduos, dentre os quais incluem-se elementos metálicos altamente poluentes. Desta maneira torna-se evidente a grande importância do estudo de mecanismo de fixação e mobilidade desses íons nos diferentes ambientes.

Para o estudo do comportamento de íons manganês, associados a rejeitos gerados em indústria siderúrgica, selecionou-se uma das áreas de descarte, Aterro Industrial, localizado na Ilha dos Amores, Cubatão, São Paulo, que se encontra em atividade a aproximadamente 20 anos.

O estudo efetuou o levantamento detalhado da fonte poluidora com coletas de amostras de águas superficiais, subterrâneas, efluentes, resíduos sólidos industriais, sedimentos e solos associados ao Aterro Industrial, que foram destinadas às análises químicas, mineralógicas e granulométricas.

Os resultados permitiram a compreensão do comportamento de íons manganês, que, na área, está intimamente ligado aos valores dos parâmetros físico-químicos como pH e Eh.

Foram encontradas altas concentrações de manganês, principalmente nas águas subterrâneas, demonstrando grande mobilidade deste íon, indicando sua ação direta no processo poluente.

Por tratar-se de área bastante contaminada, recomenda-se monitoramento sistemático dos agentes poluidores, alertando para o risco de bioacumulação deste metal pesado na cadeia trófica.

Abstract

Antropic activities, in the last decades, have generated significant amounts of residues, amongst which are included highly pollutant metallic elements. In this way becomes evident the great importance of the study of setting mechanism and mobility of these ions in different environments.

For the study of the behaviour of manganese ions, associated to residues generated in a siderurgy industry, it was selected one of the discarding areas, Industrial Landfill, located in the Ilha dos Amores, Cubatão, São Paulo, that approximately finds in activity for 20 years.

This study effected the detailed survey of the polluting source with collections of samples of superficial and groundwater, effluents, industrial solid residues, sediments and ground associated to the Aterro Industrial, who had been destined to the chemical mineralogical and grain size analyses.

The results had allowed to the understanding of the behaviour of ions manganese, that, in the area, is strongly dependent to the values of the physical chemistry parameters as pH and Eh.

High manganese concentrations had been found, mainly in groundwater, demonstrating the great mobility gave to ion, indicating its direct action in pollutant processes.

For being an area sufficiently contaminated, systematic monitoring of the polluting agents is recommended, alerting for the risk of bioacumulation of this metal weighed in the trofic chain.

Sumário

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ABSTRACT

<u>1. INTRODUÇÃO</u>	<u>1</u>
<u>2. OBJETIVOS</u>	<u>3</u>
<u>3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO.....</u>	<u>4</u>
3.1. METAIS PESADOS.....	4
3.2. GEOLOGIA DA ÁREA	5
3.3. FABRICAÇÃO DO AÇO.....	8
<u>4. MATERIAIS E MÉTODOS</u>	<u>8</u>
4.1. TRABALHOS DE CAMPO.....	10
4.2. TRABALHOS LABORATORIAIS.....	14
<u>5. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....</u>	<u>15</u>
5.1. TRABALHOS DE CAMPO.....	15
5.2. TRABALHOS LABORATORIAIS.....	15
<u>6. RESULTADOS E INTERPRETAÇÕES</u>	<u>15</u>
6.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS MEDIDOS EM CAMPO	15
6.2. ANÁLISES QUÍMICAS.....	17
6.3. ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS	23
6.4. ANÁLISES MINERALÓGICAS.....	24
6.5. CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (CTC)	27
<u>7. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....</u>	<u>28</u>
<u>8. CONCLUSÕES</u>	<u>29</u>
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</u>	<u>30</u>

1. Introdução

A partir da década de 70 os aterros industriais e sanitários têm sido o destino preferencial de resíduos de diversas origens - industriais, domiciliares, hospitalares etc.

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1984), a disposição final de resíduos industriais no solo deve ser efetuada, sem causar danos ou riscos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais.

Princípios de engenharia são utilizados para confinar os resíduos industriais, tanto perigosos (Classe I) quanto os não inertes (Classe II), à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra. Geralmente esses aterros são implantados obedecendo instruções dos órgãos ambientais da Administração Pública e são por eles fiscalizados.

Um aspecto fundamental para a implantação de um aterro é o cuidado em relação ao uso e ocupação do solo no local e seus arredores, uma vez que os poluentes ou contaminantes podem ser transportados, propagando-se por diferentes vias, como, por exemplo, no próprio solo, águas superficiais e subterrâneas.

No processo de fabricação do aço há geração de resíduos sólidos e líquidos, que resultam de toda a atividade industrial. A grande quantidade de resíduos somada à grande variedade de produtos poluentes, especialmente metais pesados como manganês, torna evidente a importância e a necessidade de se conhecer com profundidade o comportamento dos seus constituintes e seu impacto no meio ambiente, especialmente quando são descartados diretamente nos solos, corpos d'água etc.

Entre os metais pesados o manganês é o que apresenta comportamento geoquímico semelhante ao do ferro, cuja concentração predomina nos resíduos dispostos no aterro industrial estudado e trata-se de um elemento cuja mobilidade é considerada moderada (Hypolito, 1980).

A toxicidade do manganês em seres vivos têm sido comprovada em diversos estudos (WHO, 1981; WHO, 1999). Nos seres humanos o trato respiratório é a principal via de introdução e absorção desse metal, ocorrendo principalmente em exposições ocupacionais.

Os sintomas dos danos provocados pelo manganês no sistema nervoso central podem ser divididos em três estágios: subclínico (distúrbios do sono, dores musculares, excitabilidade mental e movimentos desajeitados); início da fase clínica (transtorno da marcha, dificuldade na fala, reflexos exagerados e tremor); e clínico (psicose maníaco-depressiva, e síndrome que lembra o Parkinsonismo). Além de efeitos neurotóxicos, tem-se grande incidência de bronquite aguda, asma brônquica e pneumonia (WHO, 1981).

Kawamura et al. (1941 apud WHO, 1999), descrevem em pequena comunidade japonesa que consumia água subterrânea com concentrações elevadas de manganês, casos de contaminação por manganês, incluindo três mortes.

No Estado de São Paulo, a CETESB estabeleceu como valor de intervenção de Mn em águas subterrâneas $100 \mu\text{g}.\text{dm}^{-3}$ (CETESB, 2001).

Para o estudo do comportamento de íons manganês, associados a indústrias siderúrgicas, selecionou-se como área de estudo, um atual aterro industrial, localizado no Município de Cubatão, Estado de São Paulo, próximo à Rodovia SP 55, que interliga os Municípios de Cubatão e Guarujá (Figura 1).



Figura 1 – Foto de satélite, escala original 1:50000, destacando a área de estudos

Fonte Internet: <http://www.cdbrasil.cnpm.embrapa.br/sp>

A disposição de resíduos sólidos oriundos dos diferentes processos industriais siderúrgicos vem sendo realizada já há mais de duas décadas no mangue da Ilha dos Amores, Cubatão, São Paulo (CETESB, 1980), sendo instalado o aterro industrial somente na década de 90.

Durante muitos anos, portanto, esses resíduos foram descartados no local de estudos sem nenhuma preocupação ou utilização de técnica para prevenir eventual contaminação dos solos e/ou águas subterrâneas e superficiais por metais pesados ou outros compostos.

Apesar do aterro industrial ter sido construído para receber resíduos Classe II (não inertes) e Classe III (inertes), a área está presente no cadastro de áreas contaminadas da CETESB, com a indicação de contaminação por metais e outras substâncias (Site da CETESB).

A Figura 2 mostra foto do aterro industrial estudado que atualmente recebe 11000t/mês de resíduos.



Figura 2 – Foto aérea do Aterro Industrial estudado

Diversas doenças têm suas origens ligadas ao acúmulo de metais pesados no organismo, justificando estudos detalhados de Geologia, que aparece neste cenário como ciência capaz de estudar o comportamento desses metais no meio ambiente - solo, águas subterrâneas e superficiais e ainda como estão se disponibilizando ao consumo pelos seres vivos.

Segundo a Política Nacional do Meio Ambiente (lei 6.938/81), são considerados bens a proteger, a saúde e o bem-estar da população, a fauna e a flora e a qualidade do solo, das águas e do ar.

2. Objetivos

Estudar o comportamento dos íons manganês, utilizando como estudo de caso um Aterro Industrial, localizado no Município de Cubatão, São Paulo

Compreender, através de trabalhos de campo e laboratoriais, os mecanismos de mobilidade e fixação do manganês, desde a disposição dos rejeitos no solo até a sua influência nas águas superficiais e subterrâneas.

Familiarização e treinamento em investigação de áreas contaminadas e interpretação dos resultados obtidos.

3. Levantamento Bibliográfico

3.1. Metais Pesados

Como consequência mais marcante da revolução industrial que se iniciou no fim do século 18, tem-se hoje enorme progresso material de centenas de milhões de habitantes, a explosão populacional do século 20, o surgimento de megametrópolis e poluição ambiental. Preocupações com a qualidade do ar e das águas são antigas, entretanto, as preocupações com solos contaminados são mais recentes e só se tornaram evidentes no final da década de 70.

O solo foi considerado por muito tempo receptor ilimitado de materiais descartáveis, como lixo doméstico e resíduos industriais, com base na suposição de que este meio apresenta capacidade ilimitada de atenuação das substâncias nocivas, que leva ao saneamento dos impactos criados. Essa capacidade, contudo, como ficou comprovado posteriormente é limitada e somente a partir da década de 70, passou-se a direcionar maior atenção à sua proteção.

As preocupações ambientais, em relação à poluição por metais pesados, têm se concentrado na propriedade que estes possuem de se acumularem no ambiente.

Existe certa divergência em relação ao conceito de metal pesado.

Muitos autores relacionam o termo com possíveis efeitos tóxicos causados em plantas e animais, classificando como metal pesado, semi-metais como o selênio, ametais como o flúor e metais extremamente leves como o alumínio.

Metal pesado, entretanto, não quer dizer necessariamente "metal tóxico". Muitos deles como o Fe e o Mn, de interesse neste trabalho, são nutrientes indispensáveis às plantas e seres humanos, quando em baixas concentrações.

Segundo Hypolito (2003), metais pesados são aqueles que possuem densidade superior a $5,0 \text{ g.cm}^{-3}$, definição adotada neste trabalho.

O manganês está incluso entre os metais pesados, apresentando densidade entre $7,2$ e $7,4 \text{ g.cm}^{-3}$. Aparece na natureza nos estados de oxidação II, III, IV e VII.

O manganês ocorre nas rochas ígneas e metamórficas na forma de íons bivalentes, podendo substituir cátions como Fe^{+2} , Mg^{+2} e Ca^{+2} . Óxidos de manganês são frequentemente encontrados juntos a óxidos de ferro (Hypolito, 1980).

Segundo Alloway (1995), o manganês é extremamente sensível às variações de pH e Eh das águas associadas aos solos, sendo que por exemplo a elevação de uma unidade do valor de pH, causa diminuição em torno de 100 vezes na concentração de manganês bivalente em solução.

O manganês geralmente existe no meio natural em três estados de valência: Mn^{+2} (como cátion adsorvido ou em solução), Mn^{+3} (como trióxido de manganês, bastante reativo) e Mn^{+4} (como dióxido de manganês). Essas três formas encontram-se em equilíbrio dinâmico, em que a ocorrência de Mn^{+3} e Mn^{+4} é favorecida pela elevação do pH e condições oxidantes e a de Mn^{+2} em meios com pH baixo e condições redutoras.

O conteúdo normal de manganês em solos está entre 0,01 e 0,4%. (Mc Bride, 1994; Alloway, 1995).

Segundo Hypolito (1980), a mobilidade de manganês durante os processos de alteração em solos é considerada moderada, semelhante à do cobalto, níquel e cobre.

As principais formas de ocorrência de manganês no solo são aquelas em que se encontra associado à estrutura dos minerais, principalmente pirolusita ou ainda óxidos hidratados.

Ocorre também como complexos associados à matéria orgânica, podendo ser deslocado por Fe, Cu e Zn, os quais possuem constantes de estabilidade maiores que a do Mn.

Finalmente o manganês ocorre como íons trocáveis ou em solução.

3.2. Geologia da Área

A planície de Santos possui aproximadamente 600 km², sendo limitada em suas extremidades pela Serra de Mongaguá ao sul e pela parte rochosa da Ilha de Santo Amaro ao Norte. Nas partes central e nordeste a planície é drenada principalmente por canais de maré.

Segundo Suguio e Martin (1978), essa planície é preenchida por sedimentos quaternários, relacionados principalmente às duas últimas grandes transgressões marinhas, denominadas Cananéia e Santos, com idades respectivamente de aproximadamente 100000 e 5100 anos a.P.

Sedimentos arenosos marinhos relacionados à transgressão Cananéia depositaram-se sobre sedimentos continentais. Quando ocorreu a regressão, foram formados cordões litorâneos e dunas eólicas.

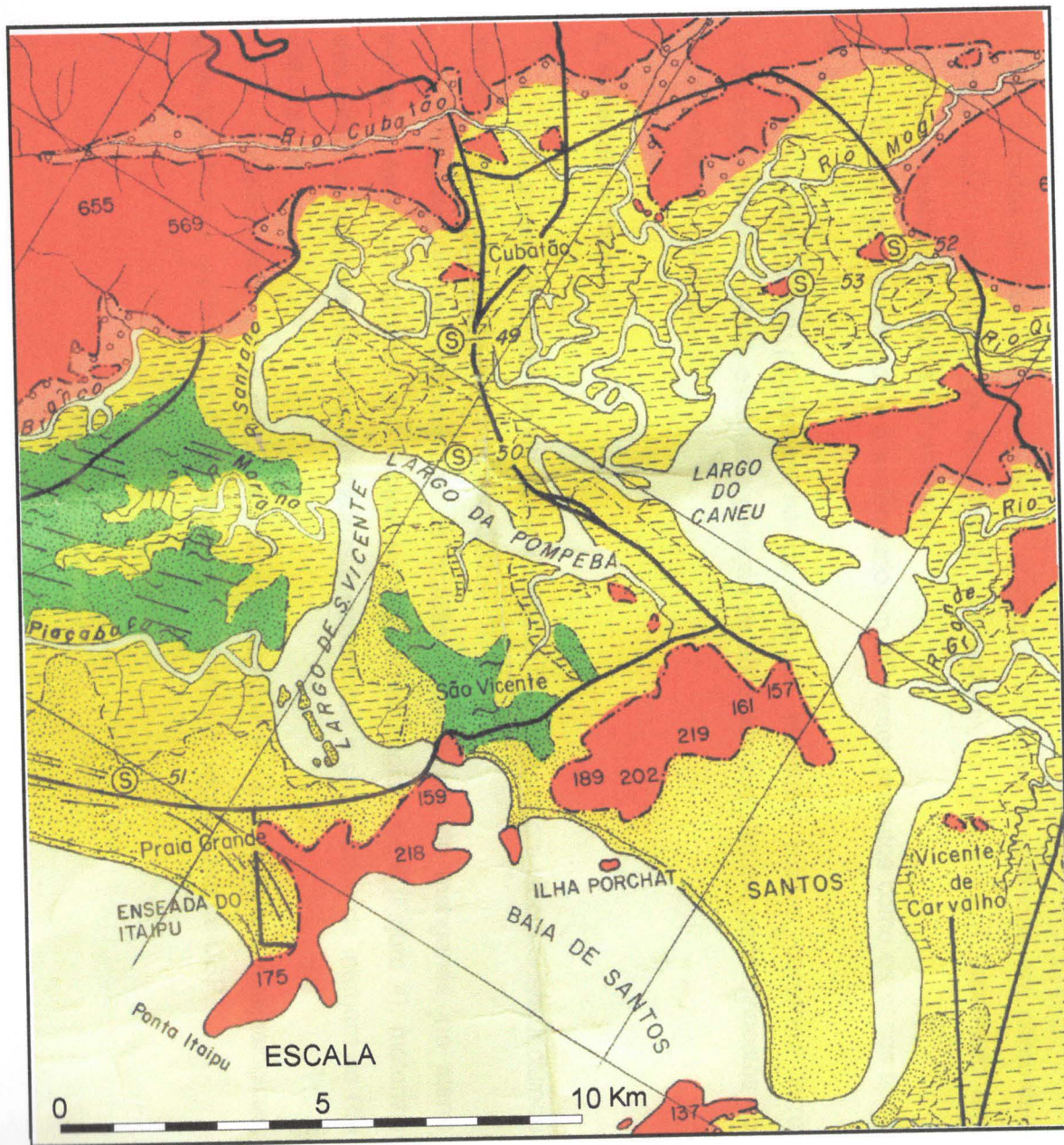
Durante a última grande fase regressiva, aproximadamente 17000 a.P., parte destes depósitos, talvez até o embasamento, foram erodidos. Por ocasião da última transgressão o mar penetrou nessas zonas baixas, criando uma rede de lagunas, onde se depositaram sedimentos argilosos, contendo restos de conchas e fragmentos vegetais. Na mesma época

o mar erodia as partes altas dos depósitos marinhos pleistocênicos (relacionados à transgressão Cananéia), fornecendo areias para os depósitos holocênicos transgressivos.

Atualmente, nas margens das lagoas e de canais de maré desenvolvem-se formações de mangue.

A Figura 3 apresenta o mapa geológico da área.

As camadas de areia, intercaladas com camadas argilosas e siltosas, formam aquíferos lenticulares, entre as camadas aquícludes. A vazão média entre os poços estudados pelo DAEE (1979) foi calculada em $13,2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.



LEGENDA

LITOLOGIA

- Sedimentos continentais (areias e argilas)
- Sedimentos de mangue e de pântano (areias e argilas)
- Sedimentos flúvio-lagunares e de beais (areias e argilas)
- Areias marinhas litorâneas retrabalhadas em superfície pelo vento
- Areias marinhas litorâneas

ESTRATIGRAFIA

- Quaternário continental indiferenciado
- Holoceno marinho e lagunar
- Pleistoceno marinho (Formação Cananéia)
- Pré-Cambriano

Antigos alinhamentos de cordões

Autores: Dr. Kenitiro Sugito (IGc - USP)
Dr. Louis Martin (O.R.S.T.O.M. - França) Ano 1978

Figura 3 - Mapa Geológico da Área

3.3. Fabricação do Aço

A empresa que administra e utiliza o aterro estudado é uma Indústria Siderúrgica de base, sendo os resíduos do aterro estudado oriundos das diversas etapas de fabricação do aço.

No processo industrial são utilizados como matéria prima minérios de ferro, que são inicialmente beneficiados, com eliminação de impurezas que se constituem especialmente de minerais que acompanham os minérios de ferro.

Este minério é depositado em camadas sucessivas, intercaladas com carvão coque (combustível) e calcário (fundente) no interior dos altos fornos. Por meio de dispositivo especial injeta-se ar em seu interior, auxiliando na queima do carvão e sofre fusão ao atingir temperatura de aproximadamente 1200^o C.

O ferro fundido deposita-se no fundo do alto forno constituindo-se no ferro-gusa, liga ferro-carbono e outros elementos em menores quantidades como silício, manganês, fósforo, enxofre etc, provenientes do minério ou do coque.

As impurezas, escórias ou ganga, por serem mais leves flutuam sobre o ferro fundido e são retiradas do alto forno através de aberturas especiais, localizadas em diferentes alturas. Assim, separam-se as escórias e, em seguida, o ferro-gusa é entornado em cadinhos e destinado a novos tratamentos.

O ferro-gusa produzido é transformado em diferentes produtos como os vários tipos de aço.

Em todos estes processos há geração de resíduos sólidos contendo ferro (reciclável), finos de coque, escórias e geração de efluentes que são em parte dispostos no aterro industrial estudado.

4. Materiais e Métodos

Este projeto foi desenvolvido através de trabalhos de campo e laboratoriais, incluindo ampla revisão e análise de dados bibliográficos.

Para estudo dos mecanismos de fixação e mobilidade do manganês, no aterro industrial, foram amostrados, em pontos escolhidos estrategicamente (Figura 4), materiais das pilhas de resíduos, águas subterrâneas e superficiais e sedimentos da margem do Rio Piaçaguera.

Posteriormente estes materiais foram destinados a caracterizações mineralógicas, granulométricas e químicas, nos laboratórios do Instituto de Geociências da USP.

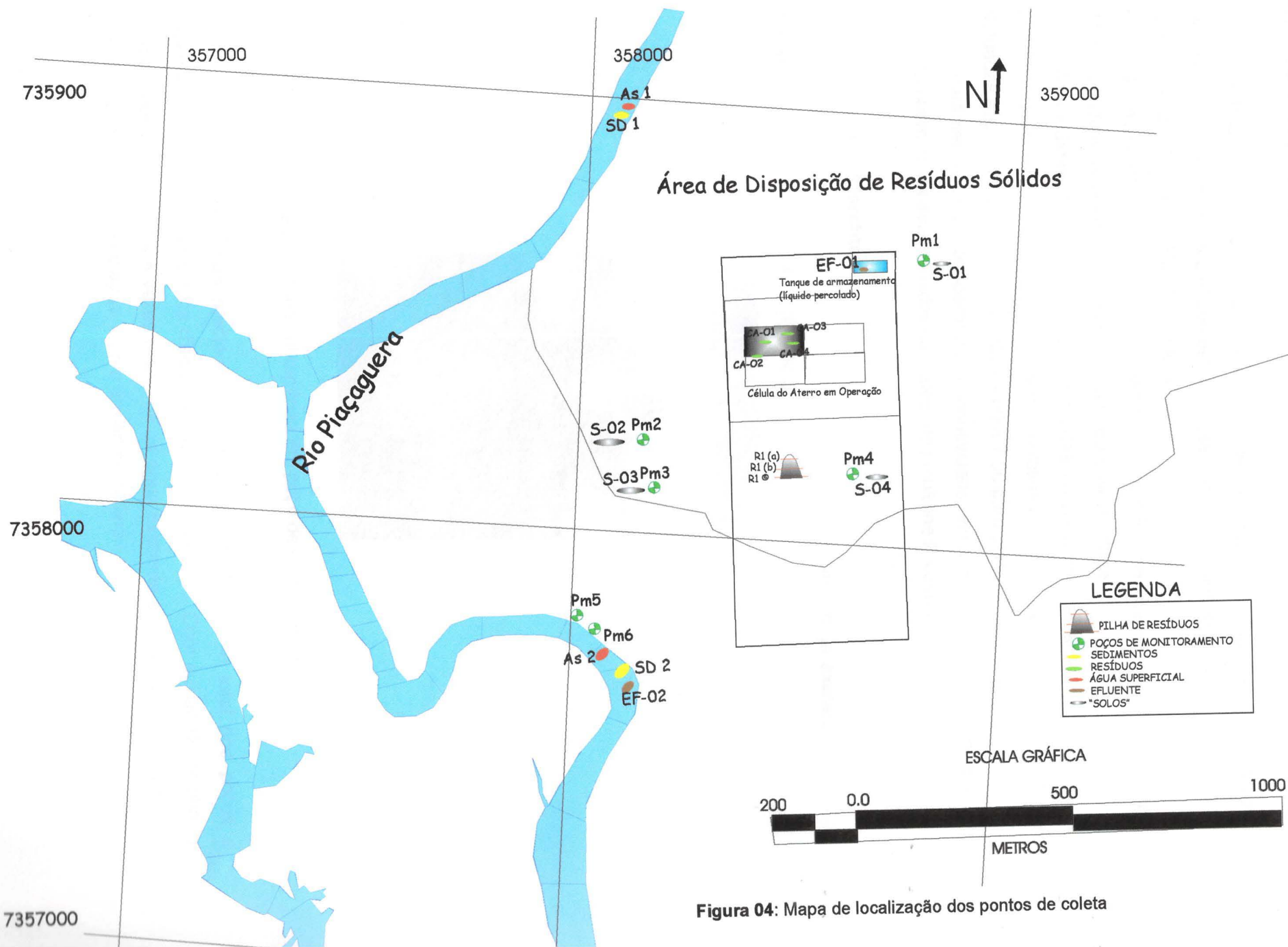


Figura 04: Mapa de localização dos pontos de coleta

4.1. Trabalhos de Campo

Os trabalhos de campo constaram da coleta de amostras líquidas (água da zona saturada, águas superficiais e efluentes) e sólidas (resíduos, solos associados a resíduos e sedimentos da margem do Rio Piaçaguera).

No momento das coletas das águas foram medidos parâmetros como temperatura, pH, Eh, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e alcalinidade.

As medidas de pH e Eh foram efetuadas potenciometricamente, respectivamente com eletrodo de vidro e combinado de platina (multiline P3 - marca WTW). As leituras foram efetuadas após calibrações com tampões 4,00 e 7,00 para pH e 97mV e 263mV para Eh.

Parâmetros como temperatura, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido das águas também foram determinados com eletrodos multiline P3/oxi/cond., marca WTW.

- Águas subterrâneas:

Foram coletadas seis amostras em poços de monitoramento já existentes no local, denominadas de PM-01 a PM-06 (Figura 5).



Figura 5 – Coleta de água subterrânea em poço de monitoramento

Para a coleta, foram medidos o nível d'água, profundidade total dos poços e calculados os volumes da coluna d'água contida em cada poço. Com auxílio de bomba foi retirado dos poços de 3 a 4 vezes o volume de água existente e a coleta realizada após o restabelecimento do nível d'água, com o auxílio de *bailers*.

- Águas superficiais:

Procurando selecionar pontos de amostragem representativos foi efetuada a coleta de águas superficiais do Rio Piaçaguera em dois pontos próximos ao aterro, um à montante (As-01) e outro à jusante (As-02) da área, sendo destinadas às análises químicas.

Importante ressaltar que as duas amostras foram coletadas no mesmo dia.

- Efluentes:

Para verificação da eficiência do aterro industrial construído pela empresa foram coletadas duas amostras. Uma coletada no tanque construído para armazenar a água de chuva que percola os resíduos do aterro (EF-1) (Figura 6), outra próxima ao ponto As-02, em um dos pontos de descarga de efluente no Rio Piaçaguera (EF-2).



Figura 6 - Coleta da amostra EF-1, no tanque construído para armazenar a água de chuva que percola os resíduos do aterro

Todas as amostras de água foram acondicionadas em frascos plásticos, filtradas em papel filtro de filtração média, preservadas em meio nítrico e mantidas sob refrigeração até o momento de destinação às análises químicas.

- Resíduos:

Os resíduos oriundos do processo siderúrgico que não são reaproveitados pela Empresa são depositados na área formando pilhas, para posterior disposição em células do Aterro.

Devido a grande diversidade de materiais dispostos na área, selecionou-se para amostragem a pilha formada pela lama da aciaria, por não apresentar possibilidade de reutilização, lembrando que na área também encontram-se dispostas pilhas de escórias que são reaproveitadas na fabricação de cimento Portland, lastro de ferrovias etc.

A coleta do material da pilha (R1a-topo, R1b-meio e R1c-base) foi realizada segundo Norma Técnica da ABNT n 10007 (1987), conforme ilustrado na Figura 7.



Figura 7 – Pontos de coleta na pilha de resíduos

Os resíduos dispostos na célula do Aterro (CA1, CA2, CA3, CA4) foram coletados em diferentes pontos em função da diversidade de materiais encontrada Figura 8.



Figura 8 – Coleta de resíduos na célula do Aterro Industrial

- “Solos” associados a resíduos:

Conforme descrito anteriormente, a área de estudos vem recebendo rejeitos a mais de vinte anos, desta forma não foi possível coletar amostras do solo original, do mangue, chamado de “solo” os resíduos dispostos há mais tempo (Figura 9). Estes materiais já começaram a sofrer processos de pedogênese, haja vista a presença, em certos pontos, de cobertura vegetal típica de mangue sob este material.



Figura 9 – Foto de “solo” incipiente gerado a partir dos resíduos

No entanto foram amostrados “solos” superficiais (S-01 a S-04), associados aos poços de monitoramento (PM-01 a PM-04) presentes na área. A coleta dos solos superficiais só foi realizada devido a grande quantidade de escória encontrada em toda área do aterro e arredores, que impediu o avanço das sondagens a trado manual e a coleta de solo original da área.

- Sedimentos da margem do Rio Piaçaguera:

Duas amostras de sedimentos da margem do Rio Piaçaguera (SD-1 e SD-2) foram coletadas nos mesmos pontos de amostragem de água superficial, a uma profundidade de 30 cm.

As amostras foram armazenadas em sacos plásticos e destinadas às análises químicas e mineralógicas.

4.2. Trabalhos Laboratoriais

- Análises Granulométricas:

Dada a grande importância dos fenômenos de sorção, foram efetuadas separações das frações dos diferentes horizontes e determinados os teores de argila (0 a 0,002mm), silte (0,002 a 0,05 mm) e areia (0,05 a 0,20 mm).

Para análise granulométrica foram utilizados métodos de pipetagem e peneiramento com eliminação prévia de matéria orgânica pela adição de água oxigenada.

As análises foram realizadas nos laboratórios de Geoquímica do DGSA, IGc-USP.

- Análises Mineralógicas:

Para as análises mineralógicas através da difratometria de raios X, foram separadas frações silte e argila de duas amostras de sedimento das margens do Rio Piaçaguera e duas amostras de resíduos encontrados no aterro.

Todas as amostras foram analisadas no laboratório de difração de raios X do DMG, IGc-USP, com utilização de aparelho D5000 da Siemens.

- Análises Químicas de Sólidos e Soluções:

As análises químicas de soluções foram realizadas nos Laboratórios de Hidrogeoquímica do CEPAS, IGc-USP.

As análises dos cátions maiores e metais pesados foram efetuadas por espectrofotometria, no aparelho de absorção atômica CG AA7000 BC.

Para análise de ânions foi empregada cromatografia líquida de íons, com aparelho Dionex - 2010i.

As amostras de resíduos e sedimentos foram secas ao ar livre, destorroadas, quarteadas, algumas com maior granulação foram moídas em moinho de anel e enviadas, em forma de pastilha, às análises químicas por fluorescência de raios X nos laboratórios do DMG, IGc-USP.

- Dissolução com HCl

Testes de dissolução das amostras foram realizados com ácidos inorgânicos.

De cada amostra de resíduo coletada, foi separada porção de 0,5000g, colocada em um béquer, e adicionado 10mL de ácido clorídrico (1:1). Após 24h, as amostras foram filtradas em papel filtro de filtração média e encaminhadas para análise.

5. Desenvolvimento do Trabalho

O Trabalho de Formatura foi desenvolvido entre os meses de fevereiro e novembro de 2003.

A sequência das atividades realizadas estão apresentadas no Quadro 1:

Quadro 1 - Cronograma das Atividades

Atividades	Fevereiro	Março	Abril	Maiο	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro
Elaboração do projeto inicial	X	X								
Pesquisa bibliográfica	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Trabalhos de campo			X				X			
Trabalhos de laboratório		X	X	X	X	X	X	X	X	
Interpretação dos resultados obtidos			X	X	X	X	X	X	X	
Elaboração de relatório de progresso						X				
Elaboração da apresentação e da monografia do Trabalho de Formatura									X	X

5.1. Trabalhos de Campo

A primeira etapa dos trabalhos de campo foi realizada no dia 08 de abril de 2003, e a segunda nos dias 4 - 5 e 6 de agosto de 2003.

5.2. Trabalhos Laboratoriais

As análises químicas, granulométricas e mineralógicas foram efetuadas durante todo o trabalho de formatura, que propiciou o aprendizado de algumas técnicas analíticas realizadas nos laboratórios do IGc-USP e interpretação dos resultados.

6. Resultados e Interpretações

6.1. Parâmetros físico-químicos medidos em campo

Por melhor que sejam as técnicas utilizadas, os métodos de coleta de água adotados, não eliminam interferências devido o contato da amostra com a atmosfera. Este contato propicia modificações nas condições físico-químicas de maneira que parâmetros como pH, Eh, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, temperatura foram medidos no ato da coleta.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados das medições realizadas logo após a coleta das águas subterrâneas:

Tabela 1 – Parâmetros químicos e físico-químicos das águas subterrâneas dos poços de monitoramento

Local de Amostragem	pH	Eh (V)	Temperatura (°C)	Condutividade Elétrica (mS.cm ⁻¹)	Oxigênio Dissolvido (mg.dm ⁻³)
PM-01	6,85	-0,062	26,2	20,90	0,30
PM-02	6,47	-0,333	24,3	23,50	0,50
PM-03	6,78	-0,309	23,8	26,50	0,37
PM-04	12,44	-0,382	26,6	8,91	0,09
PM-05	6,89	-0,083	24,4	18,30	0,35
PM-06	6,91	-0,241	24,2	8,78	0,66

Nas amostras de água subterrânea, os resultados de pH apresentaram valores bastante próximos (média de 6,78), com exceção da amostra PM-04 (pH 12,44), provavelmente devido a natureza dos materiais associados a ele – escória recém depositadas. Os valores do potencial de óxido-redução em todos os poços indicam ambientes redutores.

Os valores de condutividade elétrica foram bastante elevados indicando altas concentrações de sais dissolvidos.

A Tabela 2 apresenta valores dos parâmetros medidos nas amostras de água coletadas no Rio Piaçaguera.

Tabela 2 – Parâmetros físico-químicos das águas superficiais (Rio Piaçaguera)

Local de Amostragem	pH	Eh (V)	Temperatura (°C)	Condutividade Elétrica (mS.cm ⁻¹)	Oxigênio Dissolvido (mg.dm ⁻³)
As-01	7,97	+0,155	21,0	27,80	0,59
As-02	7,31	-0,020	22,7	30,30	1,39

Assume-se que a água do Rio Piaçaguera é salobra, pelo fato deste localizar-se em região de mangue e sofrer influência da maré. Considerando-se que o parâmetro oxigênio dissolvido deve ser superior a 3,0 mg.dm⁻³ (Resolução CONAMA n. 20, 1986), este Rio enquadra-se na Classe 8. Os valores de pH apresentaram-se dentro da faixa permitida de 5 a 9.

Os valores de condutividade elétrica e Eh sugerem influência do aterro nas características das águas superficiais, uma vez que a jusante da área de estudos a condutividade aumenta e o Eh torna-se negativo.

Na Tabela 3 encontram-se os valores dos parâmetros químicos e físico-químicos dos dois efluentes coletados

Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos dos efluentes do Aterro coletados no tanque e na tubulação de descarte no Rio Piaçaguera

Local de Amostragem	pH	Eh (V)	Temperatura (°C)	Condutividade Elétrica (mS.cm ⁻¹)	Oxigênio Dissolvido (mg.dm ⁻³)
EF-1	9,74	+0,025	22,3	0,22	0,82
EF-2	6,79	+0,031	22,6	8,26	1,08

Os efluentes apresentaram características diferentes. A amostra EF-2 possui pH mais baixo, decorrente do seu maior contato com o ar atmosférico. Isto favorece maior concentração de sais em solução, evidenciado pelo maior valor da condutividade elétrica.

6.2. Análises Químicas

- Águas Subterrâneas

A presença de metais em solução, reflete o meio por onde a água percola, guardando estreita relação com os tipos de rochas, solos e ainda com os produtos das atividades humanas. Lembrando da influência de parâmetros como concentração, pH, Eh, matéria orgânica etc.

Os resultados das análises químicas das águas subterrâneas estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Concentrações de Mn nas águas subterrâneas

Ponto	PM-01	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06
Mn (mg.dm ⁻³)	0,96	0,12	0,60	n.d.	0,95	1,19

n.d. – não detectado

As concentrações de manganês apresentaram-se acima dos limites de intervenção estabelecidos pela CETESB (2001), que é de 0,1mg.dm⁻³, com exceção do PM-04.

O diagrama pH=f(Eh), indica os campos de estabilidade do manganês em águas. Projetando-se os valores de pH e Eh lidos em campo, verifica-se que em PM-04 predominam óxidos e hidróxidos de manganês e nos outros o Mn encontra-se sob forma bivalente (Mn⁺²) (Figura 10).

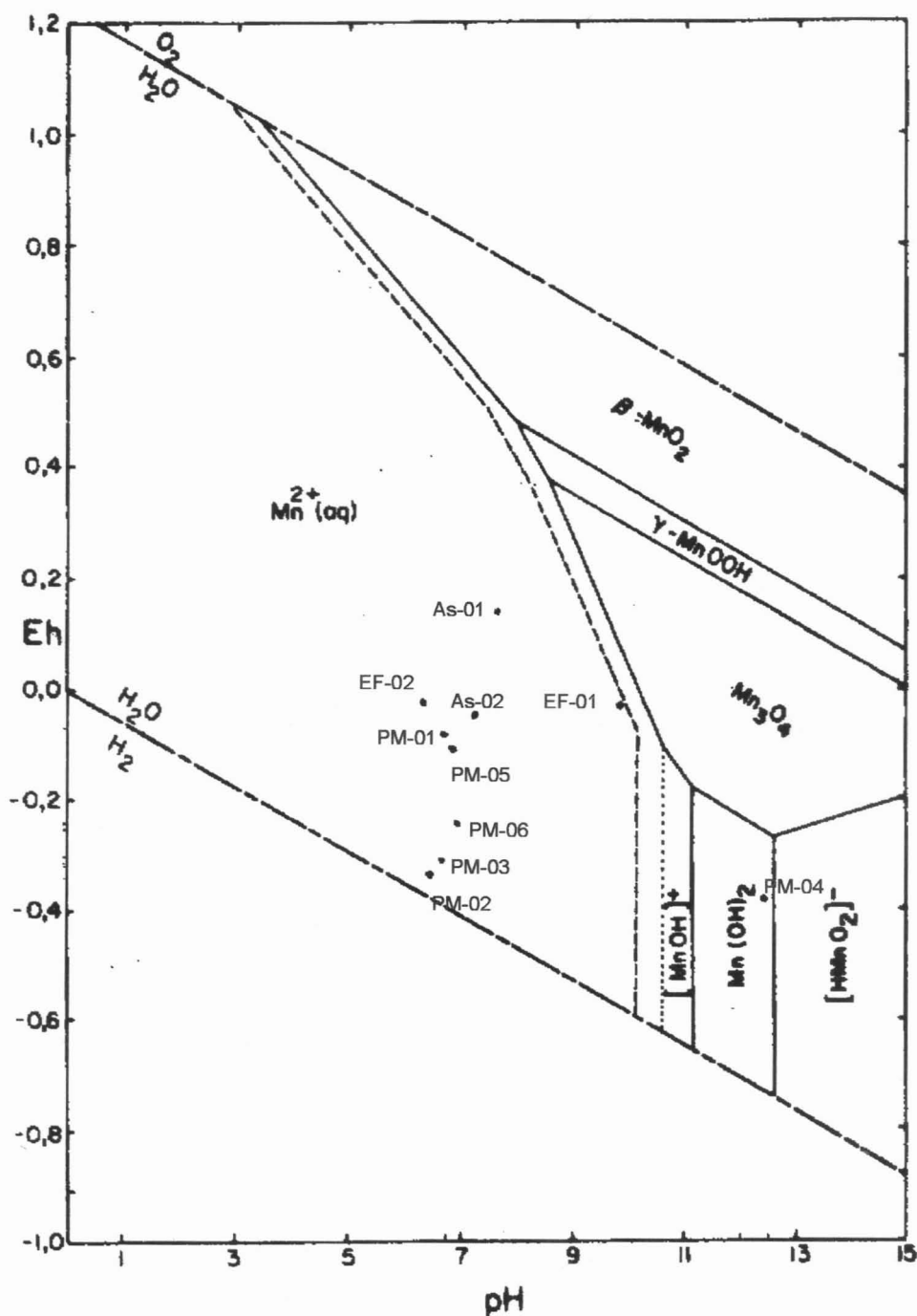


Figura 10 – Diagrama $\text{pH}=\text{f}(\text{Eh})$ das relações de estabilidade entre alguns compostos de manganês à temperatura de 25°C e pressão de 1 atmosfera. (Fonte: Hypolito, 1980)

- Águas Superficiais

A poluição em sistemas aquáticos por metais pesados são, em grande parte, de origem antrópica, seja por lançamento direto de rejeitos nos corpos d'água ou através de transporte de materiais por processos erosivos.

Na Tabela 5 encontram-se as concentrações de manganês de dois pontos do Rio Piaçaguera – As-01 (montante do Aterro) e As-02 (jusante do Aterro).

Tabela 5 – Concentrações de Mn em dois pontos do Rio Piaçaguera

Ponto	As-01	As-02
Mn (mg.dm ⁻³)	0,05	0,17

O diagrama da Figura 10, permite afirmar que nas águas superficiais coletadas no Rio Piaçaguera, o manganês também encontra-se em solução na forma bivalente (Figura 10).

A concentração de manganês na amostra a jusante do aterro apresenta teores superiores que a montante (mais de três vezes maior), comprovando a contribuição do aterro no aumento da concentração de manganês nas águas do Rio Piaçaguera.

- Efluentes

Os resultados das concentrações de manganês nos dois efluentes (tanque e descarte no Rio Piaçaguera) estão na Tabela 6.

Tabela 6 – Concentrações de Mn nos efluentes

Ponto	EF-1	EF-2
Mn (mg.dm ⁻³)	n.d.	1,17

n.d – não detectado

Na amostra de efluente do tanque (EF-1) construído próximo ao aterro industrial para armazenamento da água que percola pelos resíduos dispostos, não se detectou presença de íons manganês. Este fato é explicado pelo valor elevado de pH do meio (9,74) no qual o manganês apresenta-se como óxidos e hidróxidos insolúveis (Figura 10).

O efluente (EF-2) descartado no Rio Piaçaguera apresenta altas concentrações de manganês, acima do limite máximo permitido para o lançamento de efluentes em corpos d'água que é de 1,0mg.L⁻¹ (CONAMA, 1986).

- Resíduos

Os resíduos coletados em pilha de rejeitos foram analisados quimicamente por fluorescência de raios X. Os resultados encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Dados analíticos do material coletado (topo, meio e base) em uma pilha de resíduos disposta na área do Aterro Industrial

Íons (%)	Amostras		
	R1 a	R1 b	R1 c
Mn	1,10	1,11	1,23
Fe	61,34	31,3	62,28
Si	1,74	2,30	2,30
Al	0,08	0,17	0,19
Ca	3,22	3,36	3,77
Na	0,02	0,04	0,30
K	0,06	0,08	0,05

A projeção em gráfico dos analíticos da pilha de resíduos é apresentada na Figura 11.

Os resultados indicam maior acúmulo de manganês na base e maior mobilidade no topo.

As reações químicas no material do topo, mais exposto aos agentes do intemperismo propiciam condições de pH e Eh tal que o manganês se mobiliza, apesar de fazer parte de compostos muito estáveis.

O campo de estabilidade do manganês é bastante amplo, abrangendo valores de pH até próximos de 10 e potenciais de óxido redução de 0 a +1,2. O manganês mobilizado tende a se acumular na base da pilha formando óxidos e hidróxidos, devido condições de pH básico predominantes, uma vez que este material mantém-se ao abrigo das condições externas, principalmente das chuvas que geralmente apresentam pH ácido.

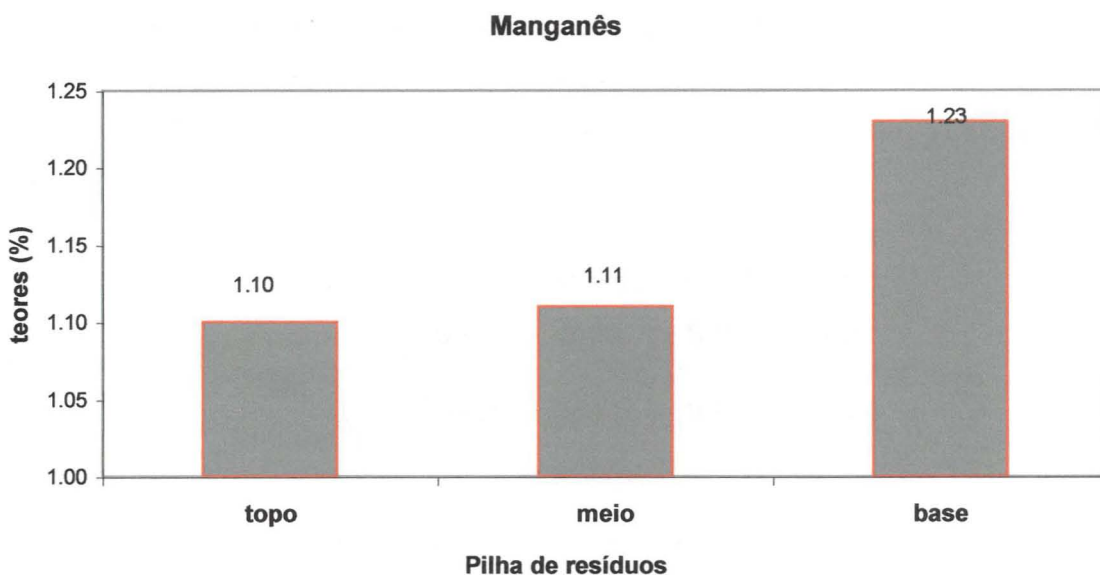


Figura 11 – Concentração de Mn nas amostras de pilha de resíduos

Os materiais das células do Aterro também foram analisados por fluorescência de raios X e os resultados encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Dados analíticos do material coletado na célula do Aterro Industrial

Íons (%)	Amostras			
	CA 1	CA 2	CA 3	CA 4
Mn	0,26	2,43	0,56	0,40
Fe	56,72	41,16	42,24	48,66
Si	3,50	2,20	6,13	31,21
Al	0,72	0,56	1,40	18,23
Ca	1,30	12,26	3,95	4,47
Na	0,15	0,56	0,40	0,54
K	0,06	0,43	0,24	0,62

Os valores dispersos das concentrações de íons dos materiais da célula, inclusive do manganês, deve-se a distribuição aleatória dos descartes efetuados diariamente e também pelo fato das origens diversas destes resíduos.

Apesar de ainda não existirem valores orientadores para íons manganês em solos e resíduos sólidos industriais, os efeitos nocivos deste elemento podem ser confirmados pelas concentrações no aquífero. Neste, os teores apresentaram-se acima de 100 mg dm^{-3} já sendo considerados como contaminação.

- “Solos” associados a resíduos

As amostras dos “solos” associados aos resíduos foram atacadas com ácido clorídrico (1:1) para verificação da disponibilidade do manganês ao meio ambiente.

Na Tabela 9 têm-se os resultados das análises químicas das amostras submetidas aos ataques com ácido clorídrico.

Tabela 9 – Concentrações de Mn extraído com HCl dos “solos”

Ponto	S-01	S-02	S-03	S-04
Mn (mg.dm ⁻³)	274,4	88,75	109,8	733,4

Os “solos” analisados correspondem aos associados aos poços PM-01 a PM-04, cujas análises químicas das águas subterrâneas encontram-se na Tabela 4.

O exame dos dados dos poços e dos “solos” indicam coerência nas concentrações de manganês, ou seja, como era de se esperar maiores valores de manganês nos “solos” levam também a teores mais elevados nas águas subterrâneas.

No caso da amostra S-04, os resultados apresentaram-se elevados, enquanto que em PM-04 não foi detectada a presença de Mn⁺², em decorrência do elevado valor do pH (12,44). Estas condições, se alteradas, como por exemplo a diminuição do pH neste ponto causaria a disponibilização de grandes concentrações de manganês para a água subterrânea.

- Sedimentos do Rio Piaçaguera

A presença de contaminantes nos sedimentos representa um potencial latente de degradação contínua de ambientes fluviais, mesmo que a coluna d’água e sua biota apresentem-se isentas de elementos contaminantes. É importante frisar que, de modo geral, os sedimentos contaminados são fonte significativa de poluição que pode deteriorar a qualidade da água dos mananciais mesmo após a redução das emissões (Mozeto, 2001).

Os resultados analíticos dos ataques com ácido nas amostras de sedimento acham-se na Tabela 10.

Tabela 10 – Concentrações de Mn nos sedimentos do Rio Piaçaguera

Ponto	SD-1	SD-2
Mn (mg.dm ⁻³)	86,9	11,5

Os teores de manganês apresentaram-se mais concentrados no sedimento do ponto a montante do Aterro (SD-1), devido as diferentes valores de pH e Eh conforme mostrado na Tabela 11.

Tabela 11 – Comparação entre os parâmetros

Amostras	[Mn] na água	[Mn] nos sedimentos	pH	Eh
SD-1 / As-1	0,05	86,9	7,97	0,155
SD-2 / As-2	0,17	11,55	7,31	-0,020

A ocorrência de Mn^{+2} é favorecida em meios com pH baixo e condições redutoras, característico do ponto SD-2. Outro fator que influencia maiores concentrações de manganês em SD-1 é a maior porcentagem de argila conforme pode ser verificado na Tabela 12.

6.3. Análises Granulométricas

Foram analisadas as duas amostras de sedimentos coletadas na margem do Rio Piaçaguera, cujos resultados estão na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados das análises granulométricas

Amostra	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)
SD-1	37,70	55,18	7,12
SD-2	10,44	50,12	39,44

A projeção dos dados em diagrama triangular de Sheppard acha-se apresentada na Figura 12.

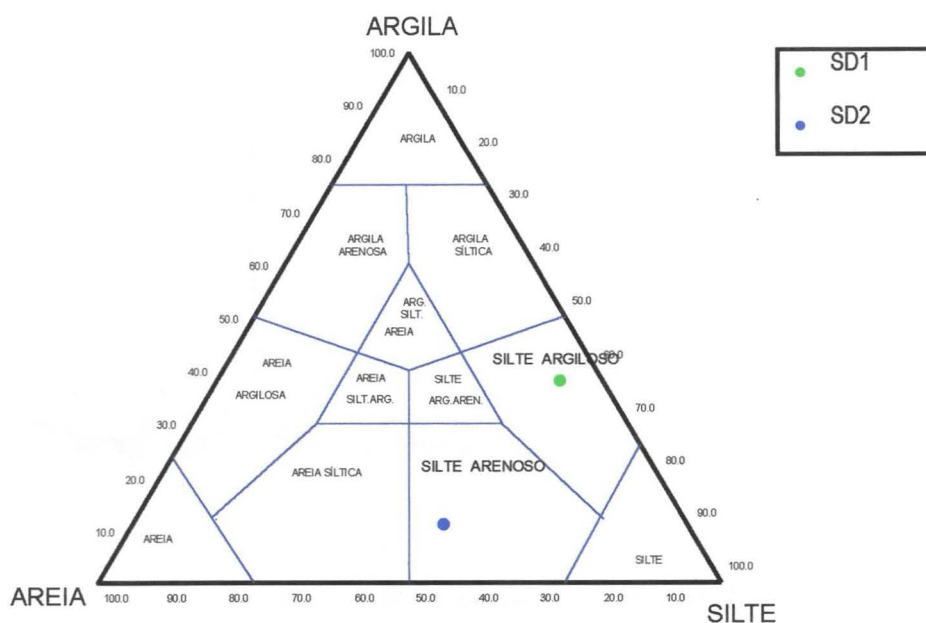


Figura 12 – Digrama Triangular de Sheppard

As duas amostras apresentam predominância da fração silte e podem ser classificadas como: SD-1 - Silte argiloso e SD-2 - Silte arenoso (Figura 12).

6.4. Análises Mineralógicas

Foram efetuadas análises mineralógicas por difratometria de raios X de quatro amostras: SD-1, SD-2, CA-2 e R1c.

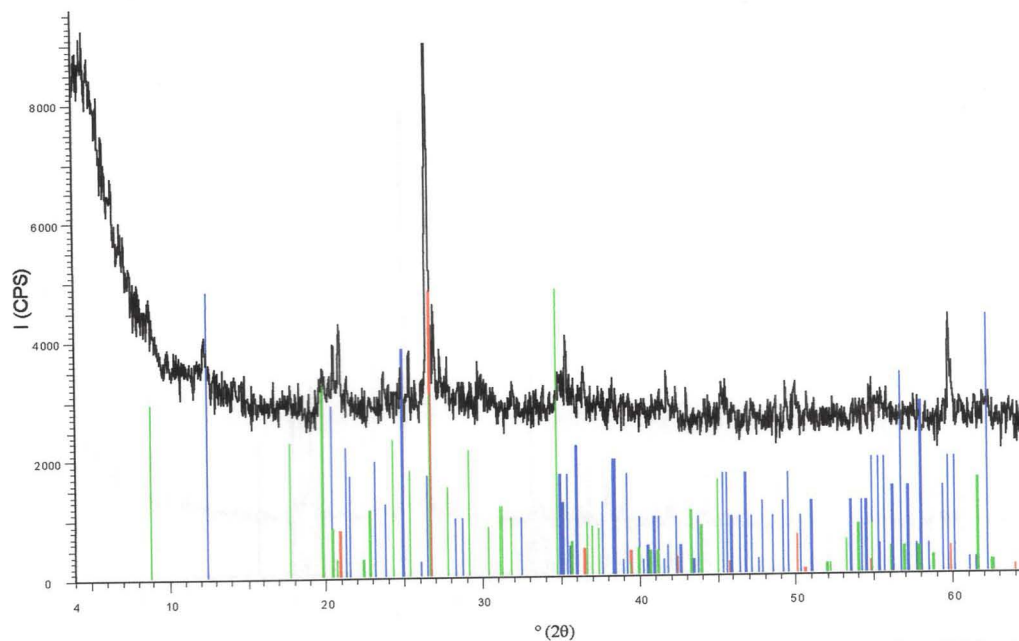
As duas amostras de sedimento apresentaram predominância de quartzo e argilominerais (caolinita e ilita).

Na amostra de resíduo R1c foi detectada a presença apenas de hematita, enquanto que na amostra CA-2, que representa os resíduos que estão sendo gerados e dispostos atualmente no aterro, ocorre a presença de hematita, calcopirita e quartzo.

Os difratogramas representativos de cada uma das amostras encontram-se nas Figuras 13 A, B, C, D.

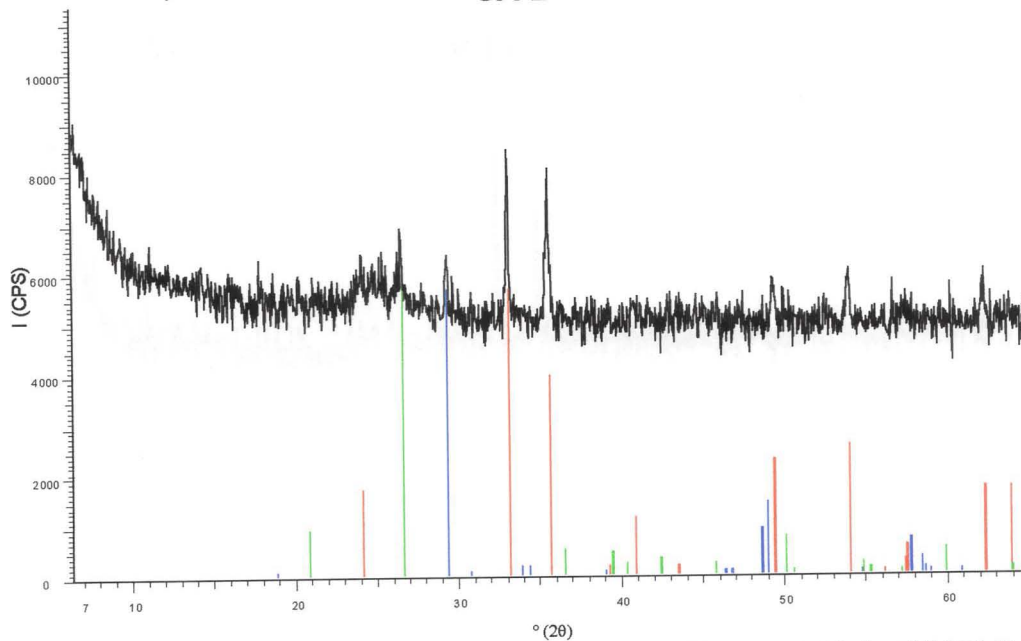
A)

SD-1



B)

CA-2



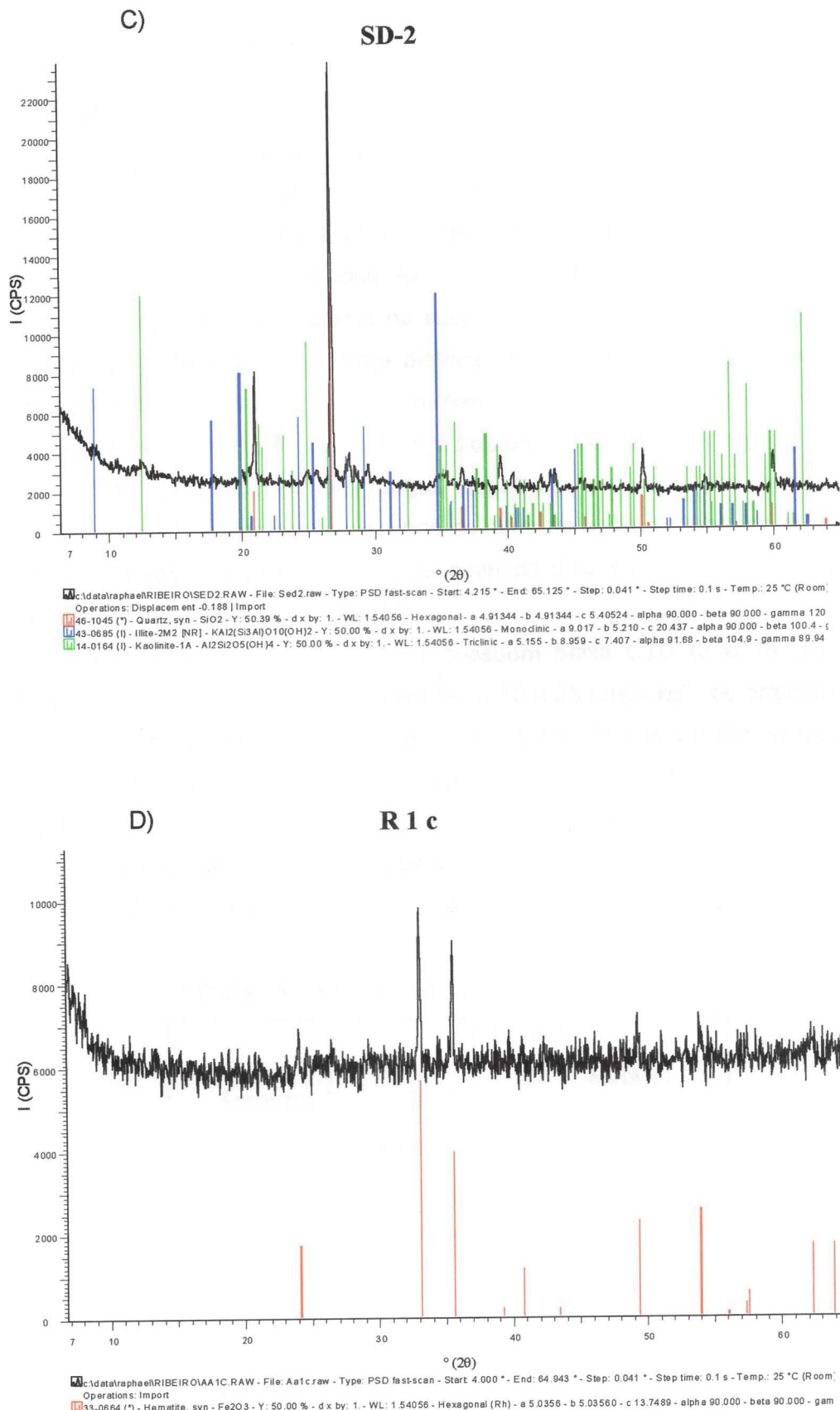


Figura 13 – Difractogramas das amostras SD-1(A), CA-2(B), SD-2(C) e R1c (D)

6.5. Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A troca catiônica é um dos mecanismos responsáveis pela adsorção e complexação dos íons metálicos especialmente em argilominerais. Trata-se de um processo reversível no qual os íons são trocados entre as diferentes fases a fim de manter a condição de eletroneutralidade. As ligações envolvidas neste mecanismo ocorrem através de forças de atração eletrostática entre os íons (Alloway, 1995; McBride, 1994).

A carga elétrica existente na superfície dos sólidos pode ser positiva ou negativa, sendo que a densidade da carga elétrica depende do pH da solução. A carga negativa cresce e a positiva decresce com o aumento do pH, como resultado da crescente ionização de grupos ácidos e decréscimo na adição de prótons aos grupos básicos.

Por apresentarem tais cargas negativas, os solos possuem a capacidade de adsorver cátions e manter um equilíbrio de permuta desses cátions com outros presentes na solução do solo. Tal propriedade é denominada CTC e é expressa na unidade de centimol de carga por quilograma ($\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$).

Os argilominerais do tipo 1:1 possuem baixa CTC (3 a 15 $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$), óxidos e hidróxidos de Fe e Al apresentam em geral 10 a 25 $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$, os argilominerais 2:1 podem chegar a valores de CTC entre 100 e 150 $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$. Porém a maior contribuição a CTC total do solo é devida a matéria orgânica, cuja CTC pode variar de 200 a 400 $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ (Alloway, 1995).

Os resultados da CTC (Tabela 13) mostram valores elevados, indicando provável influência da quantidade de matéria orgânica existente nas amostras, que elevam o valor da CTC.

Tabela 13 – Resultados das análises de CTC

Amostra	Parâmetro	
	CTC ($\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$)	Matéria Orgânica ($\text{g}.\text{dm}^{-3}$)
S-04	166,0	40

7. Considerações Gerais

Os resultados dos parâmetros físico-químicos medidos em campo das águas subterrâneas mostram que, com exceção do PM-04, o manganês está em solução, em seu estado bivalente (Mn^{+2}).

As amostras de água subterrânea foram submetidas às análises químicas e com exceção do PM-04 as concentrações de manganês se encontram acima do limite de intervenção estabelecido pela CETESB, chegando a estar mais de dez vezes acima do limite no PM-06. No PM-04 não foi detectada presença de manganês na água subterrânea.

A amostra coletada no PM-04 possui pH maior que 12, sendo que o manganês está presente na forma de hidróxido - $Mn(OH)_2$.

Nas águas superficiais coletadas no Rio Piaçaguera, o manganês também está em solução na forma bivalente. A concentração de manganês na amostra coletada a jusante do aterro industrial é mais de três vezes maior, mostrando contribuição do aterro no aumento da concentração de manganês nas águas do Rio Piaçaguera.

Os resultados das análises químicas das amostras da pilha de resíduos indicam maior acúmulo de manganês na base e maior mobilidade no topo, devido às reações químicas no material do topo, mais exposto aos agentes do intemperismo, que propiciam condições de pH e Eh tal que o manganês se mobiliza. O manganês mobilizado tende a se acumular na base da pilha formando óxidos e hidróxidos.

O exame dos dados das análises químicas das águas subterrâneas e dos "solos" indicam coerência nas concentrações de manganês, ou seja, como era de se esperar maiores valores de manganês nos "solos" levam também a teores mais elevados nas águas subterrâneas.

As análises granulométricas das duas amostras de sedimentos do Rio Piaçaguera mostram a predominância da fração silte, podendo ser classificadas como: SD-1 - Silte argiloso e SD-2 - Silte arenoso.

As análises mineralógicas das amostras de sedimento apresentaram a predominância de quartzo e argilominerais (caolinita e illita).

Na amostra de resíduo R1c foi detectada a presença apenas de hematita, enquanto que na amostra CA-2, ocorre a presença de hematita, calcopirita e quartzo.

8. Conclusões

Na área de estudos, os resíduos dispostos no Aterro Industrial apresentam concentrações consideráveis de manganês que estão sendo liberadas para o solo e água subterrânea.

Conclui-se que o comportamento do manganês está intimamente ligado aos parâmetros físico-químicos, principalmente pH e Eh indicando que suas variações podem levar a maior disponibilidade deste elemento para o meio ambiente.

Trata-se de uma área bastante contaminada e recomenda-se portanto monitoramento sistemático dos agentes poluidores, alertando para o risco de bioacumulação deste metal pesado na cadeia trófica.

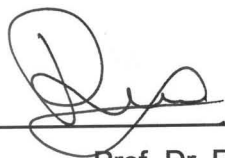
Referências Bibliográficas

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1984. Apresentação de Projetos de Aterros de Resíduos Industriais Perigosos - Procedimento. NBR 8418. Rio de Janeiro.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1987. Amostragem de Resíduos. NBR 10007. Rio de Janeiro. 14p.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1997. Construção de Poços de Monitoramento e Amostragem. NBR13895. Rio de Janeiro.
- Alloway, R.J. 1995. Heavy Metals in Soils. London, Blackie Academic & Professional, 368p.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. 2001. Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas na Estado de São Paulo. Relatório Final. São Paulo. 246p.
- CETESB – Companhia De Tecnologia de Saneamento Ambiental. 1980. Resíduos Sólidos Industriais na Bacia do Rio Cubatão. Relatório Técnico – Separata 22.
- DAEE - Departamento de Águas e Energia Elétrica da Secretaria de Obras e Meio Ambiente do Estado de São Paulo .1979. Estudo de Águas Subterrâneas, Região Administrativa 2, Santos, v.1. São Paulo, SP.
- Hem, J. D. 1964. Deposition and Solution of Manganese Oxides. U. S. Geol. Survey Water-Supply Paper 1667-B, p. B1-B42.
- Hypolito, R. 1980. Criptomelana – Síntese e Estabilidade. Tese de Livre Docência, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 160p.
- Hypolito, R.; Giovanoli, R.; Valarelli, J. V. e Andrade, S. 1993. Gênese e Paragênese dos Principais Óxidos Supérgenos de Manganês. An. Acad. Bras. Ci., 65 (4): 377-387.
- Hypolito, R. 2003. Geoquímica da Interação Solo/Rocha/Água – Curso de Pós Graduação – Programa de Recursos Minerais e Hidrogeologia. CEPAS-IGc-USP. Texto Didático, 67p.
- Ishimine, V. 2002. Avaliação Hidrogeológica e Hidrogeoquímica em Área Contaminada por Manganês na Região de Suzano-SP. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 98p.
- Malavolta, E. 1994. Fertilizante e Seu Impacto Ambiental. Micronutrientes e Metais Pesados: Mitos, Mistificação e Fato. Produquímica, São Paulo. 153p.
- McBride, M.B. 1994. Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press. 406p.
- Mozeto, A.A. 2001. Critérios de Qualidade de Sedimentos (CQS) para Metais Pesados: Fundamentos Teóricos e Técnicos para Implementação. Anexo do Relatório de Bolsa de Pós-Doutorado Outorgada ao Autor pela FAPESP, Proc. 00/05296-5
- Sigolo, J.B. 1998. Aplicação da Geoquímica de Superfície na Análise da Mobilidade e Concentração de Metais Pesados em Ambiente Tropical. Tese de Livre Docência, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 246p.

- Suguio, K.; Martin, L. 1978. Formações Quaternárias Marinhas do Litoral Paulista e Sul Fluminense. International Symposium on Coastal Evolution in the Quaternary. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 55p.
- WHO – World Health Organization. 1981. Environmental Health Criteria, n.17 – Manganese. Geneva. 110p.
- WHO – World Health Organization. 1999. Concise International Chemical Assessment Document, n.12 – Manganese and its Compounds. Geneva. 42p.

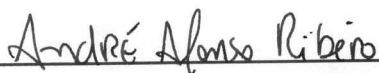
De acordo:

Orientador:



Prof. Dr. Raphael Hypolito

Aluno:



André Afonso Ribeiro

São Paulo, 10 de novembro de 2003