

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

Mariana de Carvalho Luz

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS POTENCIALMENTE
TÓXICOS EM REJEITOS DE MINERAÇÃO DE Pb (PERFIL RP6) – VALE DO
RIBEIRA (PR)**

São Carlos
2016

Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de São Carlos
Departamento de Geotecnia

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS POTENCIALMENTE
TÓXICOS EM REJEITOS DE MINERAÇÃO DE Pb (PERFIL RP6) – VALE DO
RIBEIRA (PR)**

Mariana de Carvalho Luz
Orientadora: Profa. Dra. Valéria G. S. Rodrigues

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

São Carlos

2016

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.

D979a de Carvalho Luz, Mariana
AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS POTENCIALMENTE
TÓXICOS EM REJEITOS DE MINERAÇÃO DE Pb (PERFIL RP6) -
VALE DO RIBEIRA (PR) / Mariana de Carvalho Luz;
orientadora Profa Dra Valéria Guimarães Silvestre
Rodrigues. São Carlos, 2016.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2016.

1. Resíduo de mineração. 2. Lixiviação. 3. Chumbo.
4. Cádmio. 5. Zinco. 6. Solubilização. 7. Variação do
pH. 8. Adrianópolis (PR). I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Mariana de Carvalho Luz**

Data da Defesa: 24/05/2016

Comissão Julgadora:

Resultado:

Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues (Orientador(a))

Aprovado

Mariana Consiglio Kasemodel

Aprovado

Isabela Monici Raimondi

Aprovada


Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

A todos aqueles que de algum modo se esforçam pra ver o que ninguém viu e lutam diariamente, através de pequenas ou grandes ações, em prol do meio ambiente e de todos os seres que nele habitam.

AGRADECIMENTOS

À minha Mãe, por sempre valorizar e priorizar a boa educação. Pela disciplina, conselhos, apoio e amparo em todas as fases da vida. Por ser esse exemplo de pessoa e luta, ensinando a importância da busca pelos sonhos, sem jamais esquecer o respeito e a ética e, sobretudo, pelo amor, carinho e amizade nos momentos de dificuldade e nas grandes ou pequenas conquistas. Ao meu Padrasto, por ter me adotado como filha e estar sempre presente, me apoiando e dividindo os momentos de alegria. E também à minha prima Vivian e seus filhos, por serem a minha família e me proporcionarem momentos divertidos, de muita paz e amor.

Aos meus amigos, que apareceram em diferentes fases, marcando cada uma delas de um modo único e especial, sempre com muita paciência, apoio, conselhos, boa companhia e momentos de alegria e diversão que facilitaram a passagem pelos obstáculos.

Ao meu namorado e melhor amigo, que me apoiou e motivou na conclusão desse ciclo da vida. Por tornar os momentos de dificuldade mais fáceis de serem enfrentados e os momentos felizes ainda mais especiais, mostrando a importância de compartilhar e o verdadeiro significado de companheirismo.

À Prof^a Dr^a Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues, pelo incentivo, paciência, dedicação, boa vontade em ensinar, acompanhando meus estudos desde 2011 e ainda pela orientação de sucesso, um exemplo de formação profissional e pessoal.

Ao Departamento de Geotecnia da EESC-USP e aos seus profissionais, sobretudo ao seu Antônio, pela educação, simpatia, dedicação ao trabalho e generosidade, fundamentais ao sucesso desta pesquisa.

Aos professores da USP São Carlos, que se dedicam diariamente a difundir o conhecimento, desenvolvendo profissionais e cidadãos.

À CNPq, pela concessão de bolsa de iniciação científica no período de 2012 a 2013, fomentando o interesse pela pesquisa e pela busca do conhecimento. A seriedade da instituição colaborou demasiadamente na elaboração deste e de outros trabalhos.

A CAPES, pela concessão de bolsa para estudo no exterior através do programa Ciência sem Fronteiras, que me proporcionou profunda experiência pessoal e acadêmica, possibilitando o estudo em um ambiente universitário distinto, valorizando as diferentes formas de educação e pelas pessoas com quem tive o prazer de dividir esse trajeto e hoje são especiais e essenciais.

RESUMO

Luz, M. C. **Avaliação da contaminação por metais potencialmente tóxicos em rejeitos de mineração de Pb (perfil RP6) – Vale do Ribeira (PR)**. Monografia de Trabalho de Graduação. Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 2016. 90 p.

Por aproximadamente 4 anos (1991-1995), a usina Plumbum, localizada no município de Adrianópolis (PR), depositou rejeitos de mineração de chumbo (Pb) diretamente sobre o solo, sem qualquer tratamento prévio, a 50 m do rio Ribeira de Iguape. Estes rejeitos são enriquecidos em metais potencialmente tóxicos. Tais rejeitos permaneceram expostos aos agentes intempéricos até o ano de 2008, quando foi aplicada camada fina de solo (não compactada), insuficiente para cobrir os mesmos. Atualmente, tais rejeitos, em várias porções do depósito, permanecem visíveis e passíveis de lixiviação, estando expostos ao contato com animais. Neste contexto, o objetivo desta pesquisa foi avaliar a contaminação gerada por metais potencialmente tóxicos, para tanto optou-se por estudar o perfil de sondagem RP6, em diferentes profundidades (0,0 – 0,2; 0,2 – 0,4; 0,4 – 0,6; 1,0 – 1,2; 1,4 – 1,6; 2,0 – 2,2 m). Este perfil foi escolhido, pois o mesmo ainda não tinha sido estudado detalhadamente. Assim, para avaliar a contaminação as análises realizadas foram: microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), ensaios de variação de pH, ensaios de solubilização e lixiviação (ABNT NBR 10.006 e ABNT NBR 10.005), concentração total e determinação dos parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE). De forma geral, nas amostras coletadas no perfil de sondagem RP6, foi detectado pH neutro a alcalino (variando de 7,7 a 8,1), resultado que reflete a litologia local (rochas carbonáticas). Os valores de Eh foram todos positivos, indicando um meio oxidante que favorece a precipitação dos metais potencialmente tóxicos e os resultados obtidos para CE foram todos elevados, com exceção da profundidade 0,2 – 0,4 m (634 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Para as análises de concentração total (técnica de absorção atômica) realizadas nestes rejeitos, notou-se, sobretudo na porção 0,4 – 0,6 m, elevadas concentrações de Pb (7020 mg/kg) e Zn (7990 mg/kg). O Cd, apesar das baixas concentrações encontradas (23,7 mg/kg), é o mais tóxico. Para os ensaios de lixiviação e solubilização, foram utilizadas as normas ABNT NBR 10.005 e ABNT NBR 10.006, respectivamente. Os valores de Pb encontrados são 50 vezes maior do que o valor de referência da norma ABNT NBR 10.004 nos extratos lixiviados e 80 vezes maior, nos extratos solubilizados. As concentrações de Cd ficaram acima do preconizado pela norma da ABNT 10.004 no extrato solubilizado. Foram encontradas elevadas concentrações de Zn nos extratos resultantes do ensaio de variação de pH, sendo que as maiores liberações deste metal e do Cd, ocorrem em meio ácido (pH=2). Desta forma, conclui-se que esse rejeito não é inerte e que os metais podem estar na forma biodisponível.

Palavras-chave: Resíduo de mineração; lixiviação; chumbo; zinco; cádmio; variação de pH; Adrianópolis

ABSTRACT

Luz, M. C. **Assessment of contamination by potentially toxic metals in Pb mining tailings (RP6 profile) - Ribeira Valley (PR). Graduate Thesis.** Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2016. 90 p.

For about 4 years (1991-1995), the Plumbum plant, located in the city of Adrianópolis (PR), deposited lead mining waste directly on the ground without any prior treatment, 50 meters from the Ribeira de Iguape river. These tailings are enriched in potentially toxic metals. Such waste remained exposed to the weathering agents until 2008, when it was applied thin layer of soil (uncompressed), insufficient to cover it. Currently these wastes, in various portions of the deposit, remain visible and amenable to leaching, being exposed to contact with animals. In this context, the objective of this research was to evaluate the contamination generated by potentially toxic metals, therefore it was decided to study the RP6 profile at different depths (0,0 – 0,2; 0,2 – 0,4; 0,4 – 0,6; 1,0 – 1,2; 1,4 – 1,6; 2,0 – 2,2 m). This profile was chosen because it had not yet been studied in detail. Thus, to assess contamination the data were analyzed using scanning electron microscopy (MEV/EDS), pH change, leaching and solubilization tests (ABNT NBR 10.006 and ABNT NBR 10.005), total concentration and determination of physicochemical parameters (pH, Eh and EC). In general, in the samples of profile RP6 collected, it was detected neutral to alkaline pH, (ranging from 7.7 to 8.1), a result that reflects the local lithology (carbonate rocks). The Eh values were all positive, indicating an oxidizing environment that favors precipitation of potentially toxic metals and the results for EC were all high, except for the depth from 0.2 to 0.4 m (634 $\mu\text{S}/\text{cm}$). For total concentration analysis (atomic absorption techniques) performed these wastes, it has been noted, especially in the portion from 0.4 to 0.6 m, high Pb (7020 mg/kg) and Zn (7990 mg/kg) content. Cd, despite the low concentrations found (23.7 mg/kg), is the most toxic. For the tests of leaching and solubilization were used the ABNT NBR 10.005 and ABNT NBR 10.006 standards, respectively. The Pb values found are 50 times higher than the reference value from ABNT 10.004 in the leachate extracts and 80 times higher in solubilized extracts. The Cd concentrations were above the standardized concentrations by ABNT 10,004 in solubilized extract. Were found high Zn concentration in the extract resulting from the pH variation test, and the highest release of Zn and Cd occur in acidic condition (pH = 2). Thus, it is concluded that this waste is not inert and metals can be in bioavailable form.

Keywords: mining waste; leaching; lead; zinc; cadmium; pH change; Adrianópolis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mapa de localização do município de Adrianópolis (PR). Extraído de DNIT (2013).	24
Figura 2 - Rota de dispersão dos metais de áreas mineralizadas até seu destino final. Adaptado de Salomons (1995).....	28
Figura 3 - Localização dos pontos de sondagens realizados no depósito de rejeitos de mineração do município de Adrianópolis (PR) – sondagem RP6. Extraído de Franchi (2004).	36
Figura 4 - Pesagem das amostras para realização do ensaio de pH.	37
Figura 5 - Mesa agitadora contendo as amostras utilizadas no ensaio de solubilização.	38
Figura 6 - Filtro a vácuo utilizado para obtenção do filtrado – ensaio de lixiviação.....	40
Figura 7 - Mesa agitadora contendo as amostras utilizadas no ensaio de variação de pH. ..	40
Figura 8 – Filtragem das amostras após 24 horas de agitação – ensaio de variação de pH.	41
Figura 9 - Variação de pH com a profundidade (perfil de rejeito RP6).	42
Figura 10 - Variação do potencial de óxido-redução (Eh) com a profundidade (perfil de rejeito RP6).....	43
Figura 11 - Variação de Condutividade Elétrica (CE) com a profundidade (perfil de rejeito RP6).....	43
Figura 12 - Variação da concentração de Zn ao longo do perfil RP6.	44
Figura 13 - Variação da concentração de Pb ao longo do perfil RP6.....	45
Figura 15 - Variação da concentração de Ni ao longo do perfil RP6.....	46
Figura 14 - Variação da concentração de Cd ao longo do perfil RP6.....	46
Figura 16 - Variação da concentração de Cu ao longo do perfil RP6.....	47
Figura 17 - Variação da concentração de Cr ao longo do perfil RP6.....	47
Figura 18 - Imagem do rejeito coletado na profundidade 0,0 - 0,2 m. Nesta imagem foram selecionados três pontos para realização de análise pontual (EDS).....	57
Figura 19 - EDS dos pontos 1, 2 e 3 indicados na Figura 18.....	58
Figura 20 - Ponto número 4 na imagem do rejeito coletado na profundidade 0,0 - 0,2 m.	60
Figura 21 - EDS do ponto 4 indicado na Figura 20.....	60
Figura 22 - Imagem do rejeito coletado na profundidade 0,2 - 0,4 m.	61
Figura 23 - EDS dos pontos 1, 2 e 3 indicados na Figura 22.....	62
Figura 24 - Ponto 4 selecionado na imagem do rejeito coletado na profundidade 0,2 - 0,4 m	64
Figura 25 - EDS do ponto 4 indicado na Figura 24.....	65
Figura 26 - Ponto 5 selecionado na imagem do rejeito coletado na profundidade 0,2 - 0,4 m.	65
Figura 27 - EDS do ponto 5 indicado na Figura 26.....	66
Figura 28 - Imagem do rejeito coletado na profundidade 0,4 - 0,6 m. Nesta imagem foram selecionados dois pontos para realização de análise pontual.	67
Figura 29 - EDS dos pontos 1 e 2 indicados na Figura 28.	68
Figura 30 - Ponto 3 selecionado na imagem do rejeito coletado na profundidade 0,4 - 0,6 m.	69

Figura 31 - EDS do ponto 3 indicado na Figura 30.....	70
Figura 32 - Imagem do rejeito coletado na profundidade 1,0 - 1,2 m. Nesta imagem foram selecionados três pontos para realização de análise pontual.....	71
Figura 33 - EDS do ponto 1, 2 e 3 indicados na Figura 32.....	72
Figura 34 - Ponto 4 selecionado na imagem do rejeito coletado na profundidade 1,0 – 1,2 m.	74
Figura 35 - EDS do ponto 4 indicado na Figura 34.....	74
Figura 36 - Imagem do rejeito coletado na profundidade 1,0 – 1,2 m. Nessa imagem foram selecionados os pontos 5,6,7, 8, 9 e 10 para realização a análise pontual.....	75
Figura 37 - EDS dos pontos 5, 6, 7, 8, 9 e 10 indicados na Figura 36.	77
Figura 38 - Imagem do rejeito coletado na profundidade 1,0 – 1,2 m. Nessa imagem foram selecionados os pontos 11 e 12 para realização a análise pontual.....	80
Figura 39 - EDS dos pontos 11 e 12 indicados na Figura 38.....	80
Figura 40 - Ponto 1 selecionado na imagem do rejeito coletado na profundidade 1,4 – 1,6 m.	82
Figura 41 - EDS do ponto 1 indicado na Figura 40.....	82
Figura 42 - Ponto 1 selecionado na imagem do rejeito coletado na profundidade 2,0 - 2,2 m.	83
Figura 43 - EDS dos ponto 1 indicado na Figura 42.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE) obtidos em diferentes profundidades (perfil de rejeito RP6) e respectivas concentrações de metais potencialmente tóxicos.	41
Tabela 2 - Variação de pH, Eh e CE (PFQ) na amostra RP6 (0,0 – 0,2m) em diferentes pHs no período de 24 horas.	49
Tabela 3 - Variação de pH, Eh e CE (PFQ) na amostra RP6 (0,2 – 0,4m) em diferentes pHs no período de 24 horas.	49
Tabela 4 - Variação de pH, Eh e CE (PFQ) na amostra RP6 (0,4 – 0,6 m) em diferentes pHs no período de 24 horas.	50
Tabela 5 - Variação de pH, Eh e CE (PFQ) na amostra RP6 (1,0 – 1,2 m) em diferentes pHs no período de 24 horas.	50
Tabela 6 - Variação de pH, Eh e CE (PFQ) na amostra RP6 (1,4 – 1,6m) em diferentes pHs no período de 24 horas.	51
Tabela 7 - Variação de pH, Eh e CE (PFQ) na amostra RP6 (2,0 – 2,2m) em diferentes pHs no período de 24 horas.	51
Tabela 8 - Concentração de metais na amostra RP6 (0,0 – 0,2m) em diferentes pHs no período de 24 horas.	51
Tabela 9 - Concentração de metais na amostra RP6 (0,2 – 0,4m) em diferentes pHs no período de 24 horas.	52
Tabela 10 - Concentração de metais na amostra RP6 (0,4 – 0,6m) em diferentes pHs no período de 24 horas.	52
Tabela 11 - Concentração de metais na amostra RP6 (1,0 – 1,2m) em diferentes pHs no período de 24 horas.	52
Tabela 12 - Concentração de metais na amostra RP6 (1,4 – 1,6m) em diferentes pHs no período de 24 horas.	53
Tabela 13 - Concentração de metais na amostra RP6 (2,0 – 2,2m) em diferentes pHs no período de 24 horas.	53
Tabela 14 - Concentração de metais potencialmente tóxicos no extrato lixiviado e comparação com os valores de referência da norma NBR 10.004.	55
Tabela 15 - Comparação da concentração de metais potencialmente tóxicos obtida no ensaio de solubilização com os valores de referência da norma NBR 10.004.	56
Tabela 16 - Composição percentual do ponto 1 da Figura 18. Resultado obtido em MEV/EDS.	59
Tabela 17 - Composição percentual do ponto 2 da Figura 18. Resultado obtido em MEV/EDS.	59
Tabela 18 - Composição percentual do ponto 3 da Figura 18. Resultado obtido em MEV/EDS.	59
Tabela 19 - Composição percentual do ponto 4 da Figura 20. Resultado obtido em MEV/EDS.	61
Tabela 20 - Composição percentual do ponto 1 da Figura 22. Resultado obtido em MEV/EDS.	63
Tabela 21 - Composição percentual do ponto 2 da Figura 22. Resultado obtido em MEV/EDS.	63

Tabela 22 - Composição percentual do ponto 3 da Figura 22. Resultado obtido em MEV/EDS.....	64
Tabela 23 - Composição percentual do ponto 4 da Figura 24. Resultado obtido em MEV/EDS.....	65
Tabela 24 - Composição percentual do ponto 5 da Figura 26. Resultado obtido em MEV/EDS.....	67
Tabela 25 - Composição percentual do ponto 1 da Figura 28. Resultado obtido em MEV/EDS.....	68
Tabela 26 - Composição percentual do ponto 2 da Figura 28. Resultado obtido em MEV/EDS.....	69
Tabela 27 - Composição percentual do ponto 3 da Figura 30. Resultado obtido em MEV/EDS.....	70
Tabela 28 - Composição percentual do ponto 1 da Figura 32. Resultado obtido em MEV/EDS.....	72
Tabela 29 - Composição percentual do ponto 2 da Figura 32. Resultado obtido em MEV/EDS.....	73
Tabela 30 - Composição percentual do ponto 3 da Figura 32. Resultado obtido em MEV/EDS.....	73
Tabela 31 - Composição percentual do ponto 4 da Figura 34. Resultado obtido em MEV/EDS.....	77
Tabela 32 - Composição percentual do ponto 5 da Figura 36. Resultado obtido em MEV/EDS.....	78
Tabela 33 - Composição percentual do ponto 6 da Figura 36. Resultado obtido em MEV/EDS.....	78
Tabela 34 - Composição percentual do ponto 7 da Figura 36. Resultado obtido em MEV/EDS.....	78
Tabela 35 - Composição percentual do ponto 8 da Figura 36. Resultado obtido em MEV/EDS.....	79
Tabela 36 - Composição percentual do ponto 9 da Figura 36. Resultado obtido em MEV/EDS.....	79
Tabela 37 - Composição percentual do ponto 10 da Figura 36. Resultado obtido em MEV/EDS.....	79
Tabela 38 - Composição percentual do ponto 11 da Figura 38. Resultado obtido em MEV/EDS.....	81
Tabela 39 - Composição percentual do ponto 12 da Figura 38. Resultado obtido em MEV/EDS.....	81
Tabela 40 - Composição percentual do ponto 1 da Figura 40.	82
Tabela 41 - Composição percentual do ponto 1 da figura 41.	84

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Ag	Prata
Al	Alumínio
As	Arsênio
Ba	Bário
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
CE	Condutividade Elétrica
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DAM	Drenagem Ácida de Mina
Eh	Potencial de Oxi-redução
EPA	Environmental Protection Agency
Fe	Ferro
MEV/EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrômetro de Dispersão de Energia
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
pH	Potencial Hidrogeniônico
USEPA	United States Environmental Protection Agency
Zn	Zinco

SUMÁRIO

RESUMO	10
1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVOS	23
3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA	23
3.1. Localização, Acesso e Clima	23
3.2. Geologia e Geomorfologia	24
3.3. Bacia Hidrográfica	25
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
4.1. Atividade de Mineração e Degradação Ambiental	26
4.2. Metais Potencialmente Tóxicos e Mineração	28
4.3. Mineração na Região do Vale do Ribeira	33
4.3.1. Caracterização dos Rejeitos de Mineração – Vale do Ribeira	33
5. MATERIAIS E MÉTODOS	35
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
6.1. Caracterização dos Rejeitos	41
6.2. Ensaios de Liberação de Metais Potencialmente Tóxicos.....	48
6.3. Mineralogia do Rejeito.....	57
7. CONSIDERAÇÕES	85
8. CONCLUSÃO	87
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

1. INTRODUÇÃO

As atividades industriais e de mineração contribuíram fortemente para a contaminação e poluição do meio ambiente devido, principalmente, aos resíduos tóxicos gerados nesses processos (JARDIM, 2013). Durante um período relativamente longo, tanto no Brasil como em outros países, tais resíduos foram depositados nos solos ou lançados nos corpos de água, sem qualquer tratamento prévio. Como é o caso da região do Vale do Ribeira, em que foram depositadas pilhas de rejeito e escória diretamente sobre o solo, sem qualquer tratamento ou proteção (GUIMARÃES, 2007).

Segundo a Lei Federal 12.305/10, que define a Política Nacional dos Resíduos Sólidos, os resíduos de mineração são definidos como aqueles que são gerados nas atividades de pesquisa, extração e beneficiamento de minérios em geral.

Os resíduos de mineração podem vir a contaminar o meio ambiente, quando dispostos de maneira inadequada, devido à presença de metais potencialmente tóxicos. Segundo Salomons (1995), a mineração de minerais metálicos conduz a um desequilíbrio geoquímico no meio, uma vez que o material extraído é rico em metais potencialmente tóxicos, tais como chumbo (Pb), zinco (Zn), arsênio (As), cádmio (Cd), entre outros. Assim, esses metais se inserem nos solos, nas águas e na atmosfera, facilitando a ocorrência de reações químicas, cujos produtos podem ser prejudiciais ao meio ambiente.

Outra questão diretamente ligada com os resíduos de mineração é a geração da drenagem ácida de mina (DAM), que atua diretamente na mobilidade dos metais potencialmente tóxicos, podendo contaminar os sistemas terrestres e aquáticos, atingindo em muitos casos, grandes áreas. A DAM é gerada quando ocorre o predomínio de sulfetos (pirita, galena, esfalerita, entre outros) no resíduo de mineração. Quando o teor de carbonatos é superior ao teor de sulfetos, ocorre a neutralização da DAM (RAIMONDI, 2014).

Para Silveira e Mendonça (2009), a mineração é uma atividade que causa impactos negativos ao meio ambiente em todas as suas etapas e em muitos casos, a contaminação e/ou poluição gerada persiste no meio por muito tempo, reagindo com os demais compartimentos do meio ambiente (hidrosfera, atmosfera e biosfera), causando efeitos danosos e de longa duração.

Os metais potencialmente tóxicos abrangem com frequência: As, Cd, Pb, Cobre (Cu), Cromo (Cr), Mercúrio (Hg), Níquel (Ni), Zn e outros, sendo que a toxicidade depende da concentração total desses metais e de sua biodisponibilidade. A biodisponibilidade pode ser definida como a capacidade de absorção de elementos químicos pelos seres vivos. Desta forma, nota-se que o acúmulo de metais potencialmente tóxicos pelos organismos pode vir a causar alterações fisiológicas, podendo se estender por toda a cadeia trófica, configurando-se assim um problema ecológico e de saúde pública.

Tendo em vista a gravidade das consequências que a atividade de mineração pode gerar, é fundamental a realização de um estudo detalhado em áreas onde os resíduos de mineração foram dispostos de maneira inadequada. Neste contexto, a região do Vale do Ribeira, localizada no extremo nordeste do Estado do Paraná e no sudeste do Estado de São Paulo retrata bem essa situação, pois por aproximadamente 40 anos os resíduos de mineração foram dispostos diretamente sobre o solo, ficando expostos aos agentes intempéricos, além de terem sido lançados diretamente no rio Ribeira de Iguape (GUIMARÃES, 2007). Estes rejeitos contêm elevadas concentrações de metais potencialmente tóxicos, como: As (arsênio), Cu (cobre), Cr (cromo), Pb (chumbo), Zn (zinco), Cd (cádmio), entre outros. Essas deposições cessaram apenas poucos anos antes da paralisação das atividades de mineração da região e em 2008, as pilhas receberam uma fina cobertura de solo, insuficiente para cobrir os mesmos, mantendo-os passíveis de lixiviação (RAIMONDI, 2014). Muitas pesquisas foram desenvolvidas nessa região enfocando os problemas ambientais, herança da intensa exploração mineral: CETESB (1991); Moraes (1997); Figueiredo (2005); Lopes Jr. (2005); Guimarães (2007); Guimarães e Sígolo (2008); SESA (2008); Moreira (2011); Sampaio (2011); Rodrigues et al. (2012); Guimarães (2012); Jardim (2013); Raimondi (2014); Kasemodel e Rodrigues (2015). Essas pesquisas envolveram principalmente a avaliação da contaminação na bacia do rio Ribeira de Iguape.

Foram estudados outros perfis de rejeitos de mineração dispostos no município de Adrianópolis (PR). Estes rejeitos são heterogêneos, tanto quanto a origem quanto a composição mineralógica, desta forma é necessário um detalhamento deste material em diferentes pontos do depósito. Assim, algumas pesquisas já foram realizadas nesses rejeitos (FRANCHI, 2004; CAPELLOZZA, 2006; GUIMARÃES, 2007; JARDIM, 2013; RAIMONDI, 2014), focando

principalmente a caracterização mineralógica. Como complemento destas pesquisas, esse estudo teve por objetivo avaliar a contaminação gerada por metais potencialmente tóxicos em um perfil de sondagem (RP6) coletado no antigo depósito de rejeitos de mineração no município de Adrianópolis (PR), a partir de ensaios de lixiviação, solubilização, variação de pH e caracterização mineralógica.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa foi de avaliar a contaminação por metais potencialmente tóxicos gerada por rejeitos de mineração (perfil de sondagem RP-6), a partir de ensaios de caracterização mineralógica, lixiviação, solubilização, variação de pH e determinação dos parâmetros físico-químicos.

3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

3.1. Localização, Acesso e Clima

Os rejeitos de mineração empregados nesta pesquisa foram coletados em um antigo depósito de resíduo de mineração de Pb localizado no município de Adrianópolis (Paraná), na região do Vale do Ribeira. Essa área faz divisa com o município de Ribeira (São Paulo).

A área de estudo, segundo Capellozza (2006), está localizada entre as latitudes 25°00'S e 24°30'S e longitudes 49°59'W e 48°58'W. Ainda segundo este autor, o município de Adrianópolis dista cerca de 360 km da capital paulista e cerca de 130 km da capital paranaense. O acesso ao antigo depósito de resíduo de mineração pode ser feito pela BR-373, a partir de São Paulo e na Figura 1, pode ser verificado o mapa com a localização do município de Adrianópolis.

O clima da região é classificado como tropical úmido com ligeira variação entre as zonas costeiras (Litoral Sul) e o alto da Serra de Paranapiacaba (SMA, 1992 apud JARDIM, 2013).

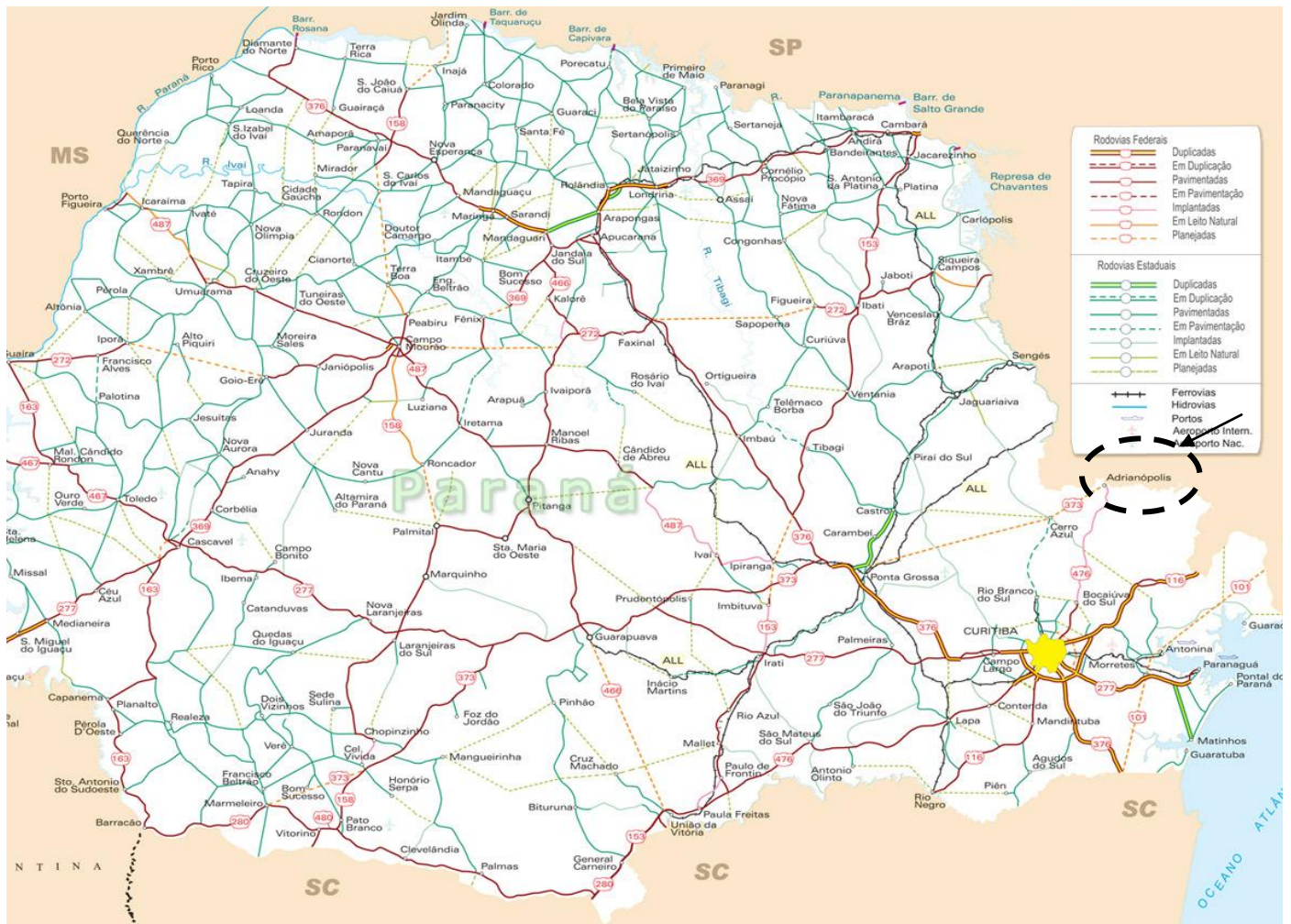


Figura 1 – Mapa de localização do município de Adrianópolis (PR). Extraído de DNIT (2013).

3.2. Geologia e Geomorfologia

Segundo CETEC (2009), a região do Vale do Ribeira caracteriza-se por uma composição rochosa heterogênea. De modo geral, ela pode ser classificada em três grandes domínios geológicos: rochas metamórficas pré-cambrianas (com estruturas orientadas) e cataclásticas (originadas por forças de cisalhamento em zonas de falhamentos), rochas magmáticas (corpos intrusivos graníticos, básicos e alcalinos) e coberturas sedimentares cenozoicas.

Segundo Cunha (2003), a região em questão insere-se na Faixa de Dobramento Ribeira, representada por grande número de falhas longitudinais subverticais. Estas falhas afetam tanto o embasamento, quanto as sequências metassedimentares que definem um corredor com aproximadamente 100 km de largura e 1000 km de comprimento, denominado Faixa de Dobramento Apiaí-São Roque, com estruturação geral NE-SW, alternando conjuntos de metamorfitos de

baixo e/ou médio grau, complexos graníticos (Cunhaporanga, Três Córregos e Agudos Grandes) e complexos gnáissico-granítico (Apiaí-Mirim) e/ou gnáissico-migmatítico-granulítico (Cristalino ou Costeiro). Ainda segundo essa autora, regionalmente predominam gnaisses e migmatitos de idade arqueana, que são descritos como embasamento (Complexo Cristalino), sobre os quais se dispõem sequências supracrustais do Grupo Açungui, depositados no Proterozóico Médio Superior.

Em consequência da grande variedade de formações rochosas e eventos tectônicos, a região do Vale do Ribeira possui importante potencial mineral com ocorrência de grandes variedades de substâncias minerais (GUIMARÃES, 2007).

Quanto aos aspectos geomorfológicos, a região do Vale do Ribeira apresenta relevo acidentado e amplos desníveis topográficos, estando boa parte de sua bacia hidrográfica inserida na Província Costeira e uma pequena porção no Planalto Atlântico (ALMEIDA, 1964). A Província Costeira é drenada diretamente para o mar (constituindo o rebordo do Planalto Atlântico), exibindo complexas formas de relevo, formando na região serrana escarpas abruptas e festonadas, desenvolvidas ao longo de anfiteatros sucessivos, separados por espigões. A Província Costeira é constituída por três zonas geomorfológicas, sendo elas Serrania Costeira, Morraria Costeira e Baixadas Litorâneas (CETEC, 2009).

3.3. Bacia Hidrográfica

Conforme CETEC (1999), a bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape situa-se na região sudeste do Brasil, confrontando-se com as bacias dos rios Tietê ao norte, Paranapanema a oeste, Iguaçu ao sul e pequenos cursos de água da vertente atlântica a leste, sendo sua foz no Oceano Atlântico. A bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape compreende a área abrangida pelo rio Ribeira e seus principais tributários, numa superfície de aproximadamente 25.000 km², constituindo um importante reservatório de água doce, com 40% da sua extensão no território paranaense e 60% no paulista (SESA, 2008).

O rio Ribeira percorre 120 km dentro do Estado do Paraná e 260 km em território paulista, estabelecendo a divisa entre os dois estados por 90 km. A partir da confluência com o rio Juquiá (no estado de São Paulo), o rio passa a denominar-se Ribeira de Iguape, um sistema fluvial considerado de regime

subtropical, que apresenta cheias pronunciadas no verão e estiagens no inverno (TESSLER, 2001). Conforme Guimarães (2007), a ocorrência de grandes cheias na região é favorecida pelas condições climáticas do Vale do Ribeira (alta ocorrência de chuvas do tipo frontal, de grande intensidade e duração, que tendem a produzir grandes volumes de deflúvio superficial), somadas com as características morfológicas da bacia.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Atividade de Mineração e Degradação Ambiental

A atividade de mineração, segundo Salomons (1995), é um dos principais segmentos da economia. Essa atividade, ainda conforme esse autor, contribui para o desenvolvimento de um país (impacto positivo), pois fornece matéria prima para os diversos processos industriais, que são essenciais ao estilo de vida moderno, além de fornecer empregos. Farias (2002), reforça esta afirmação e considera a mineração um dos setores básicos da economia do Brasil.

Além desta visão positiva, a mineração também pode vir a contribuir com a degradação ambiental (impacto ambiental negativo) de um componente ou de um sistema, principalmente quando a mesma for realizada sem planejamento e de forma inadequada. Segundo Boscov (2008), tanto a lavra como o beneficiamento geram grandes quantidades de resíduos de mineração, que se não tratados e dispostos adequadamente podem provocar sérios impactos ambientais negativos (degradação ambiental). Ainda conforme essa autora, os principais tipos de resíduos produzidos pelas atividades de mineração em termos de volume são os estéreis e os rejeitos do beneficiamento (esses resíduos estão entre as principais fontes de contaminação e/ou poluição do solo e das águas subterrâneas). A escória proveniente do processo de fundição do minério, também é considerada um resíduo de mineração (SAMPAIO, 2011).

A atividade de mineração altera intensamente a área minerada e seu entorno, desta forma o estudo da degradação ambiental causada por tal atividade deve ser realizado em diferentes escalas de trabalho, indo do geral para o específico (RODRIGUES et al., 2015). Esse estudo é necessário para avaliar as regiões atingidas pela mineração e o próprio local onde ocorreu tal atividade. Nesse estudo

é importante avaliar, principalmente, a alteração gerada nas águas superficiais e subterrâneas (principalmente quanto à contaminação), no solo (contaminação, retirada das camadas superficiais do solo, entre outros) e no relevo (retirada e adição de material).

Segundo Rybicka (1966), a mineração é uma atividade que gera efeitos prejudiciais ao meio ambiente, aos sistemas aquáticos e terrestres, sendo que as alterações no sistema hidrológico, poluição da atmosfera, contaminação e/ou poluição do solo e dos reservatórios superficiais, são consideradas as alterações mais graves geradas por tais atividades. Além disso, ainda segundo esse autor, essas degradações podem ser irreversíveis.

Além disso, muitos problemas de saúde ainda têm sido associados à exposição aos resíduos de mineração. Não há dúvidas de que existe uma ligação entre os problemas de saúde e a biodisponibilidade dos metais provenientes da atividade de mineração. No entanto, ela ainda não está totalmente clara, já que os tipos e abundância dos metais potencialmente tóxicos variam de acordo com as características geológicas do local de depósito (SULLIVAN e KRIEGER, 2001).

Segundo Sullivan e Krieger (2001), muitos são os fatores associados à mineração que podem influenciar na saúde dos organismos. Inicialmente, pode-se apontar a via de exposição, incluindo a inalação, ingestão, contato com a pele e olhos. Outros fatores importantes que potencializam os efeitos da contaminação dos organismos são a dose de contaminante, a intensidade e a duração da exposição. A natureza e a biodisponibilidade dos metais potencialmente tóxicos também são fundamentais na análise do grau de contaminação, pois indicam a rapidez com que eles são absorvidos pelo corpo.

De acordo com Benvenuti et al. (1997) várias pesquisas procuraram medir características toxicológicas importantes dos resíduos de mineração, tais como: mineralogia, forma e tamanho das partículas; potencial de oxidação potencial; composição isotópica de chumbo e outras substâncias tóxicas elementares (para ajudar a determinar suas fontes); e possíveis reações no organismo. Tal caracterização é essencial para ajudar a compreender a natureza e fontes potenciais de resíduos de mineração a que populações ou indivíduos podem ter sido expostos, além das vias pelas quais estas exposições ocorreram.

As exposições a resíduos tóxicos são problemáticas não só pelo efeito adverso à saúde, mas também devido à falta de conscientização dos trabalhadores

e populações próximas dos riscos potenciais. Quase sempre nenhuma medida de proteção à saúde é adotada. Esta falta de informação, associada às incertezas ainda existentes em relação ao assunto, ilustram a necessidade de aumento nas colaborações entre os profissionais da Saúde e aqueles ligados às Ciências da Terra, para entender melhor a natureza da exposição aos resíduos de minas, o comportamento dessas partículas no corpo e as características toxicológicas dos resíduos (BENVENUTI et. al., 1997).

Para Salomons (1995), a dispersão dos metais das áreas mineralizadas até seu destino final segue a seguinte rota: Crosta Terrestre – Mineração – Refino – Uso na Sociedade e Resíduos (Figura 2).

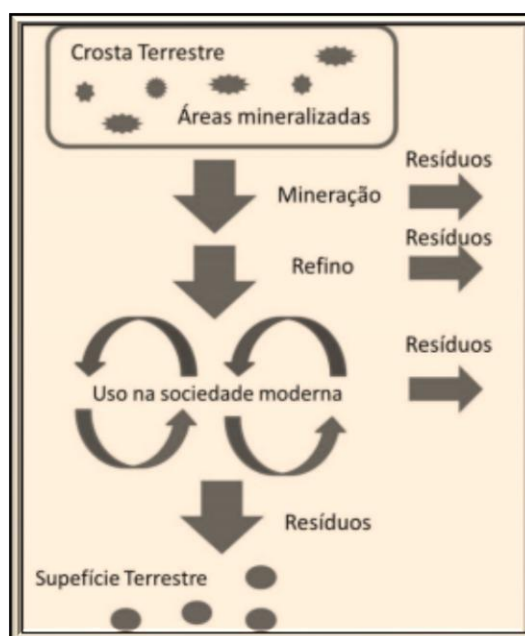


Figura 2 - Rota de dispersão dos metais de áreas mineralizadas até seu destino final. Adaptado de Salomons (1995).

4.2. Metais Potencialmente Tóxicos e Mineração

O termo “metal pesado” é uma terminologia que permite diversas definições e, embora, todas busquem relacionar os elementos à contaminação, até hoje não se chegou a um consenso sobre qual seria a mais correta. Sendo assim, optou-se pelo emprego do termo “metal potencialmente tóxico”, considerado o mais adequado quando o assunto tratado é a contaminação e o efeito tóxico do contaminante. Conforme Guimarães (2007), esse termo vem sendo empregado com frequência para elementos como Pb, Cd, Cr, Cu, Hg, As, Ni, Zn, entre outros.

Dentre os impactos negativos gerados pela atividade de mineração, a liberação de metais potencialmente tóxicos para o meio ambiente é um dos mais preocupantes. Os metais potencialmente tóxicos, de um modo geral, têm uma grande afinidade por agrupamentos orgânicos contidos em frações do solo e sedimentos, e nos tecidos biológicos (SESA, 2008).

Os metais potencialmente tóxicos, segundo Tomazelli (2003), diferenciam-se dos demais elementos devido a sua tendência em formar ligações reversíveis com grande número de compostos e por não serem biodegradáveis. Assim, esses metais podem gerar modificações nas interações entre os parâmetros físicos, químicos e biológicos de um determinado ecossistema, devido as suas propriedades de persistência no ambiente, bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica, causando sérios problemas toxicológicos para os organismos vivos.

A toxicidade dos metais potencialmente tóxicos depende muito de sua concentração e biodisponibilidade, sendo esta última fortemente ligada à forma química do composto no ambiente (GUIMARÃES, 2007). Segundo a APA (Agência de Proteção Ambiental) (2008), a fração biodisponível é definida como a fração que pode ser absorvida pelo sangue. A APA também reconhece que a biodisponibilidade e toxicidade dos metais dependem fortemente das características físicas e químicas do metal, bem como das espécies afetadas.

De acordo com Tessier e Campbell (1987), quando os metais estão em solução ou na forma de íons fracamente ligados aos agentes complexantes e/ou material particulado, maiores são as chances de ocorrer acumulação, contaminação ou intoxicação dos organismos. Esta fração disponível do agente tóxico para a biota é a chamada fração biodisponível. Ainda de acordo com esses autores, observa-se que a influência dos metais à biota é melhor interpretada quando se considera a fração extraída (extração sequencial) do que a concentração total. Assim, em estudos de contaminação, é extremamente importante a determinação da concentração total e da extração sequencial.

A fração adsorvida, também denominada trocável, é considerada, depois das espécies livres ou iônicas, como sendo a mais primária e imediatamente disponível, devido à grande reversibilidade dos processos associativos entre os metais e o material particulado (SALOMONS e FÖRSTNER, 1995).

Segundo Larocque e Rasmussen (1998), as áreas de disposição de minérios e concentrados constituem áreas fontes de metais potencialmente tóxicos. Muitas

vezes, nos depósitos de rejeitos pode-se observar o fenômeno denominado de “drenagem ácida de mina - DAM”, que ocorre em depósitos minerais com predomínio de sulfetos (pirita, galena, esfalerita, marcassita, pirrotita, calcopirita, entre outros) que em contato com oxigênio do ar e água liberam, após diferentes reações químicas, ácido sulfúrico, tornando o pH do meio ácido. O pH ácido acelera a liberação dos metais potencialmente tóxicos presentes nos resíduos de mineração. Assim, essa solução ácida pode conter altas concentrações de metais potencialmente tóxicos, devido à lixiviação que ocorre a partir dos minérios (PLUMLEE 1999). Ainda segundo o autor, os principais elementos de preocupação toxicológica são: Pb, Hg e As. No entanto, muitos outros contaminantes podem ser encontrados em resíduos de mineração como: Cd, Zn, Cu, Cr, Ni, e produtos químicos usados no processamento.

O Pb é um metal relativamente abundante na crosta terrestre, tendo uma concentração média entre 10 e 20 mg/kg (WHO, 1995). Este metal ocorre numa variedade de minérios, sendo a galena a mais importante fonte primária de Pb e a principal fonte comercial. Em relação à contaminação ambiental, embora os processos naturais e antropogênicos sejam responsáveis pela liberação do Pb no ambiente, são os processos antropogênicos que tornam este material contaminante, devido as elevadas concentrações (SESA, 2008). Ainda conforme esses autores, o acúmulo de Pb no solo ocorre principalmente em função da taxa de disposição (úmida ou seca) da atmosfera. Na maior parte, o Pb é retido fortemente no solo, e muito pouco é transportado para águas superficiais ou profundas.

Os efeitos tóxicos do Pb são bem conhecidos e afetam sobretudo as crianças. Quando absorvido em doses elevadas causam efeitos graves como cegueira, convulsões, encefalopatia, insuficiência renal e até morte. Em doses inferiores os efeitos são menos agudos, mas afetam o neurodesenvolvimento, o comportamento consciente, a memória, o desenvolvimento motor, além de causar anemia (SULLIVAN e KRIEGER 2001).

No norte da Nigéria, a disposição de resíduos de Pb de forma inadequada resultaram na morte de pelo menos 400 crianças na faixa dos cinco anos de idade (PNUA e OCHA, 2010). As crianças sobreviventes permaneceram com níveis de Pb no sangue extremamente elevados, cerca de 100 mg/dL, valores superiores a 10

mg/dL são considerados indicativos de envenenamento por Pb, segundo a Organização Mundial da Saúde.

A maior parte do Zn produzido no mundo vem dos minérios contendo minerais de sulfeto de Zn (esfalerita) (ADRIANO, 1986). Quanto à ocorrência natural de Zn, este é o 24º elemento mais abundante na crosta terrestre, com concentração média de 70 mg/kg. As maiores emissões de Zn antrópicas para o solo são os resíduos (escória) e efluentes metalúrgicos, bacias de rejeitos de mineração, cinzas de processos de combustão, e o uso de produtos comerciais, tais como, preservadores de madeira e fertilizantes a base de Zn (SESA, 2008). A concentração de Zn nos solos depende da natureza da rocha matriz, matéria orgânica, textura e pH. Solos formados de rochas básicas são ricos em Zn, ao passo que solos de granitos e gnaisses, são mais pobres nesse elemento (ADRIANO, 1986).

A abundância média do Cu na crosta terrestre é estimada entre 24 e 55 mg/kg e sua posição entre os elementos mais abundantes é a 26º. Por ser bom condutor de eletricidade, o Cu é amplamente empregado na indústria elétrica (produção de fios e outros aparatos elétricos) e também é utilizado na agricultura como fertilizante, fungicida, bactericida, entre outros (ADRIANO, 1986). O Cu é encontrado em minerais como cuprita, malaquita, azurita, calcopirita e bornita, sendo a forma mais frequente o mineral primário: bornita (Cu_5FeS_4) ou calcopirita (CuFeS_2). Sulfetos, óxidos e carbonatos são os minérios de Cu mais importantes. Adriano (1986) define também os principais fatores que afetam a mobilidade e a disponibilidade do Cu, sendo esses: (a) pH; (b) matéria orgânica; (c) óxidos de Fe, Mn e Al; (d) tipo de solo e mineralogia das argilas. A solubilidade, mobilidade e disponibilidade do Cu são dependentes do pH do solo, sendo reduzidos quando o pH atinge valores maiores que 7 e aumentam muito em pH menor que 5. A maior parte do Cu emitido para o solo é fortemente adsorvido e permanece nos primeiros centímetros superficiais do solo, já que é fixado fortemente pela matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al e argilominerais, sendo um dos metais menos móveis. No entanto, em solos arenosos, onde a ligação não é tão forte, o Cu pode ser lixiviado com certa facilidade. Portanto, solos arenosos com baixo pH apresentam maior potencial para lixiviação (SESA, 2008).

De acordo com Adriano (1986), o Cd é comumente utilizado como ligas, em galvanoplastia da indústria automobilística, como estabilizadores para plásticos de

polivinil, entre outros. Os íons de Cd formam compostos brancos insolúveis, geralmente hidratados, com carbonatos, arseniatos, fosfatos, oxalatos e ferrocianetos (ADRIANO, 1986). O composto mais comum de Cd é o CdS. Este metal também forma hidróxidos e complexos iônicos com amônia e cianeto. Os fatores que afetam a mobilidade e a disponibilidade do Cd são a) pH; b) capacidade de troca catiônica; c) matéria orgânica; d) potencial redox e e) espécies de plantas e culturas. A entrada antrópica de Cd no meio ambiente se dá através de, por exemplo, efluentes industriais, lixiviação de aterros e resíduos de mineração e domésticos (RAIMONDI, 2014). O efeito tóxico do Cd está mais associado com sua forma, portanto, mesmo em baixas concentrações, este metal pode ser potencialmente tóxico.

O Cr é um elemento abundante na crosta terrestre (21º entre os elementos de maior abundância) e está presente em diferentes concentrações nos diversos compartimentos da natureza. O Cr é encontrado nos estados de oxidação 0, III e IV, sendo o estado III o mais estável e relativamente benigno e a forma hexavalente, relativamente tóxica. O único importante minério de Cr é a cromita ($[(\text{Fe},\text{Mg})\text{O}(\text{Cr},\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_3]$) (ADRIANO, 1986). Ainda conforme esse autor, o estado de oxidação do Cr influi fortemente na sua mobilidade e nutrição humana e das plantas. O estado IV, além de mais tóxico à nutrição humana e das plantas, é também mais móvel em solos. Os fatores que afetam a mobilidade e disponibilidade do Cr são: (a) pH; (b) estado de oxidação; (c) matéria orgânica e doadores ou aceptores de elétrons; (d) óxidos de Fe e de Mn e (e) potencial redox.

O Ni é o 23º entre os elementos de maior abundância na crosta terrestre e ocorre naturalmente nos estados de oxidação 0 e II (ADRIANO, 1986). Trata-se de um metal forte e resistente à corrosão, além de conter características como a ductibilidade (capacidade de suportar deformação plástica sob a ação de determinada carga) e maleabilidade. Comercialmente, o Ni é utilizado em ligas metálicas e em aço inoxidável.

Segundo Adriano (1986), a literatura relata variadas concentrações naturais de Ni no solo, chegando a variar de 5 a 500 mg/kg. Para Lopes Junior (2005), este elemento, em pequenas quantidades, é considerado essencial para o organismo, mas em quantidades elevadas, causa problemas à saúde humana. O Ni possui capacidade de substituir outro metal localizado em locais ativos,

inativando a função de compostos metalo-orgânicos essenciais (RAIMONDI, 2014).

4.3. Mineração na Região do Vale do Ribeira

O minério de Pb, segundo Cunha (2003), começou a ser descoberto no século XIX, na região do Vale do Ribeira. No ano de 1918 foi explorada economicamente a primeira jazida de Pb (jazida de Furnas - localizada nas escarpas da Serra de Paranapiacaba).

Segundo Tessler (2001), a primeira usina metalúrgica surgiu em 1934 no Vale do Ribeira (denominada de Companhia de Mineração Iporanga). Em 1938 iniciou-se a exploração na Mina Panelas do Brejaúva e em 1939 foi descoberta a Mina do Rocha. Paralelamente a exploração das minas na região do Vale do Ribeira, em 1943 iniciou-se a instalação de uma metalurgia de Pb na área da mina de Panelas do Brejaúva (no município de Adrianópolis-PR) que entrou em operação em 1945.

A partir do ano de 1945, a extinta empresa de mineração Plumbum S/A foi responsável pelo beneficiamento e fundição do minério de Pb de todas as minas localizadas na região do Vale do Ribeira (CUNHA, 2003). Na década de 80 novos depósitos foram identificados, como por exemplo, a Mina Perau, descoberta em 1974 (GUIMARÃES, 2007).

De acordo com Moraes (1997), o potencial metalúrgico da região do Vale do Ribeira foi extremamente significativo para o país. A participação da produção mineral de Pb das minas ali situadas no início da década de 80, oscilava entre 25 e 30% do total da produção mundial.

As minas da região do Vale do Ribeira eram predominantemente de Pb e subsidiariamente de Ag e Zn (FIGUEIREDO, 2002). Ao todo, foram 9 minas localizadas na região, sendo 6 localizadas no Estado do Paraná (Panelas, Rocha, Barrinha, Perau, Canoas e Paqueiro) e 3 no Estado de São Paulo (Furnas, Lageado e Espírito Santo) (SAMPAIO, 2011).

4.3.1. Caracterização dos Rejeitos de Mineração – Vale do Ribeira

Existem diversos trabalhos publicados até o momento, que têm como objeto de estudo, os resíduos de mineração do Vale do Ribeira, gerados pela

Plumbum/SA, o que provê algumas bases e direcionamentos para o presente estudo.

Franchi (2004), por exemplo, realizou análise química nos rejeitos (amostras compostas) e destacou a presença de Ba, ressaltando que este material é comum aos minérios advindos dessa localidade. Além disso, o autor encontrou também a presença de Pb, Cu e Zn, além de Ca e Mg, que refletem a matriz carbonática típica da região. Seu principal objetivo era averiguar a adsorção de metais potencialmente tóxicos, através da utilização de turfa.

A fim de traçar a evolução e o mecanismo de transporte vertical dos metais potencialmente tóxicos presentes nos rejeitos, Capellozza (2006) realizou análises qualitativas e quantitativas, detectando a presença de sulfetos e sulfatos e altas concentrações de minerais carbonáticos, refletindo a litologia do local. Capellozza (2006) ainda detectou a presença de Pb e Zn na porção superficial do perfil (até 1,5 m).

Guimarães (2007), com o objetivo de verificar se os metais potencialmente tóxicos estavam sendo liberados para o ambiente, realizou a caracterização mineralógica do rejeito em diferentes profundidades (em um perfil), realizando, posteriormente, ensaios de lixiviação. Guimarães (2007), concluiu que a composição mineralógica era a mesma em todo o perfil analisado, com predomínio de barita, calcita e dolomita. Ademais, foram encontradas altas concentrações de Pb e Zn ao longo desse perfil.

Jardim (2013), objetivando determinar a liberação de metais para o meio, bem como seus efeitos tóxicos à biota, realizou caracterização física e química de diferentes profundidades do perfil RP7. Assim como os demais autores, Jardim (2013), encontrou alta concentração de Ca e pH alcalino, indicando a influencia da composição mineralógica (carbonática) típica do local. Os ensaios de lixiviação e solubilização detectaram altas concentrações de Pb, ultrapassando em 23 e 38 vezes, respectivamente, os valores de referência da norma ABNT NBR 10.004. Além disso, o rejeito foi considerado como tóxico para biota no ensaio de toxicidade (mais de 50% de mortalidade dos organismos teste).

Mais recentemente, Raimondi (2014) realizou caracterizações geológicas e geotécnicas nos rejeitos da região (porção superficial – de 0 a 80 cm), afim de avaliar o grau de mobilidade e toxicidade dos metais potencialmente tóxicos presentes. Assim como visto em outros estudos, foram encontradas concentrações

elevadas de Pb (concentração média de 5.236,67 mg/kg). Nos ensaios de variação de pH, observou-se a maior liberação de Zn em condições mais ácidas (pH = 3). Foram analisadas 5 amostras (RP4 a RP8), sendo que na RP5 e RP7 observou-se maior mobilidade de Pb e Zn e maior toxicidade.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de rejeito de mineração foram obtidas por meio de sondagem a trado manual de duas polegadas de diâmetro (modelo Holandês), em campanha de amostragem realizada antes da cobertura dos rejeitos (agosto de 2006). Foram realizadas nove sondagens, compreendendo toda a área de deposição do rejeito de mineração descartado pela empresa Plumbum, no município de Adrianópolis (PR) (RAIMONDI, 2014). Para o presente estudo, optou-se por analisar o perfil de sondagem RP6, por ainda não ter sido caracterizado (Figura 3).

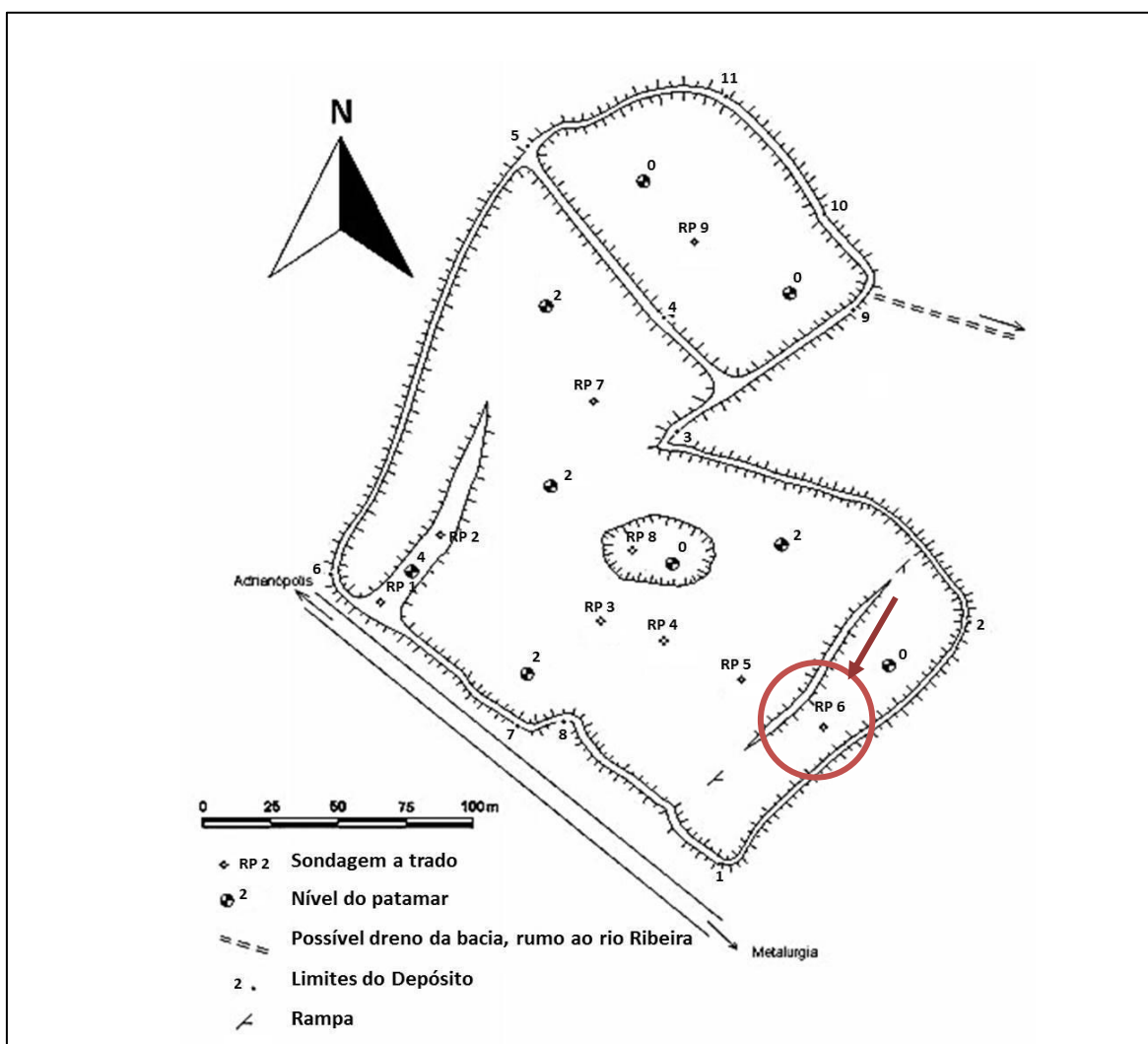


Figura 3 - Localização dos pontos de sondagens realizados no depósito de rejeitos de mineração do município de Adrianópolis (PR) – sondagem RP6. Extraído de Franchi (2004).

O perfil de sondagem RP6 atingiu uma profundidade de 2,20 m, sendo que o mesmo foi subamostrado nas seguintes profundidades (0,0-0,20m; 0,20-0,40m; 0,40-0,60m; 1,0-1,2m; 1,40-1,60 m; 2,0-2,20 m). Após a coleta, as amostras foram submetidas à secagem a 40°C, até obterem peso constante. As mesmas foram então destorroadas, homogeneizadas e quarteadas para fornecimento de alíquotas necessárias às diversas caracterizações e análises laboratoriais. Nas amostras tratadas foram realizadas as seguintes análises: a) microscopia eletrônica de varredura com espectrômetro de dispersão de energia de raios X (MEV/EDS); b) parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE); c) ensaios de solubilização; d) ensaios de lixiviação; e) ensaios de liberação de metais com variação de pH; f) concentração total.

A) Microscopia eletrônica de varredura / Espectrômetro de dispersão de energia de raios X (MEV/EDS)

Este ensaio foi executado conforme a metodologia adotada por Guimarães (2007) e por Raimondi (2014). Primeiramente, as amostras foram preparadas em “stubs” e recobertas com carbono em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC Liechtenstein), sendo posteriormente analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado com Espectrômetro de Dispersão de Energia de Raios-X. As imagens foram obtidas em equipamento Zeiss Leo 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD, operando com feixes de elétrons de 20 kV. O equipamento empregado para a análise em EDS foi o EDX Link Analytical (Isis System Series 200), com detector de SiLi Pentafet. O procedimento foi realizado no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) - USP.

B) Determinação dos parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE)

Para a obtenção do pH, utilizou-se pHmetro Digimed DH 21; o Potencial Redox foi obtido com pHmetro Micronal B374; a Condutividade Elétrica foi obtida com condutímetro Analyser 650. As medições foram realizadas no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC – USP.

Para esse ensaio foram pesadas 20 gramas de amostra de rejeito para cada profundidade estudada (Figura 4). A seguir adicionou-se a cada amostra de rejeito 50 mL de água destilada (proporção de 1:2,5). As soluções foram deixadas em mesa agitadora por 30 minutos e em seguida em repouso por 1 hora. Calibrou-se os medidores de pH e Eh através do uso de soluções padrões e a seguir mediu-se os parâmetros requeridos (pH, Eh e CE).

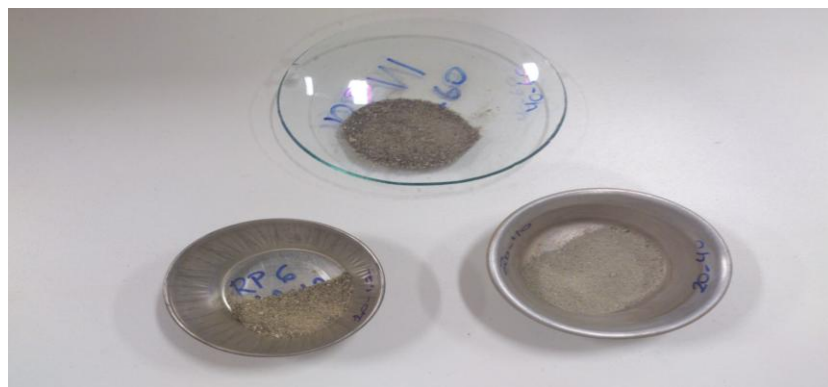


Figura 4 - Pesagem das amostras para realização do ensaio de pH.

C) Análise química – Determinação da concentração total (Absorção Atômica)

As amostras de rejeito foram analisadas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida Varian modelo 240FS. Para essa determinação foi empregado o método 3111B do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. As amostras de rejeito foram digeridas com HNO_3 e HCl 50% (relação 3:1) conforme método 3030F do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. O ensaio foi realizado no Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP.

D) Ensaio de solubilização

Para a obtenção do extrato solubilizado, foram empregados os procedimentos contidos na norma da ABNT – NBR 10.006. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Geotecnia Ambiental da EESC-USP. A solução resultante da solubilização foi analisada a partir da técnica de absorção atômica. Segundo a norma ABNT citada, deve-se utilizar a proporção de 1 grama de amostra para 4 mL de água destilada (1:4). Portanto, optou-se pela utilização de 20 gramas de rejeito e 80 mL de água destilada. Os recipientes contendo as soluções foram cobertos com papel filme e levados a mesa agitadora por 5 minutos (Figura 5). Em seguida, as amostras foram deixadas em repouso por 7 dias em temperatura ambiente (média de 25 °C). Passado o período de repouso, as amostras foram filtradas através do uso de filtro a vácuo com membrana filtrante de poliacetato de 0,45 μm de porosidade. O filtrado obtido foi então armazenado e encaminhado para análise química em absorção atômica e os resultados comparados com a norma ABNT NBR 10.004.

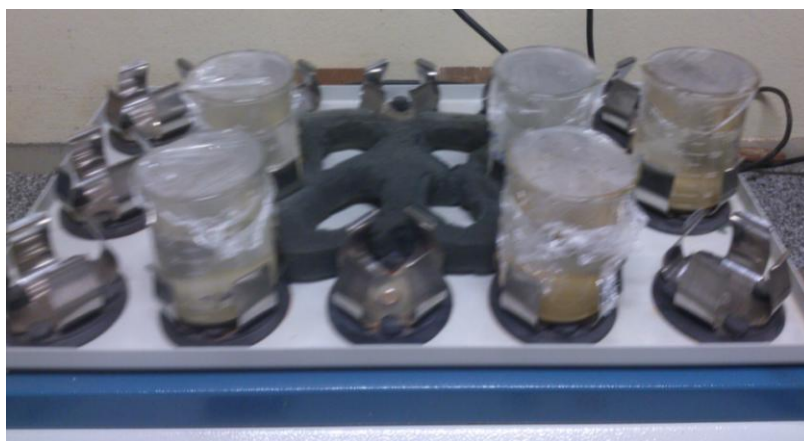


Figura 5 - Mesa agitadora contendo as amostras utilizadas no ensaio de solubilização.

E) Ensaios de lixiviação

Para a obtenção do extrato lixiviado, foram empregados os procedimentos contidos na norma da ABNT – NBR 10.005. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Geotecnia Ambiental da EESC-USP. A solução resultante da lixiviação foi analisada a partir da técnica de absorção atômica. A princípio foram preparadas as soluções de extração 1 e 2 definidas na norma. Para a solução de extração número 1, adicionou-se 5,7 mL de ácido acético glacial a 64,3 mL de hidróxido de sódio e completou-se o volume a 1 L com água destilada. Para a solução de extração de número 2, adicionou-se 5,7 mL de ácido acético glacial a água destilada, até completar o volume de 1 L. o pH da solução de número 1 deve estar entre 4,88 e 4,98 e o da solução de número 2, entre 2,83 e 2,93.

A seguir, analisaram-se as amostras a fim de determinar a solução de extração a ser utilizada. Para isso pesou-se 5,0 g de rejeito para cada profundidade e adicionou-se 96,5 mL de água destilada, agitando por 5 minutos com agitador magnético. O pH foi medido e como em todas as amostras o pH foi maior que 5, adicionou-se 3,5 mL de HCl 1N em cada amostra e homogeneizou-se as soluções que em seguida foram aquecidas a 50 °C durante 10 minutos. O pH das soluções foram medidos novamente e como todas amostras passaram a apresentar valores menores que 5, a solução de extração utilizada no ensaio de lixiviação foi a número 1. Pesou-se então 10 gramas (de cada amostra) que foram colocadas em béqueres de 300 mL, onde adicionou-se 200 mL de solução de extração número 1, respeitando a proporção de 1:20 também definida na norma. Os recipientes foram fechados e levados à mesa agitadora por 18 horas. Após o período de agitação as amostras foram filtradas em filtro a vácuo com membrana filtrante de poliacetato de 0,45 µm de porosidade (Figura 6). O filtrado obtido, conhecido como extrato lixiviado, foi armazenado e encaminhado para análise química em absorção atômica e os resultados comparados com a norma ABNT NBR 10.004.



Figura 6 - Filtro a vácuo utilizado para obtenção do filtrado – ensaio de lixiviação.

F) Ensaio de liberação de metais com variação de pH

Nesse ensaio, verificou-se a liberação de metais no período de 24 horas, variando o pH das soluções de 2 a 8 (a variação do pH foi realizada com a adição de HCl e/ou NaOH). O ensaio foi realizado com 10g de amostra para 50 mL de solução. Foram realizadas medidas dos três parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE) iniciais para todas as amostras. As amostras foram agitadas por 24 horas em mesa agitadora (Figura 7). Após o período de 24 horas as amostras foram filtradas em papel filtro Whatman nº42 (Figura 8) e os mesmos parâmetros físico-químicos foram novamente medidos. Tanto no tempo zero (contato rejeito e solução) como após as 24 horas, as soluções foram filtradas e enviadas para análise química (por absorção atômica).



Figura 7 - Mesa agitadora contendo as amostras utilizadas no ensaio de variação de pH.



Figura 8 – Filtragem das amostras após 24 horas de agitação – ensaio de variação de pH.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização dos Rejeitos

Primeiramente, foram determinadas as concentrações totais dos metais potencialmente tóxicos nos rejeitos de mineração e os parâmetros físico-químicos (Tabela 1). Os parâmetros físico-químicos obtidos no perfil de rejeito RP6 foram: pH, Potencial de Óxido-Redução (Eh) e Condutividade Elétrica (CE).

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE) obtidos em diferentes profundidades (perfil de rejeito RP6) e respectivas concentrações de metais potencialmente tóxicos.

Amostras	Profundidade (m)	PFQ			Concentração (mg/kg)					
		pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr
RP6	0,0 - 0,2*	7,9	+ 196	1298	3233	4035	18,05	59,50	118,75	51,20
RP6	0,2 – 0,4	8,1	+ 322	634	3567	3270	14,6	50,4	112,2	21,9
RP6	0,4 – 0,6	7,9	+ 300	1746	7990	7020	23,7	67,2	116,1	16,8
RP6	1,0 – 1,2	7,8	+ 308	1470	5794	4810	21,0	52,6	120,0	12,7
RP6	1,4 – 1,6	8,0	+ 276	1853	2554	3364	12,2	56,6	150,2	49,6
RP6	2,0 – 2,2	7,7	+ 255	1135	4601	4087	19,5	71,1	384,1	50,6

0,0 – 0,2* - Dado extraído de Raimondi (2014).

De acordo com a Tabela 1, o valor mais elevado de pH foi detectado próximo ao topo do perfil RP6 (profundidade 0,2 – 0,4 m) (pH = 8,1), sendo que o menor foi determinado na base (profundidade 2,0 – 2,2 m) (pH = 7,7).

Na Figura 9, pode-se notar que os valores de pH variam de neutro a alcalino ao longo do perfil RP6 (do topo para a base), não atingindo valores menores que 7,7. Os altos valores de pH detectados nas amostras de rejeito refletem as características da região, onde há predomínio de rocha encaixante carbonática, composta por dolomitos e calcita. Além disso, esses resultados indicam a impossibilidade de geração de drenagem ácida (DAM), pois as condições ambientais neutras a alcalinas favorecem a precipitação dos metais potencialmente tóxicos. Esse fato também foi observado por Jardim (2013), para o perfil RP7 e por Raimondi (2014) nas amostras de rejeito coletadas na porção superficial dos perfis RP, ambas as autoras detectaram valores elevados de pH nas amostras de rejeito.

No geral, a variação de pH ao longo do perfil foi pequena, sendo a maior de 0,4 (Figura 9).

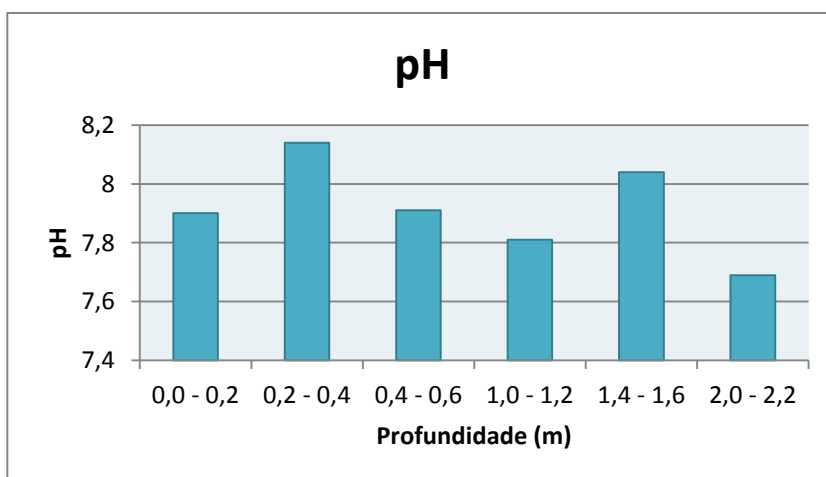


Figura 9 - Variação de pH com a profundidade (perfil de rejeito RP6).

Quanto ao Eh, o maior valor foi determinado na profundidade 0,2 – 0,4 m (+322 mV) e o menor valor foi detectado no topo do perfil RP6 (+196 mV), conforme dados apresentados na Tabela 1. O Eh apresenta variação ao longo do perfil (Figura 10).

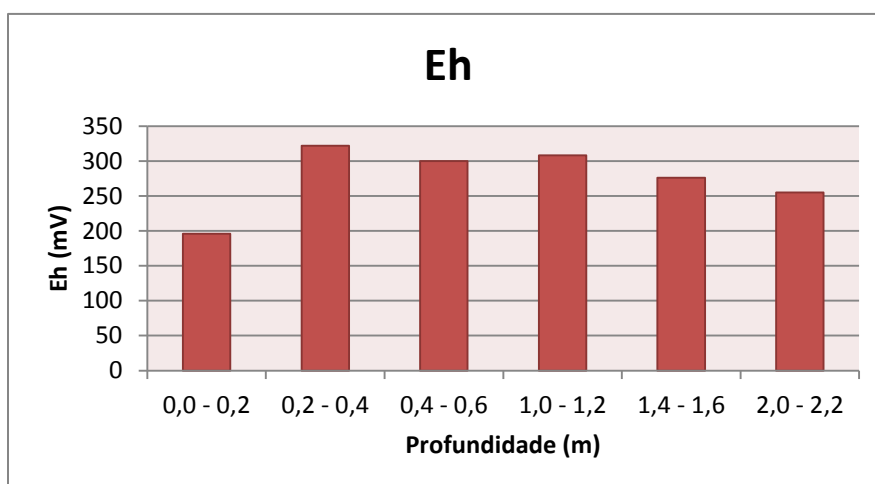


Figura 10 - Variação do potencial de óxido-redução (Eh) com a profundidade (perfil de rejeito RP6).

Os valores de Eh encontrados são todos positivos, sendo o meio considerado como oxidante, característica que também favorece a precipitação dos metais potencialmente tóxicos. Os rejeitos analisados por Jardim (2013) e por Raimondi (2014), também possuem características oxidantes.

O maior valor de CE foi detectado na profundidade 1,4 – 1,6m (1853 $\mu\text{S}/\text{cm}$), enquanto que o menor valor foi verificado na profundidade 0,2 – 0,4m (634 $\mu\text{S}/\text{cm}$) (Tabela 1). A distribuição dos valores de CE ao longo do perfil RP6 apresenta-se bastante irregular, sem um padrão gradual de aumento ou diminuição com a profundidade (Figura 11).

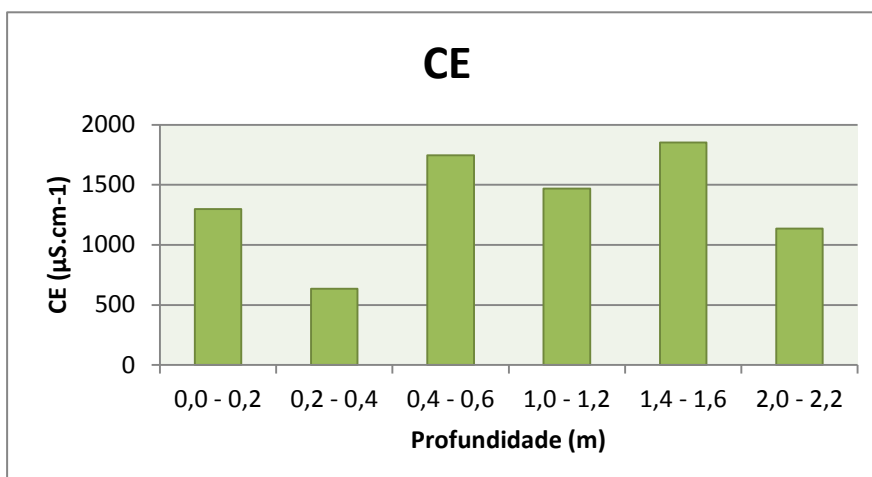


Figura 11 - Variação de Condutividade Elétrica (CE) com a profundidade (perfil de rejeito RP6).

Resumidamente, ao longo do perfil analisado, nota-se que os valores de pH variaram de neutro a alcalino, o que possibilita maior precipitação dos metais. Os maiores valores tanto de pH, como de Eh, ocorrem próximo ao topo do perfil, ambos na profundidade 0,2 – 0,4 m (Tabela 1).

A condutividade elétrica (CE), de forma geral, foi alta ao longo do perfil, com exceção da profundidade 0,2 – 0,4 m que exibiu valor baixo em relação ao restante das amostras. Os valores elevados de CE estão diretamente ligados com a concentração de sais dissolvidos (possivelmente os metais presentes nas amostras).

Além dos parâmetros físico-químicos, foram determinadas as concentrações dos metais potencialmente tóxicos (Zn, Pb, Cd, Ni, Cu e Cr), ao longo do perfil RP6, conforme apresentado na Tabela 1.

De acordo com a Tabela 1 e com o Figura 12, a maior concentração de Zn foi encontrada na profundidade 0,4 – 0,6 m (7990 mg/kg) e a menor concentração foi encontrada um pouco mais abaixo no perfil RP6 (profundidade 1,4 – 1,6 m) (2554 mg/kg).

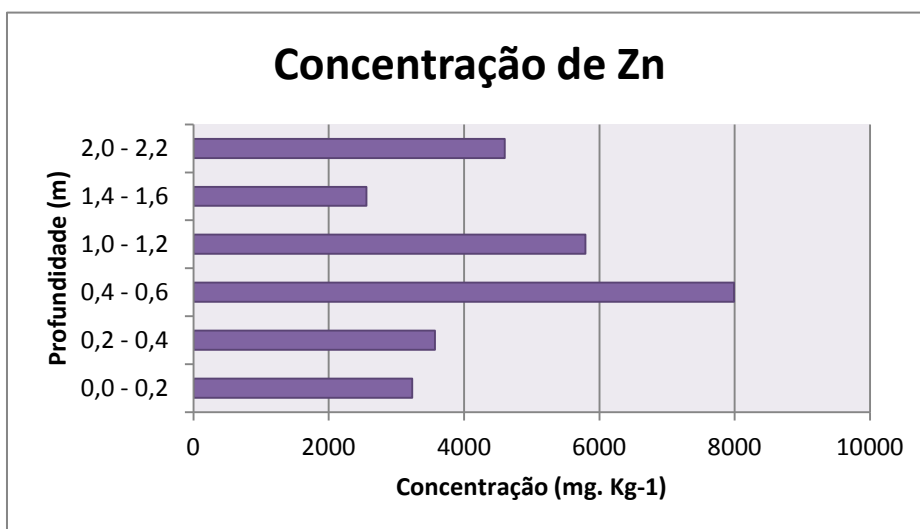


Figura 12 - Variação da concentração de Zn ao longo do perfil RP6.

As concentrações médias de Zn ao longo do perfil RP6 variaram de 2554 mg/kg a 7990 mg/kg, sendo que não há uma tendência de aumento ou diminuição da concentração com a profundidade (Figura 12). Raimondi (2014) encontrou a menor concentração de Zn no perfil estudado neste trabalho (RP6) e a maior, no perfil RP7, analisado anteriormente por Jardim (2013).

O Pb, assim como o Zn, apresenta maior concentração na profundidade 0,4 – 0,6 m (7020 mg/kg). No entanto, a menor concentração desse metal foi detectada na porção próxima ao topo do perfil RP6 (profundidade 0,2 – 0,4 m) (3270 mg/kg). Verifica-se que esse metal também não segue um padrão de aumento e/ou diminuição com a profundidade (Tabela 1 e Figura 13).

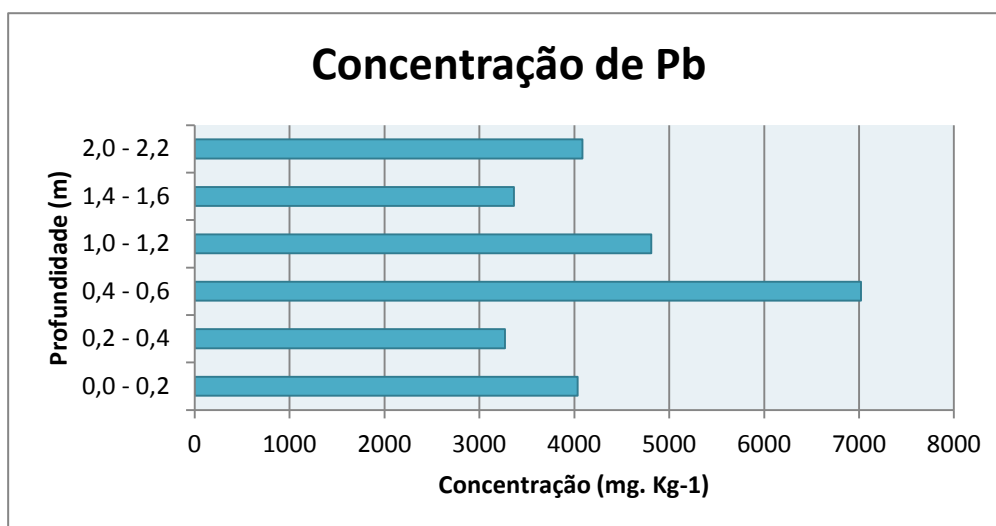


Figura 13 - Variação da concentração de Pb ao longo do perfil RP6.

As concentrações de Pb ao longo do perfil RP6 variaram de 3270 mg/kg a 7020 mg/kg e a maior concentração foi detectada também na parte superior da pilha (0,4 – 0,6 m), resultados bem próximos ao de Jardim (2013), que detectou a maior concentração de Pb, na profundidade 0,2 – 0,4 m (6558 mg/kg), no perfil RP7, indicado por Raimondi (2014), como o perfil com maior concentração de Pb.

De maneira geral, o Zn e Pb foram os metais que apareceram com as maiores concentrações nos rejeitos de mineração ao longo do perfil analisado (Tabela 1). As concentrações de Cd, Ni, Cu e Cr detectadas nos rejeitos não foram consideradas tão elevadas quanto as de Pb e Zn (Tabela 1).

Da mesma forma que o Zn e o Pb, a concentração de Cd e Ni não apresentam um padrão ao longo do perfil (aumento ou diminuição da concentração com a profundidade), sendo os maiores valores verificados nas profundidades 0,4 – 0,6 m (23,7 mg/kg) e 2,0 – 2,2 m (71,1 mg/kg), respectivamente. Já as menores concentrações são encontradas, na profundidade 1,4 – 1,6 m para o Cd (12, 2 mg/kg) e na profundidade 1,0 – 1,2 m para o Ni (50,4 mg/kg) (Figuras 14 e 15).

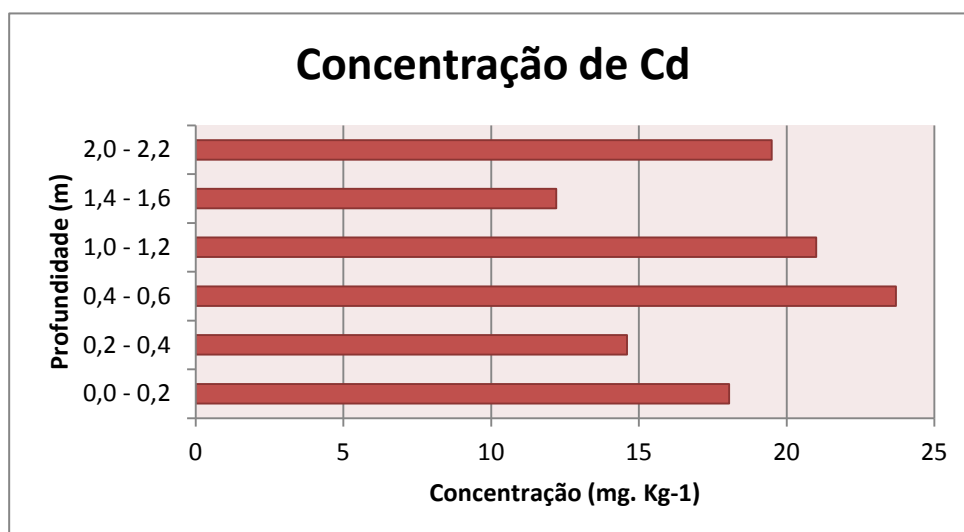


Figura 15 - Variação da concentração de Cd ao longo do perfil RP6.

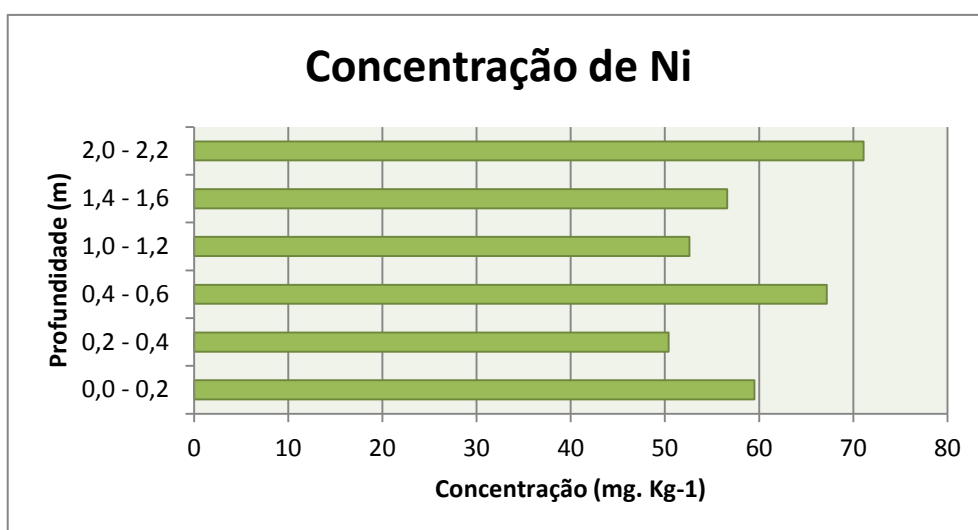


Figura 14 - Variação da concentração de Ni ao longo do perfil RP6.

A concentração média de Cd no perfil RP6 variou de 12,2 mg/kg a 23,7 mg/kg (Tabela 1), enquanto as concentrações médias de Ni variaram de 50,4 mg/kg a 71,1 mg/kg ao longo do perfil. Os médios valores de Ni e os baixos valores de Cd, também se manifestam da mesma forma nos trabalhos de Jardim (2013) e Raimondi (2014). As maiores concentrações desses metais encontradas pelas autoras anteriormente citadas foram 34,4 mg/kg, 59,5 mg/kg, 39,27 mg/kg e 74,50 mg/kg, respectivamente. Assim como para o Zn e o Pb, no perfil RP6 foram

identificadas as menores concentrações de Cd e Ni, como constatado por Raimondi (2014).

Conforme Tabela 1, nota-se que as maiores concentrações de Cu foram detectadas na profundidade 2,0 – 2,2 m (384,1 mg/kg). Jardim (2013), verificou concentração de 243,5 mg/kg desse metal, na base do perfil RP7. Já para o Cr, os maiores valores foram apontados na profundidade 0,0 – 0,2 m (51,20 mg/kg), sem padrão definido de aumento ou diminuição. Já nas profundidades 0,2 – 0,4 m e 1,0 – 1,2 m, verifica-se as menores concentrações para o Cu e para o Cr, respectivamente. Os dados citados encontram-se ilustrados nas Figuras 16 e 17.

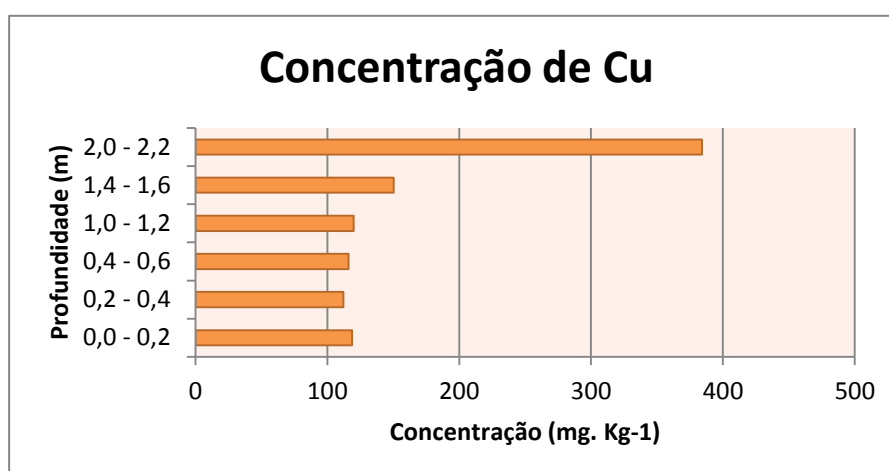


Figura 16 - Variação da concentração de Cu ao longo do perfil RP6.

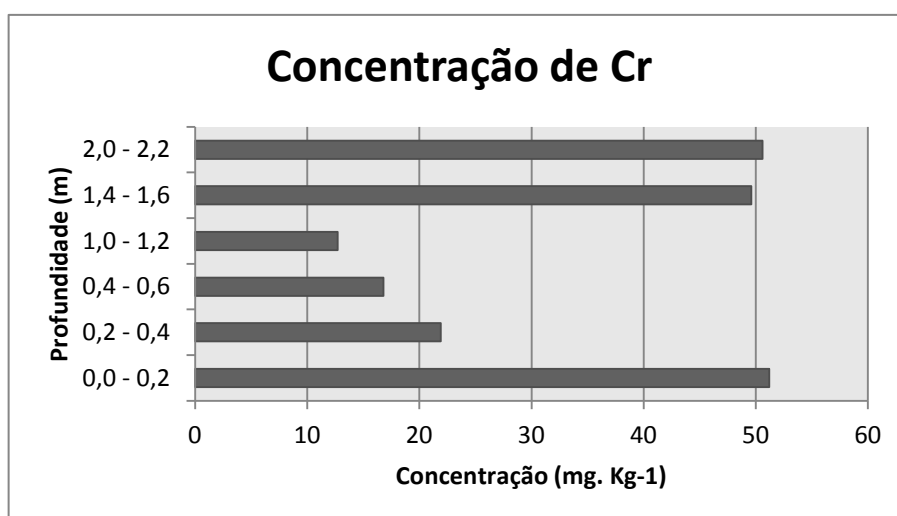


Figura 17 - Variação da concentração de Cr ao longo do perfil RP6.

De acordo com a Tabela 1, o Cu variou de 112,2 mg/kg a 384,1 mg/kg ao longo do perfil de sondagem RP6. Por outro lado, o Cr variou de 12,7 mg/kg a 51,2 mg/kg ao longo do perfil. Diferente dos outros metais analisados, no perfil RP6, segundo Raimondi (2014), foi identificada a segunda maior concentração de Cu.

Como as maiores concentrações de Zn, Pb e Cd foram detectadas na mesma porção do perfil RP6 (profundidade 0,4 – 0,6 m), pode-se dizer que esses metais apresentam a mesma assinatura geoquímica.

De modo geral, os metais potencialmente tóxicos com concentrações mais significativas foram o Zn e o Pb. Já para o Cd, foram detectadas as menores concentrações. O Cd mesmo apresentando baixas concentrações, é considerado como o mais tóxico, pois geralmente uma parcela considerável deste metal encontra-se nas frações mais biodisponíveis (trocáveis e carbonática). Segundo Kabata-Pendias (1984), as concentrações de Cd no solo não ultrapassam o valor de 0,5 mg/kg. Logo, concentrações maiores que este valor pode significar uma contaminação. Além disso, o Cd passa facilmente das rochas para a solução do solo, podendo formar íons complexos, como o CdCl_3^- e o CdOH^+ , entre outros. Já o comportamento não linear dos metais com relação à profundidade, provavelmente é justificado pelas diferentes épocas de deposição de materiais na pilha.

6.2. Ensaio de Liberação de Metais Potencialmente Tóxicos

Para compreender melhor o comportamento dos metais potencialmente tóxicos nos rejeitos de mineração, optou-se por realizar ensaio de liberação de metais com variação de pH (2 a 8) dentro do período de 24 horas.

A variação dos parâmetros físico-químicos, medidos para cada amostra (profundidades: 0,0 – 0,2m; 0,2 – 0,4m; 0,4 – 0,6m; 1,0 – 1,2m; 1,4 – 1,6m e 2,0 – 2,2m), estão representados, respectivamente, nas Tabelas 2, 3, 4, 5, 6 e 7.

Tabela 2 - Variação de pH, Eh e CE (PFQ) na amostra RP6 (0,0 – 0,2m) em diferentes pHs no período de 24 horas.

RP6 (0,0 - 0,2 m)														
	pH 2		pH 3		pH 4		pH 5		pH 6		pH 7		pH 8	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
pH	5,5	7,0	6,8	8,2	7,6	8,5	8,0	8,4	8,6	8,9	7,9	8,7	8,2	8,7
Eh (mV)	+210	+298	+336	+316	+292	+291	+266	+281	+220	+298	+270	+291	+292	+290
CE (µS/cm)	670	839	219	363	105	287	145	301	114	280	166	265	158	265

De acordo com a Tabela 2 (amostras coletadas na profundidade de 0,0 - 0,2 m), após o intervalo de 24 horas, tanto o pH quanto o CE aumentaram. Nota-se que a partir do pH = 3, após as 24 horas, a tendência de todos os valores de pH era entrar em equilíbrio na faixa de aproximadamente 8,0 (Tabela 2), refletindo as características da região. Já o Eh tende a se estabilizar em valores próximos a + 300 mV.

Tabela 3 - Variação de pH, Eh e CE (PFQ) na amostra RP6 (0,2 – 0,4m) em diferentes pHs no período de 24 horas.

RP6 (0,2 - 0,4 m)														
	pH 2		pH 3		pH 4		pH 5		pH 6		pH 7		pH 8	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
pH	5,5	7,8	6,8	8,3	7,5	8,6	8,2	8,0	8,7	8,6	8,3	8,4	8,5	8,4
Eh (mV)	+205	+292	+319	+302	+236	+288	+250	+291	+258	+284	+231	+268	+234	+277
CE (µS/cm)	692	962	212	505	97	459	245	484	222	496	160	467	148	454

De forma geral, para a amostra RP6 (0,2 – 0,4 m), o pH tende a subir com a variação do pH (Tabela 3), após 24 horas, apresentando comportamento similar da amostra coletada na profundidade de 0,0-0,2 m. Os valores de CE e de Eh não apresentam um padrão de comportamento, sendo que os valores variaram com o aumento de pH usado para a realização do ensaio.

Tabela 4 - Variação de pH, Eh e CE (PFQ) na amostra RP6 (0,4 – 0,6 m) em diferentes pHs no período de 24 horas.

RP6 (0,4 - 0,6 m)														
	pH 2		pH 3		pH 4		pH 5		pH 6		pH 7		pH 8	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
pH	5,0	7,6	6,1	8,0	7,8	8,0	6,8	8,1	7,1	8,1	6,9	8,1	7,0	8,0
Eh (mV)	+248	+276	+328	+300	+322	+1026	+292	+262	+322	+263	+331	+273	+329	+272
CE (μS/cm)	1210	2250	1026	2440	288	2070	976	2050	1244	2030	1157	2040	971	2050

O comportamento das amostras coletadas na profundidade 0,4 – 0,6 m (Tabela 4) foi bastante similar ao da profundidade 0-2 – 0,4 m (Tabela 3), para os resultados de pH e de Eh. No entanto, os valores encontrados para CE são mais elevados, sendo o maior valor verificado no pH = 3 (Tabela 4).

Tabela 5 - Variação de pH, Eh e CE (PFQ) na amostra RP6 (1,0 – 1,2 m) em diferentes pHs no período de 24 horas.

RP6 (1,0 - 1,2 m)														
	pH 2		pH 3		pH 4		pH 5		pH 6		pH 7		pH 8	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
pH	5,5	8,2	6,3	7,9	7,8	8,0	6,7	7,8	7,1	7,9	7,2	7,9	7,0	8,1
Eh (mV)	+244	+303	+297	+294	+270	+268	+317	+303	+327	+300	+300	+298	+339	+289
CE (μS/cm)	640	2230	450	2050	384	2010	321	1940	452	1980	388	1840	364	2010

Para os diferentes pHs testados na amostra RP6 (1,0 – 1,2 m), nota-se que para os valores de pH não é verificado um crescimento constante. No entanto, o Eh apresenta o mesmo comportamento verificado nas demais profundidades. Assim como as amostras observadas até o momento, o CE atinge valores mais elevados (2230 μS/cm nesta amostra) em pH mais ácido (Tabela 5).

Das amostradas estudadas neste ensaio, a menor variação e os menores valores de pH foram identificados nas profundidades 1,4 – 1,6 m e 2,0 – 2,2 m (Tabelas 6 e 7). O comportamento do Eh se assemelha as demais amostras. Os valores de CE obtidos na profundidade 1,4 – 1,6 m, são bastante semelhantes àqueles encontrados nas demais profundidades, com exceção da amostra RP6 (0,0 – 0,2 m), que apresenta valores próximos aos obtidos na amostra RP6 (2,0 – 2,2 m).

Tabela 6 - Variação de pH, Eh e CE (PFQ) na amostra RP6 (1,4 – 1,6m) em diferentes pHs no período de 24 horas.

RP6 (1,4 - 1,6 m)														
	pH 2		pH 3		pH 4		pH 5		pH 6		pH 7		pH 8	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
pH	6,4	7,4	7,8	8,2	8,3	7,5	8,2	7,7	8,3	7,7	8,6	7,6	8,6	7,7
Eh (mV)	+282	+274	+327	+708	+236	+286	+267	+298	+279	+255	+290	+272	+282	+238
CE (µS/cm)	931	1505	708	1284	888	1368	825	1190	1059	1606	848	1628	870	1168

Tabela 7 - Variação de pH, Eh e CE (PFQ) na amostra RP6 (2,0 – 2,2m) em diferentes pHs no período de 24 horas.

RP6 (2,0 - 2,2 m)														
	pH 2		pH 3		pH 4		pH 5		pH 6		pH 7		pH 8	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
pH	6,1	7,3	7,2	7,5	7,5	7,6	7,2	7,7	7,5	7,7	7,2	7,5	7,6	7,6
Eh (mV)	+256	+312	+325	+310	+331	+293	+324	+309	+300	+302	+330	+286	+318	+289
CE (µS/cm)	744	1006	465	918	458	731	446	742	554	718	574	715	456	698

De maneira geral, o pH tende a se estabilizar em torno de 7 e 8 e o CE aumenta consideravelmente quando se eleva o pH. O Eh, na maior parte do tempo, tende a baixar com o aumento do pH, salvo algumas exceções, como na profundidade 0,2 – 0,4 m, em que os valores tenderam a subir conforme a elevação de pH.

Já os resultados para liberação de metais, para as diferentes profundidades, encontram-se representados nas Tabelas 8, 9,10,11,12 e 13.

Tabela 8 - Concentração de metais na amostra RP6 (0,0 – 0,2m) em diferentes pHs no período de 24 horas.

RP6 (0,0 - 0,2 m)							
Parâmetros	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
Cd (mg/L)	0,098	0,036	0,026	0,028	0,037	0,039	0,027
Pb (mg/L)	0,26	0,25	0,39	0,40	0,30	0,27	0,38
Cu (mg/L)	<0,003	<0,003	0,016	0,007	0,007	<0,003	0,010
Cr (mg/L)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Ni (mg/L)	0,034	0,031	0,048	0,064	0,050	0,073	0,062
Zn (mg/L)	3,260	0,311	0,128	0,140	0,087	0,102	0,280

< abaixo do limite de detecção do aparelho.

Tabela 9 - Concentração de metais na amostra RP6 (0,2 – 0,4m) em diferentes pHs no período de 24 horas.

RP6 (0,2 - 0,4 m)							
Parâmetros	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
Cd (mg/L)	0,074	0,052	0,047	0,046	0,050	0,057	0,056
Pb (mg/L)	0,37	0,34	0,29	0,37	0,35	0,33	0,43
Cu (mg/L)	0,009	0,005	0,003	0,010	0,010	<0,004	0,010
Cr (mg/L)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Ni (mg/L)	0,057	0,059	0,067	0,067	0,079	0,095	0,069
Zn (mg/L)	3,365	0,279	0,314	0,291	0,245	0,265	0,181

< abaixo do limite de detecção do aparelho

Tabela 10 - Concentração de metais na amostra RP6 (0,4 – 0,6m) em diferentes pHs no período de 24 horas.

RP6 (0,4 - 0,6 m)							
Parâmetros	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
Cd (mg/L)	0,244	0,156	0,137	0,147	0,152	0,137	0,131
Pb (mg/L)	0,34	0,37	0,30	0,19	0,29	0,44	0,23
Cu (mg/L)	0,027	0,012	0,011	<0,003	0,007	0,021	0,003
Cr (mg/L)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Ni (mg/L)	0,112	0,093	0,077	0,086	0,019	0,063	0,064
Zn (mg/L)	18,45	5,980	4,164	3,668	4,226	4,807	3,887

< abaixo do limite de detecção do aparelho

Tabela 11 - Concentração de metais na amostra RP6 (1,0 – 1,2m) em diferentes pHs no período de 24 horas.

RP6 (1,0 - 1,2 m)							
Parâmetros	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
Cd (mg/L)	0,095	0,081	0,066	0,091	0,082	0,082	0,087
Pb (mg/L)	0,23	0,30	0,21	0,26	0,30	0,38	0,30
Cu (mg/L)	0,004	0,012	0,005	0,011	0,017	0,016	0,011
Cr (mg/L)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Ni (mg/L)	0,053	0,044	0,026	0,047	0,054	0,032	0,048
Zinco (Mg/L)	2,523	1,829	2,099	2,539	2,209	2,517	2,390

< abaixo do limite de detecção do aparelho

Tabela 12 - Concentração de metais na amostra RP6 (1,4 – 1,6m) em diferentes pHs no período de 24 horas.

RP6 (1,4 - 1,6 m)							
Parâmetros	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
Cd (mg/L)	0,078	0,063	0,065	0,048	0,050	0,055	0,043
Pb (mg/L)	0,39	0,47	0,50	0,94	0,50	0,53	0,40
Cu (mg/L)	0,020	0,015	0,025	0,017	0,017	0,022	0,017
Cr (mg/L)	0,082	0,080	0,090	0,088	0,083	0,078	0,091
Ni (mg/L)	0,110	0,108	0,112	0,107	0,114	0,115	0,109
Zn (mg/L)	12,40	3,276	6,137	2,609	1,898	2,525	1,544

< abaixo do limite de detecção do aparelho

Tabela 13 - Concentração de metais na amostra RP6 (2,0 – 2,2m) em diferentes pHs no período de 24 horas.

RP6 (2,0 - 2,2 m)							
Parâmetros	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
Cd (mg/L)	0,064	0,046	0,040	0,040	0,042	0,042	0,042
Pb (mg/L)	0,40	0,36	0,35	0,44	0,48	0,42	0,43
Cu (mg/L)	0,009	0,007	0,003	0,011	0,013	0,013	0,005
Cr (mg/L)	0,059	0,065	0,081	0,083	0,073	0,060	0,076
Ni (mg/L)	0,113	0,092	0,089	0,082	0,098	0,092	0,091
Zn (mg/L)	10,83	4,600	3,007	2,669	2,994	3,438	2,774

< abaixo do limite de detecção do aparelho

Não há um padrão de variação para as concentrações de Cd nos diferentes pHs e profundidades, sendo o maior valor encontrado na profundidade 0,4 - 0,6 m, em pH2 (0,244 mg/L) e o menor, na profundidade 0,0 – 0,2 m, em pH 4 (0,026 mg/L). De maneira geral, a maior liberação de Cd foi em pH = 2,0 para todas as amostras.

Para o Pb, a amostra com as menores concentrações foi a RP6 (0,0 – 0,2 m) e as maiores, encontram-se na amostra RP6 (1,4 – 1,6 m). Em relação ao pH, de modo geral, as maiores liberações ocorreram em pH = 7,0.

As concentrações de Cu foram baixas em todas as profundidades e pHs analisados, sendo o maior valor encontrado em pH 2 e profundidade 0,4 – 0,6 m (0,027 mg/L).

Quanto ao Cr, até a profundidade 1,0 – 1,2 m, as concentrações são sempre menores que 0,005 mg/L (limite de detecção do aparelho), no entanto, nas bases da pilha RP6 (profundidades 1,4 – 1,6 m e 2,0 – 2,0m), as concentrações são mais elevadas, variando de 0,05 a 0,091 mg/L.

As concentrações de Zn são relativamente altas, quando comparadas com os demais metais estudados, sendo as maiores liberações observadas em pHs mais ácidos. O resultado mais elevado (18,45 mg/L), foi encontrado em pH 2, na amostra RP6 (0,4 – 0,6 m). Para todas as amostras, as maiores liberações de Zn foram em pH = 2,0. Observou-se que a amostra em que ocorreram as maiores concentrações de Zn e Cd na concentração total, foram as quais se identificou maiores liberações no ensaio de variação de pH (0,4 – 0,6 m).

Foi detectada alta variação nas concentrações de Ni durante a variação de pH. Em determinadas profundidades como, 0,0 – 0,2; 0,2 – 0,4 e 1,4 – 1,6 m, os maiores valores foram verificados em meio neutro (pH=7). Já nas profundidades 0,4 - 0,6 e 2,0 – 2,2 m, as maiores concentrações foram detectadas em meio ácido (pH=2).

Jardim (2013), encontrou as maiores concentrações, para todos os metais, no pH mais ácido testado (pH = 2). Raimondi (2014) também encontrou os maiores valores de Zn e Pb em pH mais ácido (pH = 3). Já para o Cd e o Ni, as concentrações mais significativas foram detectadas em pH = 5. Jardim (2013), também encontrou baixas concentrações para o Cu e o Cr no perfil RP7.

Além das concentrações e do ensaio de liberação com o tempo, também foram realizados ensaios de lixiviação e solubilização (Tabelas 14 e 15). As análises químicas totais fornecem indicativo da concentração, enquanto que os ensaios de liberação, lixiviação e solubilização indicam se os metais estão sendo liberados ou não, independente da concentração.

Tabela 14 - Concentração de metais potencialmente tóxicos no extrato lixiviado e comparação com os valores de referência da norma NBR 10.004.

Parâmetro		Amostra (m)						Valores de referência – ABNT NBR 10.004 Limite máximo no extrato lixiviado (mg/L)
		0,0 - 0,2*	0,2 - 0,4	0,4 - 0,6	1,0 - 1,2	1,4 - 1,6	2,0 - 2,2	
Zn	mg/L	41,75	30,15	54,17	28,61	41,13	28,05	NE
Pb	mg/L	26,2	33,1	50,9	45	31,5	51,5	1
Cd	mg/L	0,396	0,323	0,335	0,281	0,285	0,28	0,5
Ni	mg/L	0,198	0,183	0,21	0,227	0,234	0,1	NE
Cu	mg/L	0,281	0,266	0,268	0,278	0,231	0,93	NE
Cr	mg/L	0,055	0,056	0,064	0,075	0,077	0,02	5

0,0 – 0,2* - Valor extraído de Raimondi (2014)

NE – Não estabelecido pela norma ABNT 10.004:2004

Os resultados obtidos no ensaio de lixiviação, quando comparados com os valores de referência da ABNT 10.004, mostram que o Cd e o Cr total não estão sendo lixiviados (valores inferiores ao limite máximo no extrato lixiviado - NBR 10.004), ao passo a concentração de Pb é cinquenta vezes maior do que o preconizado na norma 10.004 (amostra 2,0 - 2,2 m) (Tabela 14).

Ainda, de acordo com a Tabela 14, nota-se que o Zn, mesmo não tendo valor de referência para comparação, também está sofrendo lixiviação, chegando a 54,17 mg/L na profundidade 0,4 – 0,6 m (mesma amostra na qual foi identificada a maior concentração total deste elemento e maior liberação em pH = 2,0). Assim sendo, conforme norma ABNT 10.004, este rejeito pode ser classificado como resíduo Classe I (perigoso).

Tanto Jardim (2013), quanto Raimondi (2014), encontram valores muito próximos de liberação de metais no ensaio de lixiviação, sendo os valores de Zn e Pb os que ultrapassam, de forma significativa, os limites estabelecidos pela ABNT NBR 10.004. Ambas classificaram o rejeito como Classe I – Perigoso.

Além do ensaio de lixiviação, foi realizado ensaio de solubilização (Tabela 15).

Tabela 15 - Comparação da concentração de metais potencialmente tóxicos obtida no ensaio de solubilização com os valores de referência da norma NBR 10.004.

Parâmetro		Profundidade (m) Perfil RP6						Valores de referência – ABNT NBR 10.004 Limite máximo no extrato solubilizado (mg/L)
		0,0 - 0,2*	0,2 - 0,4	0,4 - 0,6	1,0 - 1,2	1,4 - 1,6	2,0 - 2,2	
Zn	mg/L	5,71	0,55	8,52	6,046	3,043	5,19	5
Pb	mg/L	0,38	0,61	0,83	0,73	0,82	0,4	0,01
Cd	mg/L	0,22	0,09	0,256	0,155	0,122	0,151	0,005
Ni	mg/L	0,1	0,188	0,183	0,196	0,187	0,021	NE
Cu	mg/L	0,004	0,018	0,029	0,027	0,028	<0,003	2
Cr	mg/L	0,028	0,04	0,067	0,066	0,048	0,024	0,05

0,0 – 0,2* - Valor extraído de Raimondi (2014)

NE – Não estabelecido pela norma ABNT 10.004:2004

< - Abaixo do limite de detecção do aparelho

Comparando-se os resultados obtidos no ensaio de solubilização com os valores de referência da norma ABNT 10.004, verificou-se que a concentração de Pb no extrato solubilizado está muito elevada, chegando a atingir valor 83 vezes acima do valor de referência para este metal (profundidade 0,4 – 0,6 m). Ainda de acordo com a Tabela 15, outro metal para o qual se obteve concentração elevada no extrato solubilizado foi o Cd, ultrapassando em 50 vezes o valor de referência da norma NBR 10.004 para este metal (no ensaio de lixiviação este metal não ultrapassou o limite máximo permitido pela norma NBR 10.004 no extrato lixiviado).

Conforme a Tabela 15, apesar da concentração de Zn no extrato solubilizado ter alguns valores superiores a 5 mg/L, está próxima ao valor estipulado na norma 10.004 da ABNT. O Cr, Cu e Ni, no extrato solubilizado estão abaixo do valor de referência (norma ABNT 10.004), como pode ser verificado na Tabela 15.

O ensaio de solubilização indicou que o Pb, Cd e Zn contidos nos rejeitos de mineração não são inertes, sendo solubilizados em água. Conforme norma ABNT 10.004 os rejeitos foram classificados como resíduos sólidos Classe I – perigosos, pois as concentrações destes metais nos extratos lixiviados e solubilizados ultrapassam os valores de referência contidos na norma ABNT NBR 10.004.

O trabalho realizado por Jardim (2013), apresenta concentrações de Zn, Pb e Cd muito maiores do que os valores limites estabelecidos na norma, assim como o presente estudo, excluindo-se a profundidade 0,2 – 0,4 m, cuja concentração de Zn não ultrapassou o valor limite estabelecido na ABNT NBR 10.004. Os ensaios de solubilização realizados por Raimondi (2014) mostram resultados muito similares

aos encontrados neste trabalho, com exceção da amostra RP8, em que se identificaram valores elevados apenas para Pb e Cd.

6.3. Mineralogia do Rejeito

Também, foram realizadas análises em MEV/EDS para verificação da composição dos rejeitos.

Para a detecção dos metais potencialmente tóxicos, em MEV/EDS, optou-se por utilizar imagens com elétrons retro espalhados. A seguir, serão apresentadas as imagens e os respectivos EDS das amostras RP6 (profundidades 0,0 - 0,2m; 0,2 – 0,4 m; 0,4 – 0,6 m; 1,0 – 1,2 m; 1,4 - 1,6 m e 2,0 - 2,2 m), visando verificar as diferenças composicionais e morfológicas destes materiais.

RP6 - Profundidade de 0,0 - 0,2 m

A Figura 18 exibe a imagem com os diferentes grãos obtidos na amostra de rejeito referente à profundidade de 0,0-0,2 m. Nesta imagem foram analisados em EDS três grãos (análise pontual), conforme Figura 19.

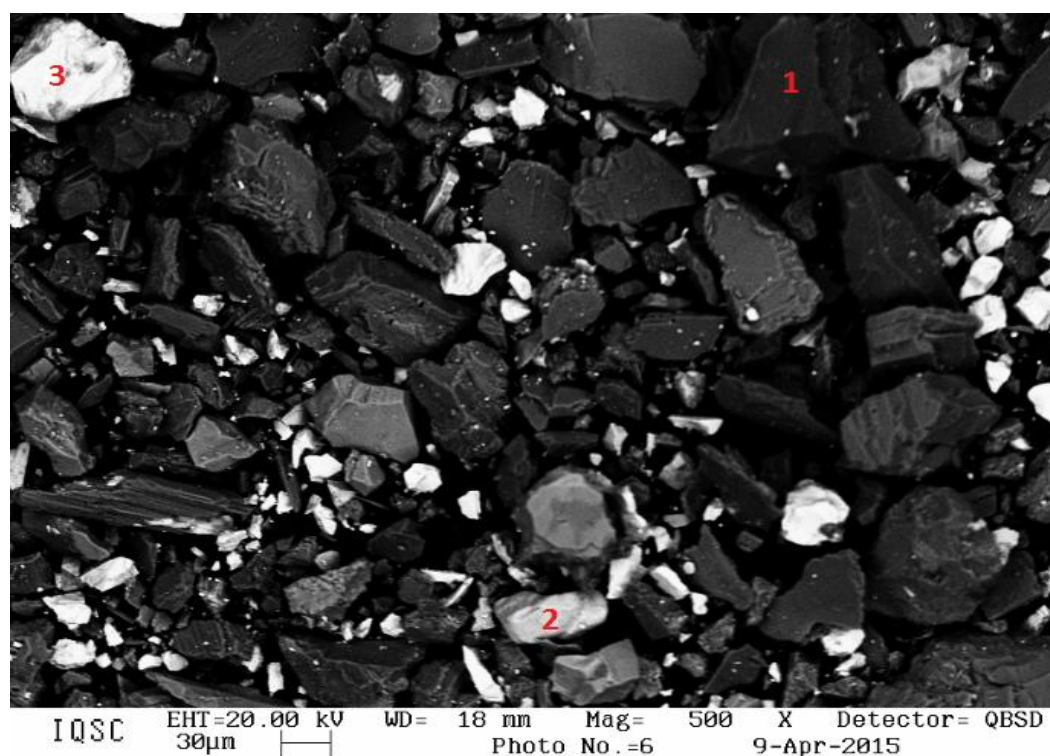


Figura 18 - Imagem do rejeito coletado na profundidade 0,0 - 0,2 m. Nesta imagem foram selecionados três pontos para realização de análise pontual (EDS).

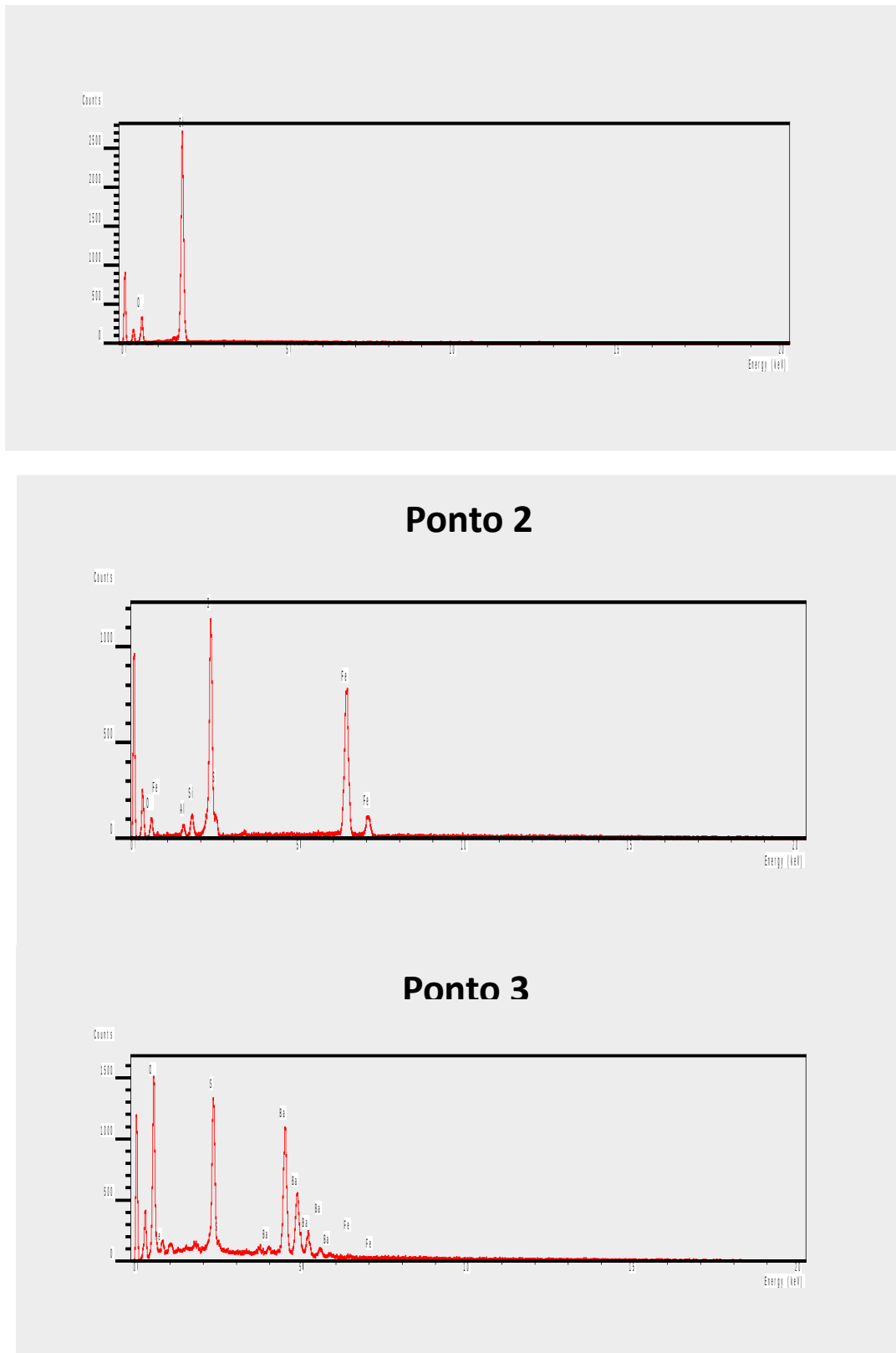


Figura 19 - EDS dos pontos 1, 2 e 3 indicados na Figura 18.

O grão representado pelo número 1 na Figura 18 é composto por O e Si, conforme Tabela 16. Trata-se de um grão de quartzo, mineral muito comum na região de estudo.

Tabela 16 - Composição percentual do ponto 1 da Figura 18. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	40,61
Si	59,39

O grão número 2 da Figura 18 é composto por O, Al, Si, S e Fe, conforme mostrado na Tabela 17. Possivelmente, trata-se da pirita associada com outros elementos.

Tabela 17 - Composição percentual do ponto 2 da Figura 18. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	10,04
Al	1,51
Si	2,78
S	24,06
Fe	61,61

O grão de número 3 da Figura 18 é constituído por O, S, Fe, e Ba, nas proporções contidas na Tabela 18. Trata-se da barita associada com outros elementos. A barita é um mineral muito comum nas rochas da região do Vale do Ribeira.

Tabela 18 - Composição percentual do ponto 3 da Figura 18. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	38,91
S	12,00
Fe	0,44
Ba	48,65

O grão de número 4 encontra-se representado na Figura 20 e sua composição na Tabela 19.

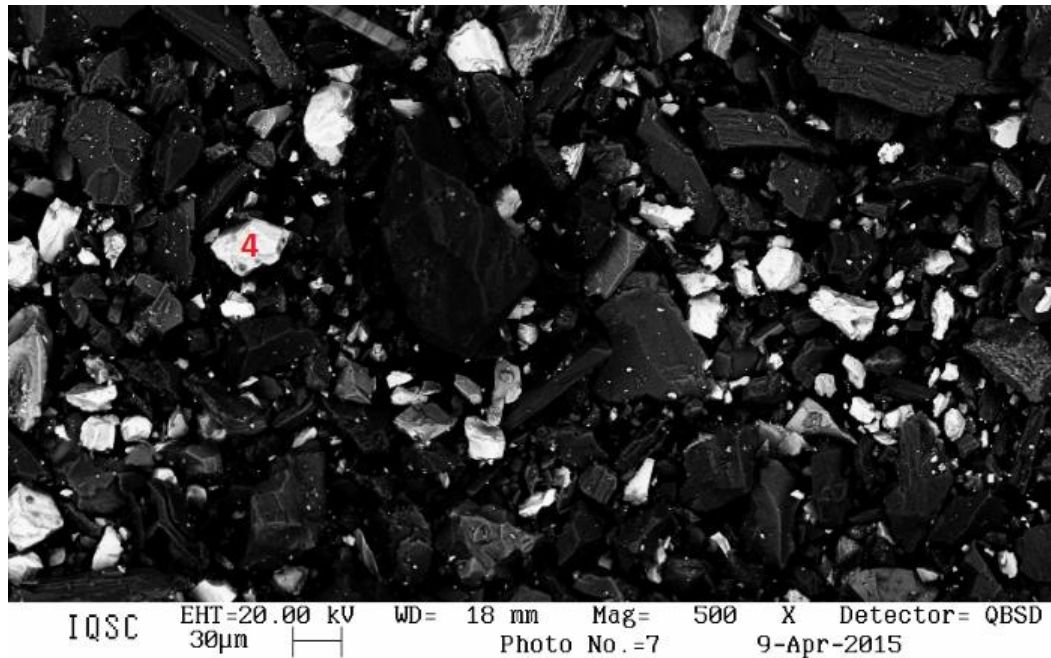


Figura 20 - Ponto número 4 na imagem do rejeito coletado na profundidade 0,0 - 0,2 m.

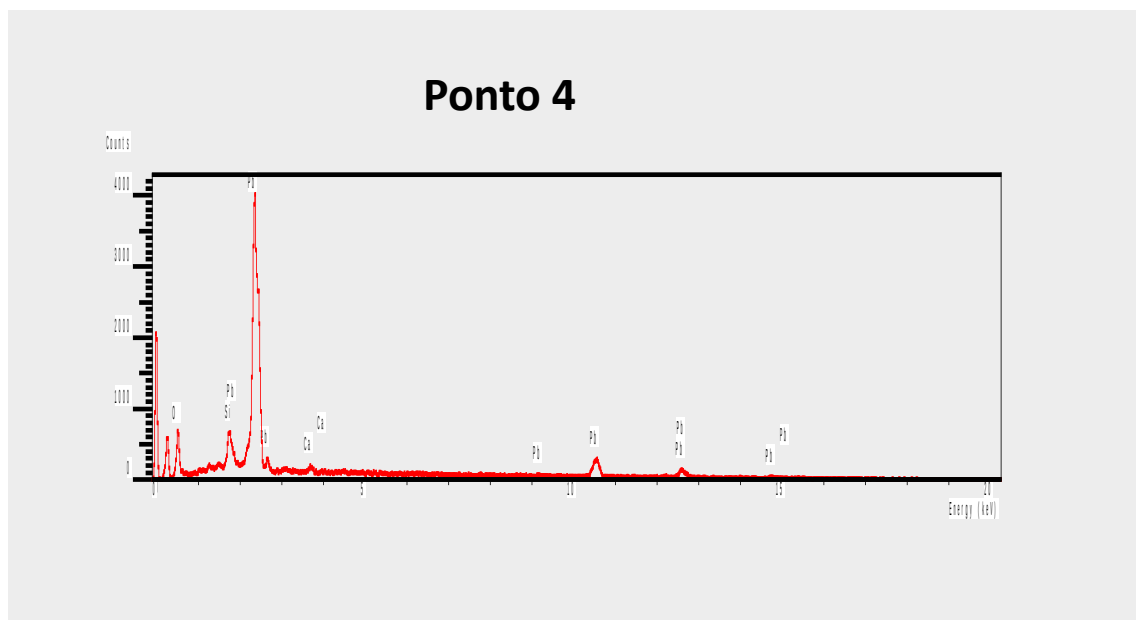


Figura 21 - EDS do ponto 4 indicado na Figura 20.

O grão claro (ponto 4) da Figura 20 é composto predominantemente por Pb (71,79 %) e O (24,40 %) (Tabela 19), tratando-se portanto de um óxido de Pb

(Tabela 19). Raimondi (2014), encontrou esta mesma composição nas análises do perfil RP6.

Tabela 19 - Composição percentual do ponto 4 da Figura 20. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	24,40
Si	2,79
Ca	1,03
Pb	71,79

RP6 - Profundidade de 0,2 - 0,4 m

A Figura 22 exibe a imagem com os diferentes grãos obtidos na amostra de rejeito referente à profundidade de 0,2 - 0,4 m. Nesta imagem foram analisados em EDS três grãos (análise pontual) (Figura 23).

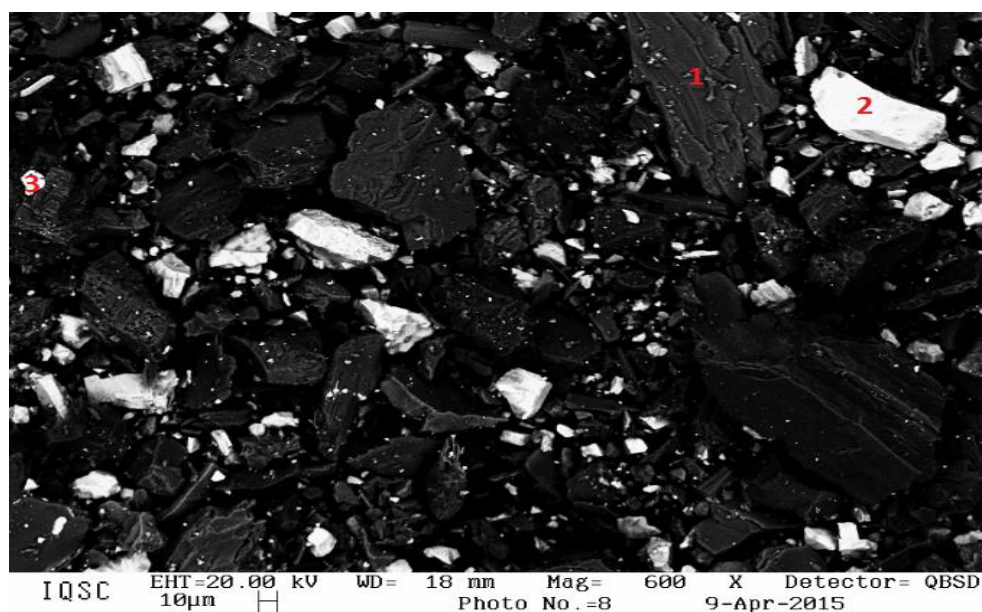


Figura 22 - Imagem do rejeito coletado na profundidade 0,2 - 0,4 m.

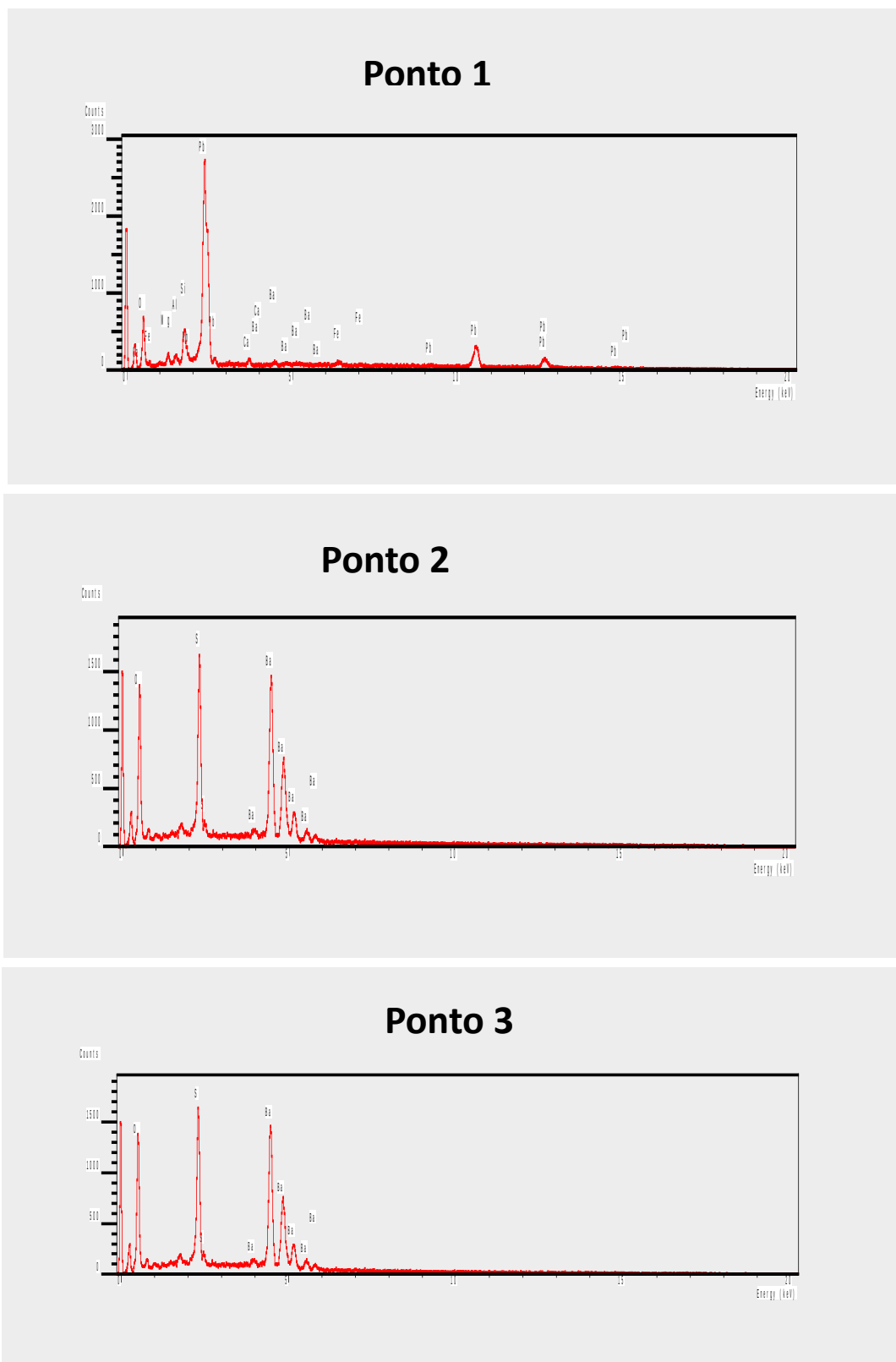


Figura 23 - EDS dos pontos 1, 2 e 3 indicados na Figura 22.

O ponto 1 (Figura 22) é composto por elementos variados como O, Mg, Al, Si, Ca, Fe, Ba e Pb, seguindo a composição mostradas na Tabela 20. Possivelmente,

trata-se de um óxido de Pb associado com outros elementos, conforme já havia sido exposto por Raimondi (2014), comprovando os resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 20 - Composição percentual do ponto 1 da Figura 22. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	28,97
Mg	1,19
Al	0,76
Si	3,08
Ca	1,08
Fe	1,15
Ba	2,30
Pb	61,48

O ponto 2 (Figura 22) é composto por O, S e Ba (Tabela 21), tratando-se da barita.

Tabela 21 - Composição percentual do ponto 2 da Figura 22. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	31,89
S	12,59
Ba	55,52

O ponto 3 (Figura 22) é composto por O, Mg, Al, Si, K, Ti e Fe, de acordo com a Tabela 22.

Raimondi (2014) também verificou a presença de Ca e Mg em quase todos os pontos analisados, indicando a presença de dolomita, que juntamente com a calcita, formam os principais constituintes das rochas encaixantes, refletindo a litologia do local. Além destes elementos, a autora detectou a presença de barita e óxidos de Pb em todos os perfis analisados (RP4, RP5, RP6, RP7 e RP8).

Tabela 22 - Composição percentual do ponto 3 da Figura 22. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	35,17
Mg	8,43
Al	9,61
Si	19,57
K	9,85
Ti	1,75
Fe	15,61

O ponto 4, representado na Figura 24 é composto por Fe, Pb, Ca, Ti, K, S e Mg (Figura 25 e Tabela 23).

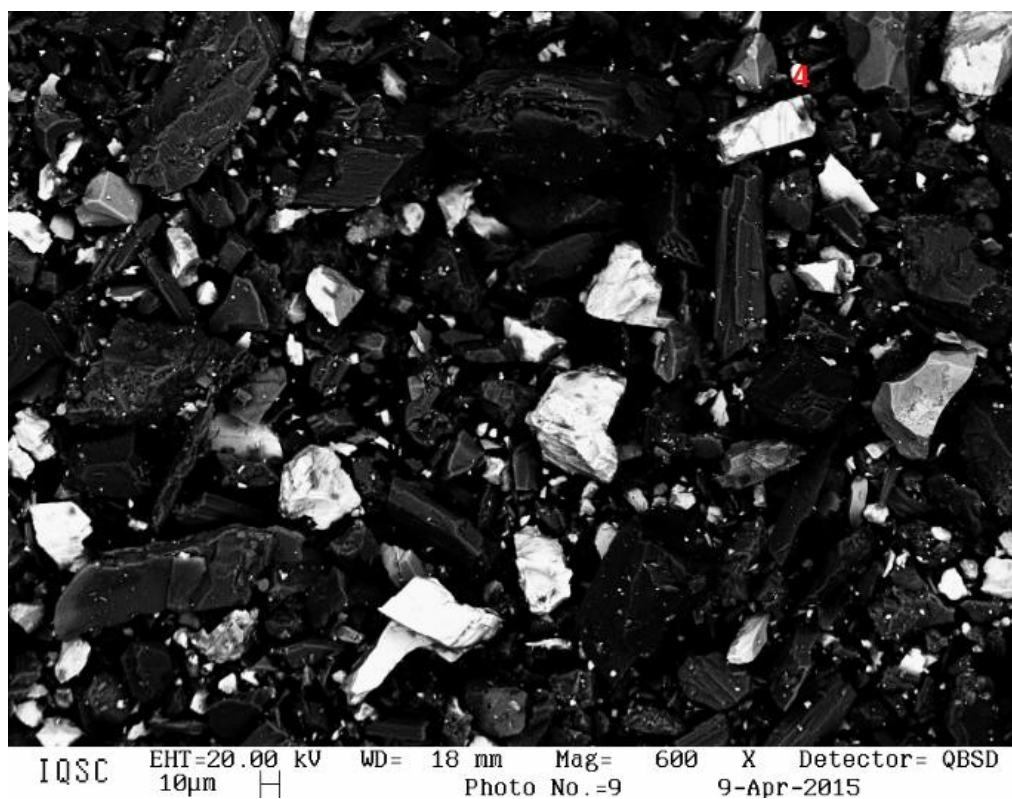


Figura 24 - Ponto 4 selecionado na imagem do rejeito coletado na profundidade 0,2 - 0,4 m

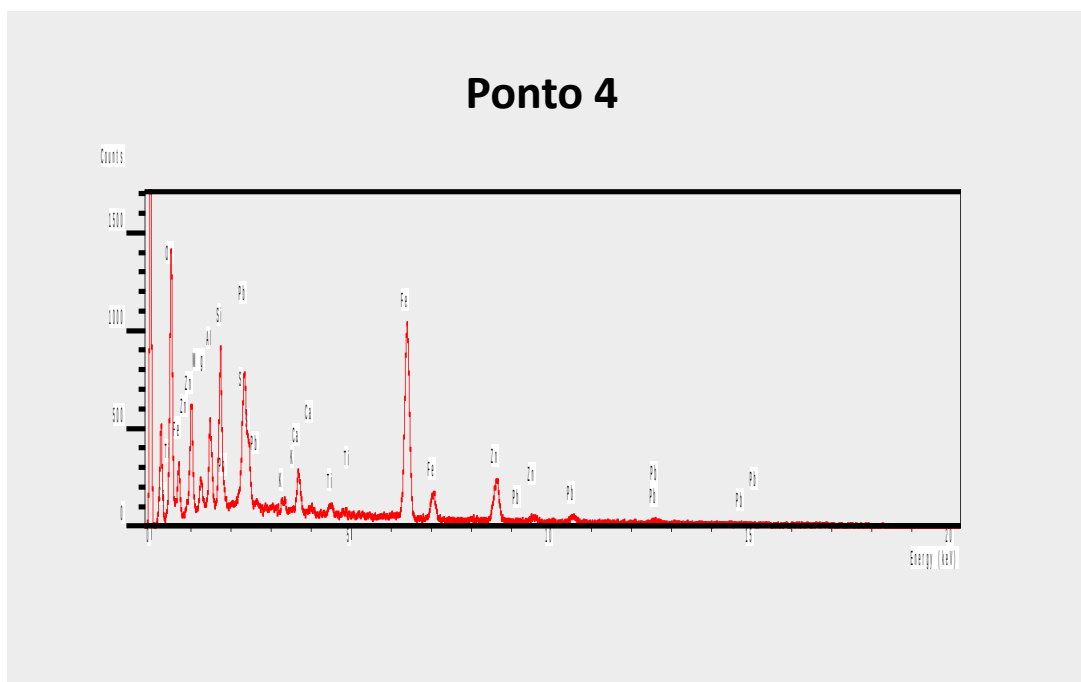


Figura 25 - EDS do ponto 4 indicado na Figura 24.

Tabela 23 - Composição percentual do ponto 4 da Figura 24. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	19,75
Al	0,79
Si	2,05
K	0,76
Ca	1,06
Ba	5,52
Pb	70,07

O ponto 5 encontra-se destacado na Figura 26 e foram detectados em sua composição os elementos O, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Fe, Zn, Ba e Pb (Figura 27 e Tabela 24).

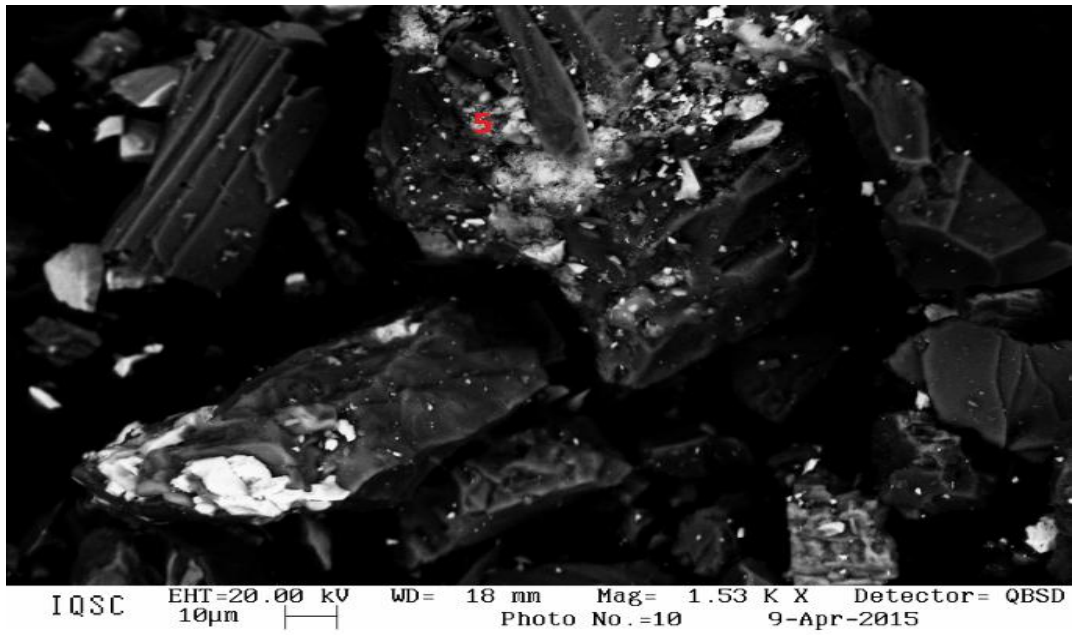


Figura 27 - Ponto 5 selecionado na imagem do rejeito coletado na profundidade 0,2 - 0,4 m

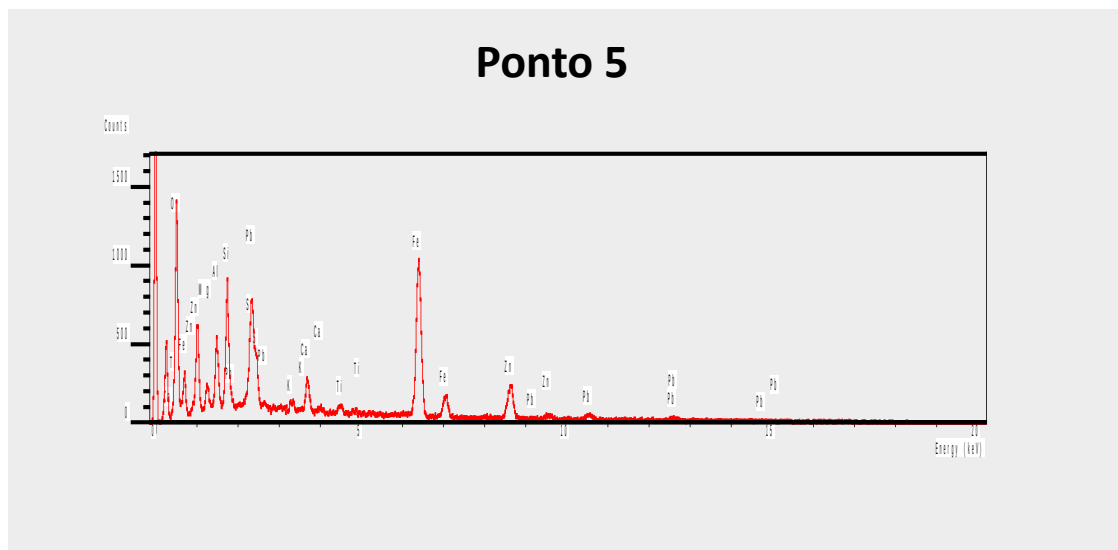


Figura 28 - EDS do ponto 5 indicado na Figura 26.

Tabela 24 - Composição percentual do ponto 5 da Figura 26. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	33,36
Mg	1,57
Al	3,63
Si	5,76
S	2,15
K	0,57
Ca	2,05
Ti	0,39
Fe	24,81
Zn	13,04
Ba	1,18
Pb	11,48

De modo geral, os elementos detectados nesta profundidade são similares aos encontrados nas amostras da profundidade de 0,0 – 0,2 m.

RP6 - Profundidade de 0,4 - 0,6 m

A Figura 28 mostra os pontos de análise pontual (EDS) 1 e 2 (Figura 29) e suas composições encontram-se nas Tabelas 25 e 26, respectivamente.

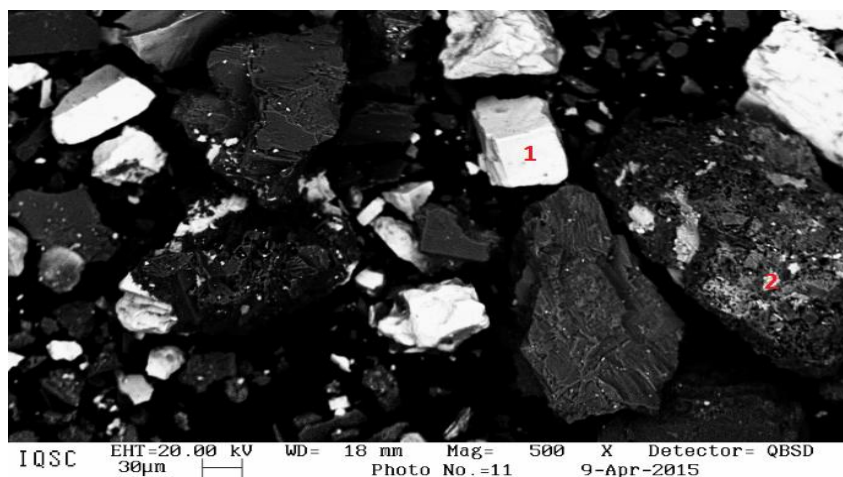


Figura 29 - Imagem do rejeito coletado na profundidade 0,4 - 0,6 m. Nesta imagem foram selecionados dois pontos para realização de análise pontual.

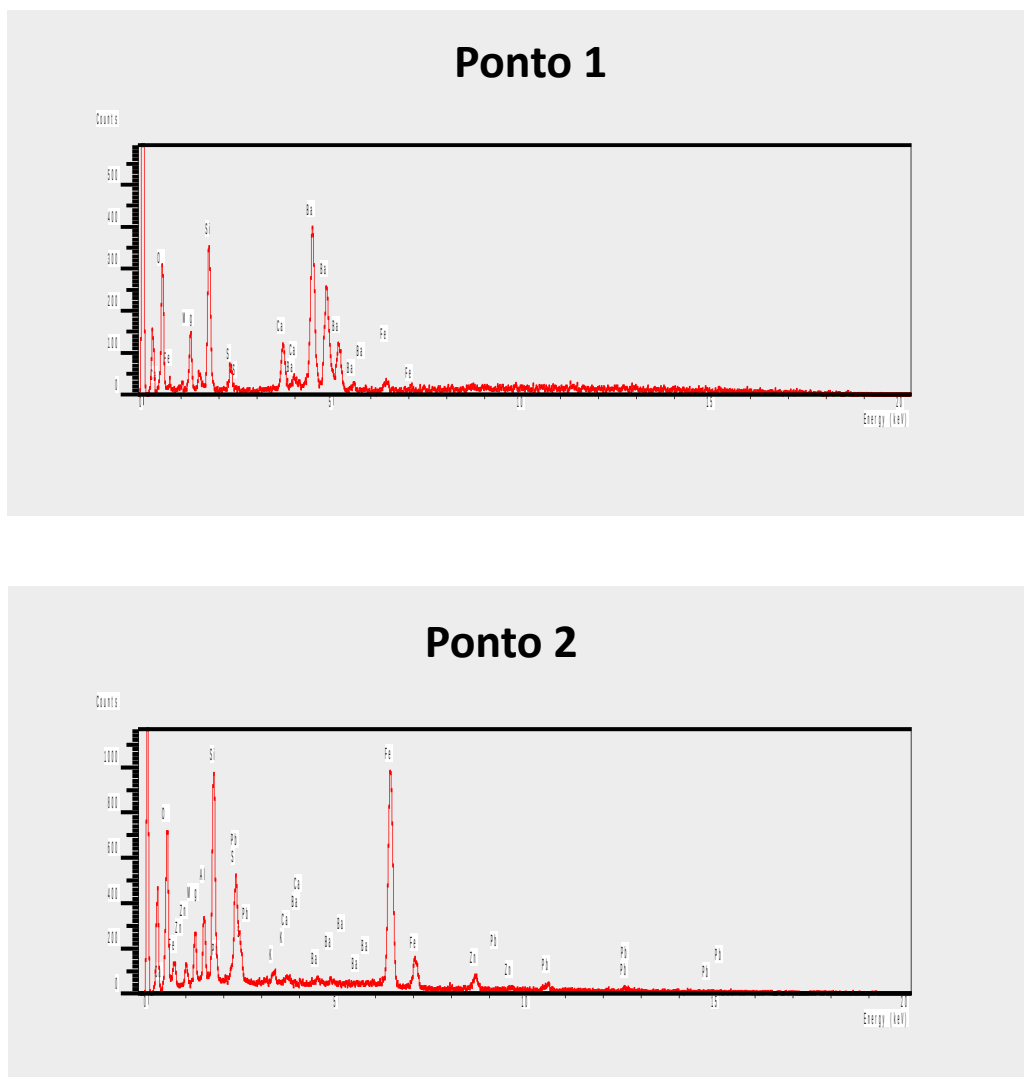


Figura 30 - EDS dos pontos 1 e 2 indicados na Figura 28.

Tabela 25 - Composição percentual do ponto 1 da Figura 28. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	24,41
Mg	4,98
Si	10,71
S	1,57
Ca	3,59
Fe	2,14
Ba	52,60

Tabela 26 - Composição percentual do ponto 2 da Figura 28. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	27,44
Mg	3,34
Al	3,47
Si	10,69
S	3,13
K	0,74
Fe	36,12
Zn	5,52
Ba	1,15
Pb	8,40

O ponto 3 destacado na Figura 30 é composto predominantemente por Pb (82,82%), conforme Figura 31 e Tabela 27, o que justifica a coloração extremamente clara do grão.

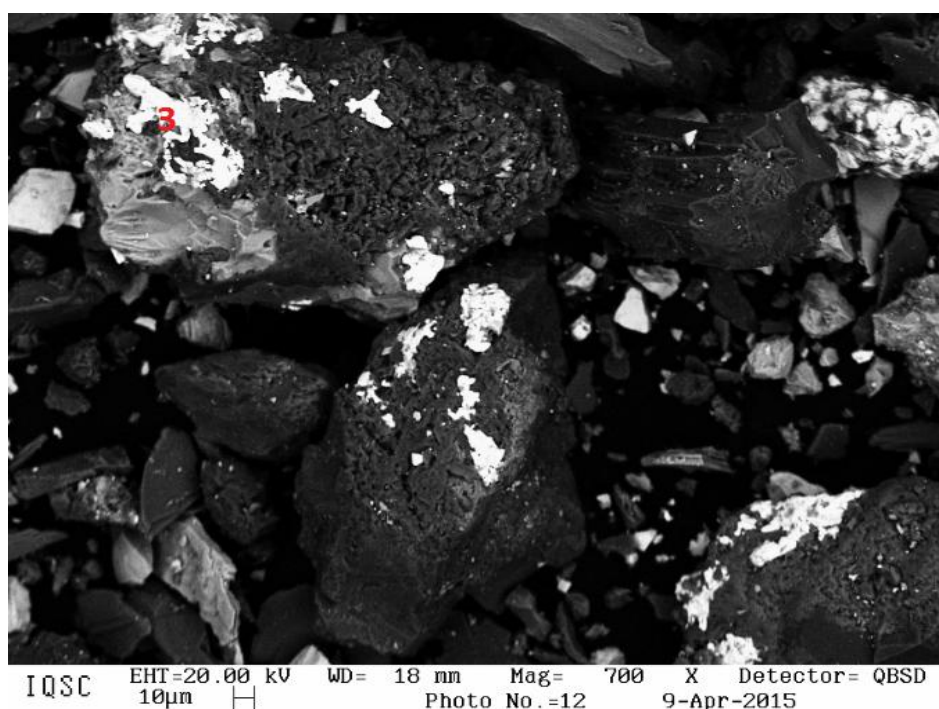


Figura 31 - Ponto 3 selecionado na imagem do rejeito coletado na profundidade 0,4 - 0,6 m.

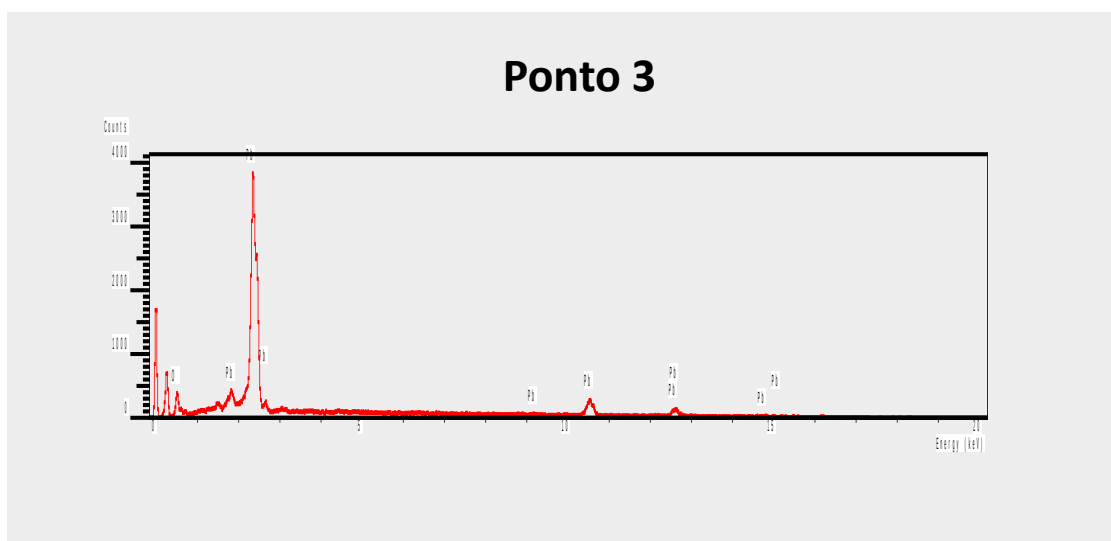


Figura 32 - EDS do ponto 3 indicado na Figura 30.

Tabela 27 - Composição percentual do ponto 3 da Figura 30. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	17,18
Pb	82,82

Nesta amostra nota-se a presença dos mesmos elementos anteriormente detectados. Nessa amostra foi verificado com certa frequência a presença de óxido de Pb.

RP6 - Profundidade de 1,0 - 1,2 m

A Figura 32 exibe os grãos da amostra coletada na profundidade de 1,0 – 1,2 m. Os pontos 1, 2 e 3 encontram-se na Figura 32 e suas composições nas Tabelas 29, 30 e 31, respectivamente.

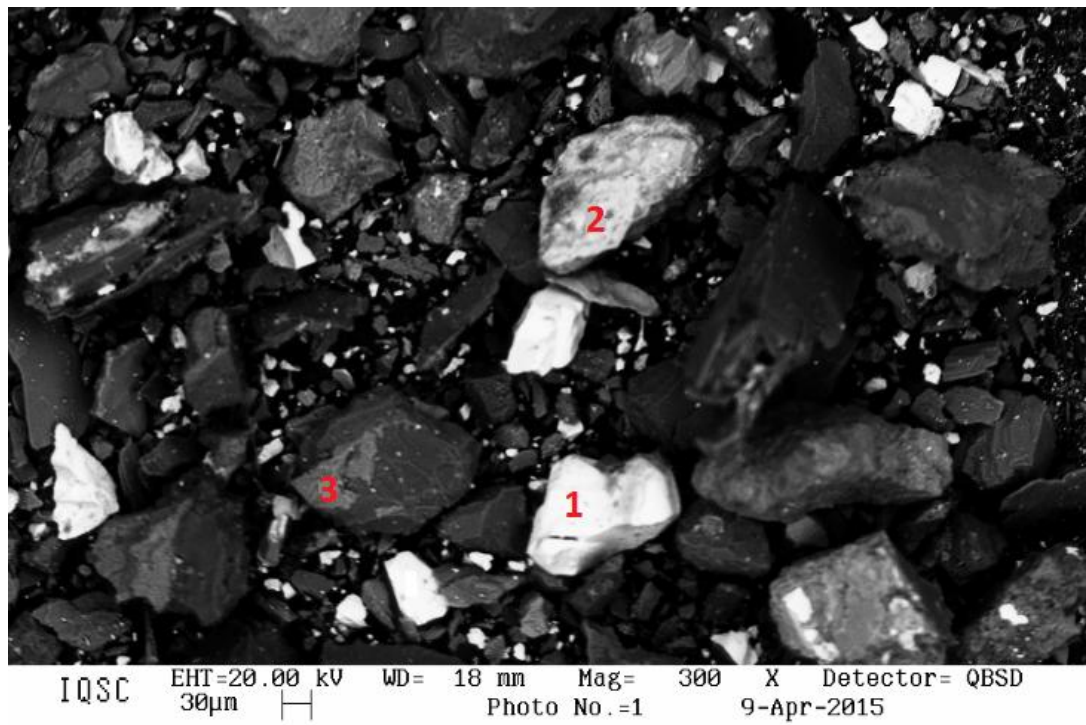
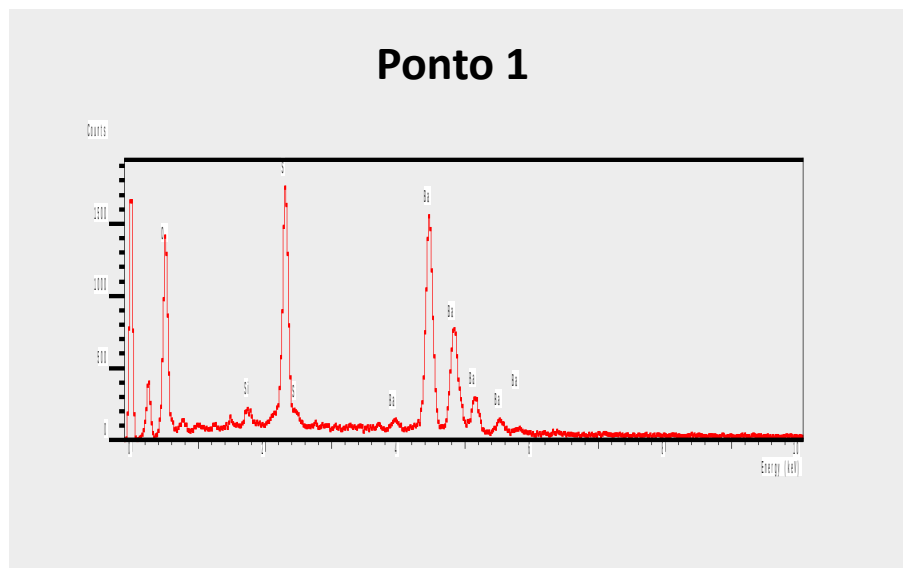


Figura 33 - Imagem do rejeito coletado na profundidade 1,0 - 1,2 m. Nesta imagem foram selecionados três pontos para realização de análise pontual.



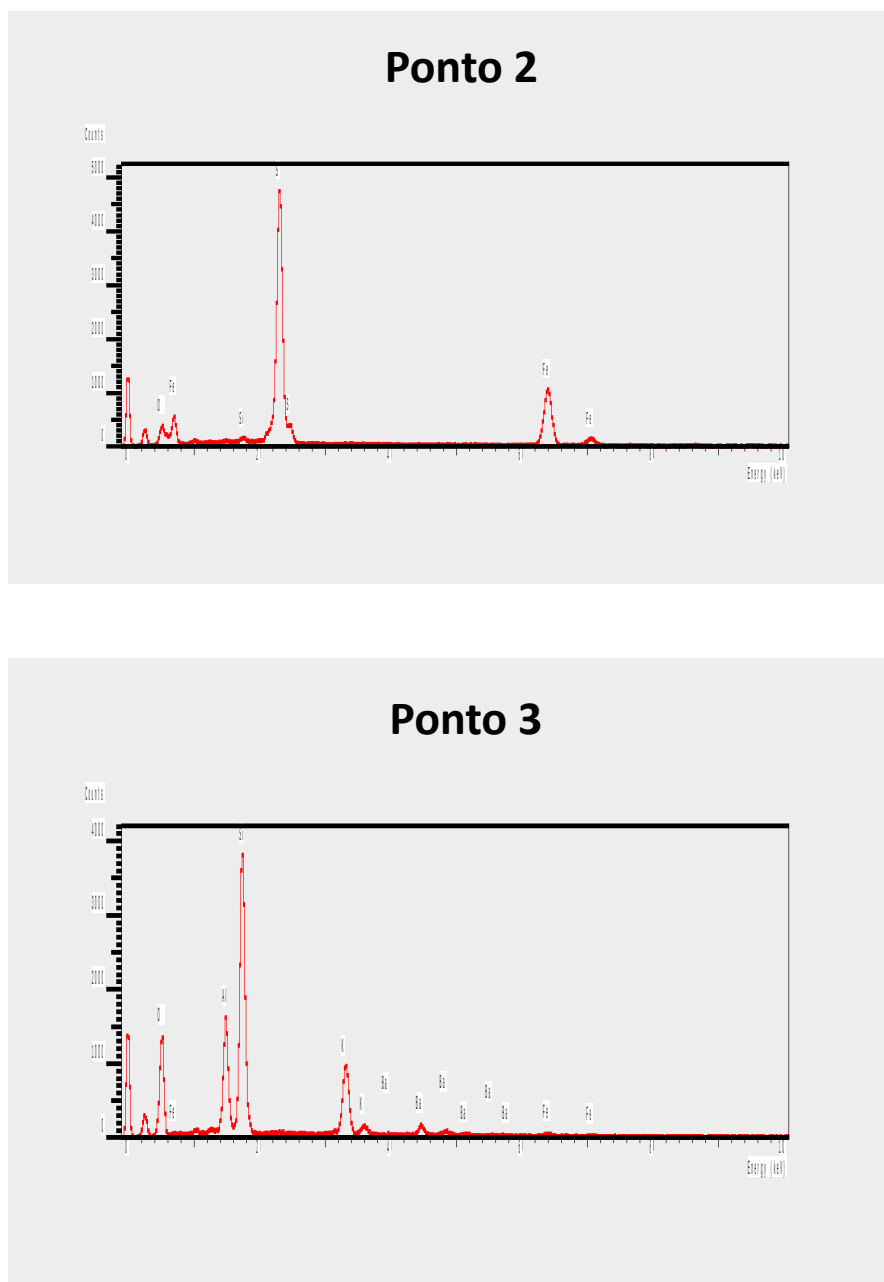


Figura 34 - EDS do ponto 1, 2 e 3 indicados na Figura 32.

Tabela 28 - Composição percentual do ponto 1 da Figura 32. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	30,13
Si	1,07
S	12,89
Ba	55,92

Tabela 29 - Composição percentual do ponto 2 da Figura 32. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	18,94
Si	0,69
S	42,33
Fe	38,04

Tabela 30 - Composição percentual do ponto 3 da Figura 32. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	46,41
Al	9,89
Si	27,56
K	10,19
Fe	0,88
Ba	5,08

Nota-se que o ponto 1 da Figura 32 é uma barita (Tabela 28). O ponto 2 é uma pirita com outros elementos associados (Tabela 29). O ponto 3, possivelmente é quartzo com outros elementos associados.

O ponto 4 encontra-se na Figura 34 e suas composições na Figura 35.

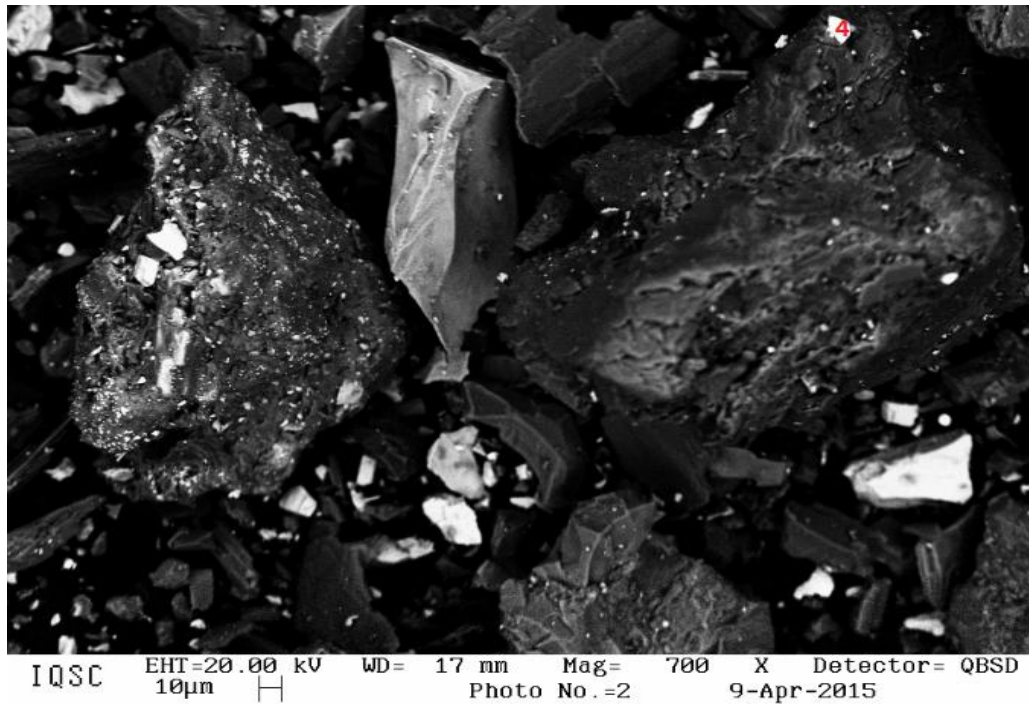


Figura 35 - Ponto 4 selecionado na imagem do rejeito coletado na profundidade 1,0 – 1,2 m.

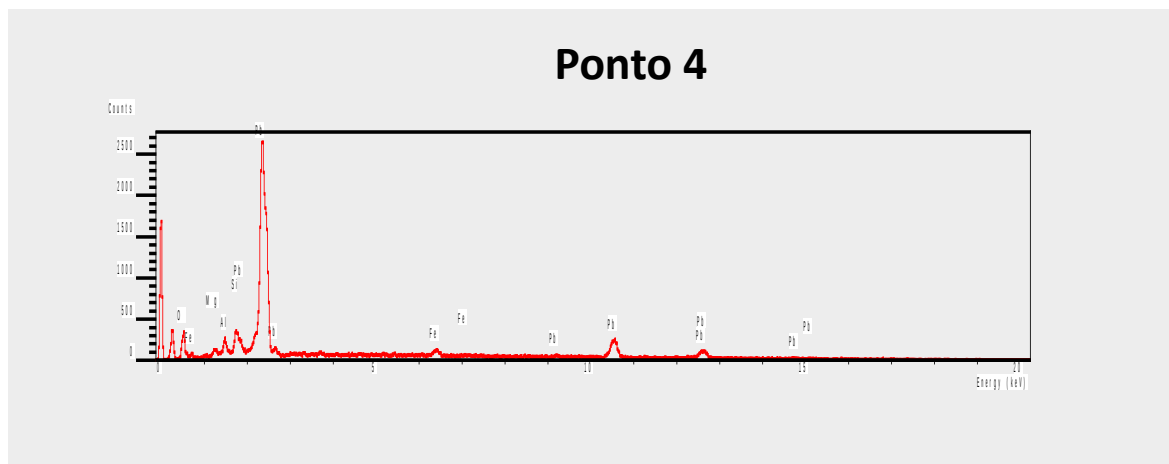


Figura 36 - EDS do ponto 4 indicado na Figura 34.

O grão claro representado pelo ponto 4 que aparece na Figura 34 é composto predominantemente por Pb (73,88%).

Os pontos 5, 6, 7, 8, 9 e 10 encontram-se na Figura 36 e suas composições na Figura 37 e nas Tabelas 31 a 37. A Figura 36 apresenta seis pontos de interesse, sendo o Pb o principal elemento dos pontos 5 e 6 (Tabelas 32 e 33).

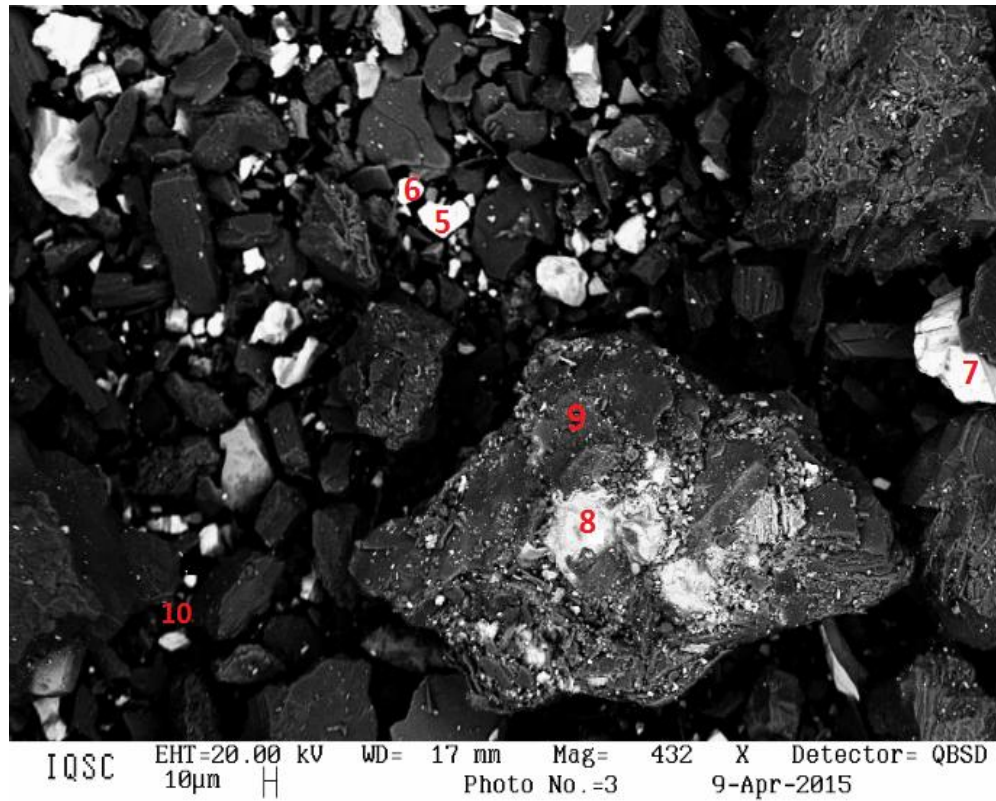
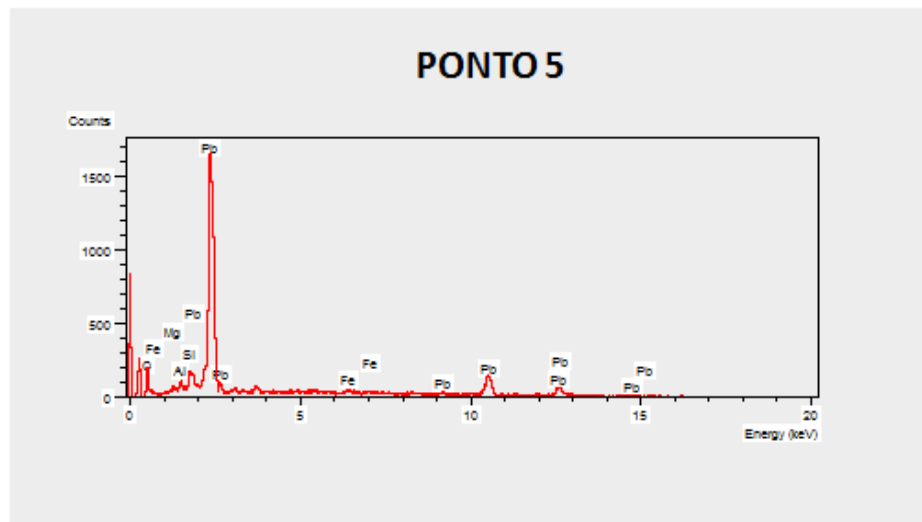
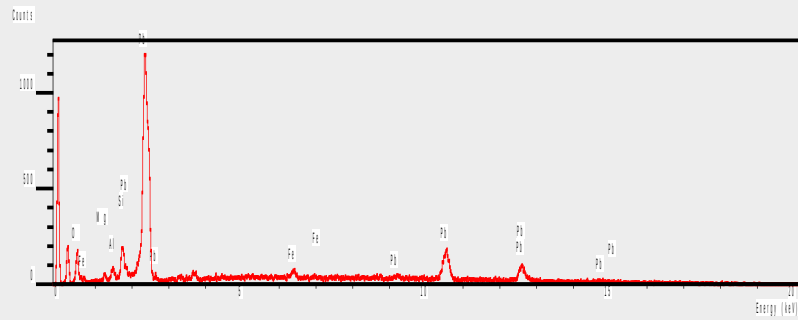


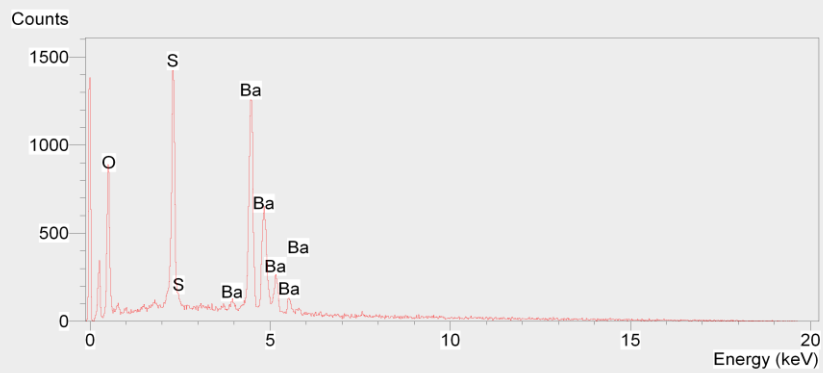
Figura 37 - Imagem do rejeito coletado na profundidade 1,0 – 1,2 m. Nessa imagem foram selecionados os pontos 5,6,7, 8, 9 e 10 para realização a análise pontual.



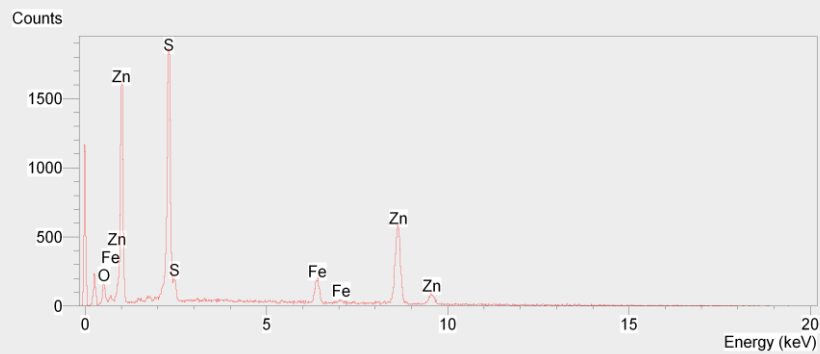
Ponto 6



PONTO 7



PONTO 8



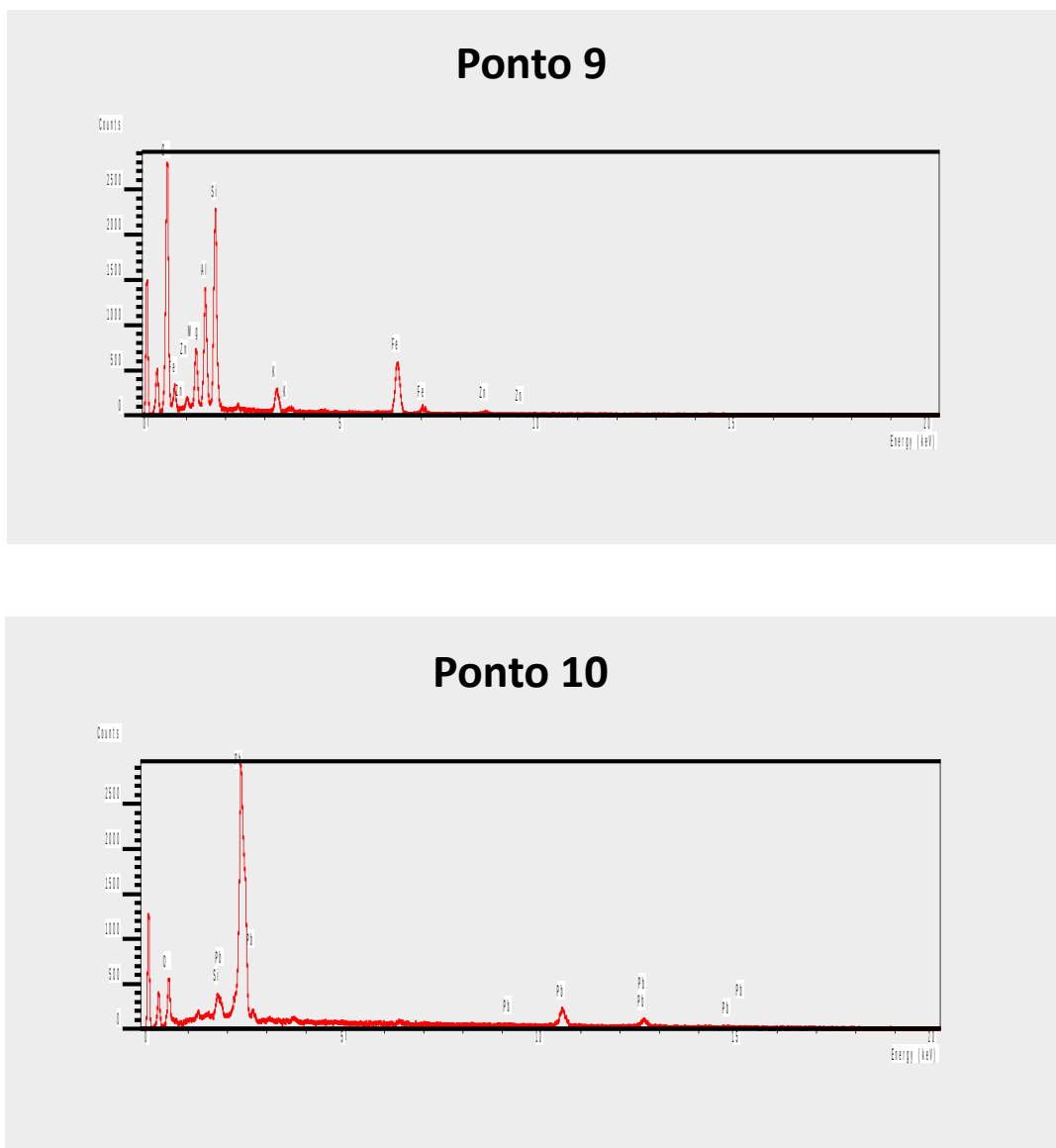


Figura 38 - EDS dos pontos 5, 6, 7, 8, 9 e 10 indicados na Figura 36.

Tabela 31 - Composição percentual do ponto 4 da Figura 34. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	19,52
Mg	0,73
Al	1,41
Si	2,08
Fe	2,38
Pb	73,88

Tabela 32 - Composição percentual do ponto 5 da Figura 36. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	19,77
Mg	0,58
Al	0,79
Si	1,42
Fe	1,22
Pb	76,23

Tabela 33 - Composição percentual do ponto 6 da Figura 36. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	20,97
Mg	0,73
Al	0,99
Si	2,93
Fe	2,65
Pb	71,73

Nota-se nas Tabelas 32 a 34 que a composição das amostras coletadas na profundidade de 1,2 – 1,4 m é similar as das outras amostras analisadas. Observou-se a presença de óxido de Pb e barita.

O ponto 7 é composto predominantemente por Ba e o ponto 8 por Zn, de acordo com as Tabelas 34 e 35.

Tabela 34 - Composição percentual do ponto 7 da Figura 36. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	25,23
S	13,59
Ba	61,18

Tabela 35 - Composição percentual do ponto 8 da Figura 36. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	9,65
S	24,33
Fe	7,08
Zn	58,93

Observando o EDS e a composição do ponto 8 da Figura 36, em que foi identificado alta concentração de Zn (58,93%), nota-se que se trata nitidamente da esfarelita.

Tabela 36 - Composição percentual do ponto 9 da Figura 36. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	54,34
Mg	4,85
Al	8,62
Si	14,85
K	2,13
Fe	13,84
Zn	1,36

Tabela 37 - Composição percentual do ponto 10 da Figura 36. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	25,31
Si	1,69
Pb	73,00

De acordo com as análises pontuais dos pontos 11 e 12 (Figura 38), observa-se que o ponto 11 possui alto percentual de Pb (78,65%), conforme a Tabela 38.

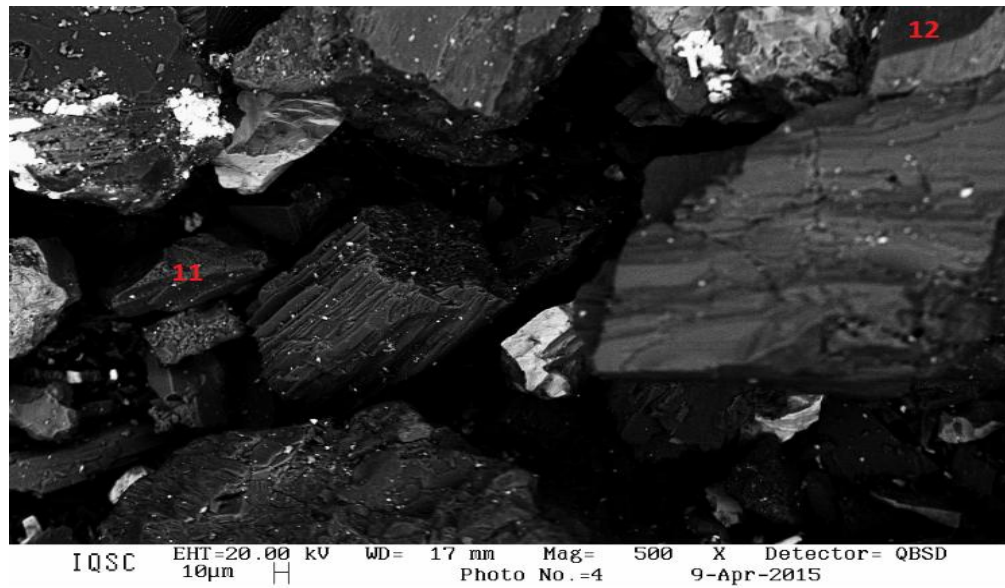
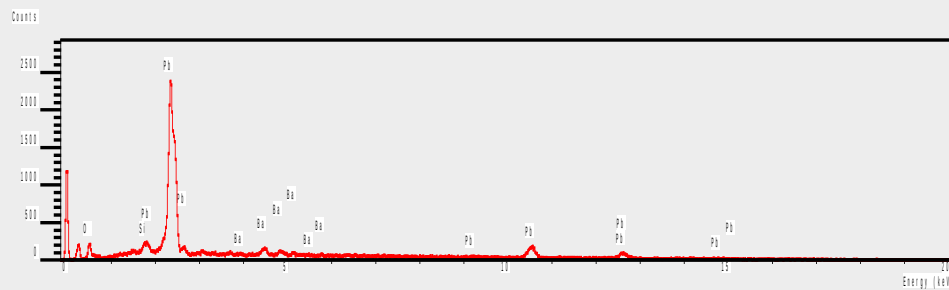


Figura 39 - Imagem do rejeito coletado na profundidade 1,0 – 1,2 m. Nessa imagem foram selecionados os pontos 11 e 12 para realização a análise pontual.

Ponto 11



Ponto 12

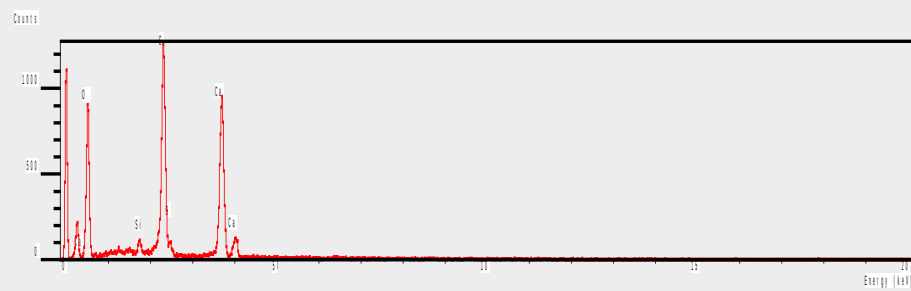


Figura 40 - EDS dos pontos 11 e 12 indicados na Figura 38.

Tabela 38 - Composição percentual do ponto 11 da Figura 38. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	13,21
Si	1,15
Ba	6,99
Pb	78,65

Tabela 39 - Composição percentual do ponto 12 da Figura 38. Resultado obtido em MEV/EDS.

Elemento	Composição (%)
O	66,24
Si	0,90
S	14,75
Ca	18,11

Nota-se nesta amostra a presença dos minerais identificados nas outras profundidades. Nesta profundidade foi detectada a presença de esfalerita (Tabela 35).

RP6 - Profundidade de 1,4 – 1,6 m

Na Figura 40, nota-se que o rejeito coletado na profundidade 1,40 - 1,60 m também é composto por Pb, representado pelo ponto indicado pelo número 1. A Tabela 40 exibe a composição do grão da Figura 40.

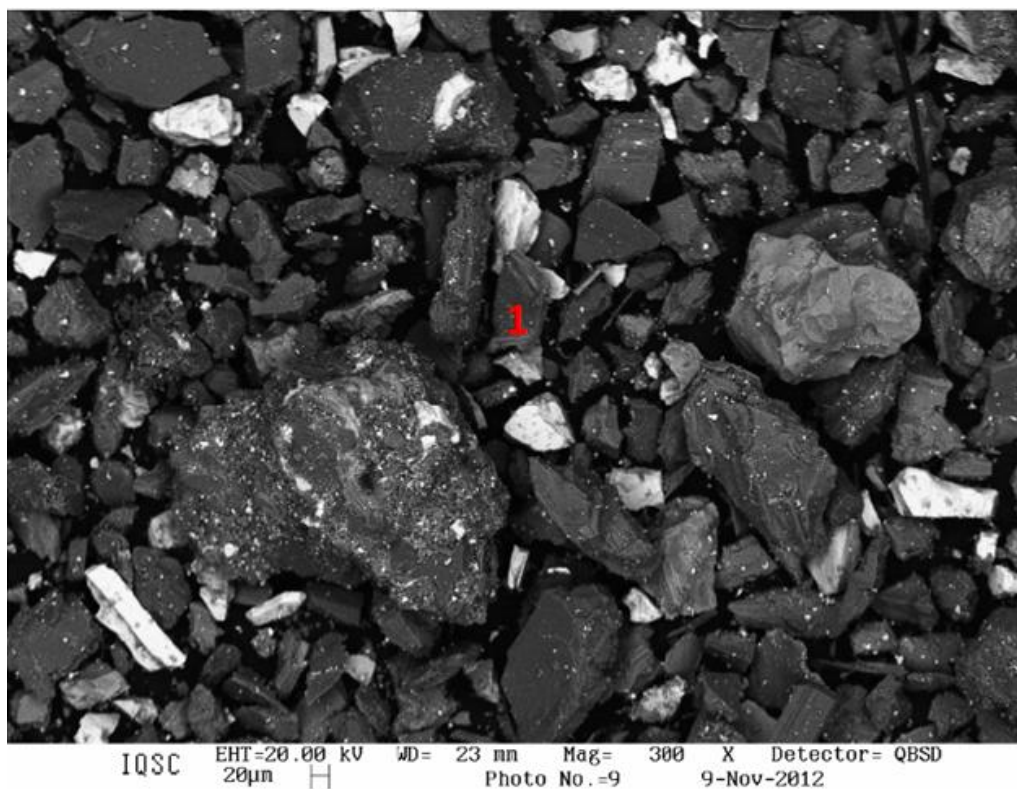


Figura 41 - Ponto 1 selecionado na imagem do rejeito coletado na profundidade 1,4 – 1,6 m.

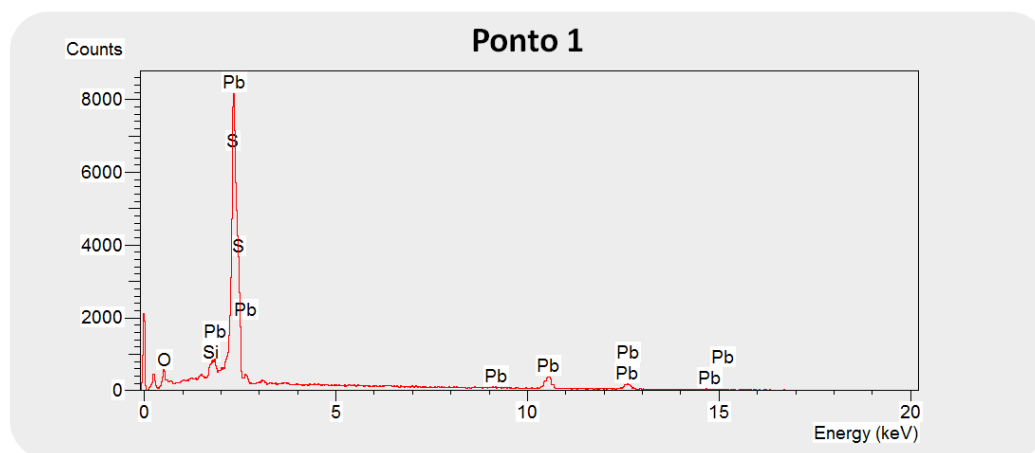


Figura 42 - EDS do ponto 1 indicado na Figura 40.

Tabela 40 - Composição percentual do ponto 1 da Figura 40.

Elemento	Composição (%)
O	11,47
Si	1,40
S	12,18
Pb	74,96

No caso da amostra coletada na profundidade de 1,40 - 1,60 m, nota-se que o Pb (74,96 %) está associado com o S (12,18 %), ou seja, ele está na forma de sulfeto (galena), e também na forma de óxido.

RP6 - Profundidade de 2,0 – 2,2 m

Na Figura 42, tem-se a imagem dos grãos da amostra coletada na profundidade de 2,0 – 2,2 m.

Os pontos brancos do grão 1 da Figura 42 são compostos por Pb, S, Si e O. A Tabela 41 exibe essa composição.

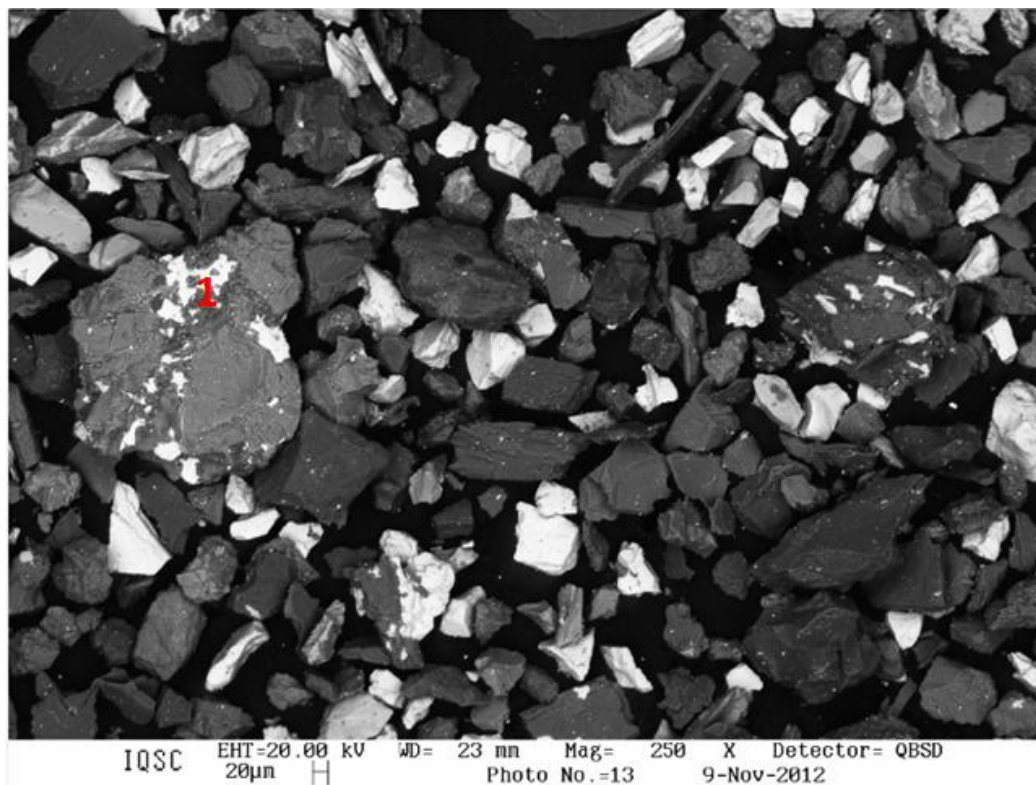


Figura 43 - Ponto 1 selecionado na imagem do rejeito coletado na profundidade 2,0 - 2,2 m.

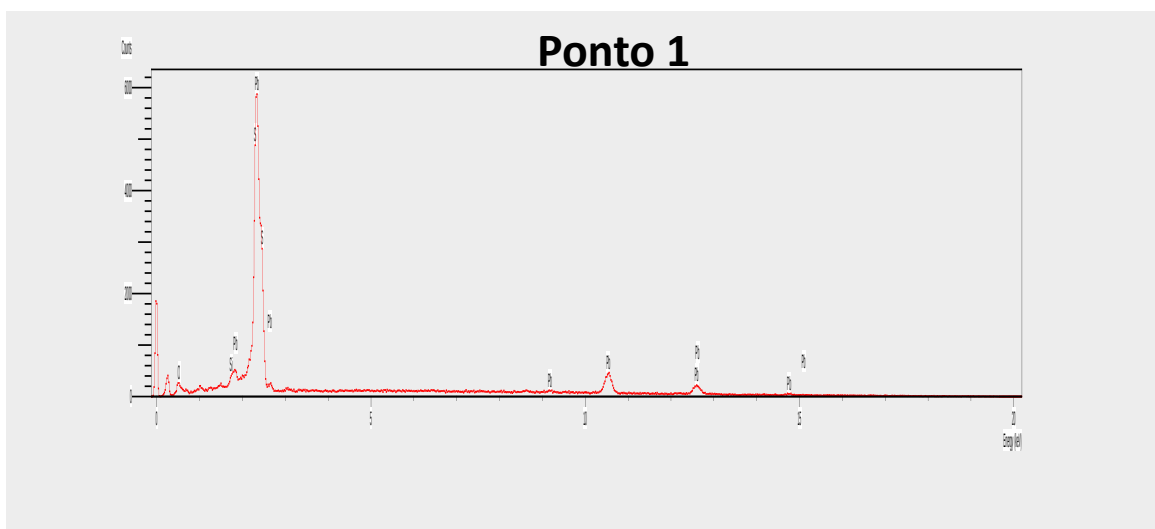


Figura 44 - EDS dos ponto 1 indicado na Figura 42.

Tabela 41 - Composição percentual do ponto 1 da figura 41.

Elemento	Composição (%)
O	8,68
Si	0,88
S	12,31
Pb	78,13

A composição dos pontos brancos foi semelhante ao detectado na profundidade de 1,40 - 1,60 m, sendo que o Pb (78,13 %) está associado com o S (12,31 %), ou seja, ele está na forma de sulfeto (galena), e também na forma de óxido.

De maneira geral, os rejeitos analisados nas diferentes profundidades são compostos por: Pb, Ba, Fe, Si, S, Zn, Al, Mn, Mg, Ca e O. O Pb aparece como um dos elementos mais representativos, sendo encontrado em quase todas as amostras analisadas. Além disso, este elemento aparece, em alguns momentos, associado ao S, o que indica a presença de galena. Além dele, o Ba também aparece em quantidades significativas (elemento associado à barita), representando composição típica da composição natural do local.

Capellozza (2006) encontrou resultados muito similares nos rejeitos da Plumbum, estando os mesmos na forma de minerais primários e secundários, como a galena (PbS) e esfarelita (ZnS). Ainda de acordo com os resultados

encontrados por este autor, o Fe aparece frequentemente e com alto teor em algumas amostras e que pode estar associado à oxidação desse elemento. A presença de Fe também pode estar associada com a ocorrência de sulfetos, como por exemplo, a pirita (FeS_2), a calcopirita (FeCuS_2) e a pirrotita (FeS).

7. CONSIDERAÇÕES

A análise realizada em MEV/EDS revelou que os rejeitos são compostos por Pb, Ba, Fe, Si, S, Zn, Al, Mn, Mg, Ca e O. Capellozza (2006) realizou estudos com amostras compostas deste rejeito e notou concentrações predominantes de Ca e Si, concentrações significativas de O, Ba, Fe, S e Zn e concentrações subordinadas de As, Pb, Mn, Mg, Al e Cu, em análises químicas totais (FRX), confirmando os resultados aqui obtidos.

Já Jardim (2013) encontrou a seguinte composição ao longo do perfil RP7 (mesmo depósito de rejeito aqui analisado): Ba, Si, Ca, S, Fe, Pb, Zn, Al, Mg, Mn e O. Comparando-se os resultados do trabalho de Jardim (2013) com os que foram determinados nesta pesquisa, verifica-se que houve similaridade em relação à composição mineralógica.

Em relação ao pH, constatou-se que este varia entre 7,7 e 8,1 (neutro - alcalino) na amostra RP6, sendo que o maior valor se encontra próximo à superfície do perfil. O valor elevado de pH deve-se, provavelmente, a alta concentração de Ca e Mg na pilha de rejeitos, resultantes da presença de carbonatos. Jardim (2013) e Jardim e Rodrigues (2012) obtiveram variações diferentes em amostras do perfil RP7, do mesmo depósito de rejeito, sendo o maior valor de pH encontrado na base do perfil (8,1) e o menor na profundidade 1,40 – 1,60 m, não apresentando um padrão de distribuição. Capellozza (2006) já havia identificado o mesmo comportamento que foi apresentado neste trabalho, na pilha composta, sendo que este autor observou que devido ao pH a sílica se torna mais móvel, aumentando a sua solubilidade. Dessa maneira, a sílica assume a tendência de se concentrar nos horizontes inferiores (mesma tendência observada neste estudo), produto de iluviação, onde juntamente com o alumínio e algum cálcio formam oxi-hidróxidos de alumínio, composto básico para a neoformação de argilominerais, no caso possivelmente esmectita.

Quanto ao Eh, assim como Jardim (2013) e Jardim e Rodrigues (2012), o maior valor (+329 mV) encontra-se na profundidade 0,2 – 0,4 m do perfil RP7, com distribuição irregular. No presente trabalho, o maior valor de Eh foi encontrado na mesma profundidade e se mostra muito próximo (+322 mV) do verificado no trabalho de Jardim (2013). Além disso, os valores de Eh encontrados para o perfil RP6 também não apresentam distribuição regular.

O maior valor para CE foi encontrado na base do perfil RP6 (1,4 – 1,6 m), enquanto Jardim e Rodrigues (2012) encontraram valor máximo no topo da pilha (profundidade 0,00 – 0,40 m). No entanto, para ambos os estudos não é identificada distribuição regular de CE nos perfis de rejeitos.

Conforme norma ABNT 10.004 os rejeitos foram classificados como resíduos sólidos Classe I – perigosos, pois as concentrações, principalmente de Pb, no extrato lixiviados e de Zn, Pb e Cd no extrato solubilizado, ultrapassam consideravelmente os valores de referência contidos na norma ABNT NBR 10.004. Conforme Jardim (2013) e Rodrigues (2012), nos rejeitos coletados no perfil de sondagem RP7 foi observada a mesma tendência deste estudo, bem como as porções superficiais estudadas por Raimondi (2014).

O ensaio de liberação de metais em diferentes pHs, indicou a liberação, principalmente de Zn para solução, em pHs mais ácidos (sobretudo pH 2).

Nas análises de MEV/EDS, o Pb foi um dos metais mais detectados e geralmente se encontra associado ao S, indicando a presença da galena. O Ba, também aparece de forma significativa e junto com o Ca e Mg, reflete a litologia local. Raimondi (2014), observou o mesmo comportamento em seu trabalho.

De maneira geral, nota-se que os metais contidos no rejeito não são inertes, principalmente o Pb, pois foram identificados valores significativos de liberação para este metal.

Enquanto as análises químicas totais identificam e quantificam as concentrações dos metais, os ensaios de lixiviação, solubilização e variação de pH, ajudam no entendimento do comportamento destes metais quanto a mobilidade e disponibilidade.

8. CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos durante a realização desta pesquisa, pode-se concluir que:

- a) O rejeito coletado no perfil de sondagem RP6 possui pH neutro a alcalino, sendo isto reflexo da litologia local;
- b) A composição do rejeito reflete os minerais associados com o minério de Pb (sulfetos de zinco, barita, sulfetos de ferro, quartzo, sulfetos de chumbo, carbonatos, óxidos de Pb e outros), conforme foi possível comprovar na análise realizada em MEV/EDS (Pb, Ba, Fe, Si, S, Zn, Al, Mn, Mg, Ca e O);
- c) Dos metais potencialmente tóxicos presentes nos rejeitos, os principais constituintes são Pb e Zn, que foram detectados praticamente em todas as amostras de rejeito em elevadas concentrações;
- d) O comportamento não linear dos metais em relação à profundidade, pode ser atribuído aos diferentes períodos de deposição de materiais na pilha do perfil RP6.
- e) Nos ensaios de lixiviação verificou-se que a concentração de Pb ultrapassa os valores de referência da norma ABNT NBR 10.004, em todas as profundidades estudadas, classificando este rejeito como resíduo Classe I;
- f) Nos ensaios de solubilização verificou-se que a concentração de Zn, Pb e Cd ultrapassam os valores de referência da norma ABNT NBR 10.004 em quase todas as profundidades estudadas, classificando este rejeito como resíduo não inerte;
- g) Os ensaios de variação de pH indicaram que o Zn é o metal que sofre maior liberação com o pH.
- h) De modo geral, conclui-se que os metais potencialmente tóxicos (Pb, Zn e Cd) presentes nos rejeitos do perfil RP6 não são inertes, podendo estar biodisponível para a biota.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT-MB32 (NBR7181). Análise granulométrica. Rio de Janeiro. 13p. 1984.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10004. Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro. 71p. 2004.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10005. Procedimento para Obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos - Procedimentos. Rio de Janeiro. 16p. 2004.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10006. Procedimento para Obtenção de Extrato Solubilizado de Resíduos Sólidos - Procedimentos. Rio de Janeiro. 2004. 3p.
- ADRIANO, D. C. *Trace Elements in the Territorial Environment*. New York, Springer–Verlag. 1986, 533p.
- ALMEIDA, F. F. M. de – *Os Fundamentos Geológicos do Relevo Paulista*. Rio de Janeiro, DNPM/DGM, Boletim 41, 1964.
- ALLOWAY, B. J. (1995). *Heavy Metals in Soils*. 2ª ed. London, Blackie Academic & Professional. 368 p.
- BOSCOV, M.E.G. Geotecnia Ambientel. São Paulo, Oficina de Textos, 2008.
- BRAGA, R. 1999. *Raízes da questão regional no estado de São Paulo: considerações sobre o Vale do Ribeira*, Geografia AGETEO. Rio Claro. v.24 (3), 1999, p.43-68.
- BRASIL. Lei n.º 12305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da Republica Federativa do Brasil. Brasília, DF, 10 ago. 1994. Seção 1. Art. 13. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm Acessado em: 02 de março de 2016.
- CAPELLOZZA, A. N. *Estudo da decomposição mineral e evolução geoquímica de uma pilha de rejeitos de minério da mina de chumbo de Panelas, Vale do Ribeira – PR*. 2006. Monografia de Trabalho de Formatura, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (USP). São Paulo. 2006.
- 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. Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo. São Paulo. CETESB: 1991.
- COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPÍNDOLA, E. L. G. *A Toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação*. In: Quim. Nova, Vol. 31, Nº 7, 1820 – 1830, 2008.
- CUNHA, F. G. (2003). *Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos Estados de São Paulo e Paraná, Brasil*. 2003. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2003, 111p.
- 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 – Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 1996.
- FARIAS, C.E.G. Mineração e meio ambiente no Brasil. Relatório preparado para o CGEE-PNUD-contrato 2002/001604, outubro, 2002.
- FIGEUIREDO, B.R. (2005) *Contaminação ambiental e humana por chumbo no Vale do Ribeira (SP-PR)*. Disponível em: <http://www.comciencia.br/reportagem/2005/11/09.shtml> . Acessado em 26 de julho de 2015.
- FRANCHI, J. G. *A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados. O exemplo da contaminação da bacia do rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados*. Tese de Doutorado USP. Instituto de Geociências. São Paulo. Universidade de São Paulo, 2004. 187p.
- GUIMARÃES, E.P.C. *Avaliação da biodisponibilidade e toxicidade de metais no Rio Ribeira de Iguape: comparação entre dois períodos pluviométricos*. 93p. Monografia de conclusão de curso. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Paulo. 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.
- GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J.B. *Associação de resíduos da metalurgia com sedimentos em suspensão – Rio Ribeira de Iguape* – Revista Geologia USP. Série Científica. V(8) 2, p. 1-10, 2008.

- JARDIM, A.B. *Avaliação da Liberação e Toxicidade de Metais Potencialmente Tóxicos em Rejeitos de Mineração (Perfil RP-7): O Caso de Adrianópolis (PR)*. Monografia de Trabalho de Graduação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos. 2013.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. *Trace elements in soil and plants*. CRC Press. Boca Raton London New York Washington , D.C. Third Edition. 2001.
- KASEMODEL, M. C.; V. G. S. Rodrigues. Caracterização geológica e geotécnica da porção basal do solo em antiga deposição de resíduos de mineração. *Revista Eletrônica de Engenharia Geotécnica*, v. 20, p. 333-347, 2015.
- 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.
- LOPES Jr. I. *Atlas geoquímico do Vale do Ribeira: geoquímica dos sedimentos ativos de corrente*. São Paulo. CPRM.77p.2005.
- MORAES, R. P. *Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguape, São Paulo*. 1997. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociência, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 1997,94p.
- MOREIRA, A.F. *Estudo de biodisponibilidade de metais tóxicos no Rio Ribeira de Iguape, utilizando como monitor ecológico o bivalve límico *Anodontites tenebrosus* (LEA,1834)*. 2011. 54p. Monografia (Pós-graduação “Lato Sensu” em gestão Ambiental). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho, Campus Experimental do Litoral paulista, São Vicente.
- PAOLIELLO, M. M. B; CHASIN, A. A. M. *Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos*. Cadernos de Referência Ambiental (CRA). Salvador. 2001. 144p.
- Plumlee, G.S. *The environmental geology of mineral deposits*, in Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J., eds., *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques, and Health Issues: Reviews in Economic Geology*, v. 6A, p. 71-116. 1999.

- RAIMONDI, I.M. *Estudo e Caracterização Geológica e Geotécnica de Rejeitos de Mineração – Adrianópolis (PR)*. Tese de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos. 2014.
- RODRIGUES, V. G. S.; FUJIKAKA, A.; ABESSA, D.M.S.; HORTELLANI, M.A.; SARKIS, J.E.S.; SÍGOLO, J.B. *Uso do bivalve límico *Anodontites tenebricosus* (LEA, 1834) no biomonitoramento de metais do Ribeira de Iguape*. Quim. Nova, Vol 35, Nº354-459. 2012.
- RODRIGUES, V. G. S.; FERREIRA, M. D.; ZUQUETTE, L. V. *Estudos geológicos e geotécnicos de áreas degradadas por mineração e erosão*. In: Geotecnia Ambiental, Editor Zuquette, L. V. 309-339p. 2015.
- ROON, V. M. *Availability, toxicity and uptake of heavy metals by marine invertebrates – a review with reference to the Manukau Harbour, New Zealand*. 1999. Department of Planning Working Paper Series. Auckland, New Zealand. Disponível em: <http://www.planning.auckland.ac.nz>.
- 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 Science, 52. p.5-23. 1995.
- SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. *Heavy Metals – Problems and Solutions*. Berlim, Springer Verlag. 1995.
- SAMPAIO, L. F. *Avaliação da Liberação e Toxicidade de Metais em Escória de Fundição: O Caso do PLUMBUM S/A de Adrianópolis (PR)*. São Carlos. 2011. 60p. Monografia de Trabalho de Graduação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 2011.
- SILVEIRA, L.R., MENDONÇA, R.M.G. *Aspectos e impactos ambientais da mineração na região central do Estado do Tocantins*. Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal, v.6, n.2, p.191-208, 2009.
- SMA – SECRETARIA DO ESTADO DO MEIO AMBIENTE – SÃO PAULO (ESTADO). Programa de educação ambiental do Vale do Ribeira. Secretaria do Meio Ambiente e Secretaria da Educação. 1992.
- SESA - SECRETARIA DE ESTADO DA SAÚDE DO PARANÁ. *Avaliação de risco à saúde humana por exposição aos resíduos da PLUMBUM no*

- município de Adrianópolis – PR*. Paraná. 2008. Ministério da Saúde e Secretária do Estado de Curitiba. Disponível em: http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/avaliacao_risco_adrianopolis_parana_08.pdf. Acesso em: 02/05/16.
- SULLIVAN, J.B., KRIEGER, A. *Clinical Environmental Health and Toxic Exposures*. Willians § Willians, 2001.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C. (1987). Partitioning of trace metals in sediments relationship with bioavailability. *Hydrobiologia*, v. 149, p.43-52.
- TESSLER, M. G. *Taxas de sedimentação holocênica na plataforma continental sul do estado de São Paulo*. 2001. Tese de Livre-Docência, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2001. 155p.
- TOMAZELLI, A. C. *Estudo comparativo das concentrações de Cd, Pb e Hg em 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 (USP). Ribeirão Preto. 2003.
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1986. Environmental criteria and assessment office, U.S. Air quality criteria for lead, EPA 600/8-83-028.
- WHO – World Health Organization. IPCS. *Environmental Health criteria 85 – lead – environmental aspects*. Geneva, 1989. 106p. Publish under the joint sponsorship of the United Nations Environment Program, the International Labour Organization, and the World Health Organization.
- WHO – World Health Organization. IPCS. *Environmental Health criteria 165 – inorganic lead*. Geneva, 1995. 300p. Publish under the joint sponsorship of the United Nations Environment Program, the International Labour Organization, and the World Health Organization.