

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

NATALIA APARECIDA KILLER

**Avaliação do grau de contaminação por metais potencialmente tóxicos em
rejeitos de mineração (porção basal do depósito) – Adrianópolis (PR)**

São Carlos
2018

NATALIA APARECIDA KILLER

**Avaliação do grau de contaminação por metais potencialmente tóxicos em
rejeitos de mineração (porção basal do depósito) – Adrianópolis (PR)**

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

Orientadora: Prof. Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues

São Carlos
2018

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

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

K48a Killer, Natalia Aparecida
 Avaliação do grau de contaminação por metais
 potencialmente tóxicos em rejeitos de mineração (porção
 basal do depósito) □ Adrianópolis (PR) / Natalia
 Aparecida Killer; orientadora Profa. Dra. Valéria
 Guimarães Silvestre Rodrigues. São Carlos, 2018.

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

1. Resíduos de mineração. 2. Índice de
geoacumulação. 3. Fator de risco ecológico. 4. Extração
sequencial. 5. Chumbo. 6. Zinco. 7. Cádmio. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Natalia Aparecida Killer**

Data da Defesa: 25/10/2018

Comissão Julgadora:

Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues (Orientador(a))

Isabela Monici Raimondi

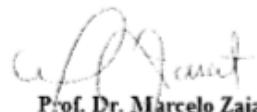
Jéssica Pelinsom Marques

Resultado:

aprovada

Aprovada

aprovado



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Taise e Nivaldo, que sempre deram o seu melhor para me proporcionar as condições essenciais para buscar meus sonhos.

À minha orientadora Prof. Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues por toda a ajuda, conselhos e incentivos ao longo da realização desta pesquisa.

Às alunas de pós-graduação do Departamento de Geotecnica da EESC/USP que me auxiliaram durante toda a parte experimental deste trabalho.

Aos meus amigos da graduação Tatiana, Luciana, Priscilla e Fernando, que estiveram ao meu lado tanto nos momentos felizes como durante os dias difíceis.

Às meninas incríveis que foram minha família em São Carlos. Maria, Anna, Jéssica, Olívia e Luciana, obrigada por tornarem minhas noites mais leves e acolhedoras.

Ao Danillo pela paciência, apoio e conforto quando os dias pareciam intermináveis.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de iniciação científica concedida (nº Processo: 2016/17114-7).

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

RESUMO

KILLER, N. A. Avaliação do grau de contaminação por metais potencialmente tóxicos em rejeitos de mineração (porção basal do depósito) – Adrianópolis (PR). 2018. 135 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Os rejeitos de mineração provenientes do beneficiamento de minérios metálicos podem conter quantidades significativas de metais potencialmente tóxicos. Assim, sua disposição final deve ser realizada de forma adequada e controlada. Os rejeitos do beneficiamento da galena (minério de chumbo), provenientes de diversas minas localizadas na região do Vale do Ribeira, foram dispostos diretamente sobre o solo, sem qualquer tratamento prévio, no município de Adrianópolis (PR), a aproximadamente 50 m do rio Ribeira de Iguape. Pesquisas realizadas na porção superficial deste depósito de rejeito indicaram concentrações elevadas de chumbo (Pb) e zinco (Zn), sendo que os mesmos foram considerados tóxicos à biota. Portanto, na presente pesquisa, para melhor compreensão deste depósito, a porção basal foi estudada em 5 pontos de amostragem (RP4, RP5, RP6, RP7 e RP8), mesmos pontos estudados no detalhamento da porção superficial. Para tanto, caracterizações mineralógicas (DRX e MEV/EDS), determinação dos parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE), ensaios de lixiviação (ABNT NBR 10.005), ensaios de solubilização (ABNT NBR 10.006), extração sequencial e avaliação de contaminação através do emprego de índices ambientais (índice de geoacumulação, fator de risco ecológico e código de avaliação de contaminação) foram realizados. Os resultados obtidos nesta pesquisa foram comparados aos obtidos para a porção superficial do mesmo depósito. A porção basal dos rejeitos dispostos em Adrianópolis – PR apresentou concentrações elevadas de metais, com destaque para o Pb e o Zn, com uma média de 3.674,60 mg.kg⁻¹ e 5.489,20 mg.kg⁻¹, respectivamente. Quanto à heterogeneidade da pilha de rejeitos, observou-se que diferentes amostras, em diferentes profundidades, apresentam concentrações de metais potencialmente tóxicos distintas. Referente à mineralogia do rejeito, notou-se que, em sua maioria, este é composto por barita (BaSO₄), dolomita (MgCa(CO₃)₂), quartzo (SiO₂) e diversos outros sulfetos metálicos. O mesmo resultado foi alcançado em estudos anteriores e reflete a litologia da região estudada. Após comparação com os valores preconizados pela norma brasileira para classificação de resíduos, foi possível classificar o rejeito como perigoso e não-inerte. Os ensaios de extração sequencial revelaram que, apesar da presença de metais em altas concentrações, em especial Pb e Zn, esses se encontram em fases de menor mobilidade e biodisponibilidade. No entanto, metais como o cádmio (Cd), de elevada toxicidade, mas não encontrados em elevadas concentrações no rejeito, estão associados com as fases mais biodisponíveis, como a trocável e a carbonáticas, requerendo maior atenção. Com relação à avaliação da contaminação através do cálculo de índices ambientais, notou-se que, apesar dos resultados obtidos diferirem quanto à intensidade da contaminação entre os perfis, seja pelo metal avaliado ou pelo valor de referência utilizado, todas as análises resultaram em uma ordem de contaminação comum, que elenca os metais potencialmente tóxicos em Cd > Pb > Zn. Assim, conclui-se que a porção basal do depósito de rejeitos de mineração pode ser considerado um problema do ponto de vista ambiental, uma vez que apresenta metais potencialmente tóxicos em concentrações elevadas e em fases de maior mobilidade e biodisponibilidade.

Palavras-chave: Resíduo de mineração; Índice de geoacumulação; Fator de risco ecológico; Extração sequencial; Chumbo; Zinco; Cádmio

ABSTRACT

KILLER, N. A. Mobility assessment of potentially toxic metals and the contamination level of the basal portion of a tailings deposit in Adrianópolis – PR. 2018. 135 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Tailings from the processing of metal ores can contain significant amounts of potentially toxic metals. Thus, its final disposal must be performed in an appropriate and controlled manner. Tailings from the processing of galena (lead ore) from various mines located in the Ribeira Valley region were placed directly on soil, without any previous treatment, in the city of Adrianópolis (PR), approximately 50 m from the Ribeira de Iguape river. Research conducted in the superficial portion of the tailings deposit indicated high concentrations of lead (Pb) and zinc (Zn), which were considered toxic to the biota. Therefore, in this study, in order to better comprehend the deposit, the basal portion was studied in 5 sampling points (RP4, RP5, RP6, RP7 and RP8), same profiles analyzed for the surface portion. Thereby, mineralogical characterization (DRX and MEV/EDS), physical and chemical characterization (pH, Eh, and CE), leaching (ABNT NBR 10.005) and solubilization tests (ABNT NBR 10.006), sequential extraction and the contamination assessment using environmental indexes (geoaccumulation index, ecological risk factor, and risk assessment code) were carried out. The results obtained were than compared to the ones found in previous literature. The basal portion disposed in Adrianópolis – PR showed high concentrations of metals, highlighting the Pb and Zn, with an average of $3.674,60 \text{ mg.kg}^{-1}$ and $5.489,20 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectively. Regarding the tailings deposit heterogeneity, it has been observed that different samples, in different depths, have shown distinct potentially toxic metals concentrations. Concerning the tailings mineralogy, it has been noticed that, in its great majority, the tailings are composed by barite (BaSO_4), dolomite ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$), quartz (SiO_2) and many others metal sulphides. The same results were observed in previous studies and reflect the studied region lithology characteristics. After comparisons with the preconized limits in the ABNT NBR 10.004 (Brazilian regulation standard), it was possible to classify the tailings as dangerous and non-inert. The sequential extraction procedures reveled that, despite the high concentration of metals in the samples, specially Pb and Zn, these are held in lower mobility and bioavailability fractions. However, metals such as cadmium (Cd), with high toxicity, but found in lower concentrations, are associated to more bioavailable fractions, as, for example, the exchangeable and the carbonaceous phases, requiring special attention. With respect to the contamination assessment through environmental indexes calculation, it was noticed that, despite the differences found among the profiles according to the evaluated metal or background employed, all analyses showed the same contamination sequence, which order the potentially toxic metals in $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Zn}$. Hence, the basal portion of the tailings deposit can be considered an issue in an environmental perspective, since it shows high levels of potentially toxic metals in greater mobility and bioavailability forms

Keywords: Mining waste; Geoaccumulation index; Ecological risk factor; Sequential extraction; Lead; Zinc; Cadmium

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Localização de Adrianópolis – PR no Brasil e no Vale do Ribeira	29
Figura 3.2 – Representação da área de estudo selecionada	30
Figura 4.1 - Especiação geoquímica de metais potencialmente tóxicos.....	38
Figura 4.2 - Principais processos que afetam a migração de compostos nos solos	39
Figura 4.3 - Principais impactos associados à mineração	42
Figura 5.1 – Depósito de rejeitos da usina Plumbeum e pontos de coleta das amostras analisadas	58
Figura 5.2 - Processo de destorramento da Amostra RP7	58
Figura 5.3 - Quarteamento da amostra RP5 pelo método de pilhas alongadas	59
Figura 5.4 - “Stubs” contendo as amostras a serem analisadas no ensaio MEV	61
Figura 5.5 - Frascos contendo solução utilizada para medição de parâmetros físico-químicos	62
Figura 5.6 - Equipamentos utilizados nas determinações dos parâmetros físico-químicos:	62
Figura 5.7 - Cadiinhos contendo as amostras de rejeito para quantificação de matéria orgânica	63
Figura 5.8 – Filtração das amostras para obtenção do extrato lixiviado	65
Figura 5.9 – Ensaio de solubilização - soluções preparadas em descanso e filtração após 7 dias	66
Figura 5.10 - Materiais analisados após o ensaio de solubilização	66
Figura 5.11 – Extração sequencial segundo Tessier, Campbell e Bisson (1979). (a) Tubos Falcon utilizados; (b) Mesa agitadora Novatécnica 15 rpm; (c) Centrifugação das amostras; (d) Aquecimento das amostras - etapa 4	69
Figura 6.1 - DRX da amostra de rejeito RP4.....	74
Figura 6.2 - DRX da amostra de rejeito RP5.....	74
Figura 6.3 - DRX da amostra de rejeito RP6.....	75
Figura 6.4 - DRX da amostra de rejeito RP7.....	75
Figura 6.5 - DRX da amostra de rejeito RP8.....	76
Figura 6.6 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP4: pontos 1 e 2	77
Figura 6.7 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP4: ponto 3	78
Figura 6.8 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP4: pontos 4 e 5	78
Figura 6.9- Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP5: pontos 1 e 2.....	80

Figura 6.10 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP5: ponto 3	80
Figura 6.11 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP5: ponto 4	81
Figura 6.12 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP6: pontos 1 e 2	82
Figura 6.13 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP6: ponto 3	83
Figura 6.14 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP6: ponto 4	83
Figura 6.15 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP7: pontos 1 e 2	85
Figura 6.16 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP7: ponto 3	85
Figura 6.17 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP7: ponto 4	86
Figura 6.18 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP7: pontos 5, 6 e 7	86
Figura 6.19 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP8: pontos 1 e 2	88
Figura 6.20 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP8: ponto 3	88
Figura 6.21 – Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP8: ponto 4	89
Figura 6.22 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP8: pontos 5 e 6	89
Figura 6.23 - Comparação de pH para diferentes profundidades da pilha de rejeito	92
Figura 6.24 - Comparação de Eh para diferentes profundidades da pilha de rejeito	93
Figura 6.25 - Modelo de Diagrama Eh/pH com indicação da posição da camada basal de rejeito	93
Figura 6.26 - Comparação de CE para diferentes profundidades da pilha de rejeito	94
Figura 6.27 - Teor de MO no depósito de rejeito de mineração	95
Figura 6.28 - Concentração de Ni nas diferentes amostras analisadas por FRX	97
Figura 6.29 - Concentração de Cu nas diferentes amostras analisadas por FRX	97
Figura 6.30 - Concentração de Zn nas diferentes amostras analisadas por FRX	98
Figura 6.31 - Concentração de As nas diferentes amostras analisadas por FRX	98
Figura 6.32 - Concentração de Cd nas diferentes amostras analisadas por FRX	99
Figura 6.33 - Concentração de Pb nas diferentes amostras analisadas por FRX	100
Figura 6.34 – Distribuição de Zn nas amostras RP4 a RP8	105
Figura 6.35 – Distribuição de Pb nas amostras RP4 a RP8	106
Figura 6.36 – Distribuição de Cd nas amostras RP4 a RP8	107
Figura 6.37 – Distribuição de Zn nas amostras RP4 a RP8	109
Figura 6.38 – Distribuição de Pb nas amostras RP4 a RP8	110
Figura 6.39 – Distribuição de Cd nas amostras RP4 a RP8	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 6.1 - Identificação e porcentagem de elementos presentes na amostra RP4	79
Tabela 6.2 - Identificação e porcentagem de elementos presentes na amostra RP5	81
Tabela 6.3 - Identificação e porcentagem de elementos presentes na amostra RP6	84
Tabela 6.4 - Identificação e porcentagem de elementos presentes na amostra RP7	87
Tabela 6.5 - Identificação e porcentagem de elementos presentes na amostra RP8	90
Tabela 6.6 - Resultados de pH, Eh e CE para a camada superficial e camada basal de rejeito	91
Tabela 6.7 – Resultado da FRX para os 5 perfis analisados.....	96
Tabela 6.8 - Concentração total de metais potencialmente tóxicos (camada basal e superior)	100
Tabela 6.9 - Concentrações de metais obtidos no ensaio de lixiviação.....	101
Tabela 6.10 - Concentrações de metais obtidos no ensaio de solubilização	103
Tabela 6.11 – Distribuição de Zn nas amostras da camada basal do depósito de rejeito	104
Tabela 6.12 – Distribuição de Pb nas amostras da camada basal do depósito de rejeito	105
Tabela 6.13 – Distribuição de Cd nas amostras da camada basal do depósito de rejeito.....	107
Tabela 6.14 – Distribuição de Zn nas amostras da camada basal do depósito de rejeito	108
Tabela 6.15 – Distribuição de Pb nas amostras da camada basal do depósito de rejeito	110
Tabela 6.16 – Distribuição de Cd nas amostras da camada basal do depósito de rejeito.....	111
Tabela 6.17– Índice de geoacumulação das amostras do resíduo de mineração de Adrianópolis – PR calculado a partir da concentração total de metais das amostras.....	115
Tabela 6.18– Risco ecológico das amostras de resíduo de mineração coletadas em Adrianópolis – PR calculado a partir da concentração total de metais das amostras.....	116
Tabela 6.19 – Valores de concentração considerando as duas primeiras fases obtidas no ensaio de extração sequencial pelo método de Tessier, Cammpbell e Bisson (1979).....	117
Tabela 6.20 – Índice de geoacumulação das amostras do resíduo de mineração de Adrianópolis – PR calculado a partir das duas primeiras fases extraídas pela método de Tessier, Campbell e Bisson (1979).....	117
Tabela 6.21 – Risco ecológico das amostras de resíduo de mineração coletadas em Adrianópolis – PR calculado a partir das duas primeiras fases extraídas pela método de Tessier, Campbell e Bisson (1979).....	118

Tabela 6.22 – RAC das amostras de resíduo de mineração coletadas em Adrianópolis – PR
calculado a partir das duas primeiras fases extraídas pela método de Tessier, Campbell e Bisson
(1979) 120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APHA	American Public Health Association
As	Arsênio
Ba	Bário
BCR	Community Bureau of Reference
C	Carbono
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
CETEC	Centro Tecnológico da Fundação Paulista de Tecnologia e Educação
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CE	Condutividade Elétrica
Co	Cobalto
Cr	Cromo
CRPM	Serviço Geológico do Brasil
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
Cu	Cobre
DAM	Drenagem Ácida de Mina
DNAPL	Dense Non-Aqueous Phase Liquid
DRX	Difratometria de Raios-X
E_r^i	Fator de Risco Ecológico
EDS	Espectrofotômetro de Dispersão de Energia
Eh	Potencial de oxi-redução
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Fe	Ferro
FRX	Fluorescência de Raios-X
Hg	Mercúrio
IBGE	Instituto Brasileiro de Pesquisa e Estatística
I_{geo}	Índice de Geoacumulação
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
K	Potássio
LNAPL	Light Non-Aqueous Phase-Liquid

Mg	Magnésio
Mn	Manganês
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
NE-SW	Nordeste/Sudoeste
Ni	Níquel
MO	Matéria Orgânica
Mo	Molibdênio
O	Oxigênio
S	Enxofre
SESA	Secretaria de Estado de Saúde do Paraná
Si	Silício
P	Fósforo
Pb	Chumbo
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
RAC	Risk Assessment Code
RP	Resíduo Plumbum
Zn	Zinco

Sumário

1	Introdução.....	23
2	Objetivos	27
2.1	Objetivos específicos	27
3	Caracterização da Área de Estudo	28
3.1	Localização	28
3.2	Geologia.....	30
3.3	Geomorfologia.....	31
4	Revisão Bibliográfica	33
4.1	Áreas Contaminadas	33
4.1.1	Contaminantes	34
4.1.2	Principais condicionantes do processo de contaminação	36
4.1.3	Transporte de Contaminantes	38
4.2	Mineração	41
4.2.1	Resíduos de Mineração.....	42
4.2.2	Histórico de Contaminação no Vale do Ribeira	46
4.3	Metais Potencialmente Tóxicos	49
4.3.1	Mobilidade dos metais potencialmente tóxicos presentes nos resíduos de mineração e problemas associados.....	50
4.3.1.1	Cádmio	50
4.3.1.2	Chumbo	51
4.3.1.3	Cobre	52
4.3.1.4	Cromo.....	52
4.3.1.5	Níquel	53
4.3.1.6	Zinco.....	53
4.3.2	Avaliação da ocorrência de contaminação	54
4.3.3	Extração sequencial seletiva.....	55
5	Materiais e Métodos	57
5.1	Análise granulométrica	59

5.2	Difratometria de raios-X (DRX).....	60
5.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrômetro de dispersão de energia (EDS)	60
5.4	Parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE).....	61
5.5	Teor de Matéria Orgânica (MO).....	63
5.6	Fluorescência de Raio-X (FRX)	64
5.7	Concentração total dos metais potencialmente tóxicos	64
5.8	Ensaios de lixiviação	64
5.9	Ensaios de solubilização	66
5.10	Extração Sequencial.....	67
5.10.1	Extração sequencial: Tessier, Campbell e Bisson (1979).....	67
5.10.2	Extração sequencial: Silveira et al. (2006)	69
5.11	Avaliação de contaminação	71
6	Resultados e Discussão.....	73
6.1	Análise granulométrica	73
6.2	Difratometria de raios-X (DRX).....	73
6.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrômetro de dispersão de energia (EDS)	76
6.4	Parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE).....	91
6.5	Teor de Matéria Orgânica (MO).....	94
6.6	Fluorescência de Raios-X (FRX).....	95
6.7	Concentração total dos metais potencialmente tóxicos	100
6.8	Ensaios de lixiviação	101
6.9	Ensaio de solubilização.....	102
6.10	Extração Sequencial.....	104
6.10.1	Extração sequencial: Tessier, Campbell e Bisson (1979).....	104
6.10.2	Extração sequencial: Silveira et al. (2006)	108
6.10.3	Comparação entre os diferentes métodos de extração sequencial	112
6.11	Avaliação de contaminação	114
7	Conclusão	121
	Referências	123

1 Introdução

A história do Brasil está intimamente conectada à exploração de recursos naturais do subsolo. Dentre esses, os recursos minerais são insumos de grande importância para a economia nacional, considerados por muitos essenciais à manutenção da vida, da cultura e do bem-estar da humanidade (SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL - CRPM, 2002).

Neste contexto, a mineração pode ser entendida como o conjunto de processos, atividades e indústrias que permitem a obtenção de minérios e que compreende as etapas de lavra (retirada do minério da jazida) e de beneficiamento (concentração ou purificação de minérios a fim de se obter o mineral de interesse econômico). Tanto as atividades de lavra como a de beneficiamento geram quantidades elevadas de resíduos, sendo que estes são classificados em estéreis e em rejeitos, respectivamente. Os estéreis, resultantes das atividades de lavra, são materiais escavados e retirados para atingir os veios do minério, não tendo valor econômico associado; já os rejeitos são o resultado do processo de beneficiamento do minério, compostos por partículas de rochas, água e demais substâncias envolvidas nessa etapa do processo (BOSCOV, 2008).

Contudo, apesar dos minérios serem bens de grande relevância para a manutenção do padrão de vida moderno, como em toda exploração de recursos, a atividade de mineração traz consigo impactos ambientais negativos, seja no que diz respeito à exploração de áreas naturais ou mesmo na geração de resíduos (SILVA, 2007). Segundo Mecchi e Sanches (2010), a supressão de vegetação ou impedimento de sua regeneração; exposição dos materiais geológicos aos processos erosivos e intempéricos; poluição de corpos d'água à jusante do empreendimento por substâncias que foram lixiviadas, tais como, óleos, graxas, metais potencialmente tóxicos, entre diversos outros problemas, são alguns dos impactos negativos associados à atividade de mineração. Em muitos casos, os impactos gerados, como é o caso da contaminação, persistem por muito tempo, mesmo após cessadas as atividades, interagindo com os demais compartimentos terrestres (hidrosfera, atmosfera e biosfera) e causando degradações ambientais prolongados ao ambiente (SALOMONS, 1995).

Segundo o Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT (2016), existem atualmente 6.288 áreas contaminadas registradas no Brasil, sendo atribuída à mineração parcela significativa deste número. No cenário nacional, entre as áreas contaminadas por mineração, ganham destaque duas localidades: Santo Amaro da Purificação (BA) e Adrianópolis (PR).

Localizada a noroeste da área urbana de Santo Amaro da Purificação, no Recôncavo Baiano, às margens do rio Subaé, a empresa Plumbum atuou na região por 33 anos (1960 a 1993), durante os quais sua operação teve como principal objetivo a extração de minério de Pb oriundo da jazida de Boquira – BA. A escória produzida no processo de beneficiamento do minério, rica em metais potencialmente tóxicos como o Pb e o Cd, foi indiscriminadamente depositada na área urbana do município de Santo Amaro, em jardins, pátios de casas, praças e áreas escolares; além disso, parte do resíduo também foi utilizado na pavimentação de ruas e em aterros para construção de estradas (ANJOS, 2003).

Ao longo dos anos, diversos estudos foram realizados na região de Santo Amaro da Purificação. As primeiras pesquisas tinham como objetivo verificar a presença de Pb e Cd nos sedimentos e em animais marinhos (TAVARES, 1978). Confirmadas as altas concentrações de metais potencialmente tóxicos nestes compartimentos, foram estudados os impactos nos animais, plantas e na saúde da população local (TAVARES, 1989; ANJOS; SÁNCHEZ, 2001; ANJOS, 2003; CARVALHO, 2003; RABELO, 2010), sendo que todos estes evidenciaram a ocorrência de contaminação por Pb e Cd sobre o meio ambiente e a repercussão negativa na saúde das populações residentes no entorno da área de mineração e processamento do minério.

A região do Alto Vale do Ribeira, situada entre os estados de São Paulo e Paraná, se destaca por ter sido palco de intensa atividade de exploração mineral durante décadas, com especial foco para extração de Pb, Zn e prata (Ag) (RAIMONDI, 2014). Segundo Guimarães (2007), as condições de mineração nesta região foram quase sempre rudimentares, não havendo controle sobre os impactos ambientais por elas gerados. Quanto aos rejeitos do beneficiamento e escórias de fundição, estes ou foram lançados diretamente no rio Ribeira de Iguape (por cerca de 40 anos), ou foram dispostos diretamente sobre o solo sem serem tomadas as devidas precauções para minimizar a lixiviação e solubilização dos elementos provenientes de tais resíduos.

Desta forma, diversas pesquisas foram realizadas na região do Vale do Ribeira a fim de se avaliar os impactos gerados pelo descarte de resíduos nos corpos d'água e pela disposição direta destes sobre o solo. Tais estudos revelaram que as práticas de disposição utilizadas produziram efeitos negativos sobre toda a extensão da bacia, com destaque para as áreas onde as antigas minas e refinaria estavam localizadas, revelando, principalmente, a presença de metais potencialmente tóxicos no solo (BOSSO; ENZWEILER, 2003; KUMMER, 2008; LIMA, 2014; LIMA; KASEMODEL; RODRIGUES, 2014; KASEMODEL et al., 2016), nos corpos hídricos (TESSLER; SUGUIÓ; ROBIOLOTTA, 1987; MORAES, 1997; TESSLER,

2001; GUIMARÃES, 2007; GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008a, 2008b; RODRIGUES et al. 2012; GUIMARÃES, 2012; MARTINS, 2012; MORAIS et al., 2013), e na saúde dos moradores da região (CUNHA, 2003).

Além destes estudos, foram realizadas investigações nos resíduos de mineração (rejeito do beneficiamento e escória de fundição), dispostos no município de Adrianópolis (PR). Sampaio (2011) avaliou a mobilidade de metais potencialmente tóxicos em escórias de fundição, classificando o resíduo como Classe I – perigoso de acordo com a norma ABNT NBR 10.004 em decorrência dos resultados obtidos para o Pb nos ensaios de lixiviação e solubilização. Testes de ecotoxicologia aquática realizados com *Daphnia similis* indicaram que as concentrações de metais potencialmente tóxicos presentes na escória são capazes de afetar os organismos.

Já Jardim (2013) estudou um perfil (RP7) coletado na porção norte do depósito de rejeito do beneficiamento do minério de Pb (Adrianópolis-PR). A autora, através de caracterização geológica, ensaios de toxicidade aguda, lixiviação e solubilização, concluiu que o rejeito, no perfil analisado, apresenta elevadas concentrações de metais potencialmente tóxicos, os quais estão sendo lixiviados e solubilizados para o meio e são tóxicos à biota. Os resíduos do perfil RP7 foram classificados como Classe I – Perigoso, de acordo com a norma ABNT NBR 10.004.

Luz (2016) avaliou a contaminação gerada por metais potencialmente tóxicos em outro perfil (RP6) do depósito de rejeito localizado em Adrianópolis – PR. Ensaios similares aos de Jardim (2013) foram realizados, sendo obtidas concentrações altas de Pb (7.020 mg.kg^{-1}) e de Zn (7.990 mg.kg^{-1}). Nesse perfil, o Pb presente nos extratos lixiviados e solubilizados apresentaram valores acima do preconizado na norma ABNT NBR 10.004, classificando esse perfil como Classe I – Perigoso.

Raimondi (2014) caracterizou a porção superficial (0-0,8 m) de cinco perfis coletados no depósito de rejeitos do beneficiamento localizado em Adrianópolis (PR). Na pesquisa realizada por Raimondi (2014), a autora verificou elevada heterogeneidade composicional do rejeito nos 5 pontos de sondagens analisados. Os rejeitos coletados na porção superficial do depósito são ricos em metais potencialmente tóxicos. Esses rejeitos são, de maneira geral, carbonáticos, não ocorrendo assim geração de drenagem ácida no local de disposição. Nos ensaios de lixiviação, solubilização, extração sequencial e toxicidade, notou-se elevada mobilidade e toxicidade, principalmente de metais como o Pb e Zn, na porção superficial do depósito de rejeito.

Mesmo com a realização de diversos estudos em diferentes perfis de sondagem coletados no depósito de rejeito de mineração em Adrianópolis - PR, nenhuma pesquisa, até o presente momento, focou na porção basal do depósito, a qual encontra-se diretamente em contato com o solo da região. Desta forma, essa pesquisa tem por objetivo avaliar a porção basal do depósito de rejeito (profundidade de 1,4 a 2,2 m), visando averiguar a mobilidade dos metais potencialmente tóxicos presentes e o grau de contaminação no qual esta porção se encontra.

2 Objetivos

O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar a mobilidade de metais potencialmente tóxicos e o grau de contaminação da porção basal (profundidade de 1,4 a 2,2 m) de um depósito de rejeito de mineração localizado no município de Adrianópolis – PR.

2.1 Objetivos específicos

- a) Caracterizar geologicamente e geoquimicamente a porção basal do depósito, visando verificar se os materiais depositados nos 5 pontos de sondagens, nessa profundidade, são homogêneos ou heterogêneos;
- b) Avaliar a liberação de metais potencialmente tóxicos a partir de ensaios de solubilização e lixiviação;
- c) Verificar as formas químicas nas quais estes metais se encontram através de extração sequencial seletiva;
- d) Avaliar o grau de contaminação do depósito de rejeitos por meio do emprego de índice de geoacumulação, fator de risco ecológico, e código de avaliação de risco.

3 Caracterização da Área de Estudo

3.1 Localização

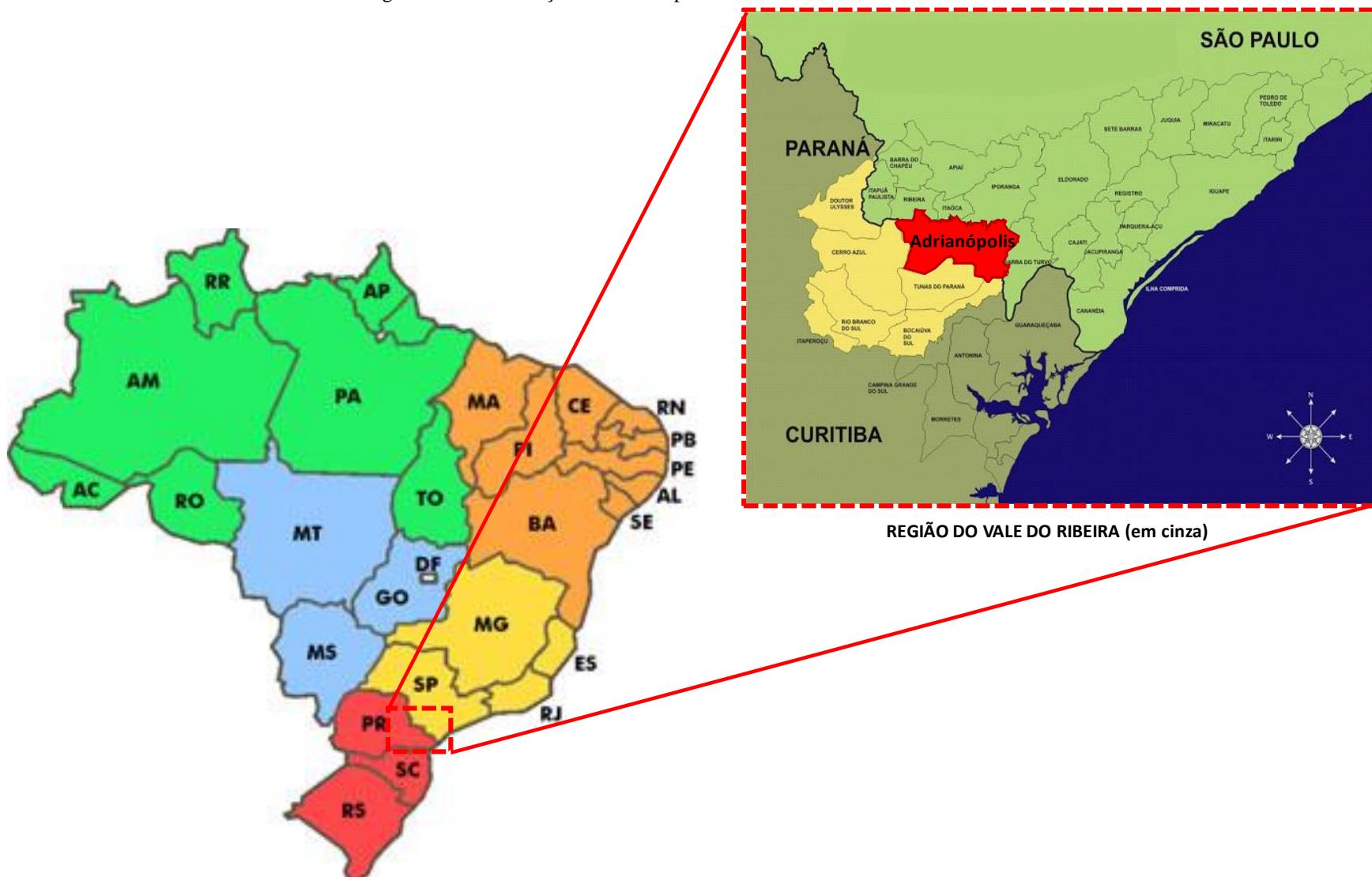
O local de estudo situa-se na bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape. Esta possui uma área aproximada de 28.000 km² e localiza-se no extremo-nordeste do Estado do Paraná e sudeste do Estado de São Paulo, englobando cerca de 30 municípios de ambos os estados (LOPES JÚNIOR, 2005).

A bacia em questão possui mais de dois milhões de hectares de floresta, equivalente a aproximadamente 21% dos remanescentes de Mata Atlântica brasileira. O rio Ribeira de Iguape tem uma extensão de 470 km, sendo 120 km em terras paranaenses e 350 km em território paulista (LOPES JÚNIOR, 2005). As cabeceiras do rio Ribeira de Iguape detêm uma das mais importantes e estudadas províncias minerais de Pb, Zn e Ag de todo o país (FRANCHI, 2004).

Com uma população aproximada de 6,4 mil habitantes (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRÁFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, 2018), o município de Adrianópolis encontra-se na porção paranaense do Vale do Ribeira, a cerca de 130 quilômetros de Curitiba - PR. Entre os anos de 1945 e 1995, a usina Plumbum de Mineração e Metalurgia, localizada no município, realizou o beneficiamento e refino de minérios de Pb extraídos das minas da região ou importados de outros países.

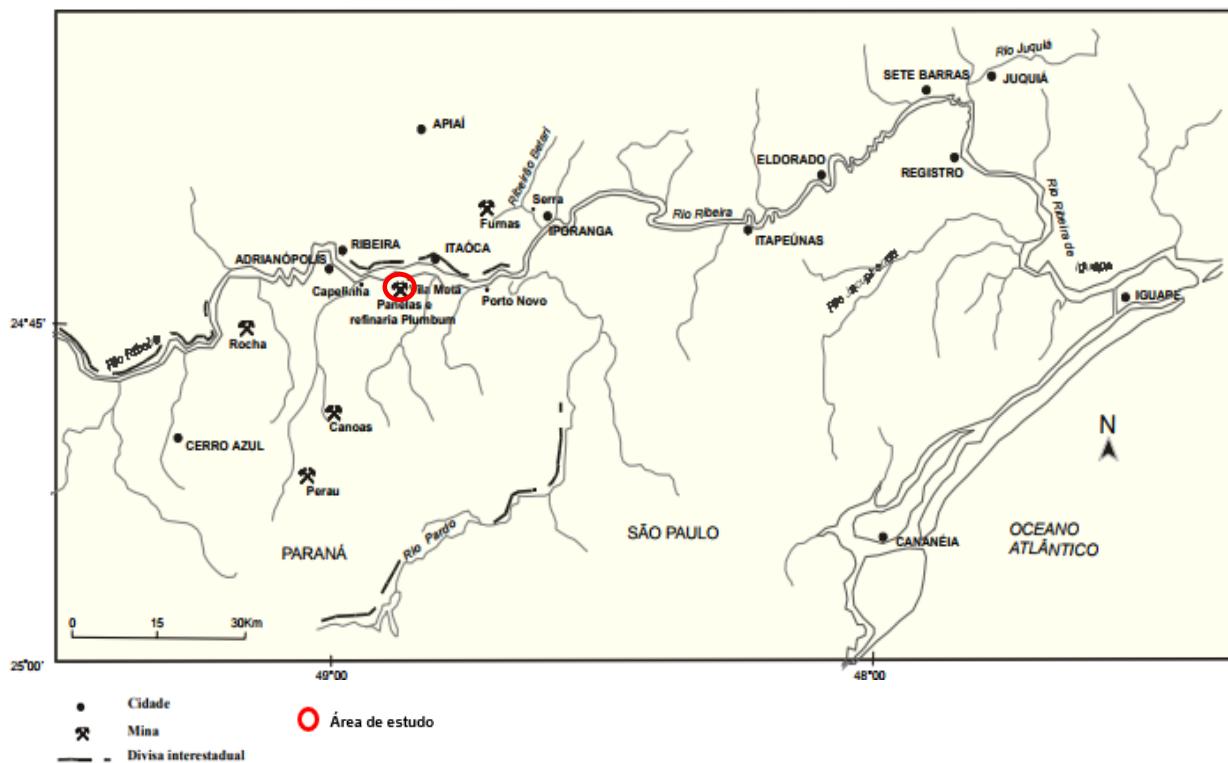
A Figura 3.1 localiza o Vale do Ribeira, bem como Adrianópolis (em destaque na imagem), e a Figura 3.2 mostra a área de estudo selecionada para a presente pesquisa, local de depósito de rejeitos do beneficiamento do minério de Pb extraído de todas as minas do Vale do Ribeira a partir de 1945, com exceção apenas da Mina do Rocha.

Figura 3.1 – Localização de Adrianópolis – PR no Brasil e no Vale do Ribeira



Fonte: Adaptado MMA (2018) e de UFPR (2018).

Figura 3.2 – Representação da área de estudo selecionada



Fonte: Adaptado de Cunha (2003).

3.2 Geologia

A bacia do rio Ribeira de Iguape pode ser subdividida em dois principais domínios quanto a sua geologia: a baixada litorânea e a serrania costeira. A primeira é constituída por depósitos sedimentares cenozoicos, de formação mais recente e localizada nas baixadas litorâneas, enquanto que a segunda apresenta rochas do embasamento cristalino, com idades pré-cambrianas a paleozoicas, mas também com algumas manifestações ígneas mesozoicas, situadas nas serranias costeiras (GUIMARÃES, 2007).

Segundo Daitx (1996), a região está sob o domínio de duas grandes unidades geotectônicas denominadas de faixa de dobramentos Apiaí e maciço de Joinville. A faixa de dobramentos Apiaí é responsável pelas ocorrências de minérios de Pb da região e é caracterizada pela presença de faixas com estruturação geral NE-SW, alternando conjuntos de metamorfitos de baixo e/ou médio grau, complexos granitoides e/ou gnáissicomigmatítico/granulítico (GUIMARÃES, 2007).

De acordo com Oliveira et al. (2002), as formações litológicas locais, em ordem decrescente de ocorrência, são:

- Complexos granitoides;

- Dolomitos e carbonatos com baixo grau metamórfico;
- Rochas vulcano-sedimentares, com domínio de rochas psamopelíticas;
- Carbonatos e rochas psamopelíticas;
- Gnaisses variados, xistas e quartzitos de baixo e médio grau metamórfico e;
- Metabrechas, metaconglomerados e metapelitos.

Dessa forma, nota-se a complexidade geológica apresentada na região de estudo, sendo que a grande variedade de formações rochosas e eventos tectônicos presentes fazem do Vale do Ribeira um detentor de grande potencial mineral, revelando grande diversidade de substâncias minerais (ferrosos, metálicos não ferrosos e preciosos) e materiais destinados à indústria de construção civil (GUIMARÃES, 2007).

3.3 Geomorfologia

A bacia do rio Ribeira de Iguape está inserida em um relevo bastante dissecado e movimentado, com altitudes maiores que 1.000 metros e com áreas que apresentam altas declividades (GUIMARÃES, 2007). O Vale do Ribeira, entalhado por processos contínuos de dissecação ocasionados pelo rio Ribeira de Iguape e seus afluentes nos corpos rochosos locais, apresenta amplo anfiteatro erosivo. Este anfiteatro possui extensas áreas serranas (Planalto Atlântico), profundamente entalhadas em forma de vales encaixados, escarpas abruptas e festonadas, conectando-se com uma sequência de planícies sedimentares (Província Costeira), localizadas próximo à beira mar (CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO - CETEC, 2013).

As áreas de Planalto Atlântico, caracterizadas pela presença de terras mais altas, nas posições de cimeira nos interflúvios e limites da bacia, localizam-se nos limites setentrionais da bacia hidrográfica. Já a grande área de Província Costeira é drenada diretamente para o mar e apresenta complexidade de formas de relevo sendo composta por três zonas geomorfológicas: Serrania Costeira, Morraria Costeira e as Baixadas Litorâneas. A Serrania Costeira corresponde aos sistemas de relevo mais movimentados e energéticos da região, incluindo a presença de vales profundos e encaixados, compostos por grandes amplitudes topográficas. As regiões de Morraria Costeira se localizam na porção central do Vale do Ribeira, na base da Serrania Costeira, sendo que o mesmo apresenta alturas que dificilmente superam 100 a 200 metros, composto por colinas, morros e morros. Também estão presentes nas regiões de morraria as

formações resultantes do processo de pedimentação e sedimentação fluvial representadas por rampas, terraços antigos e intermediários, cones de dejeção e planícies aluviais. Por fim, as Baixadas Litorâneas englobam as Planícies Costeiras, os Manguezais e os Terraços Marinhos, compreendendo parcelas de relevo plano ou colinoso influenciado diretamente pela sedimentação marinha ou fluvial, incluindo também a região lagunar de Iguape-Cananéia e as colinas sub-litorâneas com altitudes inferiores a 60 m (CETEC, 2013).

De acordo com CETEC (2013), existe uma forte relação entre a geomorfologia e o regime hídrico local, indicando que o clima úmido com fortes precipitações, as altas temperaturas, baixa evaporação e a vegetação exuberante, somadas às características geológicas, fazem com que a rede de drenagem do Vale do Ribeira seja densa e exuberante.

4 Revisão Bibliográfica

4.1 Áreas Contaminadas

Uma área contaminada, segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB (2011), pode ser definida como sendo toda e qualquer “área, local ou terreno onde ocorra, comprovadamente, poluição ou contaminação resultante da introdução planejada, acidental ou até mesmo natural de quaisquer substâncias ou resíduos nela depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados”.

Muitos outros termos costumam ser empregados na literatura nacional e internacional como sinônimos de área contaminada, como é o caso de sítios contaminados, terrenos contaminados, solos contaminados e solo poluído (SÁNCHEZ, 1998). Nas áreas contaminadas, os poluentes e/ou contaminantes podem concentrar-se em diferentes compartimentos do ambiente, como, por exemplo, no solo, nos sedimentos, nos materiais utilizados em processos de aterramento e nas águas subterrâneas. Os contaminantes e/ou poluentes também podem estar concentrados em estruturas de construção civil, alterando suas características naturais e originando diversos impactos (CETESB, 2011).

De acordo com Boscov (2008), há diferenças conceituais entre os termos poluição e contaminação, embora ambos, muitas vezes, sejam utilizados como sinônimos. Poluição corresponde a uma alteração ecológica de origem antrópica que traz danos aos recursos naturais e aos seres vivos. Já contaminação faz referência à presença de seres patogênicos ou substâncias que, em um determinado ambiente, podem ser nocivos aos seres humanos. Contudo, se uma contaminação não causar alterações ecológicas, esta não pode ser considerada poluição.

A contaminação do solo, bem como a legislação pertinente para a proteção deste recurso, foi o último dos problemas ambientais a ser abordado nos países industrializados, fazendo com que o solo permanecesse com o status de receptor ilimitado de substâncias descartáveis até a década de 1970. Consequentemente, o conceito de área contaminada como sendo um “local cujo solo sofreu dano ambiental significativo que o impede de assumir suas funções naturais ou legalmente garantidas” é recente na política ambiental dos países desenvolvidos (CETESB, 2011).

No Brasil, os estudos e os instrumentos legais direcionados às áreas contaminadas são ainda mais tardios, sendo a Lei Estadual 13.557/2009 de São Paulo (BRASIL, 2009a) e a

Resolução CONAMA nº 420/2009 (BRASIL, 2009b) as legislações mais específicas desenvolvidas para abranger as necessidades da gestão destas (GIACHETI; ELIS; RIYIS, 2015). Os processos de contaminação do solo ocorrem, geralmente, de modo lento e sem consequências graves imediatas, porém, a longo prazo, podem resultar em impactos severos (BOSCOV, 2008).

A contaminação, somada aos problemas associados a esta, pode se originar a partir de uma gama de fontes potenciais de contaminação, uma vez que a maioria das atividades humanas são geradoras de substâncias, resíduos ou efluentes com potencial para contaminar os diferentes compartimentos do meio ambiente (CETESB, 2011). Diversos também são os condicionantes que afetam a mobilidade de contaminantes no solo como, por exemplo, o tipo e o estado físico do(s) contaminante(s), as características geológica-geotécnicas da área, assim como as condições climáticas locais (TRESSOLDI; CONSONI, 1998).

Várias são as consequências atribuídas às áreas contaminadas. De acordo com Sánchez (1998), alguns dos principais problemas resultantes são a existência de riscos à segurança das pessoas e das propriedades, riscos à saúde pública e dos ecossistemas, restrições ao desenvolvimento urbano e redução do valor imobiliário das propriedades.

4.1.1 Contaminantes

A contaminação do solo pode ocorrer tanto de forma pontual, em pequena escala e facilmente identificável; como difusa, formada por diferentes fontes caoticamente distribuídas. Atualmente, as principais fontes de contaminação, pontuais e difusas, creditadas são os lixões, vazamentos de redes de esgoto, lagoas de tratamento de efluente e efluentes em geral, resíduos urbanos, industriais e de mineração, agrotóxicos, fertilizantes e vazamentos de tanques enterrados de combustíveis (PEJON; RODRIGUES; ZUQUETTE, 2013).

Os poluentes ou contaminantes oriundos destas fontes podem ser classificados como orgânicos, inorgânicos e patogênicos, além de se apresentarem em diversos estados, como gases de menor, igual ou maior densidade do que o ar; fase líquida livre, agora de densidade menor, igual ou maior do que a água; em solução na água subterrânea; ou ainda na forma de sólidos ou semissólidos, propagando-se por diferentes vias e sendo capaz de causar alterações na qualidade das águas, do ar e do solo, impactando negativamente a própria área ou seus arredores (BOSCOV, 2008).

Segundo Pejon, Rodrigues e Zuquette (2013), quanto à natureza de cada contaminante, os de origem orgânica incluem hidrocarbonetos, orgânicos sintéticos, orgânicos nitrogenados, sulfonados e, por fim, os orgânicos fosforados. Estes compostos podem ser divididos em dois outros grupos: os *Light Non-Aqueous Phase Liquid* (LNAPL, em português, fase líquida leve e não aquosa) e os *Dense Non-Aqueous Phase Liquid* (DNAPL, em português, fase líquida densa e não aquosa). Os LNAPLs correspondem às substâncias não miscíveis em água, menos densas que essa e que permanecem sobre o nível freático uma vez percolados, sendo a gasolina e alguns óleos exemplos deste grupo, enquanto que os DNAPLs apresentam densidade superior à da água, migrando verticalmente sobre a influência da gravidade. Triclorometano, tetracloreto de carbono e diclorobenzenos são exemplos de DNAPLs.

Já os contaminantes inorgânicos, ainda de acordo com Pejon, Rodrigues e Zuquette (2013), compreendem principalmente os metais potencialmente tóxicos. Estes metais, encontrados comumente na natureza em baixas concentrações devido à lixiviação e solubilização dos minerais constituintes das rochas, são adicionados ao ambiente através de atividades antrópicas, como a mineração, provocando um aumento significativo em suas concentrações. Dentre os contaminantes inorgânicos, é necessário destacar a importância de alguns, como o Arsênio (As), o Cd, o Pb e o Mercúrio (Hg) frente à magnitude do impacto causado por eles. Além dos metais potencialmente tóxicos, considera-se contaminante inorgânico os metais alcalinos e os alcalino-terrosos.

Em estudos cujo foco é a avaliação ambiental de áreas possivelmente contaminadas, torna-se indispensável a comparação entre as concentrações de contaminantes obtidas no local da contaminação com os valores de referência para solos e águas subterrâneas. Frente a esta necessidade, no ano de 2001, a CETESB divulgou uma lista preliminar com valores orientadores de 37 diferentes substâncias para solos do Estado de São Paulo. Esta lista foi atualizada e complementada em 2005, contando agora com 84 substâncias, incluindo metais potencialmente tóxicos (CETESB, 2011).

No entanto, estes valores não devem ser utilizados indiscriminadamente, pois são considerados apenas indicativos de uma possível contaminação. Uma vez que concentrações elevadas de um metal nem sempre indicam contaminação, além da comparação com os valores de referência, é necessário também avaliar as concentrações locais de determinados elementos e estabelecer amostras de controle (*background* natural ou geoquímico) para então determinar a ocorrência de fato da contaminação na área (PEJON; RODRIGUES; ZUQUETTE, 2013).

De acordo com Boscov (2008), além da natureza do contaminante, durante a avaliação de áreas contaminadas, há a necessidade de se identificar os mecanismos de transporte que atuam sob os contaminantes presentes, a distância percorrida por estes, bem como os fatores que influenciam na dinâmica do transporte, como, por exemplo, as condições ambientais locais. Apenas dessa forma torna-se possível estimar a área total afetada pela contaminação.

4.1.2 Principais condicionantes do processo de contaminação

Diversos são os fatores que condicionam a propagação de contaminantes em áreas onde há a presença destes. Características geológicas-geotécnicas inerentes ao local, o contaminante em questão e características climáticas da região podem desempenhar um papel determinante no espalhamento de plumas de contaminação. Segundo Pejon, Rodrigues e Zuquette (2013), propriedades como a granulometria, a porosidade e a permeabilidade, que fazem referência, respectivamente, à distribuição e tamanho dos grãos, aos poros existentes e, por fim, à conexão entre estes são indispensáveis quando se almeja avaliar uma área contaminada.

Com enfoque especial em contaminantes inorgânicos, pode-se afirmar que os solos, em decorrência de sua composição mineral e suas características físicas, favorecem a percolação lenta da água e exercem uma função de proteção ambiental, retendo ou retardando a propagação dos contaminantes, sendo a quantidade e o tipo de argilominerais presentes nos solos os grandes responsáveis por estas propriedades, principalmente pela sua capacidade de troca catiônica (CTC) e sua baixa condutividade hidráulica (PEJON; RODRIGUES; ZUQUETTE, 2013). Outras características como a presença de matéria orgânica, proporção de finos e teor de óxidos também desempenham considerável papel na retenção de metais potencialmente tóxicos (TAVARES, 2009).

Quando um contaminante atinge o solo, diversos processos podem vir a ocorrer. Alguns exemplos são a sua retenção ocasionada por reações entre este e os minerais presentes; interação com a matéria orgânica promovendo a retenção do contaminante; migração do poluente através dos poros, entre outros (PEJON; RODRIGUES; ZUQUETTE, 2013). A capacidade de troca catiônica - CTC faz referência à capacidade de adsorção de cátions trocáveis apresentada por um determinado solo. Quanto mais elevada a CTC de um material, menor a mobilidade dos metais presentes. Esta propriedade é conferida aos solos através da presença de componentes como argilominerais, matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de ferros, alumínio e manganês (RAIMONDI, 2014). De acordo com Moraes (2007), tais componentes promovem a retenção

de contaminantes por meio de diversos mecanismos físico-químicos. As argilas, devido às superfícies carregadas negativamente, conseguem reter diferentes metais por meio do processo de adsorção eletrostática. Já os óxidos e hidróxidos são capazes de retê-los tanto através do processo de adsorção, quanto pelo fenômeno da oclusão (IANHEZ, 2003). Por sua vez, a matéria orgânica tem a capacidade de formar complexos metálicos, conhecidos como quelatos, quando as substâncias húmicas e fúlvicas entram em contato com diferentes íons (Cd, Pb, Cr, níquel - Ni e outros) (TEIXEIRA, 2008).

Ainda quanto à presença de argila no solo, a quantidade desta em comparação à quantidade de silte e areia determina um parâmetro conhecido como textura do solo, que também influencia a CTC do mesmo. Geralmente, maiores quantidades de argila resultam em maiores CTC. Uma das explicações é o fato de partículas de menor diâmetro apresentarem maior área superficial específica para realizar as trocas de cátions se comparadas às partículas de areia e de silte (RAIMONDI, 2014).

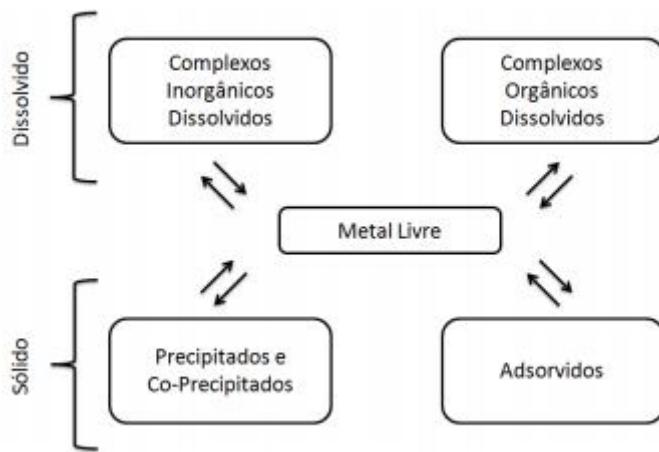
Segundo Teixeira (2008), o pH é outro parâmetro inerente ao meio que condiciona os mecanismos de interação entre o solo e o contaminante, podendo ser responsável pelo aumento ou pela diminuição da disponibilidade de uma substância, principalmente no caso de elementos metálicos. No momento em que o pH de uma solução varia, também ocorre mudanças no mecanismo de retenção dos metais, sendo que, em pH elevado, o mecanismo de precipitação é dominante, porém, caso o pH decresça, o mecanismo de dissolução passa a ser o predominante. Uma vez que a precipitação se torna menos importante, a troca de cátions passa a dominar. A influência do pH na CTC, em geral, é diretamente proporcional, quando ocorre o aumento do pH do fluido contido nos poros do solo, também percebe-se um aumento na CTC do mesmo.

O potencial de oxi-redução (Eh) é outro fator que afeta a mobilidade e disponibilidade de metais potencialmente tóxicos no solo. Em condições redutoras, há a formação sulfetos. Esses sulfetos costumam ser mais insolúveis, ou seja, menos móveis do que quando em condições oxidantes. No entanto, isto não ocorre com metais de ferro (Fe) e manganês (Mn), já que a diminuição de Eh ocasiona a redução dessas à formas mais solúveis (RAIMONDI, 2014). Quanto à influência das características dos contaminantes em sua mobilidade no solo, esta varia em função da natureza do próprio e da forma química em que este se encontra, sendo que espécies sólidas tendem a possuir menor mobilidade, enquanto que as coloidais e dissolvidas maior mobilidade (SIMÃO; SIQUEIRA, 2001).

A Figura 4.1 apresenta as diferentes especiações geoquímicas que os metais podem assumir quando em contato com o solo. São considerados sólidos os metais que se encontram

precipitados ou co-precipitados e também os adsorvidos. Já os complexos inorgânicos e os complexos orgânicos dissolvidos são tidos como espécies de maior mobilidade por se apresentarem nesta forma dissolvida.

Figura 4.1 - Especiação geoquímica de metais potencialmente tóxicos



Fonte: Adaptado de Salomons e Förstner (1995).

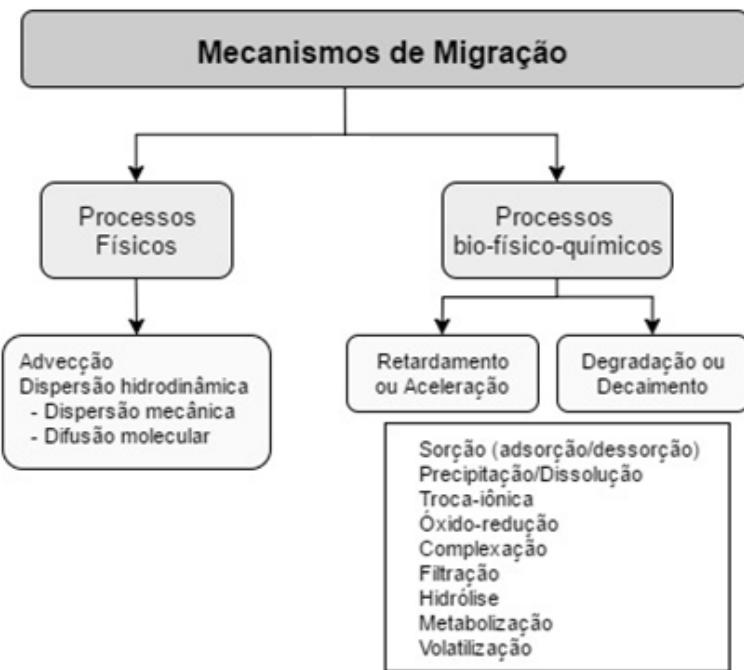
4.1.3 Transporte de Contaminantes

De acordo com Boscov (2008), muitos são os mecanismos de transporte que atuam na migração de contaminantes no solo, o que torna o estudo destes processos complexo. Assim, o conhecimento dos mecanismos que atuam sobre os contaminantes quando em contato com o solo é de extrema relevância para possibilitar o aperfeiçoamento das técnicas atuais de disposição de resíduos, diagnóstico de áreas contaminadas, elaboração de projetos de remediação e o monitoramento destas áreas.

O transporte de contaminantes corresponde ao deslocamento de um composto em uma ou mais camadas de solo, tanto na zona não saturada como na saturada (PEJON; RODRIGUES; ZUQUETTE, 2013). Este tipo de transporte é estudado como transporte de massa em meio poroso, onde o soluto, no caso o contaminante, se desloca com o solvente (água) pelos interstícios de um meio poroso, o solo (BOSCOV, 2008).

Os principais mecanismos de migração de contaminantes pelo solo são representados na Figura 4.2.

Figura 4.2 - Principais processos que afetam a migração de compostos nos solos



Fonte: Adaptado de Palma, Scudelariabilio e Matos (2015).

A migração de compostos ocorre segundo mecanismos associados a processos físicos, como é o caso da advecção, dispersão mecânica e da difusão molecular, a processos químicos, dos quais se destaca a adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, troca iônica e a complexação e, também, a processos biológicos, como a sorção biológica (PEJON; RODRIGUES; ZUQUETTE, 2013).

O processo de advecção ocorre quando o soluto é carregado pela água em movimento em resposta ao gradiente hidráulico, sem que a concentração da solução seja alterada (BOSCOV, 2008). É um processo reversível, ou seja, ao se inverter o sentido do fluxo da solução, as partículas de contaminante retornarão ao local de origem (WENDLAND; MARIN, 2013). Já o processo de difusão molecular é um processo físico, totalmente independente do deslocamento do fluido, de transporte de massa (íons, átomos e moléculas), sendo a força motriz o movimento Browniano, governado por um gradiente de concentração, conduzindo, dessa forma, ao equilíbrio de concentração de um meio (BOSCOV, 2008; WENDLAND; MARIN, 2013).

Assim como o processo de advecção, a dispersão mecânica é um fenômeno físico que gera o espalhamento do soluto, também causada pelo movimento do fluido em um meio poroso (BOSCOV, 2008). Em escala microscópica, dentro dos vazios do solo (canal poroso), é possível notar que a velocidade da água varia tanto em magnitude, como em direção, sendo nula quando próxima da superfície dos grãos e máxima em algum ponto interno do canal. Outra afirmação

importante sobre o comportamento do fluido neste processo é a variação da velocidade do escoamento dependendo do diâmetro das aberturas dos poros, uma vez que menores aberturas geram maiores velocidades, enquanto maiores aberturas resultam em velocidades menos elevadas. Por fim, tem-se que a tortuosidade do caminho do escoamento no material poroso guia as variações de velocidade no meio (PALMA; SCUDELARIABILIO; MATOS, 2015).

O espalhamento macroscópico tridimensional resultante da combinação dos processos de difusão molecular e da dispersão mecânica é conhecido como dispersão hidrodinâmica. Este fenômeno pode ser definido também como o processo pelo qual o contaminante tende a se espalhar de forma não esperada, quando é considerada apenas a hidráulica advectiva do escoamento (BOSCOV, 2008). Segundo Nascente (2006), neste fenômeno, a difusão geralmente é o processo dominante quando o fluxo ocorre em solos de características mais argilosas. Contudo, em solos muito permeáveis ou em aquíferos, o mecanismo de dispersão mecânica domina sobre a difusão.

Reações bioquímicas entre o contaminante e o solo também são responsáveis por guiar o transporte de contaminantes podendo tanto provocar o aumento ou a diminuição da concentração destes. Dentre as interações químicas passíveis de ocorrer, as reações de sorção/dessorção e as de dissolução/precipitação são as que promovem a transferência de contaminantes da fase líquida para a fase sólida do solo ou vice-e-versa. Já as demais reações atuam na disponibilidade dos contaminantes para que, dessa forma, o processo de transferência ocorra, ou então alteram a forma do contaminante, aumentando ou diminuindo sua mobilidade e biodisponibilidade (RODRIGUES, 2008).

De acordo com Boscov (2008), as reações químicas de maior interesse, quando se planeja estudar os problemas geotécnicos relativos à disposição de resíduos, são as que envolvem os processos de adsorção e dessorção de íons e moléculas na superfície das partículas de solo. Os processos de adsorção, assim como os de dessorção, promovem a adesão de partículas de poluente presentes na superfície dos grãos do solo ou matéria orgânica (WENDLAND; MARIN, 2013). As forças que atuam neste processo podem ser físicas, como as forças eletrostáticas, atração e repulsão, interações dipolo-dipolo, forças de Van der Waals ou até pontes de hidrogênio, ou químicas. Enquanto a adsorção química é geralmente irreversível, a física pode ser normalmente revertida (MELLO; BOSCOV, 1998).

A adsorção ocorre principalmente devido à presença de argilominerais no solo, uma vez que estes apresentam um desbalanceamento de cargas. O excesso de cargas negativas presentes é então compensado por um acúmulo de íons de carga oposta em torno da superfície das

partículas (RODRIGUES, 2008). A velocidade com que ocorre este processo varia de acordo com a velocidade dos íons em solução, ou com a velocidade com a qual os contaminantes alcançam a superfície das partículas de solo (NASCENTE, 2006).

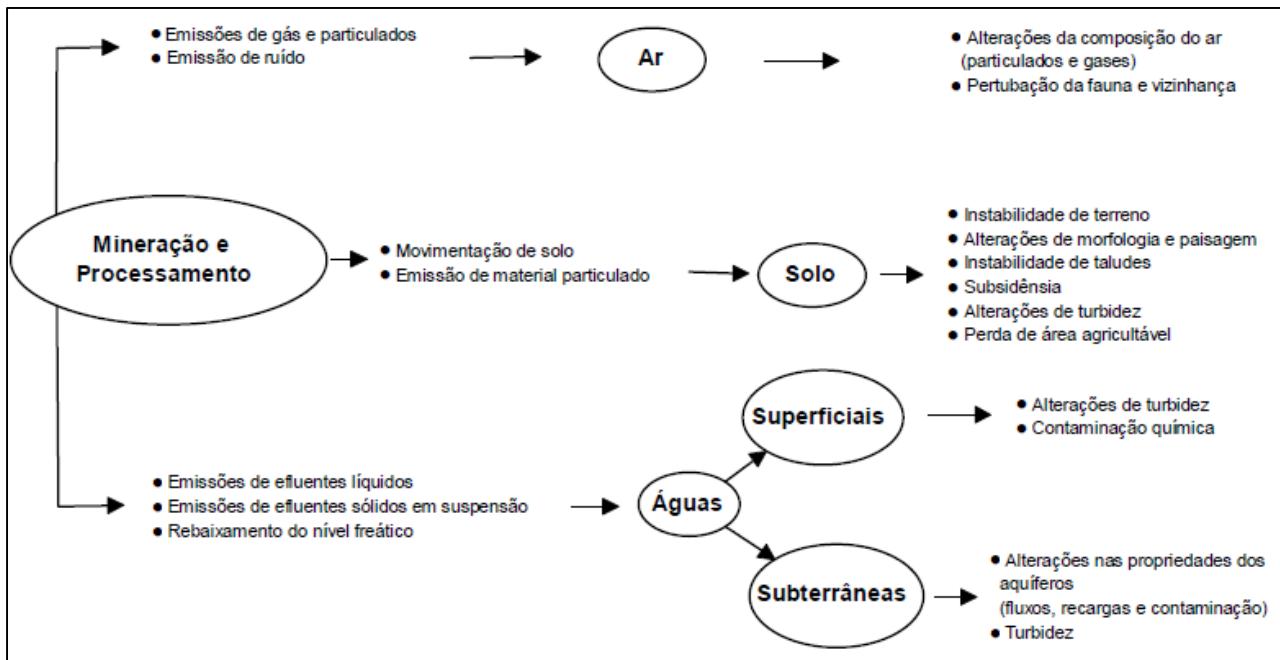
4.2 Mineração

O termo minério engloba todas as rochas, constituídas de um único ou de um conjunto de minerais, que apresentam necessariamente um valor associado, podendo estes serem explorados economicamente. O conjunto de processos, atividades e indústrias que possibilitam a obtenção destes minérios é denominado mineração (BOSCOV, 2008).

No Brasil, cerca de 1.400 empresas de mineração estão em operação, sendo essas responsáveis pela extração de cerca de 80 substâncias, dentre as quais pode-se citar o manganês, ouro, amianto, cobre, ferro e zinco (WENDLAND; MARIN, 2013). O setor mineral tem grande importância social e econômica para o país, respondendo por 4,2% do PIB e 20% das exportações brasileiras. Além disso, o setor gera por volta de um milhão de empregos diretos (8% dos empregos das indústrias) e está ligado à base de várias cadeias produtivas (BRASIL, 2010).

Contudo, apesar dos impactos positivos da mineração, deve-se sempre considerar os negativos associados a ela. Segundo Bacci, Landim e Eston (2006), as alterações oriundas da atividade mineral podem provocar impactos que se apresentam em diferentes escalas em função de variáveis como sua localização, o método de lavra utilizado, o tipo de minério extraído no local, como também a escolha dos processos de descomissionamento a serem utilizados. Ainda segundo Bacci, Landim e Eston (2006), de maneira geral, diferentes impactos podem ser associados à diferentes fases da exploração de bens minerais. Por exemplo, a abertura de cavas promove a retirada da vegetação, a movimentação de terra e modificações na paisagem local. Já do transporte e beneficiamento do minério decorrem à geração de poeira, gases e resíduos sólidos. Dessa forma, tem-se que a mineração é responsável por alterações do meio físico, biótico e antrópico. A Figura 4.3 apresenta os principais impactos associados à atividade de mineração.

Figura 4.3 - Principais impactos associados à mineração



Fonte: Adaptado de Van Huyssteen (1998).

Quanto à geração de resíduos, tanto o processo de lavra quanto o beneficiamento de minérios produzem grandes quantidades, os quais devem ser tratados e dispostos corretamente, uma vez que se almeja minimizar o impacto ambiental inerente a estes. (BOSCOV, 2008). Atualmente, um dos grandes problemas ambientais é a contaminação do solo e de águas subterrâneas em áreas de mineração e processamento de metais, onde a concentração desses elementos excede os valores tidos como tóxicos às plantas e aos organismos do solo local (DIAS-JÚNIOR et al., 1998).

Para minimizar o processo de degradação oriundo desta atividade, deve-se planejar, antes mesmo da implantação do empreendimento, a área a ser recuperada e um plano de recuperação deve ser elaborado, sendo preferível que a recuperação ocorra simultaneamente à mineração, agregando este conceito ao cotidiano e não somente ao final da vida útil do empreendimento (SÁNCHEZ, 2001).

4.2.1 Resíduos de Mineração

Resíduo é toda e qualquer matéria descartada ou abandonada ao longo de processos industriais, comerciais e domésticos, sendo produtos secundários para os quais, geralmente, não há demanda econômica, necessitando assim serem dispostos em locais apropriados (BOSCOV, 2008).

Já a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS, instituída pela Lei nº 12.305/2010 (BRASIL, 2010), define resíduo sólido como:

Qualquer material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível. (BRASIL, 2010)

Baseando-se na norma ABNT NBR 10.004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2004a), pode-se classificar os resíduos sólidos em três categorias distintas:

- Classe I – resíduos perigosos: representam um risco à saúde humana por apresentarem características patogênicas, inflamáveis, corrosivas, reativas ou tóxicas;
- Classe IIA – não perigosos e não inertes: podem apresentar características como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água e não se encaixam nas outras duas categorias;
- Classe IIB – não perigosos e inertes: quando submetidos a testes de solubilidade (ABNT NBR 10.006) e lixiviação (ABNT NBR 10.005), não apresentam valores acima dos indicados pela legislação pertinente.

Na mineração, os principais tipos de resíduos produzidos em termos volumétricos são os estéreis e os rejeitos. Os primeiros são comumente gerados nos processos de extração ou lavra, ou seja, são os materiais escavados e retirados a fim de se atingir os veios minerais e, geralmente, não possuem valor econômico, sendo dispostos então em pilhas. Já os rejeitos são os resíduos produzidos em grandes volumes e associados ao processo de beneficiamento de minérios descartados das usinas de concentração. Os rejeitos costumam ser armazenados em superfície, cavidades subterrâneas ou em ambientes aquáticos, sendo as bacias de disposição (diques ou barragens de rejeitos) em superfície as técnicas mais utilizadas (BOSCOV, 2008).

Quanto às características dos diferentes tipos de resíduos, os estéreis, usualmente, apresentam granulometria diversificada e, na ausência de compactação, possuem elevada

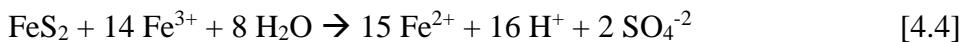
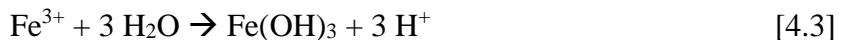
porosidade, o que facilita a penetração de oxigênio e de águas pluviais em seu interior. Já os rejeitos, uma vez oriundos de processos de cominuição, têm distribuição granulométrica pouco variada e usualmente mais fina que a dos estéreis (BORMA; SOARES, 2002). Os processos de beneficiamento que resultam na geração de rejeitos têm por finalidade a regularização do tamanho dos fragmentos extraídos, retirando assim os minerais associados de baixo ou nenhum valor econômico, aumentando a pureza ou o teor do produto final. Muitos procedimentos podem ser utilizados durante o beneficiamento, o que faz com que a escolha seja feita em função, principalmente, da qualidade do minério. No entanto, mesmo os métodos mais eficientes não são capazes de separar por completo a porção metálica, fazendo com que os rejeitos também apresentem metais potencialmente tóxicos (RAIMONDI, 2014), sendo, geralmente, os rejeitos mais antigos, devido à tecnologia aplicada na época, os que contêm concentrações mais elevadas de metais potencialmente tóxicos.

Este comportamento é observado no caso do município de Santo Amaro da Purificação (BA), no Recôncavo Baiano, às margens do rio Subaé. Localizada à noroeste da área urbana de Santo Amaro da Purificação, a empresa Plumbum atuou na região por cerca de 33 anos (1960 a 1993), durante os quais teve como principal atividade a extração de minério de Pb. No processo de beneficiamento do minério, eram escassos os esforços da empresa para controlar os danos causados ao meio ambiente e mínimas eram as medidas de proteção e segurança destinadas aos funcionários e moradores locais (SOUZA et al., 2012). A escória, rica em metais potencialmente tóxicos como o Pb e o Cd, era depositada indiscriminadamente na área urbana do município, em jardins, pátios de casas, praças e áreas escolares, além de ser empregada na pavimentação de ruas e em aterros para construção de estradas (ANJOS, 2003).

Ao longo dos anos, diversos estudos foram realizados na região de Santo Amaro. Os primeiros, em meados dos anos 1970 e início dos anos 1980, tinham como objetivo verificar a presença de Pb e Cd nos sedimentos do rio Subaé e em animais marinhos do estuário no qual este rio desagua, uma vez que os efluentes do processo de beneficiamento eram lançados diretamente no corpo d'água, sem tratamento prévio (TAVARES, 1978; TAVARES et al., 1989). Confirmadas as altas concentrações de metais potencialmente tóxicos nestes, foram estudados os impactos nos animais, nas plantas e na saúde da população local (TAVARES, 1989; ANJOS; SÁNCHEZ, 2001; ANJOS, 2003; CARVALHO, 2003; RABELO, 2010), sendo que todos estes evidenciaram a ocorrência de contaminação por Pb e Cd e a repercussão negativa na saúde das populações residentes no entorno mesmo após anos da paralização das atividades de mineração na área.

Nos últimos anos, devido à grande eficiência dos processos de mineração, a perda de metais para o meio ambiente é consideravelmente baixa. Contudo, caso ocorra a contaminação e esta não seja contida, estes metais podem vir a migrar por centenas de quilômetros até que estes sejam naturalmente imobilizados (SALOMONS, 1995). De acordo com Guimarães (2007), outro problema comumente associado aos depósitos de rejeitos é a drenagem ácida de minas (DAM). A DAM corresponde a uma solução ácida gerada quando minerais sulfetados presentes em resíduos de mineração, tanto rejeitos quanto estéreis, são oxidados em presença de água, principalmente, resíduos da extração de ouro, carvão, zinco, cobre e urânio. Esta solução age como agente lixiviante de minerais presentes, produzindo então um percolado rico em metais dissolvidos e ácido sulfúrico (BORMA; SOARES, 2002). Estes elementos são solubilizados e mobilizados devido aos baixos valores de pH inerentes a estas soluções (o pH pode ser inferior a 3), fazendo com que estes se tornem mais facilmente absorvidos pelos organismos em níveis tóxicos (RAIMONDI, 2014).

Segundo Salomons (1995), a pirita (FeS_2) é o principal mineral associado à ocorrência da DAM, ainda que outros sulfetos (marcassita, pirrotita, arsenopirita e calcopirita) também possam contribuir para o processo. As Equações 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, apresentadas por Singer e Stumm (1970), mostram, respectivamente, as reações associadas à oxidação do sulfeto pelo oxigênio atmosférico, seguida da oxidação do íon Fe^{2+} em Fe^{3+} , a hidrólise deste e, por sua vez, a oxidação de outros sulfetos agora promovida pelo íon Fe^{3+} .



Ainda segundo Salomons (1995), os elementos atuantes nos processos descritos por estas equações são considerados fatores primários na formação de drenagens ácidas de minas, sendo a intensidade do fenômeno determinada pelo pH, temperatura, concentração de O_2 , atividade química do Fe^{3+} e área superficial exposta do resíduo. Enquanto que a presença de minerais carbonáticos, como a calcita e a dolomita, atuam de forma secundária neutralizando a DAM.

Uma vez que a DAM se desenvolveu em uma mina, controlar seu crescimento e migração para o meio ambiente pode ser difícil e caro (KUYUCAK et al., 1991).

4.2.2 Histórico de Contaminação no Vale do Ribeira

A região do Vale do Ribeira, situada entre os estados de São Paulo e Paraná, durante muitas décadas, foi conhecida em âmbito nacional como a maior produtora de Pb no Brasil, com minas operando desde 1920 a 1995 (CUNHA, 2003). De acordo com Daitx (1996), as primeiras referências à existência de jazidas de Pb na região datam do final do século XVIII. Contudo, o primeiro registro formal da exploração econômica desse recurso remonta ao ano de 1918, sendo a mina de Furnas a primeira a entrar em operação. A partir deste período, diversas outras minas da região foram descobertas e exploradas, destacando-se as do Lageado, Panelas do Brejaúva, do Rocha, do Perau, Barrinha, e outras de menor expressão.

Em 1943, a empresa Plumbum S/A Indústria Brasileira de Mineração deu início ao processo de instalação no município de Adrianópolis, Paraná. Essa empresa entrou em operação no ano de 1945. Neste período, atuou no refino dos minérios de Pb produzidos nas minas de Panelas, Canoas e Barrinha. De 1945 até o ano de 1995, quando esta foi fechada, a Plumbum S/A foi responsável por todo o minério de Pb produzido na região (GUIMARÃES, 2007).

A partir da década de 1980, devido a diversos fatores, como a redução dos preços de metais no mercado internacional, alto custo operacional, declínio dos teores de Pb na região e a ausência de investimentos em pesquisa no setor, houve uma redução significativa nas atividades minerais do país. Já na década de 1990, várias minas localizadas na região do Vale do Ribeira se exauriram, fazendo com que em 1996 todas as lavras fossem paralisadas (CUNHA, 2003). As condições em que se deu a atividade mineral na região foram quase sempre rudimentares e sem controle dos impactos negativos associados ao processo de mineração (GUIMARÃES, 2007), sendo que o controle destes só foi exercido, de forma parcial e ainda ineficiente, em algumas áreas nos últimos anos da produção como resposta à pressão de órgãos ambientais (FRANCHI, 2004).

De acordo com Secretaria de Estado da Saúde do Paraná - SESA (2008), no período que engloba os anos de 1945 a 1995, cerca de 3 milhões de toneladas de minério de Pb foram processadas pela empresa Plumbum, de forma que, desde o início de sua operação, todos os resíduos gerados nos processos de lavra e beneficiamento eram lançados *in natura* no rio Ribeira de Iguape, correspondendo a 5,5 toneladas por ano de material contendo elementos tóxicos como arsênio (As), bário (Ba), Cd, Pb, cobre (Cu), Cr e Zn (GUIMARÃES, 2007). Como mencionado por Cassiano (2001), este lançamento de resíduos sem tratamento ocorreu

até o ano de 1991, quando os rejeitos passaram a ser armazenados em tanques de decantação e a escória a ser disposta diretamente sobre o solo próximo às margens do rio Ribeira de Iguape.

Atualmente, o rejeito, antes armazenado em tanques, também se encontra disposto sem nenhum cuidado sobre o solo e parte da escória foi transferida para este mesmo local. Uma camada fina e não homogênea ou até mesmo compactada de solo foi utilizada para cobrir ambos os resíduos (GUIMARÃES, 2007; RODRIGUES, 2008; JARDIM, 2013; RAIMONDI, 2014).

No presente, a área afetada pela mineração em Adrianópolis é reconhecida como o maior passivo ambiental do estado do Paraná (ANDRADE, 2009). Em decorrência de todos esses problemas, diversos estudos foram realizados na bacia do rio Ribeira de Iguape a fim de se avaliar a possível contaminação gerada, principalmente a respeito do efeito tóxico destes resíduos ao solo, ao rio e à população do entorno.

De acordo com Cunha (2003), a CETESB, por meio de um programa de monitoramento da qualidade das águas do estado, possui, desde 1978, duas estações no rio Ribeira de Iguape. Como resultado, o órgão obteve que, de 1983 a 1996, as concentrações de Pb nas amostras coletadas variavam de 0,02 a 0,23 mg.L⁻¹, valores 8 vezes maiores do que limite recomendado pela CONAMA 20/1986, legislação vigente no período. A partir de 1997, a presença de Pb acima desse limite não foi mais detectada nas águas do rio Ribeira de Iguape. Contudo, diversos estudos realizados nos anos subsequentes indicaram concentrações de metais potencialmente tóxicos acima de valores orientadores e em frações biodisponíveis, em especial o Pb, nos sedimentos do rio Ribeira e do estuário Iguape – Cananeia, mesmo após anos desde a paralisação das atividades mineradoras e de refino na região (GUIMARÃES, 2007; GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008; RODRIGUES et al., 2012; CAMPO et al., 2016; TRAMONTE et al., 2016).

Além da bacia do rio Ribeira de Iguape, também foram realizadas pesquisas com os resíduos de mineração. Cassiano (2001) realizou a caracterização química, mineralógica e toxicológica dos rejeitos oriundos da Mina do Rocha e propôs meios para se minimizar a contaminação existente. Neste estudo, foi constatado que a forma de disposição dos resíduos era imprópria, sendo necessária haver a retirada imediata destes e recolocação no interior de galerias subterrâneas, nas quais os resíduos poderiam ser acondicionados sem o contato direto com as ações de intempéries.

Guimarães (2007) analisou os rejeitos provenientes da mina do Rocha, da Plumbum e a escória de fundição provenientes da Plumbum (Adrianópolis – PR), concluindo que todos os resíduos estudados se enquadravam na “Classe I” de acordo com a norma ABNT NBR 10.004

(ABNT, 2004a), que corresponde ao grupo de resíduos tidos como perigosos devido aos altos valores de Pb.

Sampaio (2011) avaliou a mobilidade de metais potencialmente tóxicos em escórias de fundição, classificando o resíduo como Classe I – perigoso em decorrência dos resultados obtidos para o Pb nos ensaios de lixiviação e solubilização. Testes de ecotoxicologia aquática realizados com *Daphnia similis* indicaram que as concentrações de metais potencialmente tóxicos presentes na escória são capazes de afetar os organismos. Botta (2016) também avaliou a contaminação por metais potencialmente tóxicos na área de disposição de escória de fundição, concluindo que havia concentrações de Pb, Ni e Cu acima dos valores de referência estabelecidos pela CETESB na porção superficial do depósito de escória.

Raimondi (2014) foi responsável por caracterizar a porção superficial da pilha de rejeitos e estéril em Adrianópolis. Em sua pesquisa, a autora obteve valores elevados de Pb que classificam estes resíduos como Classe I – perigoso e não inerte. Ensaios envolvendo microrganismos aquáticos (*Daphnia similis*) indicaram que o rejeito é tóxico. Já Jardim (2013) estudou um perfil coletado na porção norte do depósito de rejeito do beneficiamento do minério de Pb em Adrianópolis-PR (RP7). A autora, através de caracterização geológica, ensaios de toxicidade aguda, lixiviação e solubilização, concluiu que o rejeito, no perfil analisado, apresenta elevadas concentrações de metais potencialmente tóxicos, os quais estão sendo lixiviados, solubilizados para o meio e são tóxicos à biota. Os resíduos do perfil RP7 foram classificados como Classe I – Perigoso, de acordo com a norma ABNT NBR 10.004.

Luz (2016) avaliou a contaminação gerada por metais potencialmente tóxicos em outro perfil do depósito de rejeito localizado em Adrianópolis – PR (RP6). Ensaios similares aos de Jardim (2013) foram realizados, obtendo-se concentrações altas de Pb (7.020 mg.kg^{-1}) e de Zn (7.990 mg.kg^{-1}). Nesse perfil, o Pb presente nos extratos lixiviados e solubilizados, apresentaram valores acima do preconizado na norma ABNT NBR 10.004, classificando-os como Classe I – Perigoso.

Kasemodel (2017) verificou que o solo próximo ao depósito de escória estava contaminado principalmente por Pb e Cd (porção superficial). Contudo, também concluiu que a porção basal do depósito apresenta propriedades geotécnicas que dificultam a propagação da contaminação para a água subterrânea.

Quanto ao impacto direto às populações humanas que vivem no entorno, Cunha (2003) analisou amostras de sangue dos residentes da proximidade da antiga empresa Plumbum, concluindo que as atividades relacionadas ao refino de minérios afetaram os infantes da região,

principalmente os que habitam Vila Mota e Capelinha, os quais apresentaram alto teor de Pb no sangue.

4.3 Metais Potencialmente Tóxicos

Conforme Guimarães (2007), diversas definições são propostas na literatura para o termo “metal pesado”, algumas os classificando como elementos de densidade elevada, com altos valores de número atômico e/ou massa específica. Contudo, as definições mais frequentes são aquelas que relacionam estes compostos à efeitos adversos à saúde humana. O termo metal pesado é aplicado a um grupo heterogêneo de elementos, incluindo metais, ametais e semi-metais (TAVARES, 2009).

Algumas de suas propriedades são o elevado nível de reatividade e a bioacumulação. Isto implica diretamente na capacidade de desencadear diversas reações químicas, além de não serem metabolizáveis, o que faz com que sejam acumulados ao longo da cadeia alimentar (PEREIRA, 2013) Assim, o termo “metal pesado” vem sendo substituído por “metal potencialmente tóxico”.

A contaminação do meio ambiente e a exposição humana aos metais potencialmente tóxicos podem ocorrer naturalmente, como, por exemplo, através do mecanismo de erosão da superfície dos depósitos de minerais metálicos, bem como por meio de atividades antrópicas decorrentes de despejos de diferentes tipos de indústrias, como mineradoras, galvanoplastia, curtumes e manufaturas de produtos eletrônicos (NORDBERG et al., 2007).

Em áreas de mineração, a dispersão dos metais potencialmente tóxicos segue a rota descrita por Salomons (1995), na qual os metais que se encontram na crosta terrestre em áreas mineralizadas são extraídos por meio da mineração, passam pelo processo de refino, são utilizados pela sociedade moderna, tornam-se resíduos e são então dispostos em superfície terrestre. Guimarães (2007) enfatiza que os depósitos de rejeitos e pilhas de estéril são as principais fontes dispersão de metais potencialmente tóxicos para o meio ambiente, uma vez que é comum estes ficarem expostos à ação de agentes intempéricos. Dos elementos presentes naturalmente no ambiente, os considerados de maior toxicidade são o Pb, o As e o Cd.

De acordo com Lima e Merçon (2011), os impactos ao ambiente e à saúde humana em virtude do descarte de metais fizeram com que fatores toxicológicos fossem associados à definição de metal potencialmente tóxico. Define-se toxicologia como a ciência que estuda os efeitos nocivos das interações entre diferentes substâncias e os seres vivos (MORAES;

SZNELWAR; FERNÍCOLA, 1991). Segundo Valls e Lorenzo (2002), com o estudo da toxicologia, constatou-se que cada metal apresenta um efeito toxicológico específico sobre determinado ser vivo. Além disso, diversos outros fatores, como a biodisponibilidade e espécie química do metal presente, influenciam na toxicidade deste.

4.3.1 Mobilidade dos metais potencialmente tóxicos presentes nos resíduos de mineração e problemas associados

A biodisponibilidade e a mobilidade de metais nos solos dependem, principalmente, de fatores como a sua concentração em solução, da natureza da associação com outras espécies iônicas solúveis e das características locais do solo (KRISHNAMURTI; NAIDU, 2003). Comumente, os metais potencialmente tóxicos apresentam elevada afinidade com grupamentos orgânicos característicos de solo e de tecidos biológicos, fator esse que lhes confere ambas as propriedades de acumulação e magnificação na cadeia alimentar, como também persistência no ambiente. Enquanto que a biomagnificação faz referência à transformação de concentrações baixas de determinados elementos em concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota, a persistência se relaciona com os efeitos que aparecem ao longo do tempo, mesmo após cessadas as emissões (SESA, 2008).

De acordo com Salomons e Förstner (1995), uma vez que se pretende compreender o fluxo dos metais no ambiente, relacionando-o com sua toxicidade, é necessário buscar pelas especiações químicas (diferentes formas químicas) dos metais estudados. A mobilidade das espécies está intrinsecamente conectada à especiação, sendo que espécies sólidas tendem a ser menos móveis, enquanto que formas coloidais e dissolvidas apresentam mobilidade elevada (RAIMONDI, 2014).

4.3.1.1 Cádmio

Segundo SESA (2008), os compostos que contêm Cd, comumente encontrados na atmosfera, têm características estáveis e não estão sujeitos a reações fotoquímicas. Exemplos desses compostos são os óxidos, sulfatos e cloretos. A deposição destes em solo representa a principal contribuição de acúmulo de Cd neste material. O Cd é adicionado ao solo por meio de diversas atividades produtivas, alguns exemplos são a fabricação de fungicidas, esmaltes,

baterias, pigmentos, plásticos, óleo de motor, fabricação de têxteis, galvanoplastia e borracha (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 1992).

O efeito tóxico desse metal está mais associado à sua forma que a sua concentração (RAIMONDI, 2014). A contaminação por Cd gera preocupação, pois pode ser absorvido pelas plantas, penetrando facilmente na cadeia trófica do homem e animal, concentrando-se preferencialmente no fígado e rins destes (ELINDER, 1985). Ainda que possua propriedades semelhantes às do Zn, este metal é mais móvel a baixos valores de pH, particularmente na faixa de 4,5 a 5,5, sendo que acima de 7,5 a sua mobilidade cai consideravelmente (YONG; MULLIGAN, 2004).

4.3.1.2 Chumbo

De acordo com Cunha (2003), o Pb possui dois estados de oxidação estáveis, sendo que em ambientes naturais predomina o Pb^{2+} , forma considerada mais tóxica. Esta forma apresenta a capacidade de deslocar outros elementos do solo, como é o caso do cálcio (Ca), Ba e potássio (K). Este estado de oxidação é responsável pela formação de compostos orgânicos estáveis também considerados tóxicos.

O pH é o principal fator que afeta a mobilidade, solubilidade e disponibilidade do Pb no solo. Quando um alto teor de matéria orgânica e pH entre 6 e 8 ocorrem, o Pb pode formar complexos orgânicos insolúveis. Porém, caso o solo apresente menor teor de matéria orgânica na mesma faixa de pH, pode ocorrer tanto a formação de óxidos hidróxidos como a precipitação de Pb na forma de carbonato ou fosfato. Na faixa de pH entre 4 e 6, os complexos orgânicos de Pb tornam-se solúveis, percolando ou sendo absorvidos pelas plantas locais (USEPA, 1992). Outras características como a CTC, presença de argilominerais e óxidos, apesar de menor, também exercem uma influência sobre a mobilidade do Pb (RAIMONDI, 2014).

Conforme descrito por Ruby et al. (1999), a principal forma de contaminação por meio de Pb é a inalação ou ingestão deste. Rodrigues (2008) argumenta que, como esse metal afeta todos os órgãos e sistemas do organismo, seus mecanismos de toxicidade envolvem processos bioquímicos fundamentais, que incluem a habilidade de inibir ou imitar a ação do cálcio e de interagir com proteínas.

4.3.1.3 Cobre

O Cu é um elemento essencial ao organismo dos seres vivos, podendo ser encontrado na composição de uma gama de enzimas. Apesar de comum na forma de Cu^{2+} , muitas outras espécies iônicas podem ser observadas naturalmente em solos (DAVIDSON; KE; COSTA, 2007). O Cu, quando ingerido na forma de sal, pode causar problemas gastrointestinais. Em casos mais graves, este pode gerar danos ao fígado e aos rins, sendo que sulfatos de Cu também podem ter um efeito negativo no sistema respiratório (DAVIDSON; KE; COSTA, 2007). Em solo, sua mobilidade e biodisponibilidade são intensamente dependentes da presença de outros metais, como o Zn, Cd e molibdênio (Mo) (DAVIDSON; KE; COSTA, 2007).

De acordo com Adriano (1986), costuma-se encontrar uma distribuição uniforme de Cu no solo, uma vez que esse é fixado pela presença de matéria orgânica, pelos óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, além dos argilominerais locais, sendo assim considerado um dos elementos de menor mobilidade entre os metais, especialmente em pH de valores superiores a 7. Contudo, em pH menor que 5, a mobilidade do Cu aumenta consideravelmente.

4.3.1.4 Cromo

O Cr é um metal encontrado na natureza em forma de cromita ($FeCr_2O_4$), na qual o elemento está presente na forma trivalente (Cr^{3+}). Este minério é então utilizado em indústrias de manufatura de químicos como dicromatos, ácido crômico, pigmentos e na forma de metal, além de ser empregado na fabricação de aço inoxidável (LANGÅRD; COSTA, 2007). Ainda segundo Langård e Costa (2007), a exposição ao Cr na forma de Cr(VI) é a principal fonte de danos agudos e crônicos relacionados aos efeitos do metal. Reações alérgicas à epiderme, ulcerações à mucosa nasal e surgimento de carcinomas no sistema respiratório são alguns dos efeitos colaterais quando este se encontra em concentrações não usuais no organismo de seres humanos.

Fatores como o estado de oxidação do Cr, pH do solo e presença de argilominerais e agentes complexantes afetam diretamente a mobilidade deste quando em solo. Em pH acima de 4, a solubilidade do Cr é reduzida, sendo que a partir de 5 ocorre sua total precipitação. Quanto ao estado de oxidação, a forma Cr(VI) é a mais tóxica, além de ser a mais móvel se comparada ao Cr(III) (ADRIANO, 1986). Ademais, de acordo com Raimondi (2014), quanto maior a

presença de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn no solo, menor a mobilidade do Cr, uma vez que estes servem de doadores de elétrons.

4.3.1.5 Níquel

O Ni está presente na crosta terrestre principalmente em óxidos e minérios sulfetados na valência que varia de 0 a IV. É considerado o 24º elemento mais abundante no planeta e seu uso industrial inclui a fabricação de aço, baterias, catalisadores químicas e a manufatura de componentes eletrônicos (KLEIN; COSTA, 2007). Os principais meios pelos quais o Ni entra em contato com o ambiente em concentrações elevadas são a queima de combustíveis fósseis e a poluição industrial. Níveis elevados de Ni no organismo de seres vivos podem promover dores de cabeça, vertigem, náusea, vômito, danos aos rins e pneumonia seguida de fibrose pulmonar (KLEIN; COSTA, 2007).

Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001), o Ni é facilmente mobilizado quando em contato com processos intempéricos, precipitando na presença de óxidos de Fe e Mn, sendo estável em solução aquosa e capaz de migrar longas distâncias.

4.3.1.6 Zinco

Cerca de cinquenta e cinco minerais que contêm Zn são conhecidos, sendo a esfalerita (ZnS) a de maior significância e o óxido de Zn o composto mais utilizado na indústria (SANDSTEAD; AU, 2007). Facilmente adsorvido por componentes orgânicos e minerais presentes no solo, o Zn, em grande parte dos tipos de solo, se acumula na camada superficial destes. Em ambientes ácidos, tendo os agentes intempéricos como deflagradores, o Zn se solubiliza produzindo Zn^{2+} (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Ainda segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001), o Zn, quando livre ou em complexos iônicos, se encontra em sua forma de maior mobilidade. Os fatores que controlam esta mobilidade são semelhantes aos descritos anteriormente para o Cu, contudo, o Zn pode vir a se apresentar em formas mais prontamente solúveis que o outro, sendo que sua solubilidade e disponibilidade é inversamente proporcional à presença de compostos que contenham Ca e P no solo.

4.3.2 Avaliação da ocorrência de contaminação

Como já mencionado anteriormente, concentrações elevadas de determinada substância nem sempre indicam contaminação, sendo necessário avaliar as concentrações locais destas e estabelecer amostras de controle (*background* natural ou geoquímico) e valores de referência para efeito de comparação (KASEMODEL et al., 2016; KASEMODEL, 2017).

Contudo, a avaliação da ocorrência de contaminação em solos é dificultada, principalmente, pela falta de padrões de comparação e de definição clara das características de uma área antes de que o impacto venha a ocorrer. Assim, é de extrema importância o estabelecimento de indicadores e índices ambientais que permitam avaliar o nível de modificação imposta por uma ação ou intervenção no ambiente (PEJON; RODRIGUES; ZUQUETTE, 2013). Alguns exemplos de índices utilizados para avaliação do grau de contaminação em solos são o Índice de Geoacumulação - I_{geo} , o Fator de Risco Ecológico de cada elemento - E_r^i e o Código de Avaliação de Risco (RAC, do inglês, Risk Assessment Code).

O E_r^i foi desenvolvido por Håkanson (1980) com o intuito de analisar a contaminação e o risco ecológico associado ao Hg, Cd, Pb, As, Cr, Cu e Zn em sedimentos, levando em consideração os efeitos sinergéticos, a toxicidade, a concentração de metais e sensibilidade dos organismos aos diferentes metais. Já o I_{geo} foi proposto por Müller (1969) para avaliar a contaminação, também em sedimentos, por diferentes elementos. O I_{geo} leva em consideração valores de *background*, tamanho dos grãos da amostra e as espécies as quais os metais estão ligados.

Ao longo dos anos, estes índices foram amplamente aplicados na avaliação de contaminações associadas aos metais potencialmente tóxicos em solos ao redor do mundo (ZHIYUAN et al., 2011; MORAIS, 2013; ISLAM; AHMED; HABIBULLAH-AL-MAMUM, 2015; KASEMODEL et al., 2016; KASEMODEL, 2017; ZHU et al., 2018). No entanto, o uso da concentração total de metais presentes para a realização do cálculo dos índices citados, com o fim de se classificar o grau de contaminação de uma área, sugere que todas as formas de um elemento possuem um impacto semelhante no ambiente (KASEMODEL, 2017), o que se prova uma afirmação errônea, dado que elementos distintos reagem de maneira diferente aos compostos presentes nos solos, apresentando variações quanto a sua mobilidade e disponibilidade (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979).

Neste contexto, foram criados índices que levam em consideração apenas os metais potencialmente tóxicos associados às fases de maior mobilidade e disponibilidade. O Código

de Avaliação de Risco (RAC, em inglês, Risk Assessment Code), estabelecido por PERIN et al. (1985), é um exemplo de índice que pode ser aplicado em solos e sedimentos, e que leva em consideração apenas as frações de metais associadas à fase trocável e aos carbonatos e não à concentração total de metais presente nas amostras analisadas. Desde sua proposição, diversos estudos o empregaram como complemento aos demais índices existentes para a avaliação de contaminação (PERIN et al., 1985; GHREFAT; YUSUF, 2006; GIRIDHARAN; VENUGOPAL; JAYAPRAKASH, 2010; XIAO et al., 2014; KASEMODEL et al., 2016; KASEMODEL, 2017).

4.3.3 Extração sequencial seletiva

Com o avanço dos estudos envolvendo o comportamento de metais potencialmente tóxicos no ambiente, tornou-se comum associar os efeitos ecológicos destes, como toxicidade e mobilidade, à forma química na qual se apresentam e não à concentração total aferida nas amostras, uma vez que o uso da concentração total de um dado elemento como critério para atribuir potenciais efeitos a este implica na crença de que todas as especiações possuem um mesmo impacto (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979; GEORGIADIS; CAI; SOLO-GABRIELE, 2006; RUIZ-CHANCHO; LOPES-SANCHEZ; RUBIO, 2007; WAN et al., 2017).

Quando no ambiente, os metais potencialmente tóxicos presentes nos solos, sedimentos ou em rejeitos de mineração, podem ser mobilizados por diversos processos naturais. Primeiramente, o simples contato com a água, seja esta oriunda de chuvas ou a água intersticial dos poros do material, irá mobilizar os metais por meio do processo de dissolução de minerais presentes ou troca iônica. As raízes de plantas também desempenham importante papel na mobilização de metais potencialmente tóxicos tornando-os mais biodisponíveis em decorrência da produção e liberação de ácidos orgânicos simples. Outro processo relevante, ocasionado pela ação de intempéries, atividade microbiana ou influência das raízes de plantas, é a mobilização dos metais em condições redutoras (MITTERMÜLLER; SAATZ; DAUS, 2016).

Tendo em vista à dinâmica e às condições observadas no meio ambiente, diversas técnicas de extração sequencial foram desenvolvidas para auxiliar na determinação das diferentes frações as quais os metais se apresentam ligados em um determinado material (FONSECA et al., 1992). Apesar de demandarem tempo, o uso de técnicas de extração sequencial proporciona informações detalhadas a respeito da origem, da forma de ocorrência,

da disponibilidade, da mobilidade e do mecanismo de transporte de metais potencialmente tóxicos predominante em uma amostra (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979).

A extração sequencial simula a mobilização e retenção de espécies no meio ambiente frente às mudanças proporcionadas por condições naturais, como pH, potencial de oxi-redução e degradação da matéria orgânica (RAURET, 1998). Assim, diversos reagentes químicos são adicionados sequencialmente às amostras de forma a afetar seletivamente constituintes minerais que podem vir a carregar elementos de interesse (FONSECA et al., 1992). Obrigatoriamente, métodos de extração sequencial seguem o princípio da crescente agressividade química dos reagentes, atuando na extração de fases cada vez mais fortes da amostra (PATINHA, 2002; WAN et al., 2017).

Entretanto, apesar dos benefícios proporcionados pelo uso de técnicas de extração sequencial, diversas ressalvas são feitas a respeito do emprego destas. Muitos fatores podem influenciar o sucesso da extração sequencial. Dentre eles, destacam-se as propriedades químicas do extrator e sua seletividade; os parâmetros de experimento utilizados, como o tempo, natureza do contato, proporção amostra/volume de reagente; a escolha da ordem de entrada dos reagentes; e, por fim, as especificidades da matriz (FONSECA; SILVA, 1997).

Não há consenso entre os pesquisadores a respeito dos reagentes e dos parâmetros de experimento ideais para realização da extração sequencial das várias fases presentes em uma amostra, sendo que, ao longo das décadas, diferentes metodologias foram desenvolvidas para adequar o procedimento às condições particulares de cada experimento, tornando difícil a comparação de resultados. A metodologia de extração sequencial proposta por Tessier, Campbell e Bisson (1979) é um método clássico, amplamente utilizada por pesquisadores para determinação das frações as quais os metais potencialmente tóxicos presentes em solos e sedimentos se encontram associados (ARUNACHALAM et al., 1996; ZHANG; SHAN; FULIANG, 1998; SILVEIRA, 2002; ANJOS, 2003; SILVEIRA et al., 2006; ARAIN et al., 2007; TEIXEIRA, 2008; RODRIGUES, 2008; LIMA, 2014; RAIMONDI, 2014; KASEMODEL et al., 2016; KASEMODEL, 2017).

Com o passar dos anos, diversas adaptações do método clássico proposto por Tessier, Campbell e Bisson (1979) surgiram. Silveira et al. (2006), por exemplo, partem do pressuposto que os procedimentos padrões de extração sequencial normalmente empregados para solos de regiões temperadas podem não ser apropriados para solos tropicais, ricos em óxidos de Mn e Fe, como é o caso dos solos brasileiros, sendo então necessárias algumas modificações para se obter os resultados mais acurados possíveis.

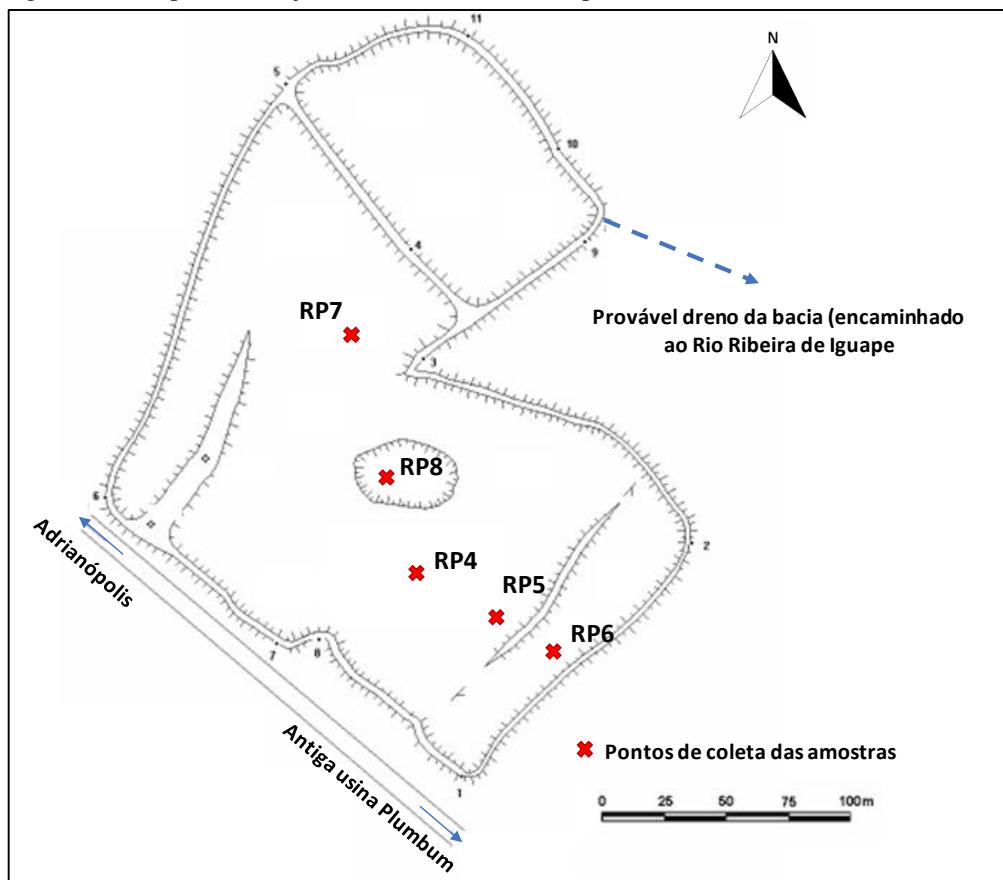
5 Materiais e Métodos

As amostras utilizadas nesta pesquisa foram coletadas no antigo depósito de rejeitos de mineração, no município de Adrianópolis (PR), localizado entre as latitudes 25°00'S e 24°30S e longitudes 49°30'W e 49°00'W.

Estas amostras foram obtidas por meio de 9 sondagens a tradô manual de duas polegadas de diâmetro (modelo Holandês), em duas diferentes campanhas de amostragem anteriores à cobertura dos rejeitos com escória e solo não compactado. Em cada sondagem, alcançou-se uma profundidade que, em função do grau de compactação do material, era variada (máximo de 4,5 metros). Os perfis foram nomeados RP-1 a RP-9 (RP – Resíduo Plumbum), subamostrados de 20 em 20 cm, resultando em aproximadamente 15 a 20 amostras por sondagem.

Para a realização desta pesquisa, optou-se por estudar a porção basal (1,4 a 2,2 metros) do depósito de rejeitos analisado por Raimondi (2014), que investigou a mobilidade dos metais potencialmente tóxicos na porção superficial (0-80 m) do depósito. Na presente pesquisa foram analisadas também as mesmas sondagens que Raimondi (2014) estudou, RP4, RP5, RP6, RP7 e RP8. Os locais das coletas das amostras selecionadas para este estudo são apresentados na Figura 5.1.

Figura 5.1 – Depósito de rejeitos da usina Plumbum e pontos de coleta das amostras analisadas



Fonte: Adaptado de Franchi (2004).

Após a coleta, as amostras foram submetidas à secagem a 40°C. Uma vez atingido peso constante, estas foram destorroadas, homogeneizadas e quarteadas seguindo o método de pilhas alongadas (Figura 5.2 e 5.3). Esses processos permitiram o fornecimento das alíquotas necessárias às diversas caracterizações que viriam a ser realizadas.

Figura 5.2 - Processo de destorramento da Amostra RP7



Fonte: O Autor.

Figura 5.3 - Quarteamento da amostra RP5 pelo método de pilhas alongadas



Fonte: O Autor.

Após o pré-tratamento descrito, realizou-se as seguintes análises: a) granulométrica; b) difratometria de raios X; c) microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva; d) parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE); e) teor de matéria orgânica (MO); f) fluorescência de raios-X; g) ensaios de lixiviação; h) ensaios de solubilização; i) extração sequencial e j) avaliação do grau de contaminação.

5.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica, utilizada com o intuito de definir a porcentagem de diferentes frações de materiais presentes nas amostras, foi realizada segundo as recomendações da MB 32 (ABNT NBR 7181), a qual preconiza ensaios de sedimentação para determinação da fração de finos (silte e areia) e peneiramento para determinação da fração grosseira (areia e pedregulho) (ABNT, 1984).

Após obtenção das diferentes frações, estas foram classificadas de acordo com os tamanhos especificados no Quadro 5.1.

Quadro 5.1 – Classificação do material com base no tamanho das partículas

Classificação	Tamanho dos grãos (mm)
Argila	< 0,002
Silte	Entre 0,002 e 0,06
Areia	Entre 0,06 e 2,00
Pedregulho	> 2,00

Fonte: ABNT (1995).

Ambos os ensaios foram realizados no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Geotecnologia da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da USP.

5.2 Difratometria de raios-X (DRX)

A preparação das amostras para realização desse ensaio consistiu em adicionar cerca de 0,30 g de amostra que foi dispersada juntamente com 200 mL de água destilada e 50 mL de solução de hexametafosfato de sódio em agitador mecânico durante 5 minutos. Essa solução foi deixada em repouso por aproximadamente 12 horas, transferindo-se então a solução para um pirex plástico com um suporte para a lâmina em seu interior.

As amostras de rejeito foram analisadas em Difratômetro de Raios X Rigaku Ultima IV, sob as condições de 2 theta/theta de 5° a 100°, passo 0,0200/segundo, velocidade de 1,000/minuto, com um total de 95 minutos para cada amostra, tensão de 40 kV e 30 mA e tubo de Cu. Esta análise forneceu dados para a construção de gráficos que relacionam a “intensidade” versus “2-theta”. Com os dados de “2-theta” referentes aos picos de “intensidade”, foi possível calcular as respectivas distâncias basais e, a partir de dados tabelados, identificar o mineral presente. O ensaio foi realizado no Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP).

5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrômetro de dispersão de energia (EDS)

Este ensaio, o qual tem por objetivo estudar a morfologia e detectar os metais presentes nas amostras por meio de análise química semiquantitativa, foi executado segundo metodologia adotada por Guimarães (2007).

Para a realização do ensaio, as amostras de rejeito foram colocadas em “stubs” e foram recobertas com carbono (em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020). Estas

amostras foram então analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado com espectrômetro de dispersão de energia de raios-X. A Figura 5.4 mostra os “stubs” já com as amostras do rejeito.

Figura 5.4 - “Stubs” contendo as amostras a serem analisadas no ensaio MEV



Fonte: O Autor.

As imagens foram obtidas em equipamento Zeiss Leo 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (model 7060), operando com feixes de elétrons de 20 kV, corrente de 2,82 A e I probe de 200 pA. O dispositivo empregado para a análise em EDS foi o EDX Link Analytical (Isis System Series 300), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), com resolução de 133 eV à 5,9 keV e área de 10 mm², acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Empregou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, dead time de 30%, corrente de 2,82 A e I probe de 2,5 nA.

Esta determinação foi realizada no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) - USP.

5.4 Parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE)

Quanto aos ensaios físico-químicos, realizou-se as medições de pH, Eh e CE nas diferentes amostras de rejeito. Para tanto, preparou-se soluções contendo 10 g de rejeito e 25 mL de água deionizada, prezando sempre a proporção 1:2,5. Estas soluções foram agitadas e então mantidas em repouso por cerca de uma hora, conforme metodologia apresentada pela EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA (2011). A Figura 5.5 mostra todas as cinco amostras durante o período de repouso.

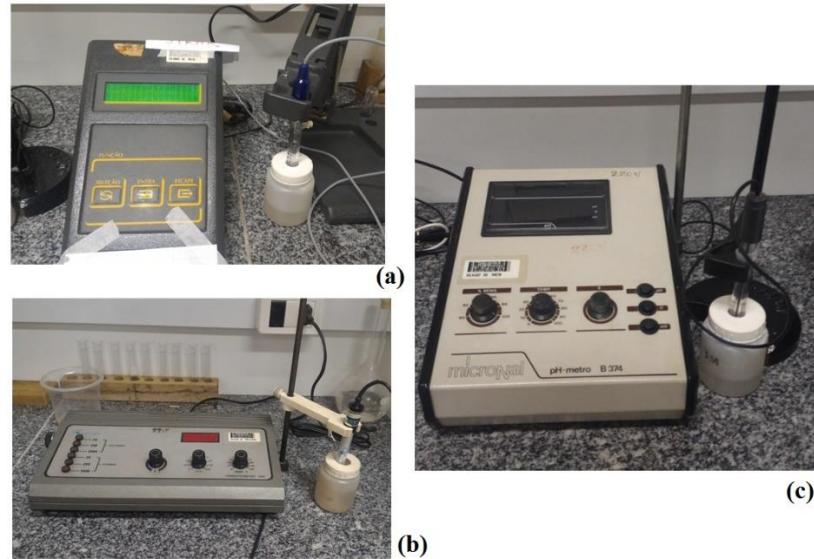
Figura 5.5 - Frascos contendo solução utilizada para medição de parâmetros físico-químicos



Fonte: O Autor.

Uma vez passado o período de repouso, mediu-se o pH com o auxílio de um pHmetro Digimed DM 21 e eletrodo combinado de vidro. Já o potencial de oxi-redução foi determinado a partir do emprego de um eletrodo de anel de platina conectado a um pHmetro Micronal B374, sendo o eletrodo de referência combinado de Ag/ClAg. Por fim, a condutividade elétrica (CE) foi obtida por meio de um condutivímetro Analyser 650 e célula condutivimétrica Analyser 7A04. A Figura 5.6 apresenta os aparelhos utilizados no decorrer destes processos.

Figura 5.6 - Equipamentos utilizados nas determinações dos parâmetros físico-químicos:
(a) pH, (b) CE e (c) Eh



Fonte: O Autor.

Todos os ensaios físico-químicos foram realizados no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC - USP.

5.5 Teor de Matéria Orgânica (MO)

Para a quantificação de matéria orgânica (MO) presente nas amostras de solo, utilizou-se o método de calcinação, padronizado pela ABNT NBR 13600 (ABNT, 1996).

Neste método, 5 g de cada amostra foram pesadas e acondicionadas em diferentes cadiinhos. Em seguida, as amostras foram levadas a uma mufla mantida à 440°C por um período de 4 horas. A Figura 5.7 apresenta as amostras após o período de mufla.

Figura 5.7 - Cadiinhos contendo as amostras de rejeito para quantificação de matéria orgânica



Fonte: O Autor.

Por fim, os cadiinhos contendo o rejeito foram pesados novamente. Uma vez queimado todo o material orgânico, restando apenas o material inorgânico, determinou-se o teor de MO através da Equação 5.1 (ABNT, 1996).

$$\% MO = \frac{M_i - M_f}{M_i} \cdot 100 \quad [5.1]$$

Onde:

% MO: teor de matéria orgânica;

M_i : massa inicial da amostra;

M_f : massa final da amostra após mufla.

5.6 Fluorescência de Raio-X (FRX)

O procedimento adotado foi o mesmo empregado por Guimarães (2007). Esta análise foi realizada em amostras prensadas e os teores foram encontrados seguindo a calibração STD-1 (*Standardless*), na qual se relaciona a análise sem a utilização de padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio. Além dos resultados semiquantitativos, como rotina complementar o laboratório responsável analisou ainda a Perda ao Fogo pela técnica de Gravimetria. As pastilhas foram analisadas em Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X modelo *Axios Advantage* da *Panalytical*. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI – USP).

5.7 Concentração total dos metais potencialmente tóxicos

As concentrações totais de metais potencialmente tóxicos presentes em cada uma das 5 amostras de rejeito foram determinadas a partir de ensaio realizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da POLI – USP, onde as amostras passaram por processo de digestão após adição de solução contendo HNO_3 e HCl 50%, na proporção de 3:1, conforme método 3030F do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. As amostras foram analisadas em um espectrômetro de emissão óptica com plasma (ICP-OES) Horiba Jobin Yvon modelo Ultima 2 com visão radial e sistema de varredura sequencial.

5.8 Ensaios de lixiviação

O ensaio de lixiviação, que leva em consideração a capacidade de liberação de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido analisado após dissolução em meio ácido, foi realizado conforme os procedimentos descritos na norma da ABNT NBR 10.005.

Primeiramente, definiu-se a solução de extração que deveria ser utilizada em função da alcalinidade apresentada pelas amostras quando em solução com água deionizada. Como o pH medido foi inferior à 5,0, selecionou-se a solução de extração nº 1, descrita pela norma supracitada, para a realização do ensaio. Esta solução é composta por ácido acético glacial,

NaOH 1,0 N e água ultra-pura, em proporções estequiométricas definidas, a fim de se obter um pH de $4,93 \pm 0,05$.

Uma vez definida e preparada a solução de extração, pesou-se 10 g de cada uma das 5 amostras de resíduo (RP4 a RP8), transferindo-as em sequência para frascos de lixiviação e adicionando a solução de extração nº 1 preparada na razão de 20:1 em cada um deles. Os frascos foram então agitados por cerca de 18 horas em agitador rotativo (rotação de 30 rpm) à temperatura ambiente.

Após este período, filtrou-se as soluções, conforme ilustrado pela Figura 5.8. Seguindo as especificações da norma da ABNT NBR 10.005, os filtros foram lavados com solução de HNO_3 1,0 N.

Figura 5.8 – Filtração das amostras para obtenção do extrato lixiviado



Fonte: O Autor.

O filtrado obtido, denominado extrato lixiviado, após medição do pH, foi analisado através de técnica de absorção atômica (Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida PinAAcle 900F da PerkinElmer, conforme método 3111B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*).

O ensaio de lixiviação e a análise através da absorção atômica foram realizados no Laboratório de Geotecnica do Departamento de Geotecnica da EESC-USP.

5.9 Ensaios de solubilização

Para a obtenção do extrato solubilizado nos resíduos de mineração, empregou-se os procedimentos determinados na norma da ABNT NBR 10.006.

Primeiramente, preparou-se soluções contendo 20 g de cada uma das amostras e 80 mL de água destilada, mantendo a proporção de 1:4 recomendada pela norma. Em seguida, homogeneizou-se as soluções armazenando-as em frascos transparentes de plástico com tampa. Estas soluções repousaram por cerca de 7 dias em uma temperatura inferior a 25°C. Após este período, filtrou-se as soluções com membranas de 0,45 µm de porosidade (Figura 5.9).

Figura 5.9 – Ensaio de solubilização - soluções preparadas em descanso e filtração após 7 dias



Fonte: O Autor.

O filtrado obtido, solução contendo o extrato solubilizado, após medição do pH, foi analisado através de técnica de absorção atômica (Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida PinAAcle 900F da PerkinElmer, conforme método 3111B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*).

Figura 5.10 - Materiais analisados após o ensaio de solubilização



Fonte: Próprio autor.

O presente ensaio e a análise através da absorção atômica foram realizados no Laboratório de Geotecnica do Departamento de Geotecnica da EESC-USP.

5.10 Extração Sequencial

A extração sequencial é um procedimento frequentemente utilizado para avaliar a distribuição de metais em diferentes formas químicas.

Nesta pesquisa, optou-se por seguir duas metodologias diferentes. Primeiramente, realizou-se o ensaio de acordo com os procedimentos descritos por Tessier, Campbell e Bisson (1979). Este é um método clássico, amplamente utilizado, que visa a especiação dos metais potencialmente tóxicos. Por fim, fez-se um segundo ensaio com base nos procedimentos determinados por Silveira et al. (2006), que adapta o método clássico de extração sequencial para solos tropicais (naturalmente ricos em óxidos de Mn e Fe).

Ambos os ensaios foram realizados no Laboratório de Geotecnica do Departamento de Geotecnica da EESC-USP e os extratos resultantes do processo de extração sequencial foram analisados a partir da técnica de absorção atômica no mesmo laboratório (Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida PinAAcle 900F da PerkinElmer, conforme método 3111B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*).

5.10.1 Extração sequencial: Tessier, Campbell e Bisson (1979)

A extração sequencial, segundo a metodologia proposta por Tessier, Campbell e Bisson (1979), particiona os metais potencialmente tóxicos presentes em 5 diferentes frações que, de acordo com os autores, seriam mais suscetíveis às mudanças das condições ambientais locais.

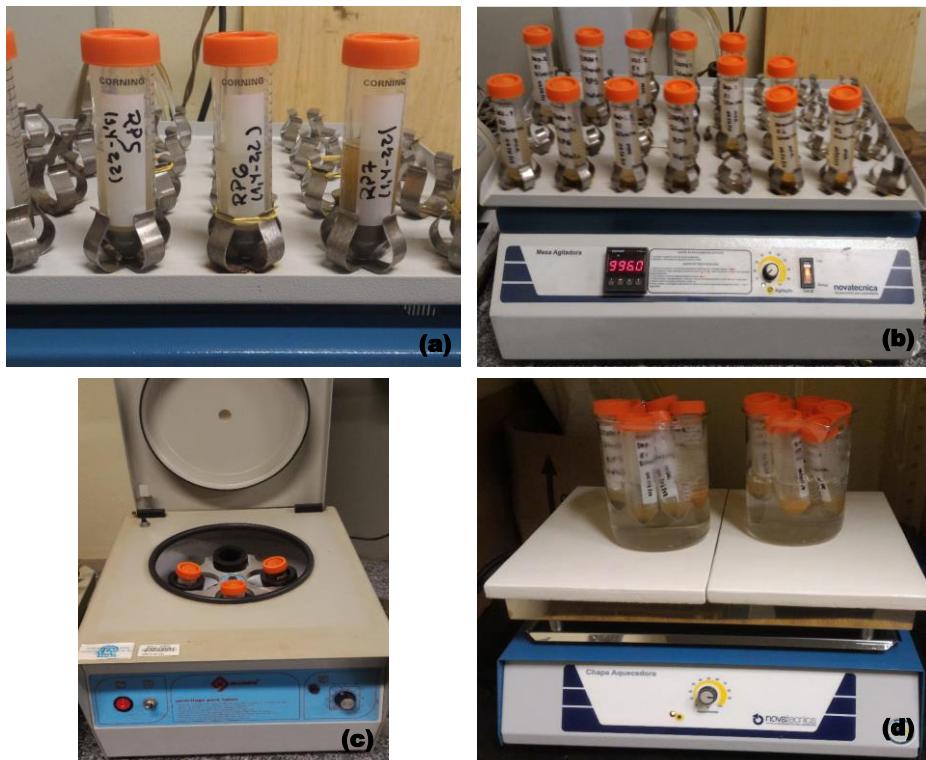
Ressalta-se que, devido ao escopo deste trabalho, optou-se por extrair apenas as 4 frações iniciais, sendo a quinta fração, correspondente à fase residual, a qual contém metais que dificilmente serão liberados em solução sob as condições normalmente encontradas na natureza, de pouco interesse, uma vez que a presente pesquisa objetiva avaliar as formas dos metais potencialmente tóxicos consideradas mais móveis.

Dessa forma, as diferentes frações analisadas, bem como os procedimentos realizados para obtenção de cada um dos extratos foram:

- 1) **Fase trocável** – fração suscetível aos processos de sorção e desorção quando há mudanças na composição iônica da água:
 - Pesou-se 1 grama de cada uma das amostras estudadas (RP4 a RP8) às quais foram adicionadas 8 mL de solução de cloreto de magnésio (1M MgCl₂, pH 7,0). As suspensões, armazenadas em tubos Falcon (Figura 5.11a), foram mantidas em constante agitação por cerca de 1 hora à temperatura ambiente (Figura 5.11b);
 - Os tubos de ensaio foram então centrifugados (Figura 5.11c). O extrato obtido foi reservado para análise através da técnica de absorção atômica e o resíduo submetido à etapa 2 de extração.
- 2) **Fase associada aos carbonatos** – fração suscetível às mudanças de pH:
 - Ao resíduo oriundo da etapa 1, adicionou-se 8 mL de acetato de sódio (1M NaOAc, pH 5,0), mantendo as soluções em constante agitação por aproximadamente 5 horas à temperatura ambiente;
 - Centrifugou-se os tubos de ensaio, sendo o extrato obtido analisado através da técnica de absorção atômica e o resíduo utilizado na etapa 3.
- 3) **Fase associada aos óxidos de Mn e Fe** – fração suscetível às condições anóxicas (baixo Eh), nas quais os óxidos são termodinamicamente instáveis:
 - Adicionou-se, ao resíduo resultante da etapa 2, 20 mL de 0,04M NH₂OH-HCl em 25% (v/v) HOAc. Agitou-se constantemente as soluções à temperatura ambiente por cerca de 6 horas;
 - Centrifugou-se os tubos de ensaio, sendo o extrato obtido analisado através da técnica de absorção atômica e o resíduo utilizado na etapa 4.
- 4) **Fase associada à matéria orgânica** – fração suscetível às mudanças quanto ao Eh (maior mobilidade dos metais em condições oxidantes):
 - Ao resíduo oriundo da etapa 3, adicionou-se 3 mL 0,02M HNO₃ e 5 mL de 30% H₂O₂ pH 2,0, as soluções em agitação ocasional por aproximadamente 2 horas à temperatura de 85 ± 2 °C (Figura 5.11d);
 - Uma segunda alíquota de 3 mL de 30% H₂O₂ pH 2,0 foi adicionada às soluções, as quais foram então submetidas a mais 3 horas de agitação ocasional à temperatura de 85 ± 2 °C;
 - Após resfriamento, 5 mL de 3,2M NH₄OAc em 20% HNO₃ foram adicionadas às soluções sob agitação contínua por cerca de 30 minutos;

- Centrifugou-se os tubos de ensaio, sendo o extrato obtido analisado através da técnica de absorção atômica e o resíduo final pesado e descartado.

Figura 5.11 – Extração sequencial segundo Tessier, Campbell e Bisson (1979). (a) Tubos Falcon utilizados; (b) Mesa agitadora Novatécnica 15 rpm; (c) Centrifugação das amostras; (d) Aquecimento das amostras - etapa 4



Fonte: O Autor.

5.10.2 Extração sequencial: Silveira et al. (2006)

A metodologia sugerida por Silveira et al. (2006) parte do pressuposto que as técnicas padrões de extração sequencial, como a descrita no item 5.9.1, normalmente desenvolvidas para solos de regiões temperadas, podem não ser apropriada para solos tropicais, ricos em óxidos de Mn e Fe, sendo necessárias algumas adaptações.

Além disso, os procedimentos propostos particionam os metais potencialmente tóxicos presentes em 7 diferentes frações e não apenas 5. De acordo com os autores, as frações selecionadas proporcionam informações mais detalhadas acerca da distribuição de metais e uma melhor caracterização de componentes presentes nos solos e sedimentos.

Assim como para a metodologia anterior, a etapa associada à fração residual (etapa 7) não foi realizada. As demais frações extraídas são descritas abaixo, bem como as etapas necessárias para obtenção destas.

1) Fase solúvel/trocável:

- Pesou-se 1 grama de cada uma das amostras estudadas (RP4 a RP8) às quais foram adicionadas 15 mL de solução de cloreto de magnésio (1M MgCl₂, pH 7,0). Os demais processos realizados foram iguais aos descritos na Etapa 1 do item 5.9.1.

2) Fase adsorvida na superfície:

- Procedimentos iguais aos da Etapa 2 descrita no item 5.9.1.

3) Fase associada à matéria orgânica:

- Ao resíduo oriundo da etapa 2, adicionou-se 5 mL 1M NaOCl (pH 8,0) e as soluções resultantes foram submetidas a agitação ocasional por aproximadamente 30 minutos à temperatura de 90 - 95 °C;
- Centrifugaram-se os tubos de ensaio, sendo o extrato obtido analisado através da técnica de absorção atômica e o resíduo utilizado na etapa 4.

4) Fase associada aos óxidos de Mn:

- Adicionou-se, ao resíduo resultante da etapa 3, 30 mL de 0,05M NH₂OH-HCl (pH 2,0). Agitaram-se constantemente as soluções à temperatura ambiente por aproximadamente 30 minutos;
- Os tubos de ensaio foram então centrifugados. O extrato obtido foi reservado para análise através da técnica de absorção atômica e o resíduo submetido à etapa 5 de extração.

5) Fase associada aos óxidos de Fe pouco cristalinos:

- Adicionou-se, ao resíduo resultante da etapa 4, 30 mL de 0,2M ácido oxálico (C₂H₂O₄) e 0,2M oxalato de amônio (C₂H₈N₂O₄, pH 3,0). As soluções resultantes foram envoltas em papel alumínio, a fim de resguardá-las da luz. Agitou-se constantemente as soluções à temperatura ambiente por cerca de 2 horas;
- Centrifugaram-se os tubos de ensaio, sendo o extrato obtido analisado através da técnica de absorção atômica e o resíduo utilizado na última etapa.

6) Fase associada aos óxidos de Fe cristalinos:

- Por fim, ao resíduo da etapa 5, foram adicionados 40 mL de 6M HCl. Agitou-se constantemente as soluções à temperatura ambiente por de 24 horas;
- Centrifugaram-se os tubos de ensaio, sendo o extrato obtido analisado através da técnica de absorção atômica e o resíduo final pesado e descartado.

5.11 Avaliação de contaminação

A concentração total de metais presente nas amostras, obtida segundo metodologia descrita no item 5.7, foi utilizada no cálculo de avaliação de contaminação através do Índice de Geoacumulação - I_{geo} (Equação 5.2) e do Fator de Risco Ecológico de cada elemento - E^i_r (Equação 5.3).

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1,5B_n} \right) \quad [5.2]$$

Onde:

C_n : concentração de metal em cada amostra;

B_n : concentração de *background* no solo.

$$E^i_r = T_r^i \times \frac{C_{o-1}^i}{C_n^i} \quad [5.3]$$

Onde:

C_{o-1}^i : concentração média de cada elemento nas amostras;

C_n^i : concentração de *background* no solo;

T_r : fator de resposta à toxicidade de uma dada substância (Zn = 1; Pb = 5 e Cd = 30).

Para uma melhor avaliação da ocorrência de contaminação no local de estudo, optou-se por realizar os cálculos com dois diferentes valores de *background*:

1. Marques (2014) - valores locais de *background* obtidos para o solo de Eldorado Paulista (SP), coletado na região do Vale do Ribeira e sem influência da atividade de mineração;
2. Wedepohl (1995) – valores de *background* representativos para a crosta terrestre;

Os valores de *background* utilizados para os cálculos estão descritos no Quadro 5.2.

Quadro 5.2 - Valores de *background* utilizados nos cálculos de avaliação de contaminação

Valores de <i>Background</i>	Pb (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)	Cd (mg.kg ⁻¹)
Marques, 2014	16,5	19,4	0,080
Wedepohl, 1995	17,0	52,0	0,102

Fonte: Adaptado de Kasemodel et al. (2016).

Uma vez calculados, os valores foram comparados aos descritos no Quadro 5.3.

Quadro 5.3 – Classificação I_{geo} e E_rⁱ de acordo com os intervalos propostos por cada método

I _{geo}	Classificação I _{geo}	E _r ⁱ	Classificação E _r ⁱ
0	Não poluído	E _r ⁱ < 40	Baixo
0-1	Não poluído a moderadamente poluído	40 ≤ E _r ⁱ < 80	Moderado
1-2	Moderadamente poluído	80 ≤ E _r ⁱ < 160	Considerável
2-3	Moderadamente a poluído	160 ≤ E _r ⁱ < 320	Alto
3-4	Poluído	E _r ⁱ ≥ 320	Muito alto
4-5	Poluído a muito poluído		
> 5	Muito poluído		

Fonte: Adaptado de Håkanson (1980) e Müller (1969).

Optou-se também por calcular os índices a partir dos valores encontrados nos ensaios de extração sequencial. Para tanto, somaram-se as concentrações obtidas nas duas primeiras fases extraídas pelo método Tessier, Campbell e Bisson (1979), consideradas as fases nas quais os metais presentes se encontram mais móveis.

Com base na análise das fases de maior mobilidade, outra forma de se obter o risco potencial ecológico é através do cálculo do RAC, descrito por Perin et al. (1985), que mede o risco utilizando a porcentagem de metal associada ao solo nas frações trocáveis e associadas aos carbonatos. Nesta metodologia, não há risco quando a proporção destas fases somadas é inferior a 1%; baixo risco para o intervalo de 1 a 10%; risco médio de 11 a 30%; alto risco de 31 a 50%; e, por fim, risco muito alto para valores acima de 50% (PERIN et al., 1985).

6 Resultados e Discussão

6.1 Análise granulométrica

As 5 amostras de rejeito apresentaram resultados similares com relação à granulometria. Em média, observou-se a predominância das frações areia muito fina (37 %), silte (25 %) e areia fina (25 %) nas amostras. O teor de areia média detectado foi de 13 %, não sendo encontrada a fração argila nas amostras de rejeito analisadas.

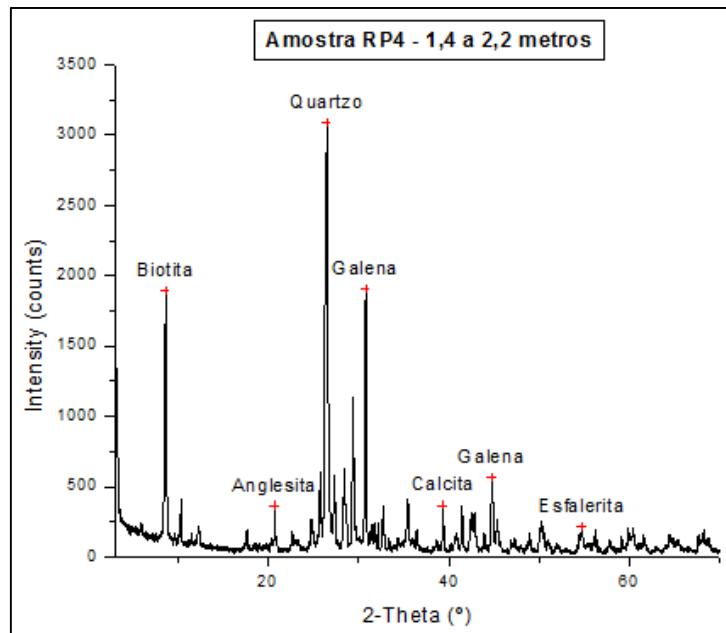
O resultado obtido foi similar ao observado em outros trabalhos envolvendo os mesmos perfis de sondagem do depósito de rejeito em Adrianópolis - PR (GUIMARÃES, 2007; JARDIM, 2013; RAIMONDI, 2014). A predominância de areia muito fina, areia fina e silte reflete o processo de cominuição sofrido pelo material durante beneficiamento do minério.

6.2 Difrataometria de raios-X (DRX)

A composição mineralógica indicada pelo ensaio de DRX é semelhante à das amostras de estéril coletadas na antiga mina do Perau, além de ser compatível com os resultados obtidos por Raimondi (2014) para a camada superficial de rejeito. Assim, foram detectados os seguintes minerais nas amostras de rejeito da porção basal: galena, anglesita, esfalerita, calcita, biotita, barita, dolomita, quartzo, pirita e calcopirita.

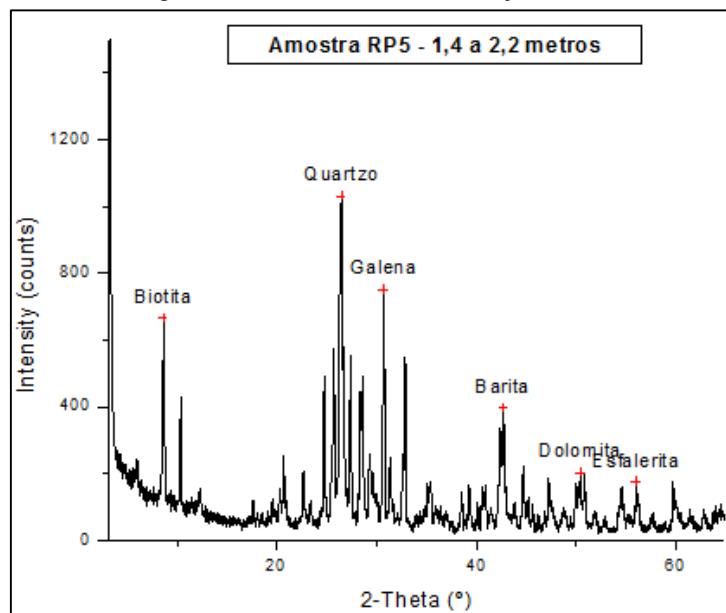
As Figuras 6.1 a 6.5 apresentam o resultado do ensaio de DRX para cada uma das amostras analisadas.

Figura 6.1 - DRX da amostra de rejeito RP4



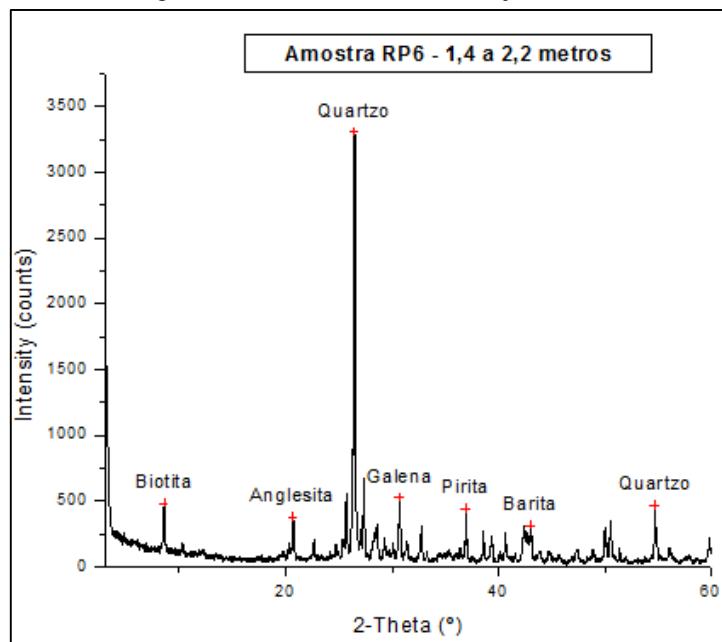
Fonte: O Autor.

Figura 6.2 - DRX da amostra de rejeito RP5



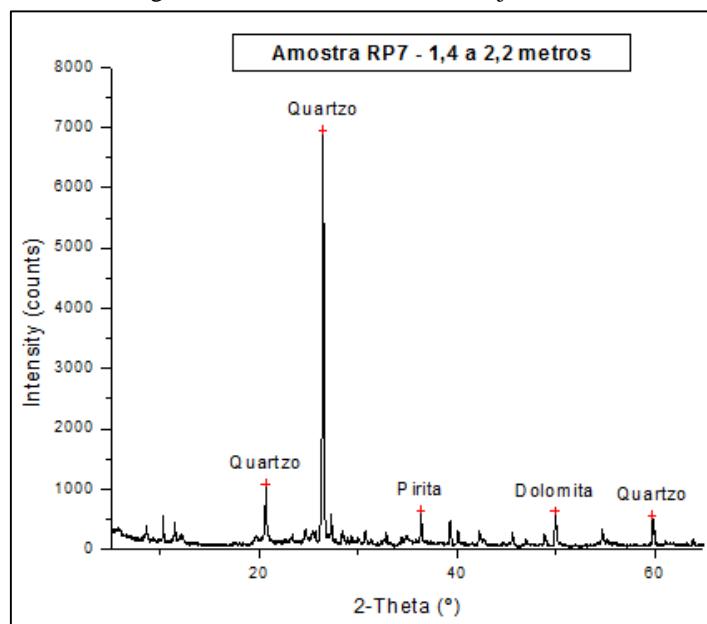
Fonte: O Autor.

Figura 6.3 - DRX da amostra de rejeito RP6



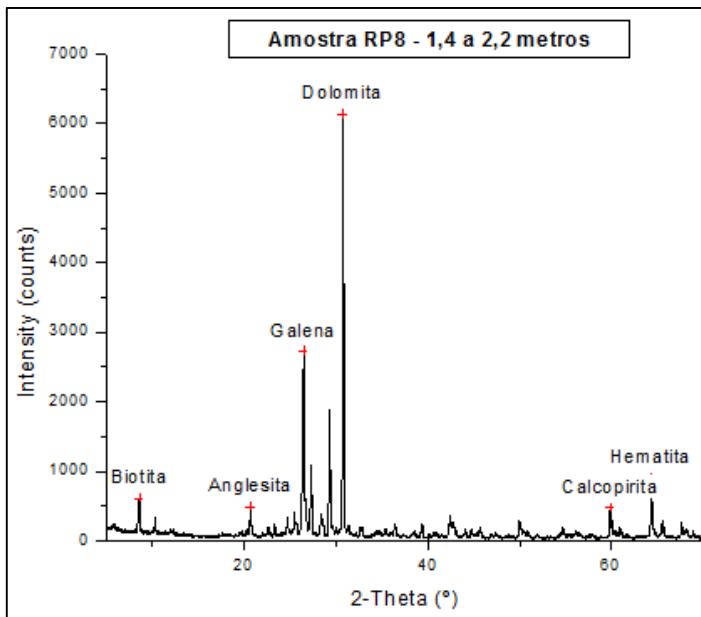
Fonte: O Autor.

Figura 6.4 - DRX da amostra de rejeito RP7



Fonte: O Autor.

Figura 6.5 - DRX da amostra de rejeito RP8



Fonte: O Autor.

Assim como em Raimondi (2014), a predominância de quartzo (SiO_2) e dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$), bem como diversos sulfetos metálicos, como a galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2) e piritas (FeS_2), foi detectada. Estes minerais, em conjunto à barita (BaSO_4) e à calcita (CaCO_3), refletem a litologia local das minas do Vale do Ribeira, sendo que a dolomita e a calcita podem ser relacionadas às rochas encaixantes presentes na região.

Diferente do encontrado para a porção superficial dos depósitos de rejeitos, na qual apenas a amostra RP4 indicou a existência de anglesita (PbSO_4), três das amostras basais (RP4, RP6 e RP8) revelaram sua presença. O sulfato de Pb (anglesita) é resultante da oxidação de depósitos que contêm galena e apresenta maior mobilidade e biodisponibilidade quando comparado ao seu estado reduzido (BOSSO; ENZWEILER, 2003). Uma maior presença de anglesita na camada basal quando comparada à camada superficial pode ser explicada por processos de alteração dos minerais presentes no rejeito com a ação do tempo e das intempéries.

6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrômetro de dispersão de energia (EDS)

Além do ensaio de difratometria de raios-X, com o intuito de se caracterizar mineralogicamente de forma qualitativa as amostras de rejeito e verificar os resultados obtidos no DRX, realizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrômetro de

dispersão de energia (EDS). Uma vez qualificados os elementos presentes nas amostras, pode-se então supor os prováveis minerais que compõem cada uma delas.

Na análise da amostra RP4 (Figuras 6.6 a 6.8 e Tabela 6.1), verificou-se a provável presença de barita (ponto 1 – Ba e S), quartzo (pontos 2, 3 e 4 – Si e O) e dolomita (ponto 2 e 4 – Ca e Mg). Estes minerais, como já comentado anteriormente, são característicos das rochas encaixantes da região do Vale do Ribeira, sendo encontrados em diversos outros estudos envolvendo a mesma área de pesquisa (FRANCHI, 2004; GUIMARÃES, 2007; RAIMONDI 2014).

Além disso, observou-se a existência de minerais que contêm Pb, supostamente galena (Pb e S), em diferentes pontos da amostra (ponto 3 e ponto 5). Contudo, não foram encontrados indícios da presença de esfalerita, biotita ou anglesita por essa técnica, minerais estes que estavam no resultado do DRX para a amostra RP4.

Figura 6.6 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP4: pontos 1 e 2

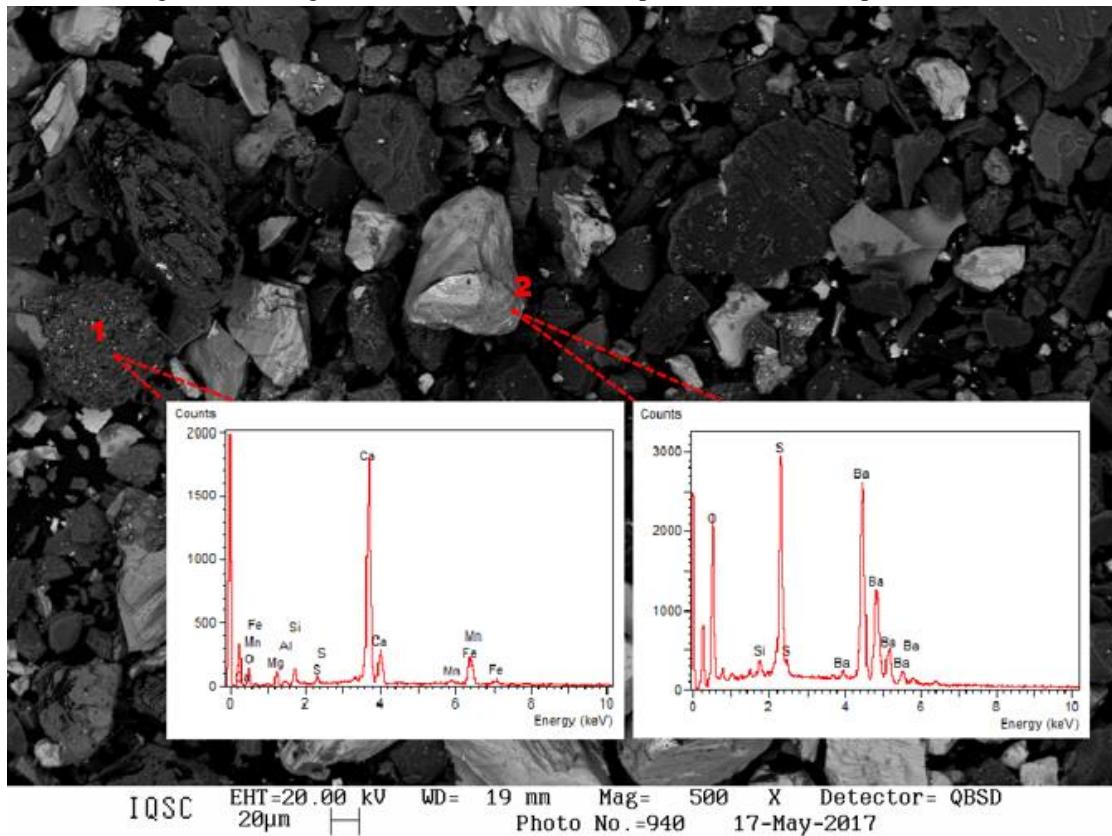


Figura 6.7 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP4: ponto 3

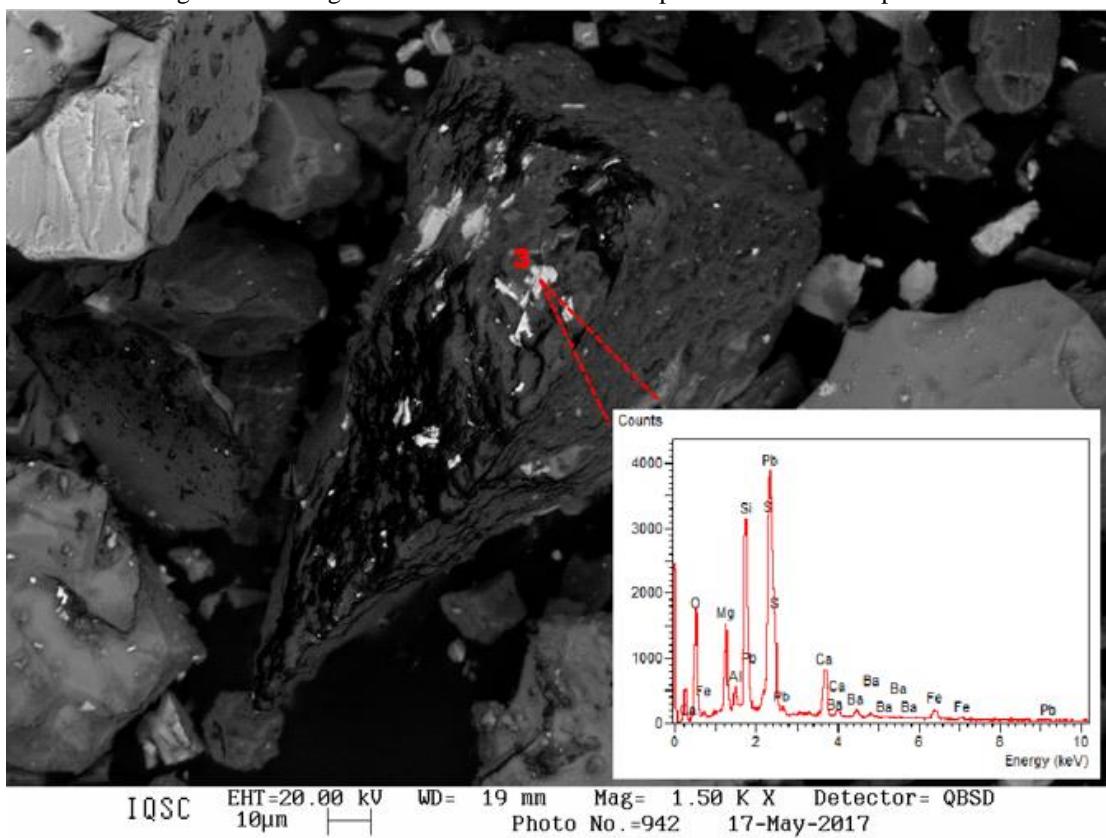


Figura 6.8 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP4: pontos 4 e 5

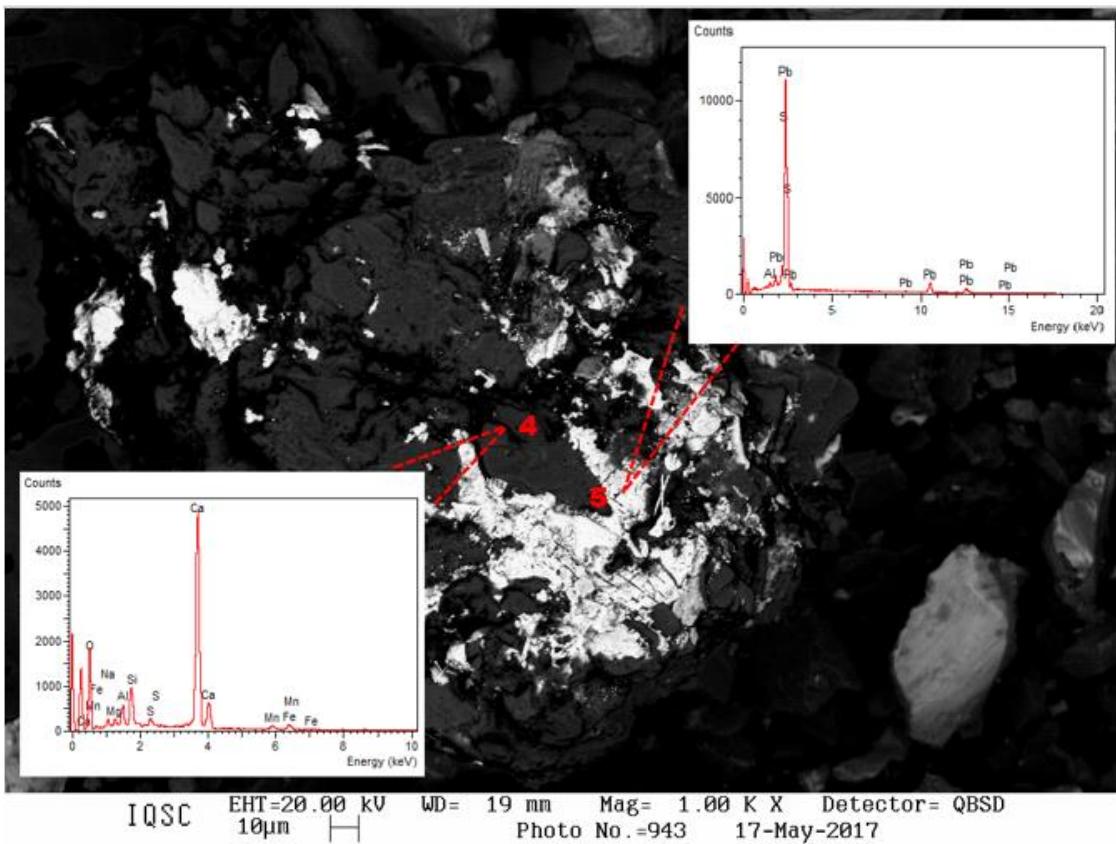


Tabela 6.1 - Identificação e porcentagem de elementos presentes na amostra RP4

Elementos	Ponto 1 (%) (Figura 6.6)	Ponto 2 (%) (Figura 6.6)	Ponto 3 (%) (Figura 6.7)	Ponto 4 (%) (Figura 6.8)	Ponto 5 (%) (Figura 6.8)
O	29,05	32,31	35,52	59,65	0
Si	1,14	2,3	10,31	3,58	0,48
S	13,07	0,8	6,15	0,56	0
Ba	56,75	0	2,31	0	0
Mg	0	2,58	5,77	0,71	0
Al	0	0,76	1,27	1,96	0,78
Ca	0	45,36	4,64	29,64	0
Mn	0	1,78	0	1,03	0
Fe	0	14,11	2,15	1,66	0
Pb	0	0	31,87	0	98,74
Na	0	0	0	1,23	0

Fonte: O Autor.

Já na amostra RP5, representadas pelas Figuras 6.9, 6.10 e 6.11, identificaram-se os elementos contidos na Tabela 6.2. Imagina-se que, além da barita (ponto 4 – Ba e S), quartzo (ponto 1, 3 e 4 – Si e O) e dolomita (ponto 2 – Ca e Mg), haja a presença dos minerais como a galena (ponto 1 – Pb e S), e de óxidos de Pb (ponto 3 – Pb e O). Assim como em RP4, não foi detectada esfalerita nesta amostra, por essa técnica.

Figura 6.9- Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP5: pontos 1 e 2

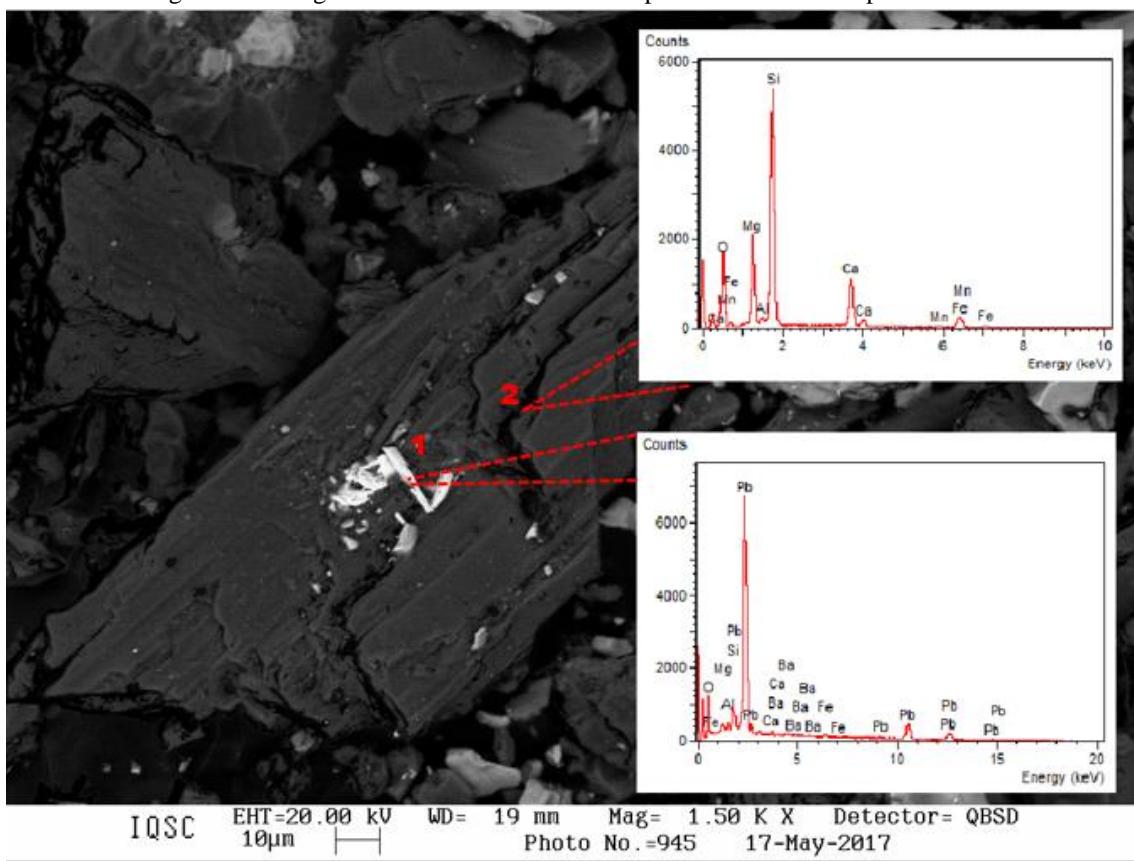


Figura 6.10 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP5: ponto 3

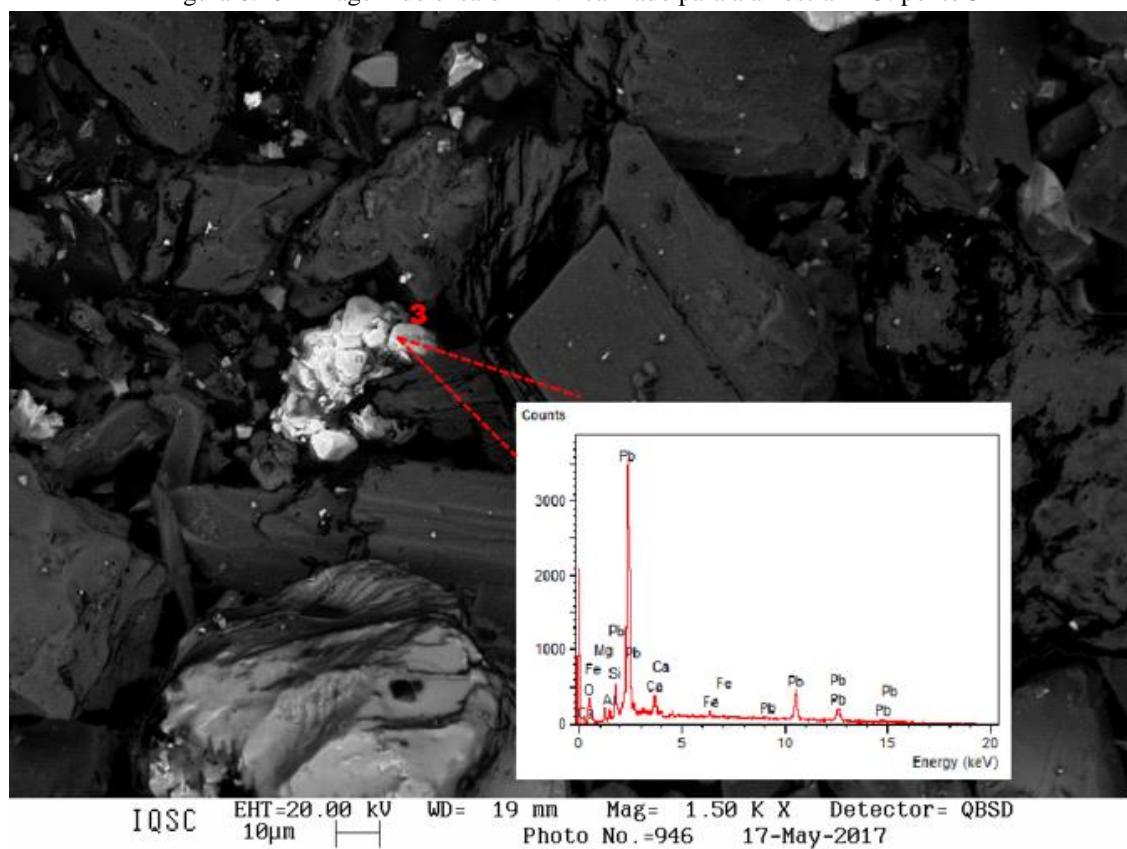


Figura 6.11 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP5: ponto 4

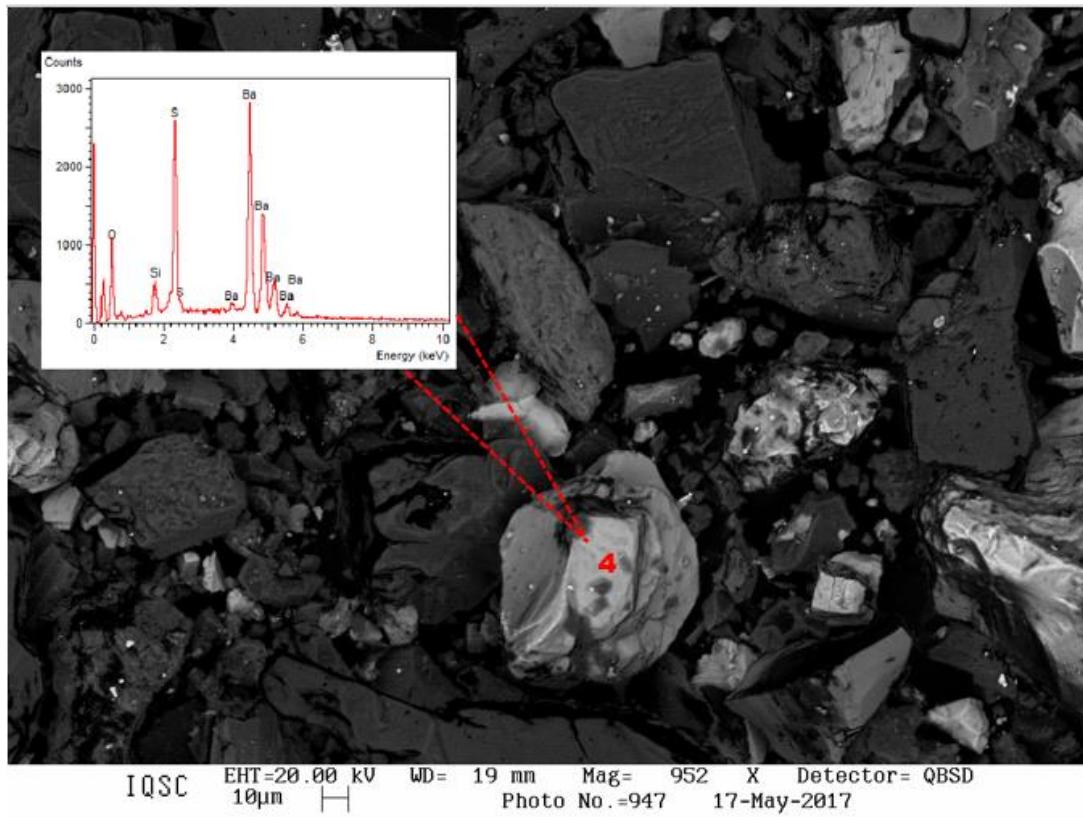


Tabela 6.2 - Identificação e porcentagem de elementos presentes na amostra RP5

Elementos	Ponto 1 (%) (Figura 6.9)	Ponto 2 (%) (Figura 6.9)	Ponto 3 (%) (Figura 6.10)	Ponto 4 (%) (Figura 6.11)
O	0	0	14,27	16,89
Si	2,21	57,14	3,06	2,37
S	0	0	0	13,25
Ba	2,12	0	0	67,49
Mg	0,81	19,03	1,52	0
Al	0,73	1,31	0,78	0
Ca	0,86	21,37	3,16	0
Mn	0	1,15	0	0
Fe	0	0	1,75	0
Pb	91,27	0	75,46	0

Fonte: O Autor.

A amostra RP6, apresenta características mineralógicamente semelhantes à RP5. As Figuras 6.12 a 6.14 localizam e mostram os grãos analisados em cada ponto. O grão destacado na Figura 6.12 é composto de silicatos (ponto 2 – Si e Al), dolomita (ponto 2 – Ca e Mg) e óxidos de Pb (ponto 1 – Pb e O). O ponto 3 evidencia a presença de outros óxidos de Pb (Pb e O), pirita (Fe e S) e quartzo (Si e O), enquanto que o ponto 4 indica a existência de barita (Ba

e S) também nesta amostra. Diferente das demais amostras, no ponto 2, observou-se a existência do elemento Titânio (Ti).

Figura 6.12 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP6: pontos 1 e 2

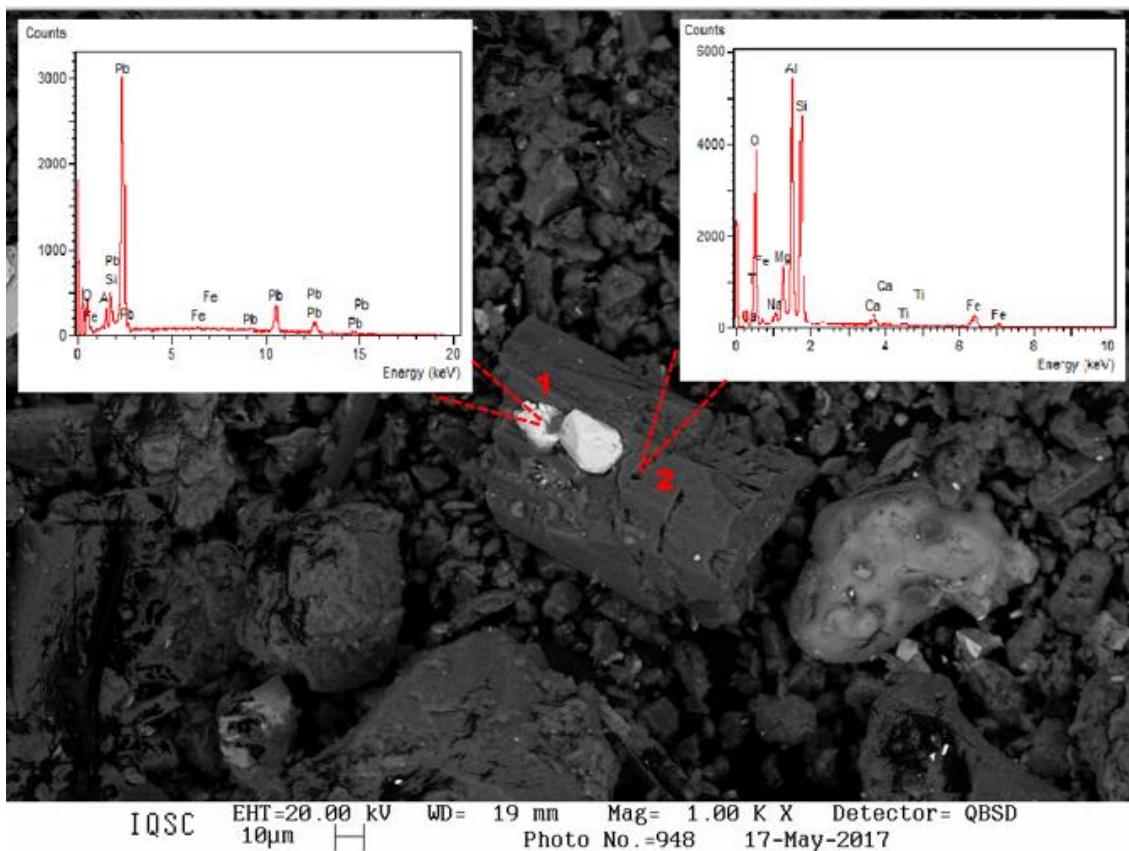


Figura 6.13 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP6: ponto 3

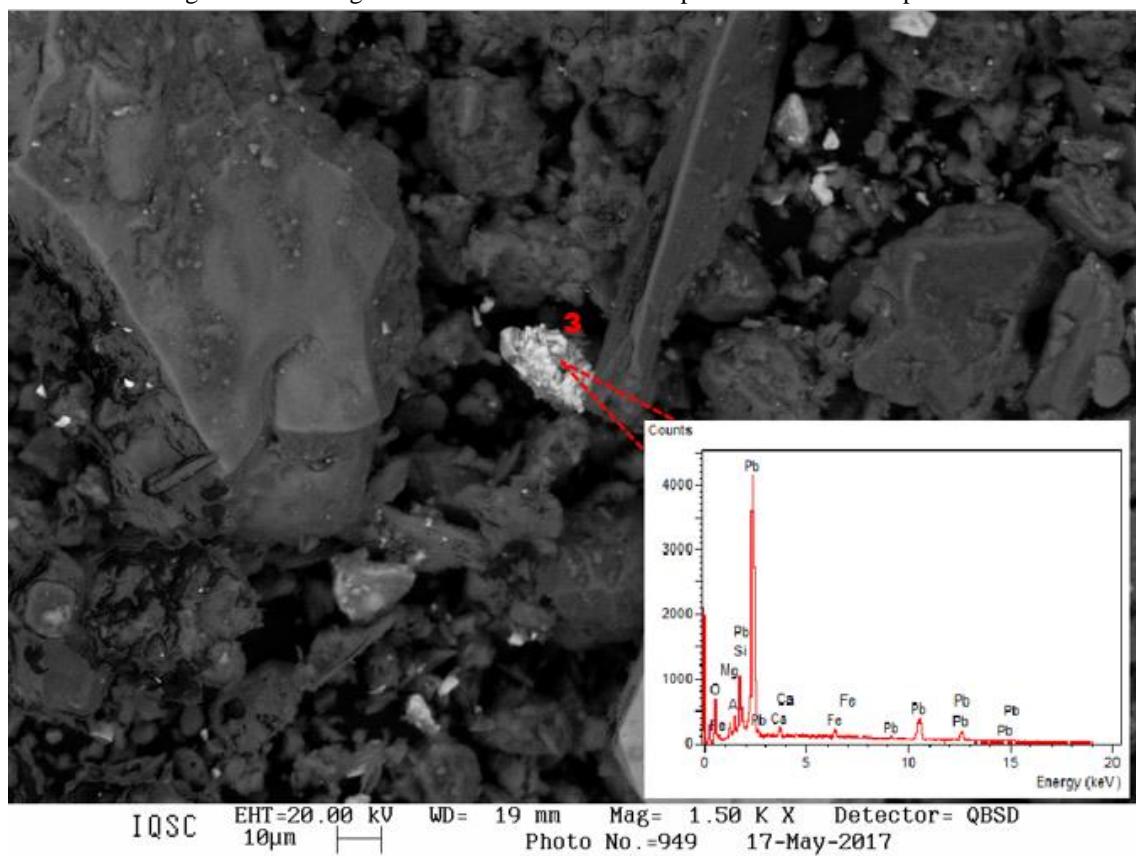
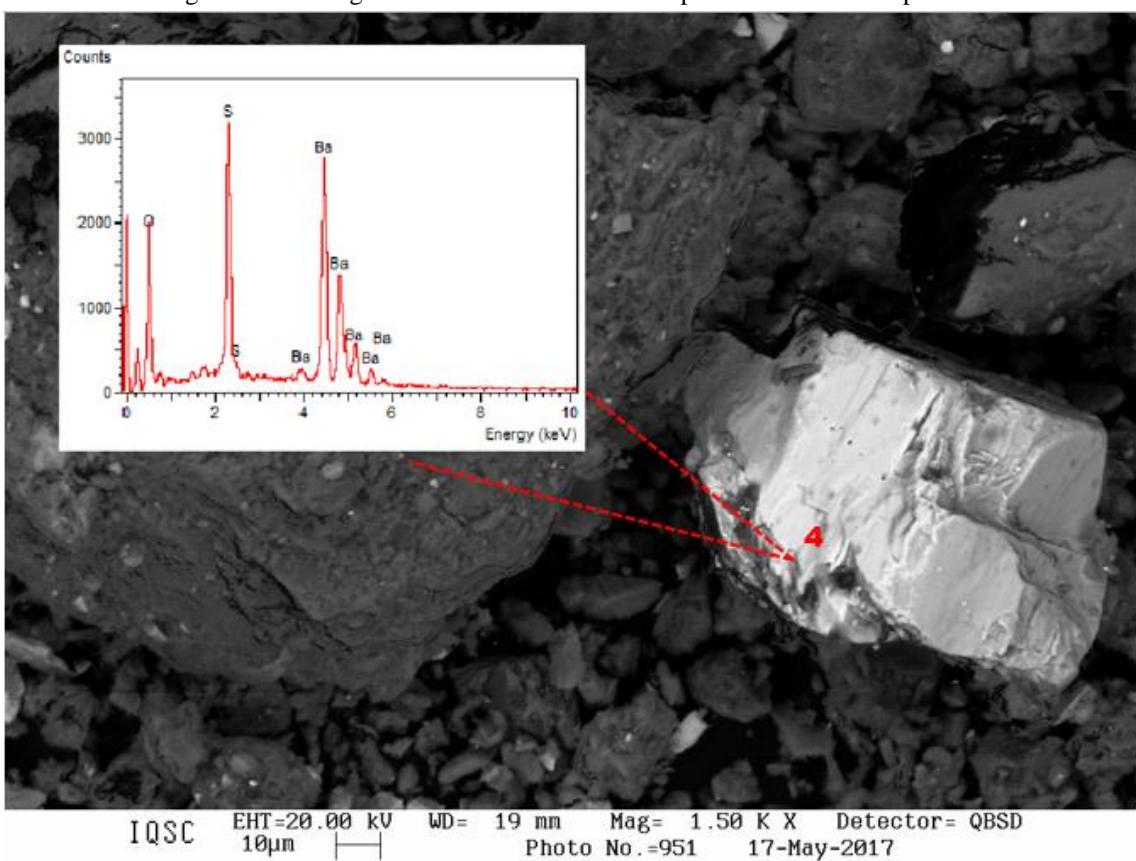


Figura 6.14 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP6: ponto 4



Os elementos presentes e a porcentagem destes podem ser observados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Identificação e porcentagem de elementos presentes na amostra RP6

Elementos	Ponto 1 (%) (Figura 6.12)	Ponto 2 (%) (Figura 6.12)	Ponto 3 (%) (Figura 6.13)	Ponto 4 (%) (Figura 6.14)
O	20,62	51,01	22,49	25,62
Si	2,87	19,15	4,48	0
S	0	0	0	13,88
Ba	0	0	0	60,50
Mg	0	4,59	0	0
Al	1,72	18,86	1,51	0
Ca	0	1,24	1,31	0
Mn	0	0	0	0
Fe	0,99	3,71	2,28	0
Pb	73,81	0	67,94	0
Na	0	1,07	0	0
Ti	0	0,37	0	0

Fonte: O Autor.

Na amostra RP7, devido à presença de oxigênio associado ao Pb nos pontos 3, 4 e 5, supõe-se que nenhuma destas está relacionada à galena e sim a óxidos de Pb. Já os pontos 1, 2 e 3 representam a ocorrência de minerais de Ba, provavelmente a barita. Também foi verificado a presença de silicatos (Si e Al) no ponto 1 e 2 e dolomita (Ca e Mg) no ponto 3. As Figuras 6.15, 6.16, 6.17 e 6.18 destacam os pontos discutidos.

Figura 6.15 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP7: pontos 1 e 2

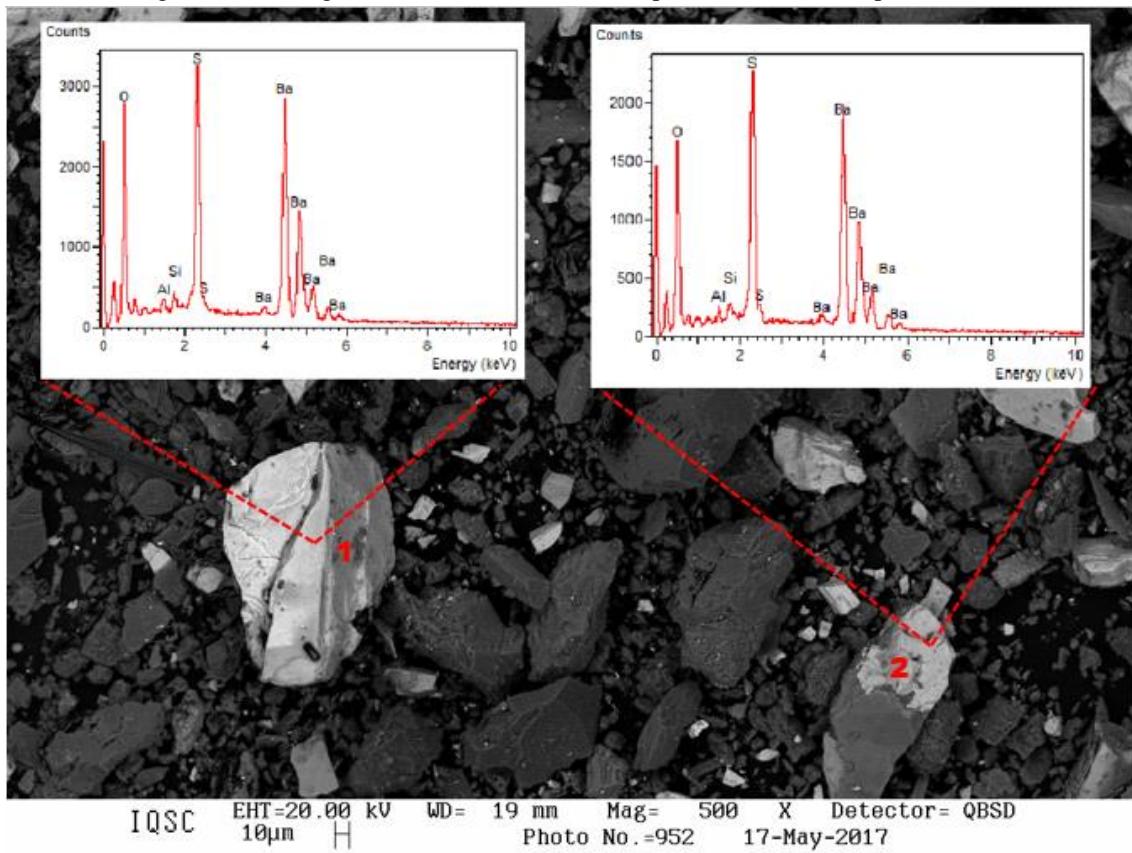


Figura 6.16 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP7: ponto 3

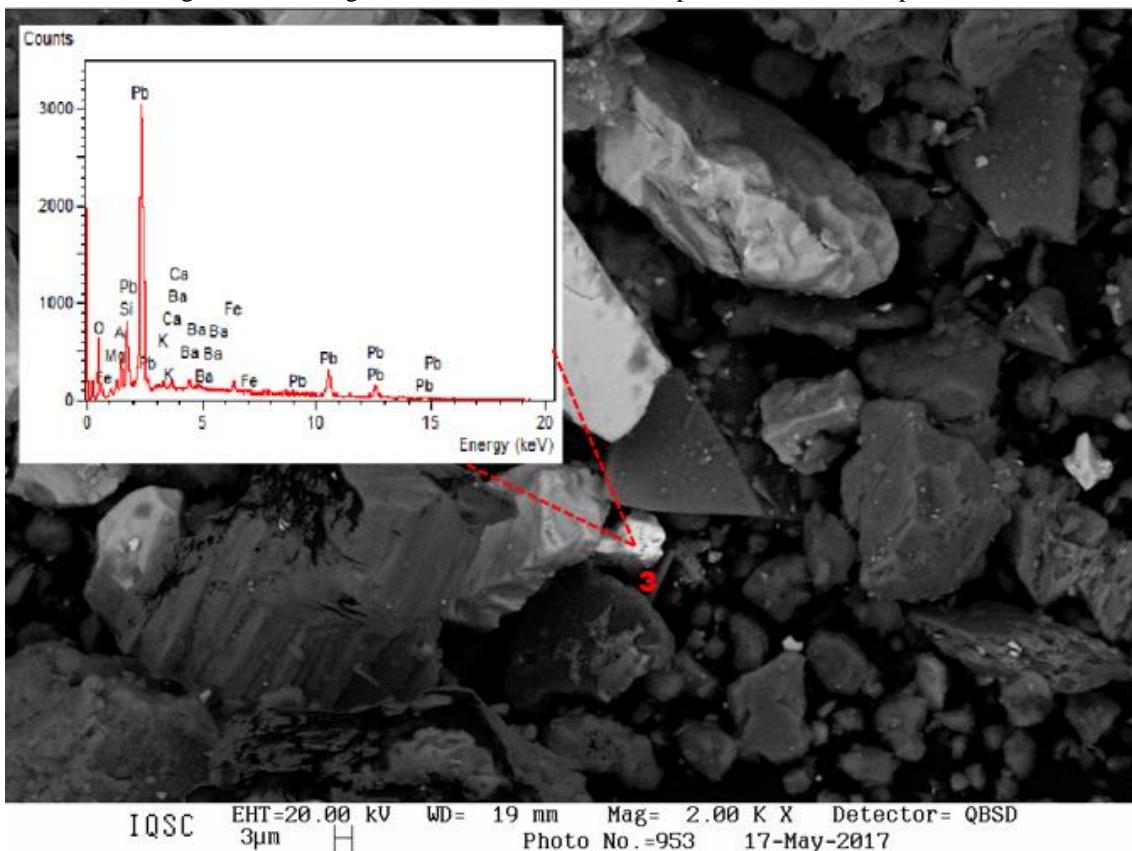


Figura 6.17 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP7: ponto 4

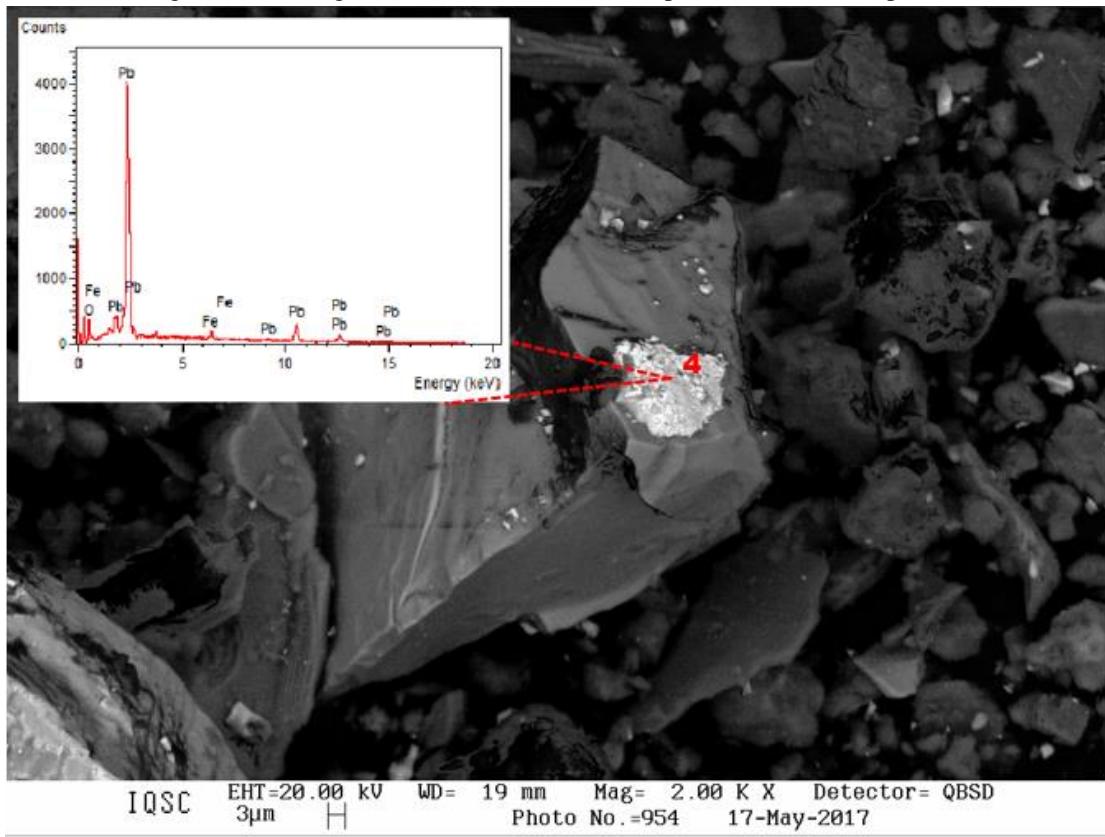
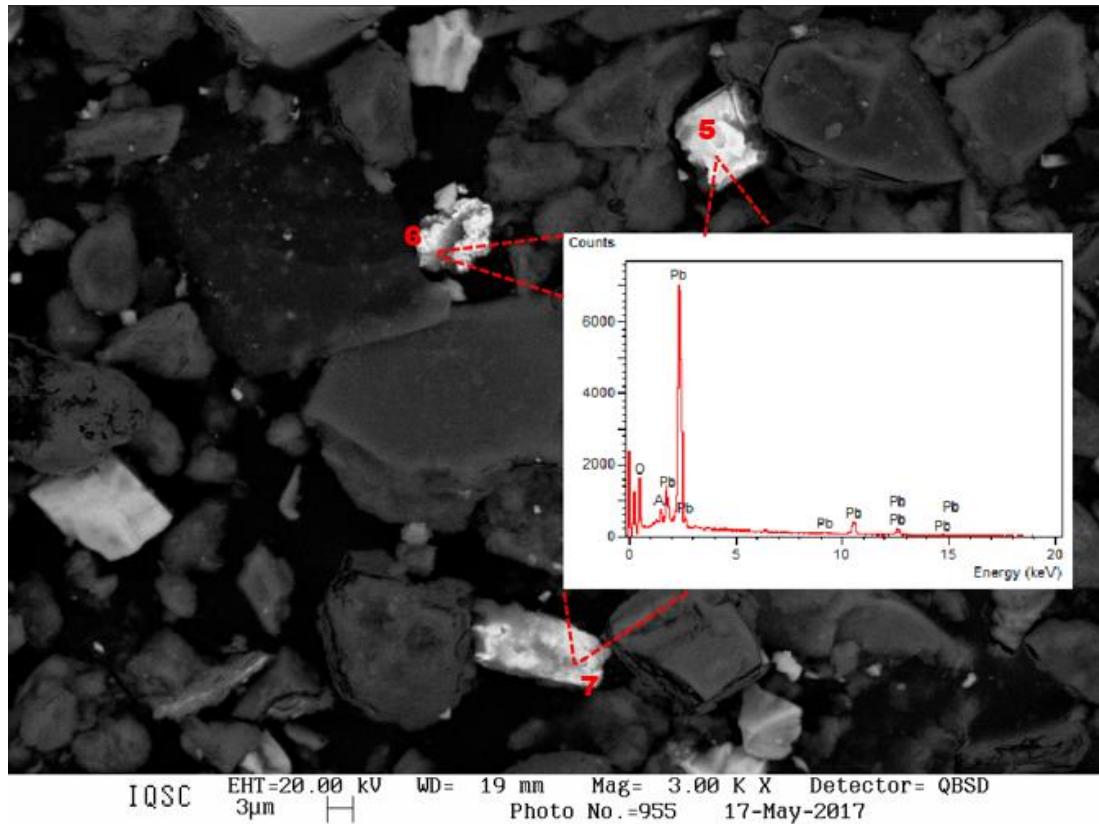


Figura 6.18 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP7: pontos 5, 6 e 7



Para a amostra RP7, identificaram-se os elementos listados na Tabela 6.4. Assim, como para as outras amostras, a presença de Pb, O, S, Fe, Ba e Al foi frequente.

Tabela 6.4 - Identificação e porcentagem de elementos presentes na amostra RP7

Elementos	Ponto 1 (%) (Figura 6.15)	Ponto 2 (%) (Figura 6.15)	Ponto 3 (%) (Figura 6.16)	Ponto 4 (%) (Figura 6.17)	Ponto 5 (%) (Figura 6.18)
O	31,72	29,12	23,46	15,32	30,29
Si	0,86	0,8	4,28	0	0
S	12,96	13,2	0	0	0
Ba	53,63	56,03	3,78	0	0
Mg	0	0	1,16	0	0
Al	0,84	0,86	2,41	0	1,61
Ca	0	0	1,12	0	0
Fe	0	0	2,36	2,51	0
Pb	0	0	60,48	82,17	68,1

Fonte: O Autor.

Apesar de facilmente encontrados no ensaio MEV, os minerais de Pb não foram identificados durante o DRX nesta amostra.

Por fim, quando analisada a amostra RP8, obteve-se a relação de elementos indicadas na Tabela 6.5. Diferente das outras amostras, verificou-se a presença de As e Zn no grão indicado pelo ponto 6 na Figura 6.22.

Barita (pontos 1, 2 e 4), quartzo (pontos 4, 5 e 6) e dolomita (ponto 4) também foram identificadas, assim como nas outras amostras. Também se constatou a ocorrência de silicatos (pontos 1, 2 e 4), óxidos de Pb (pontos 3, 4 e 5), arsenopirita (ponto 5 e 6 – As e S), esfalerita (ponto 5 – Zn e S).

Comparando com os resultados do DRX, elementos novos (As e Zn) foram observados, estes podem ser associados à arsenopirita (As e S) e deixou-se de verificar a existências de outros minerais, como a hematita e a calcopirita por essa técnica.

Figura 6.19 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP8: pontos 1 e 2

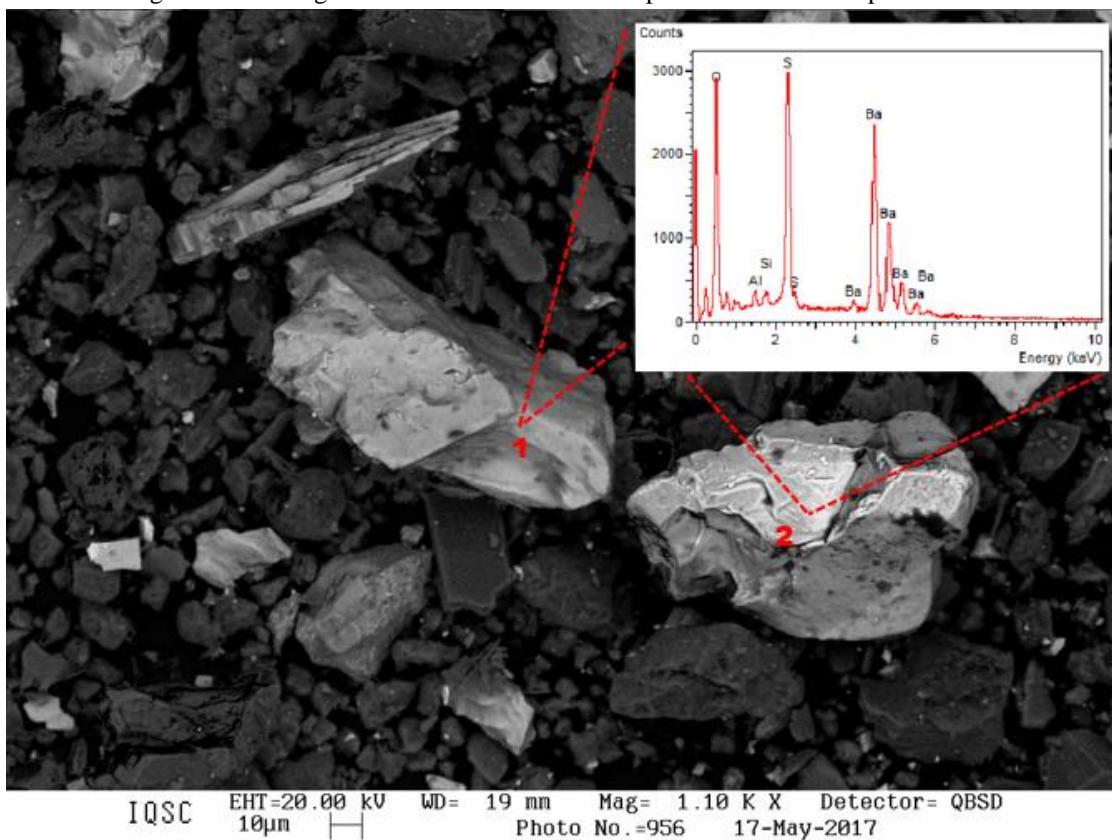


Figura 6.20 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP8: ponto 3

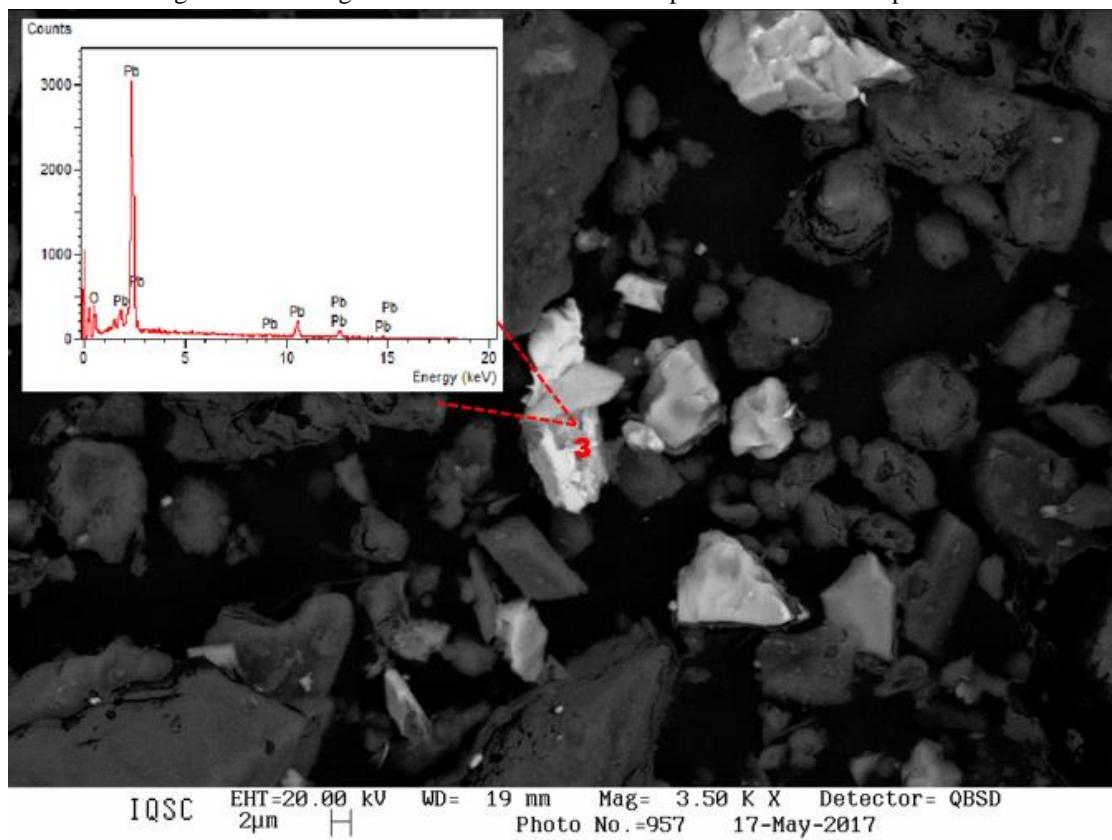


Figura 6.21 – Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP8: ponto 4

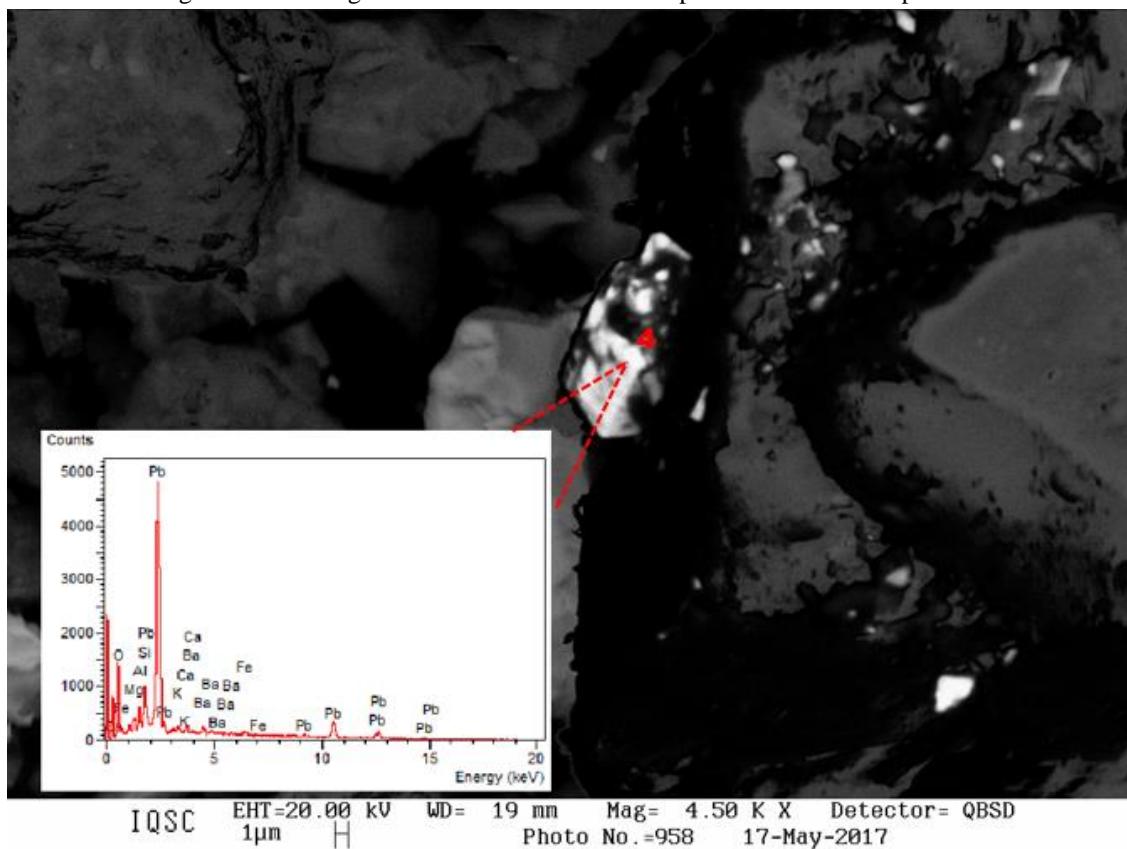


Figura 6.22 - Imagem do ensaio MEV realizado para a amostra RP8: pontos 5 e 6

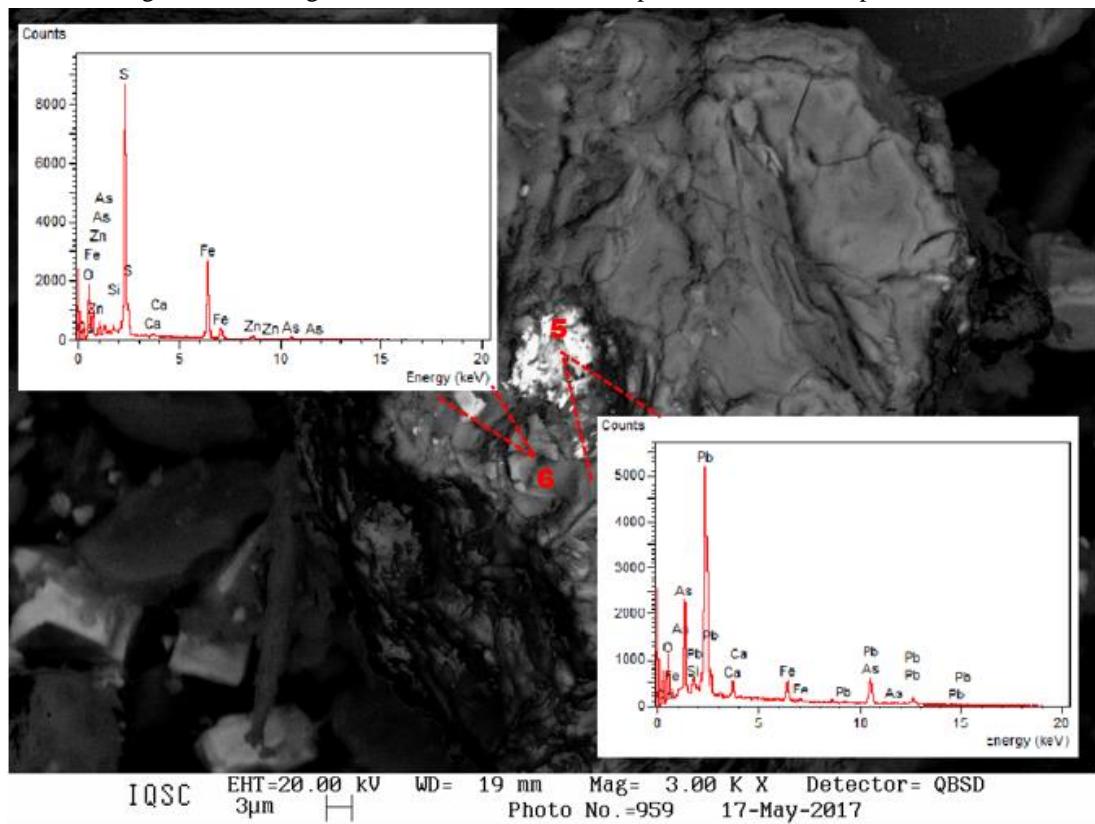


Tabela 6.5 - Identificação e porcentagem de elementos presentes na amostra RP8

Elementos	Ponto 1 (%) (Figura 6.19)	Ponto 2 (%) (Figura 6.19)	Ponto 3 (%) (Figura 6.20)	Ponto 4 (%) (Figura 6.21)	Ponto 5 (%) (Figura 6.22)	Ponto 6 (%) (Figura 6.22)
O	34,74	-	20,75	31,66	21,90	29,14
Si	0,82	-	0,00	2,63	0,87	0,88
S	12,83	-	0,00	0,00	0,00	29,11
Ba	50,40	-	0,00	3,14	0,00	0,00
Mg	0,00	-	0,00	1,25	0,00	0,00
Al	1,21	-	0,00	1,62	0,45	0,00
Ca	0,00	-	0,00	1,14	2,14	0,54
Fe	0,00	-	0,00	1,01	5,02	35,11
Pb	0,00	-	79,25	56,70	52,69	0,00
K	0,00	-	0,00	0,86	0,00	0,00
As	0,00	-	0,00	0,00	16,93	2,63
Zn	0,00	-	0,00	0,00	0,00	2,60

- Sem identificação.

Fonte: O Autor.

De modo geral, as análises de MEV confirmaram os resultados obtidos pelo ensaio DRX das amostras de rejeito, sendo possível detectar minerais como: barita, dolomita, quartzo, galena, pirita, arsenopirita e esfalerita. Contudo, observou-se com maior frequência a presença de óxidos de Pb ao invés da galena, contrariando o ensaio anterior. Também não foram identificados outros minerais esperados como a anglesita, calcita, biotita, entre outros.

A não identificação de calcita (Ca e C) pode ser explicada pelo fato do ensaio de MEV/EDS fazer uso de uma película de carbono para a metalização da amostra. De forma a evitar influência nos resultados, o pico referente ao elemento C, que em decorrência disto estaria presente em todas as amostras, foi omitido dos gráficos gerados, impossibilitando assim a identificação da calcita nos grãos analisados.

Quanto à semelhança com a camada superficial do rejeito analisada por Raimondi (2014), notou-se que, de modo geral, elementos como o Pb, Fe, Ba, Si, O, Al e Mg foram localizados com frequência em grande parte das amostras.

No entanto, algumas diferenças foram observadas. No presente trabalho, encontrou-se As em RP8 e Pb associado com Ca (podendo ser a cerrussita). Já Raimondi (2014) identificou elementos terras raras e, com grande recorrência, Zn, o que não foi observado nas amostras da camada basal do rejeito.

A biodisponibilidade de Pb para diferentes minerais que o contêm pode ser verificada no Quadro 6.1.

Quadro 6.1 - Relação entre biodisponibilidade, forma de ocorrência e K_{ps} do Pb

Ocorrência	Fórmula Química	Log K_{ps}	Biodisponibilidade
Anglesita	$PbSO_4$	7,70	Média
Cerrussita	$PbCO_3$	12,80	Alta
Galena	PbS	-27,50	Baixa
Óxidos de Pb	PbO	-	Alta

Fonte: Adaptado de Bosso (2008).

A presença de cerrussita e óxidos de Pb e não de galena indica uma maior biodisponibilidade deste metal na camada basal do rejeito de mineração se comparada a camada superior estudada por Raimondi (2014).

6.4 Parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE)

Os parâmetros físico-químicos de cada amostra foram medidos e dispostos na Tabela 6.6. Nesta tabela, é possível verificar os valores de potencial hidrogeniônico (pH), potencial de oxi-redução (Eh) e condutividade elétrica (CE) tanto para a camada basal (presente estudo), como para a superficial, caracterizada por Raimondi (2014).

Tabela 6.6 - Resultados de pH, Eh e CE para a camada superficial e camada basal de rejeito

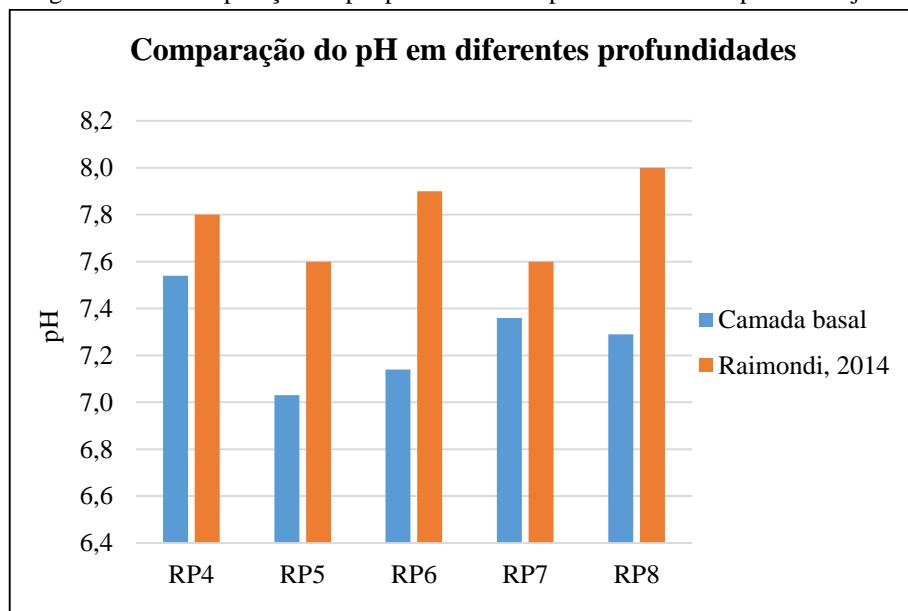
Amostras	pH		Eh (mV)		CE ($\mu S.cm^{-1}$)	
	Superficial*	Basal	Superficial*	Basal	Superficial*	Basal
RP4	7,8	7,5	+193	+203	1655	1372
RP5	7,6	7,0	+205	+120	1640	1125
RP6	7,9	7,1	+196	+289	1298	877
RP7	7,6	7,4	+313	+260	1918	588
RP8	8,0	7,3	+168	+268	547	420
Média	7,8	7,3	+215	+228	1412	876

* Resultados obtidos por Raimondi (2014).

Fonte: O Autor.

Para melhor visualização dos resultados e comparação entre as diferentes camadas, gráficos foram montados com os resultados físico-químicos (Figuras 6.23, 6.24 e 6.25).

Figura 6.23 - Comparação de pH para diferentes profundidades da pilha de rejeito



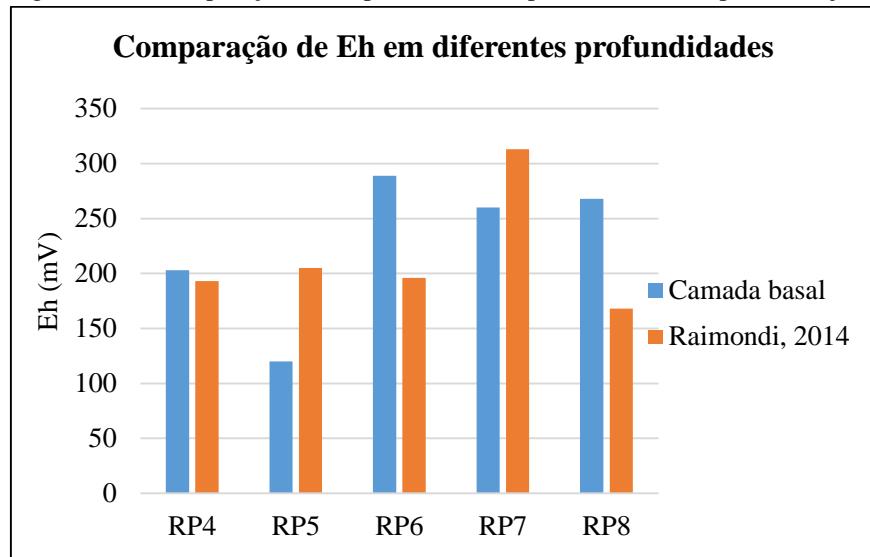
Fonte: O Autor.

Em todas as amostras analisadas, o pH da camada superficial é mais elevado que o pH da camada basal. Contudo, todas mantêm o caráter de neutro a básico, com pH maior que 7. Para Raimondi (2014), as amostras RP4, RP6 e RP8 foram as mais básicas, já para o presente estudo, RP4 e RP7 foram as que se evidenciaram por este motivo (Figura 6.23).

Como discutido anteriormente, em condições mais ácidas, os metais adquirem maior mobilidade, enquanto que em pH maior o processo de precipitação predomina (SALOMONS, 1995). Seguindo este critério, pode-se afirmar que o pH verificado nas amostras favorece a precipitação, diminuindo a mobilidade de metais presentes no rejeito.

Quanto ao Eh (Figura 6.24), para as amostras RP4, RP6 e RP8, o potencial de oxirredução é mais elevado na camada basal, variando de +289 a +260, enquanto que para as amostras RP5 e RP7, os maiores valores se encontram na camada superficial.

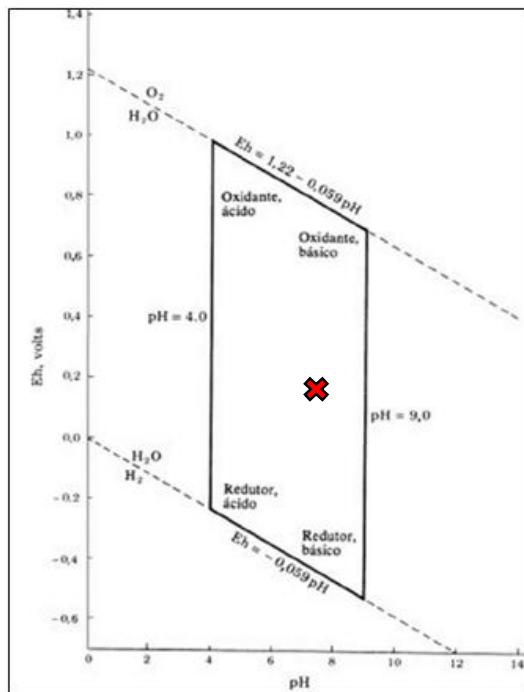
Figura 6.24 - Comparação de Eh para diferentes profundidades da pilha de rejeito



Fonte: O Autor.

O diagrama de Krauscopf, apresentado na Figura 6.25, classifica uma amostra de acordo com seu pH e seu Eh.

Figura 6.25 - Modelo de Diagrama Eh/pH com indicação da posição da camada basal de rejeito



Fonte: Adaptado de Krauscopf ¹ (1972 *apud* LEITE, 2001).

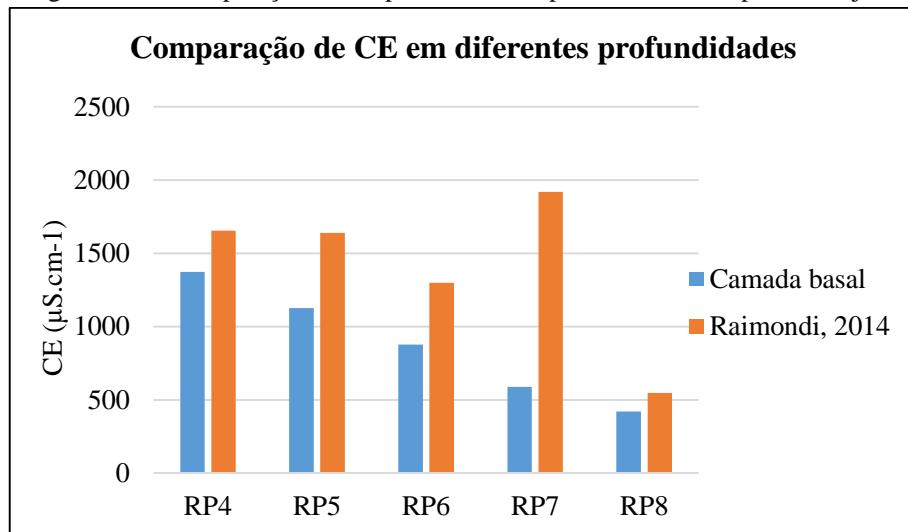
Para os valores de pH/Eh determinados no presente estudo, tem-se que o rejeito de mineração é classificado como oxidante-básico em sua camada basal, mesma nomenclatura

¹ KRAUSCOPF, K. B. **Introdução à Geoquímica**. EDUSP, São Paulo. 1972.

conferida por Raimondi (2014) à camada superficial. Raimondi (2014) afirma que esse comportamento favorece a precipitação de metais potencialmente tóxicos.

Quanto aos valores de condutividade elétrica (CE) encontrados, nota-se que, assim como com o pH, todos os valores de CE da camada superficial foram maiores que os da camada basal do depósito de rejeito. Outra discrepância encontrada foi a alta CE notada por Raimondi (2014) na amostra coletada no perfil RP7, que apresentava $1.918 \mu\text{S.cm}^{-1}$, sendo que, para a mesma amostra na porção basal, foi encontrado um valor de apenas $588 \mu\text{S.cm}^{-1}$. A Figura 6.26 evidencia esse comportamento.

Figura 6.26 - Comparação de CE para diferentes profundidades da pilha de rejeito



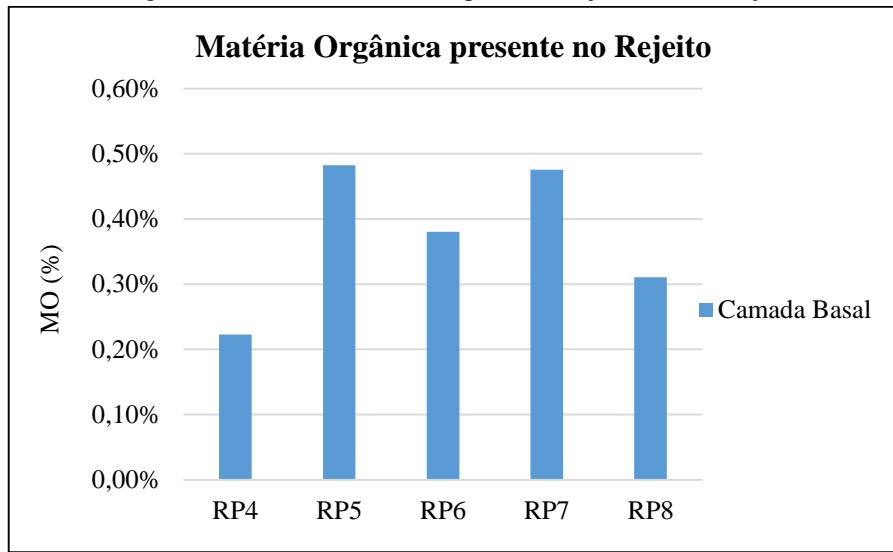
Fonte: O Autor.

Altos valores de CE indicam uma quantidade também elevada de sais dissolvidos no extrato analisado. De acordo com CETESB (2011), um ambiente aquático com uma CE superior à $100 \mu\text{S.cm}^{-1}$ é considerado impactado.

6.5 Teor de Matéria Orgânica (MO)

Os resultados obtidos a partir da quantificação da MO presente no rejeito de mineração da Plumbum podem ser observados na Figura 6.27.

Figura 6.27 - Teor de MO no depósito de rejeito de mineração



Fonte: O Autor.

Através do gráfico, é possível perceber que o teor de MO presente no rejeito é baixo, assim como o esperado, sendo que este variou de 0,22 a 0,48%.

6.6 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A fluorescência de raios-x é um ensaio de caráter semiquantitativo. Dessa forma, por meio do ensaio de FRX, verificou-se a presença de metais potencialmente tóxicos em todas as amostras analisadas (RP4 – RP8), além de outros elementos (Tabela 6.7)

Tabela 6.7 – Resultado da FRX para os 5 perfis analisados

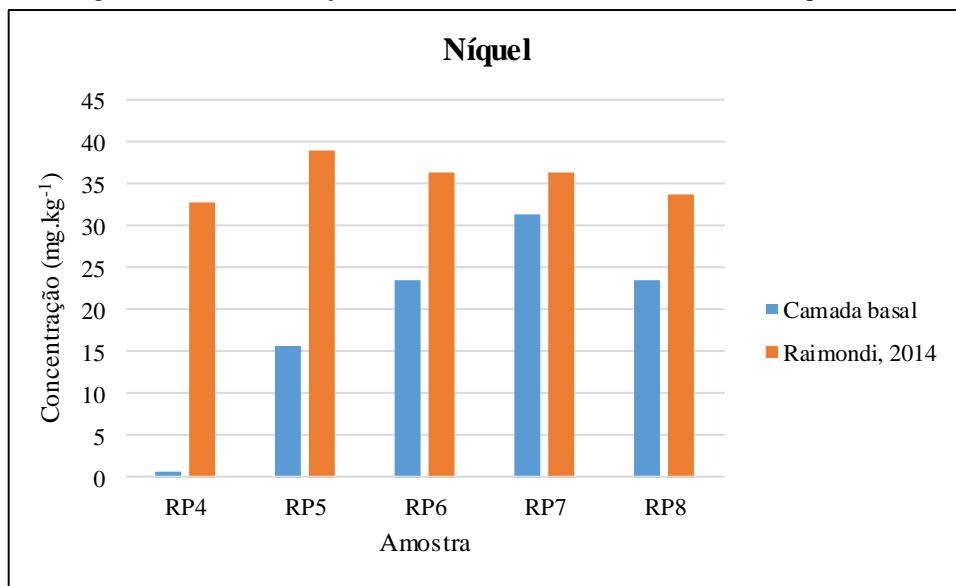
Óxidos	RP4	RP5	RP6	RP7	RP8
	% m/m				
MgO	3,76	3,15	3,47	0,00	2,76
Al ₂ O ₃	4,43	4,00	4,10	7,33	7,23
SiO ₂	25,24	22,14	22,96	34,99	28,60
SO ₃	5,51	7,00	8,18	2,91	4,05
K ₂ O	2,35	1,91	1,58	1,28	1,79
CaO	9,85	8,99	9,78	4,34	8,26
TiO ₂	0,48	0,48	0,54	1,05	0,77
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	0,32	0,32	0,33	0,28	0,22
Fe ₂ O ₃	8,56	10,22	10,58	6,74	7,86
NiO	0,00	0,002	0,003	0,004	0,003
CuO	0,01	0,01	0,03	0,02	0,02
ZnO	0,70	0,80	0,84	0,54	1,09
Ga ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
As ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05
CdO	0,07	0,08	0,04	0,05	0,08
BaO	7,38	6,60	9,13	3,04	6,12
PbO	0,29	0,47	0,36	0,29	0,37

Fonte: O Autor.

Os resultados obtidos por FRX foram então comparados aos de Raimondi (2014). Na camada basal, foi observada a presença de Cu, Zn, Cd e Pb em todas as amostras. Quanto ao Ni, apenas a amostra RP4 não apresentou evidências desse elemento. Já o As, mesmo fora do escopo deste trabalho, foi identificado nas amostras RP7 e RP8. As Figuras 6.28 a 6.33 apresentam a concentração de cada um dos elementos para as diferentes amostras analisadas.

Para Raimondi (2014), apesar do As não ser encontrado em nenhuma das amostras, todos os outros metais, em menor ou maior quantidade, foram detectados. Para o Ni (Figura 6.28), na camada basal, a amostra obtida no perfil RP7 foi a que mostrou maiores concentrações de metal, seguida pela RP8, RP6 e RP5. Já na porção superficial, com todas as concentrações superiores as da basal, a amostra coletada no perfil RP5 foi a que apresentou maior quantidade, seguida por todas as outras amostras que apresentaram níveis semelhantes de Ni.

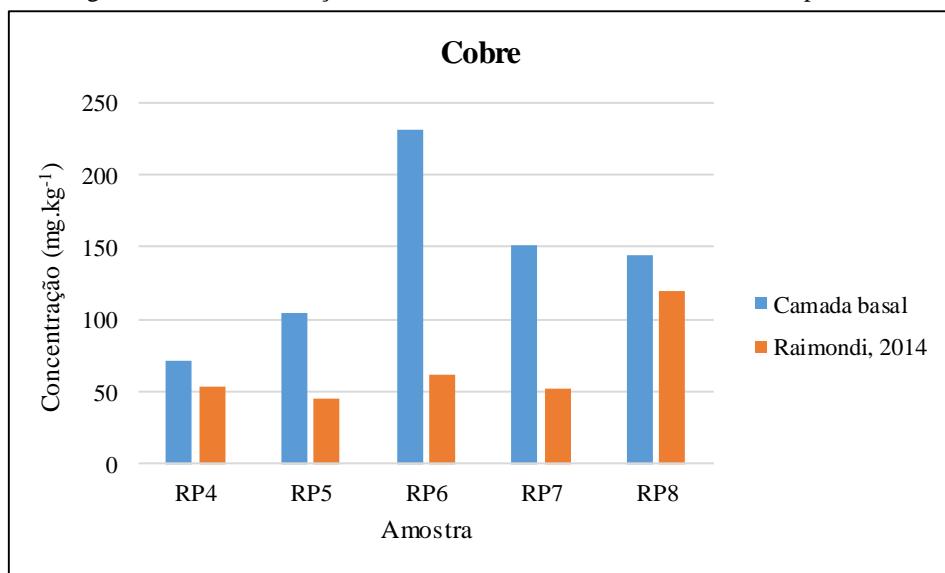
Figura 6.28 - Concentração de Ni nas diferentes amostras analisadas por FRX



Fonte: O Autor.

Para o Cu (Figura 6.29), presente em todas as amostras, a concentração, da maior para a menor, seguiu a ordem RP6, RP7, RP8, RP5 e RP4 para a porção basal e a ordem RP8, RP6, RP4, RP7 e RP5 para a porção superficial analisada por Raimondi (2014). Diferente do Ni, os níveis mais elevados de Cu foram identificados na camada basal e não na superficial.

Figura 6.29 - Concentração de Cu nas diferentes amostras analisadas por FRX

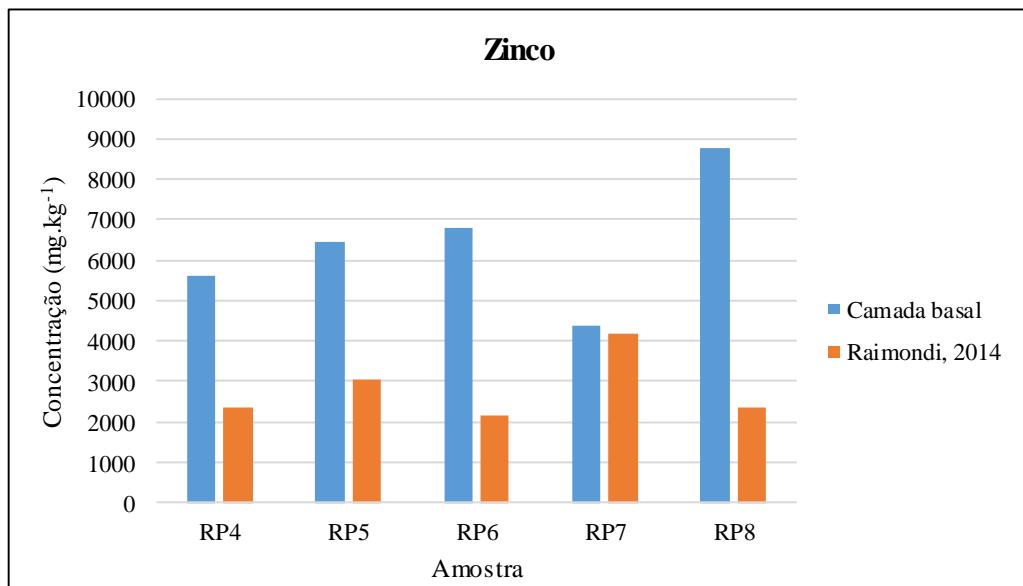


Fonte: O Autor.

Para o presente estudo, o Zn (Figura 6.30) apresentou maior concentração em RP8, com níveis similares em RP6, RP5 e RP4. Para este metal, RP7 foi a amostra com menor concentração do elemento. Já para Raimondi (2014), a ordem de concentração, da maior para a

menor, seguiu a ordem: RP7, RP5, RP8, RP4 e RP6, sendo que, assim como para o Cu, esses valores foram inferiores aos observados para a camada basal.

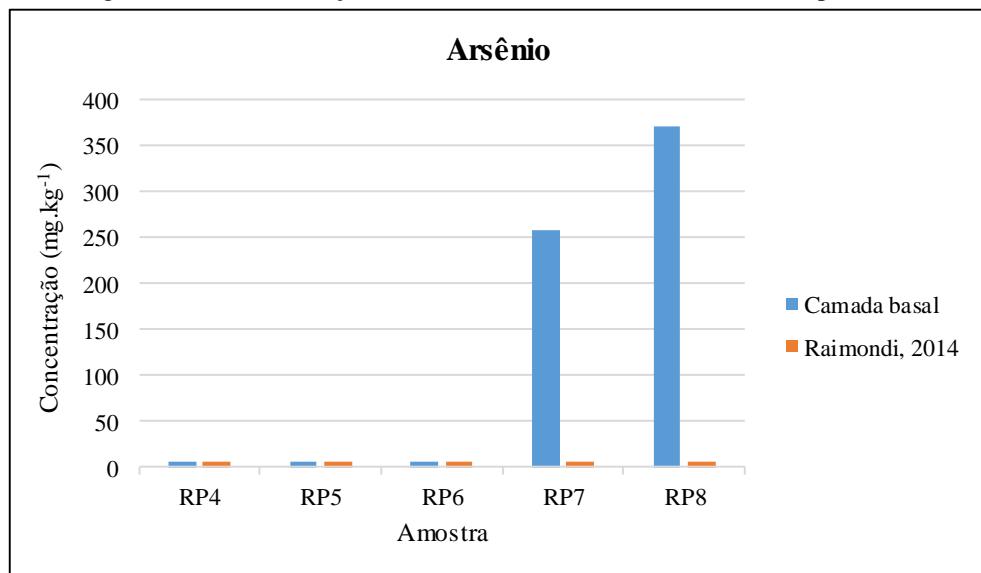
Figura 6.30 - Concentração de Zn nas diferentes amostras analisadas por FRX



Fonte: O Autor.

O As (Figura 6.31), elemento inicialmente fora do escopo deste trabalho, mostrou-se presente nas amostras RP7 e RP8, sendo mais elevado em RP8. As amostras RP4, RP5 e RP6, assim como todas as amostras de Raimondi (2014), não indicaram a presença deste elemento.

Figura 6.31 - Concentração de As nas diferentes amostras analisadas por FRX

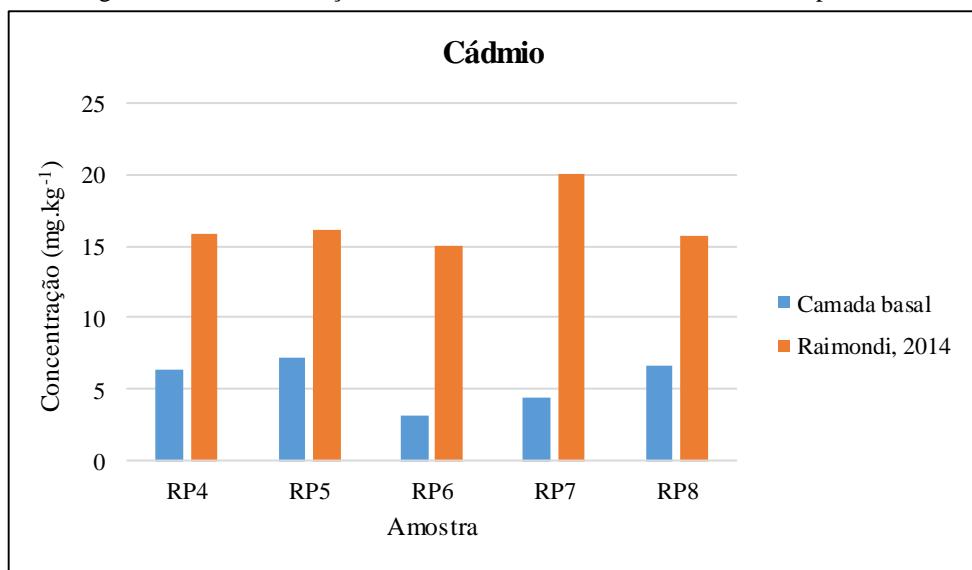


Fonte: O Autor.

O Cd (Figura 6.32), também presente em todas as amostras, basal ou superficial, possui concentração mais elevada em RP5, seguida por RP8, RP4, RP7 e, por último, RP6 quanto a camada basal e RP7, RP5, RP4, RP8 e RP6 para a camada superficial.

Observou-se que todas as amostras da camada basal mostraram concentrações inferiores de Cd comparadas às concentrações deste metal na camada superficial.

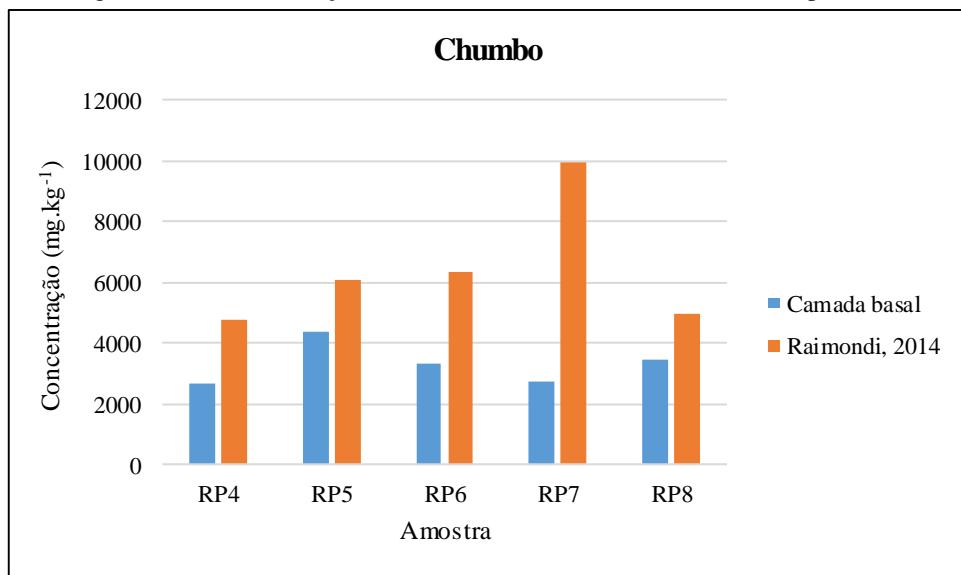
Figura 6.32 - Concentração de Cd nas diferentes amostras analisadas por FRX



Fonte: O Autor.

Para o Pb (Figura 6.33), mineral intensamente explorado pela Plumbeum em Adrianópolis – PR, elevadas concentrações foram observadas em todas as amostras, sendo, para a camada basal, RP5 a de maior destaque. Depois da RP5, as amostras de concentrações mais elevadas são RP8, RP6, RP7 e RP4. Já para a camada superficial, que apresentou concentrações superiores às da basal, RP7, seguida por RP6, RP5, RP4 e RP8 foram as que mostraram teores mais elevados de Pb.

Figura 6.33 - Concentração de Pb nas diferentes amostras analisadas por FRX



Fonte: O Autor.

6.7 Concentração total dos metais potencialmente tóxicos

Diferente da análise por FRX, que é uma técnica apenas semi-quantitativa, foi averiguada também, através da técnica de digestão ácida, a concentração total de Pb, Zn e Cd presente nos cinco diferentes perfis analisados. Selecionou-se apenas esses três metais em detrimento aos demais com base nas concentrações elevadas apresentadas pelo Pb e Zn no ensaio de FRX, e na alta toxicidade atribuída ao Cd.

A Tabela 6.8 apresenta os resultados obtidos, comparando-os às concentrações determinadas por Raimondi (2014) para a porção superficial do depósito de rejeito.

Tabela 6.8 - Concentração total de metais potencialmente tóxicos (camada basal e superior)

Amostra	Concentrações de metais em mg.kg⁻¹					
	Zn		Cd		Pb	
	Superior*	Basal	Superior*	Basal**	Superior*	Basal
RP4	5.133,00	4.913,00	25,10	< LD	3.866,67	2.627,00
RP5	10.867,67	5.940,00	36,60	< LD	6.275,00	4.991,00
RP6	3.233,00	5.940,00	18,05	< LD	4.035,00	3.777,00
RP7	11.672,00	3.467,00	39,27	< LD	7.930,00	2.951,00
RP8	7.718,00	7.186,00	30,33	< LD	4.076,67	4.027,00
Média	7.724,70	5.489,20	29,90	< LD	5.236,70	3.674,60

* Resultados obtidos por Raimondi (2014);

** Valores abaixo do limite de detecção do equipamento para o Cd (< 5,00 mg.kg⁻¹).

Fonte: O Autor.

Enquanto que para Raimondi os perfis RP5 e RP7 foram os que apresentaram concentrações mais elevadas em relação aos três metais analisados, os resultados obtidos para a porção basal indicam que os perfis RP5 e RP8 são os com concentrações mais significativas.

Observa-se que, para o Cd, a porção basal apresentou todos os valores inferiores ao limite de detecção do equipamento utilizado ($5,00 \text{ mg.kg}^{-1}$). Já a porção superficial dos perfis analisados mostrou uma média de $29,90 \text{ mg.kg}^{-1}$, chegando até ao valor de $39,27 \text{ mg.kg}^{-1}$ em RP7.

Como explica Raimondi (2014), o rejeito analisado é resultado de décadas de exploração de um total de nove minas da região do Vale do Ribeira, acabando assim por refletir na heterogeneidade observada nas concentrações de metais apresentadas pelos perfis analisados tanto espacialmente (diferentes perfis) como em profundidade (amostras da porção superficial e da basal).

6.8 Ensaios de lixiviação

No ensaio de lixiviação realizado, comparou-se os resultados tanto com os preconizados pela norma ABNT NBR 10.004 (ABNT, 2004a), como com os obtidos por Raimondi (2014). A Tabela 6.9 resume os valores encontrados para os diferentes metais analisados.

Tabela 6.9 - Concentrações de metais obtidos no ensaio de lixiviação

Metais	Concentração do extrato lixiviado (mg.L^{-1})										NBR (mg.L^{-1})
	RP4		RP5		RP6		RP7		RP8		
	Sup*	Basal	Sup*	Basal	Sup*	Basal	Sup*	Basal	Sup*	Basal	
Zn	51,43	25,50	51,83	15,10	38,91	25,20	21,26	18,18	32,33	43,70	NE**
Pb	13,50	38,28	77,10	18,05	13,20	30,58	23,20	14,81	14,30	27,66	1,00
Cd	0,37	0,07	0,29	0,03	0,31	0,06	0,18	0,06	0,27	0,20	0,50

* Resultados obtidos por Raimondi (2014);

** Valor não estabelecido pela ABNT NBR 10.004.

Fonte: O Autor.

Na Tabela 6.9 observa-se que o extrato lixiviado de todas as amostras da camada basal apresentaram concentrações mais elevadas de Pb do que o limite máximo preconizado pela ABNT NBR 10.004 ($1,00 \text{ mg/L}$) (ABNT, 2004a). Quando comparadas aos valores encontrados por Raimondi (2014) para a camada superficial do depósito de rejeitos, percebe-se que as amostras basais RP4, RP6 e RP8 mostram concentrações de Pb superiores.

Mesmo apresentando concentrações totais de Pb menores que a porção superficial (item 6.7), percebe-se que a parcela de metal presente nesta porção lixivia com maior facilidade. Uma explicação plausível é a forma na qual o Pb está presente nas amostras. Ensaios de DRX e MEV, apresentados nos itens 6.2 e 6.3, apontam a presença de cerussita, anglesita e óxidos de Pb nas amostras da porção basal do depósito, formas nas quais o Pb se encontra mais biodisponível do que quando associada aos sulfetos (galena – PbS), como ocorre na porção superficial do depósito.

Já para o Cd, todos os valores encontrados são inferiores ao limite máximo de 0,50 mg/L estabelecido pela norma ABNT NBR 10.004. Nota-se também que todas as concentrações determinadas na porção basal são menores as encontradas na porção superficial.

Apesar de serem encontradas concentrações elevadas de Zn nos extratos lixiviados, como a ABNT NBR 10.004 não define limite máximo para este metal, não foi possível classificar o material com base nesse metal. Com exceção da amostra RP8, todas as amostras coletadas na porção superficial do depósito de rejeito apresentaram concentrações de Zn mais elevadas que a porção basal no extrato lixiviado.

Contudo, como é necessário que apenas um dos elementos analisados ultrapasse o limite de concentração estabelecido pela norma ABNT NBR 10.004, pode-se classificar a porção basal do rejeito de mineração como sendo resíduo Perigoso – Classe I.

6.9 Ensaio de solubilização

Diferentemente do ensaio de lixiviação, que analisa a liberação de metais quando estes entram em contato com um meio ligeiramente ácido, o teste de solubilização avalia a ocorrência da liberação dos mesmos frente a apenas o contato com a água.

Para tanto, assim como no ensaio anterior, comparou-se os resultados do ensaio de solubilização com os preconizados pela norma ABNT NBR 10.004 (ABNT, 2004a) e com os obtidos por Raimondi (2014). A Tabela 6.10 resume os valores encontrados para os diferentes metais analisados.

Tabela 6.10 - Concentrações de metais obtidos no ensaio de solubilização

Metais	Concentração do extrato solubilizado (mg.L ⁻¹)										NBR 10.004 (mg/L)	
	RP4		RP5		RP6		RP7		RP8			
	Sup.	Basal	Sup.	Basal	Sup.	Basal	Sup.	Basal	Sup.	Basal		
Zn	6,04	2,56	6,63	2,86	5,71	0,91	5,25	0,43	0,52	0,35	5,00	
Pb	0,27	0,21	0,48	0,25	0,38	0,08	0,38	< LD	0,16	< LD	0,01	
Cd	0,210	< LD	0,200	< LD	0,220	< LD	0,150	< LD	0,180	< LD	0,005	

* Resultados obtidos por Raimondi (2014); LD: limite de detecção do equipamento utilizado.

LD: Valores abaixo do limite de detecção do equipamento (Pb < 0,448 mg.L⁻¹ e Cd < 0,017 mg.L⁻¹).

Fonte: O Autor.

Para a porção basal do depósito de rejeito, verificou-se que as concentrações de Zn nas amostras não ultrapassam os limites estabelecidos pela norma ABNT NBR 10.004 (ABNT, 2004a). Já para as concentrações de Pb e de Cd, notou-se que as amostras RP4 e RP5 estão acima dos valores preconizados na norma, enquanto que a RP7 ultrapassou esses valores apenas para o Pb.

Quando comparados aos valores obtidos por Raimondi (2014), percebe-se que as concentrações de todos os metais foram inferiores as da camada superior. No entanto, para o Pb e o Zn, as concentrações mais elevadas ocorreram na mesma amostra (RP5). Já para o Cd, o maior valor superficial foi obtido na amostra coletada no perfil RP6, enquanto que o basal se deu na amostra do perfil RP5.

Uma maior solubilidade da camada superior indica que esta é a porção que oferece maior risco e que necessita de atenção especial, uma vez que uma solubilidade mais elevada implica em uma maior biodisponibilidade dos metais presentes.

Como os resultados do ensaio de solubilização ultrapassam os limites estabelecidos pela ABNT NBR 10.004 (ABNT, 2004a), pode-se então classificar o rejeito presente no depósito como sendo não- inerte, mesmo que este não apresente concentrações elevadas para todos os metais.

6.10 Extração Sequencial

6.10.1 Extração sequencial: Tessier, Campbell e Bisson (1979)

A biodisponibilidade de um metal, segundo Iavazzo et al. (2012), segue a ordem: trocável/solúvel > associados aos carbonatos > associados aos óxidos (passíveis de sofrerem redução) > associados à matéria orgânica e sulfetos > residual.

Com base nisso, realizou-se as quatro primeiras etapas do ensaio de extração sequencial para as amostras RP4 a RP8, cujos resultados obtidos podem ser vistos nas Tabelas 6.11 a 6.13 e nos gráficos das Figuras 6.34 a 6.36.

Tabela 6.11 – Distribuição de Zn nas amostras da camada basal do depósito de rejeito

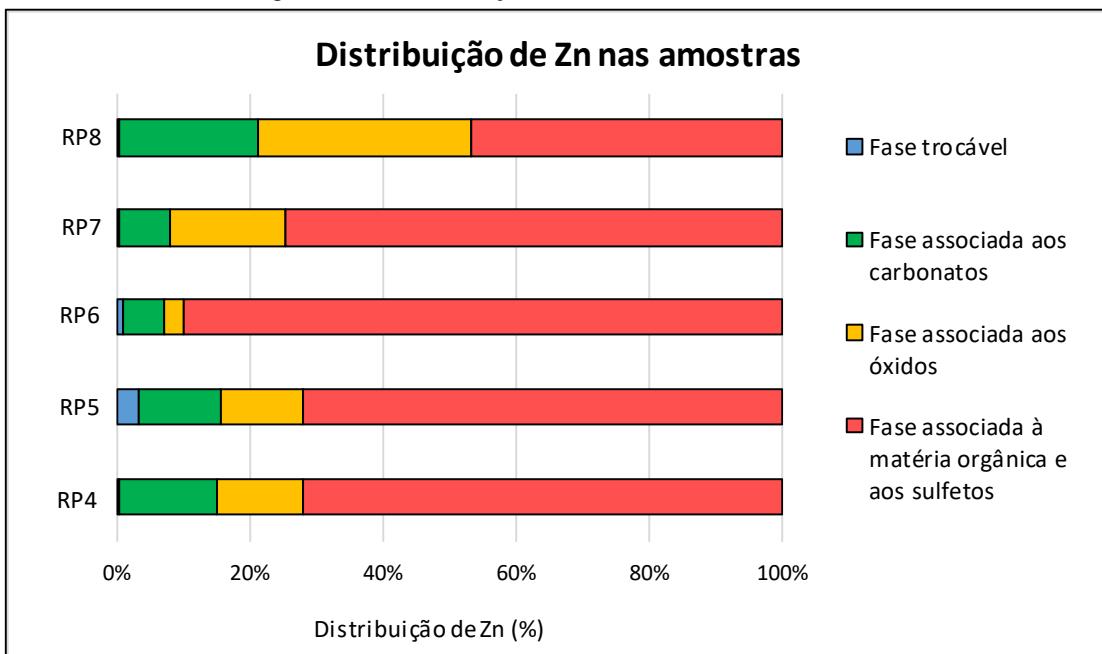
Zn	RP4		RP5		RP6		RP7		RP8	
	mg.kg ⁻¹	%								
Fase trocável	12,4	0,4%	52,8	3,2%	32,4	0,9%	10,8	0,4%	14,0	0,4%
Fase associada aos carbonatos	456,8	14,7%	210,0	12,6%	241,6	6,3%	185,6	7,5%	703,6	20,9%
Fase associada aos óxidos de Fe e Mn	402,0	12,9%	203,0	12,2%	114,0	3,0%	432,0	17,4%	1076,0	31,9%
Fase associada à matéria orgânica e a sulfetos	2240,0	72,0%	1202,0	72,1%	3420,0	89,8%	1860,0	74,7%	1580,0	46,8%
Concentração total	3111,2	100%	1667,8	100%	3808,0	100%	2488,4	100%	3373,6	100%

Fonte: O Autor.

A maior parcela do Zn extraído, como exposto na Tabela 6.11, encontra-se na fase associada à matéria orgânica e aos sulfetos, seguida pela fase associada aos óxidos de Mn e Fe e pela fase associada aos carbonatos, sendo que apenas a amostra RP5 apresentou significativa concentração do metal na fase trocável. O fato do Zn estar em maior concentração na fase associada à matéria orgânica e aos sulfetos, possivelmente, deve-se ao fato do Zn estar associado aos sulfetos nos resíduos de mineração da região do Vale do Ribeira.

Esse método de extração revelou que as amostras RP5 e RP8 são as que possuem as concentrações mais elevadas de Zn quando consideradas as quatro fases descritas. A distribuição do metal nas diferentes amostras pode ser visualizada na Figura 6.34.

Figura 6.34 – Distribuição de Zn nas amostras RP4 a RP8



Fonte: O Autor.

Quanto ao Pb presente nas amostras (Tabela 6.12), notou-se que a amostra RP7 apresenta uma fração considerável deste metal associada às fases menos biodisponíveis, ou seja, às fases nas quais os metais encontram-se associados aos óxidos de Mn e Fe e à matéria orgânica/sulfetos. Já nas amostras RP4, RP5, RP6 e RP8, uma considerável parcela do Pb encontra-se associado também aos carbonatos. Neste ensaio, a amostra RP5, seguida pela RP4, foram as que mostraram maior concentração total de Pb (considerando apenas as quatro fases descritas).

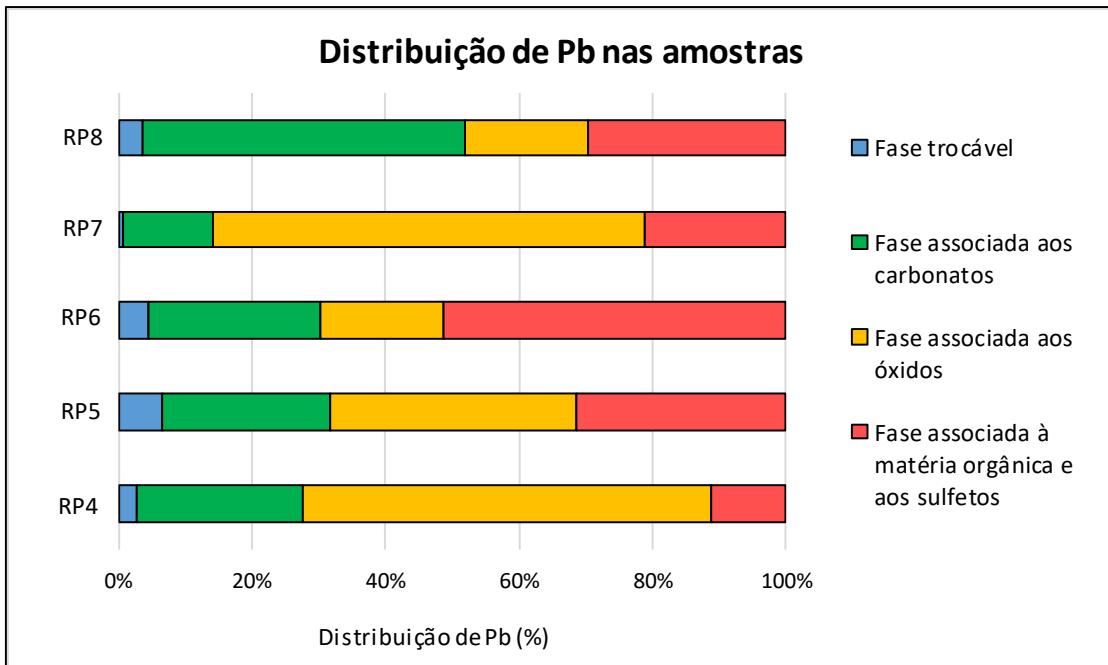
Tabela 6.12 – Distribuição de Pb nas amostras da camada basal do depósito de rejeito

Pb	RP4		RP5		RP6		RP7		RP8	
	mg.kg ⁻¹	%								
Fase trocável	88,0	2,6%	240,8	6,6%	152,0	4,6%	22,0	0,7%	71,2	3,6%
Fase associada aos carbonatos	832,4	24,9%	927,6	25,3%	857,6	25,8%	448,0	13,6%	952,0	48,3%
Fase associada aos óxidos de Fe e Mn	2047,0	61,3%	1344,0	36,6%	610,0	18,3%	2120,0	64,4%	361,0	18,3%
Fase associada à matéria orgânica e a sulfetos	373,0	11,2%	1157,0	31,5%	1705,0	51,3%	700,8	21,3%	585,0	29,7%
Concentração total	3340,4	100%	3669,4	100%	3324,6	100%	3290,8	100%	1969,2	100%

Fonte: O Autor.

A distribuição de Pb nas diferentes amostras pode ser visualizada na Figura 6.35.

Figura 6.35 – Distribuição de Pb nas amostras RP4 a RP8



Fonte: O Autor.

Quando comparados aos resultados obtidos por Raimondi (2014) para a porção superficial, nota-se que, apesar da concentração de Pb ser inferior na porção basal, para todos os perfis, mais de 30% do metal presente encontra-se associado as duas fases de maior mobilidade (fase trocável e associada aos carbonatos); enquanto que, na porção superficial, essa porcentagem é inferior a 15% para a maioria dos perfis analisados (com exceção de RP5). Este resultado corrobora com os obtidos nos ensaios de DRX e MEV, nos quais observou-se que, em decorrência da presença de cerussita, anglesita e óxidos de Pb, a porção basal do depósito de rejeito pode estar sofrendo processos de alteração dos minerais presentes (galena, por exemplo) frente à ação do tempo e das intempéries.

Já em relação ao Cd, notou-se que este metal apresenta concentrações elevadas em fases nas quais se encontra mais biodisponível, como a fase trocável e a associada aos carbonatos. Este comportamento foi observado para todas as amostras analisadas (Tabela 6.13).

O ensaio revelou que, apesar de o Cd estar presente em concentrações muito mais baixas que outros metais, deve-se dar atenção ao metal, uma vez que este possui toxicidade elevada e encontra-se em fases altamente disponíveis e móveis.

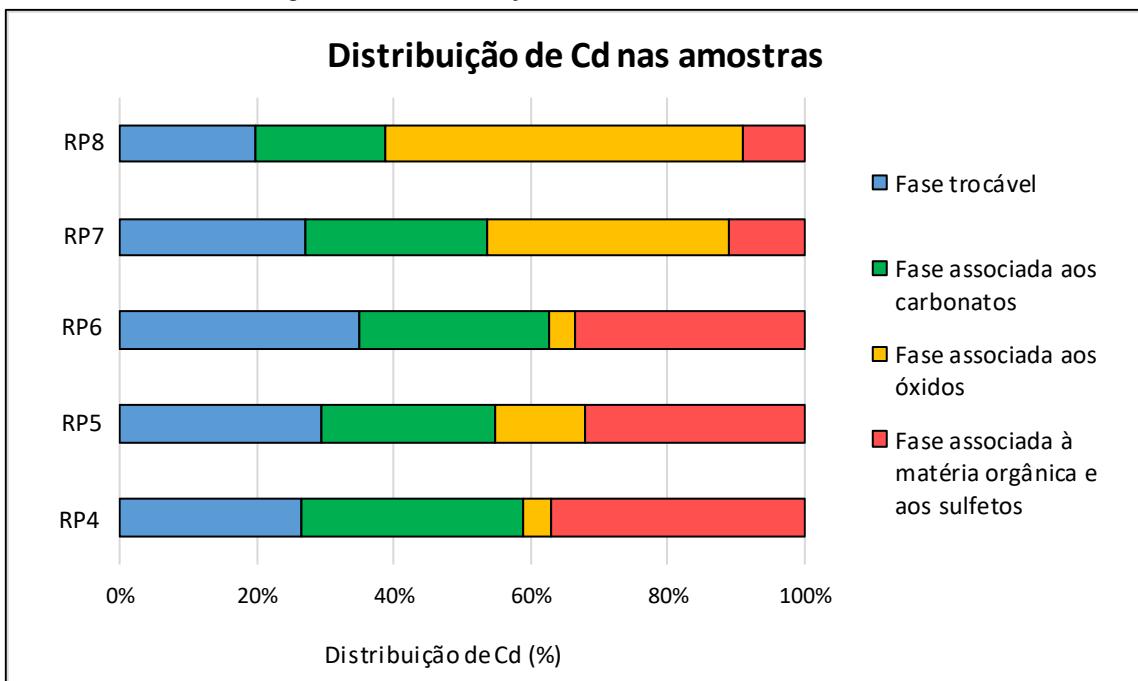
Tabela 6.13 – Distribuição de Cd nas amostras da camada basal do depósito de rejeito

Cd	RP4		RP5		RP6		RP7		RP8	
	mg.kg ⁻¹	%								
Fase trocável	1,4	26,6%	1,2	29,3%	1,3	34,8%	1,4	27,0%	1,7	19,7%
Fase associada aos carbonatos	1,7	32,4%	1,1	25,5%	1,0	27,8%	1,3	26,5%	1,6	19,0%
Fase associada aos óxidos de Fe e Mn	0,2	3,9%	0,6	13,2%	0,2	4,0%	1,8	35,5%	4,5	52,2%
Fase associada à matéria orgânica e a sulfetos	1,9	37,1%	1,3	32,1%	1,3	33,4%	0,6	11,0%	0,8	9,1%
Concentração total	5,1	100%	4,2	100%	3,8	100%	5,072	100%	8,6	100%

Fonte: O Autor.

A distribuição de Cd nas diferentes amostras pode ser visualizada na Figura 6.36.

Figura 6.36 – Distribuição de Cd nas amostras RP4 a RP8



Fonte: O Autor.

Ressalta-se que, apesar dos perfis apresentarem porcentagem reduzida de Pb e Zn nas frações mais disponíveis, por estes metais estarem presentes em elevadas concentrações no rejeito, mesmo porcentagens baixas representam valores consideráveis de metais potencialmente tóxicos.

6.10.2 Extração sequencial: Silveira et al. (2006)

O método de extração sequencial proposto por Silveira et al. (2006) é voltado para matrizes ricas em óxidos de Mn e Fe, como é o caso de solos de regiões tropicais, uma vez que as técnicas padrões de extração tendem a fornecer resultados dúbios causados pela incompleta dissolução destes óxidos.

Neste método, a biodisponibilidade dos metais tende a diminuir conforme caminha-se da fase solúvel/trocável para a fase associada aos óxidos de Fe cristalinos. As Tabelas 6.14 a 6.16 e as Figuras 6.37 a 6.39 apresentam os resultados obtidos.

Tabela 6.14 – Distribuição de Zn nas amostras da camada basal do depósito de rejeito

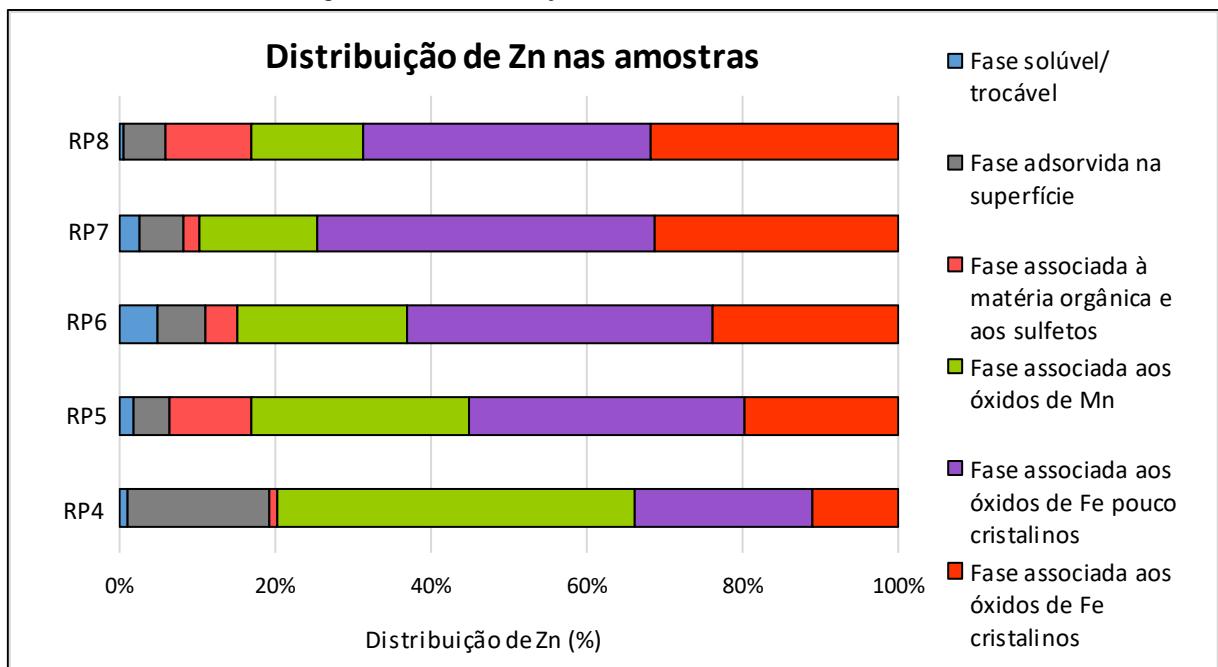
Zn	RP4		RP5		RP6		RP7		RP8	
	mg.kg ⁻¹	%								
Fase solúvel/trocável	40,5	1,1%	37,8	1,8%	62,4	4,9%	33,5	2,5%	20,1	0,5%
Fase adsorvida na superfície	661,5	18,2%	95,85	4,6%	77,4	6,1%	76,2	5,6%	195,75	5,3%
Fase associada à matéria orgânica e a sulfetos	37,0	1,0%	220	10,6%	51,5	4,1%	28	2,1%	409	11,0%
Fase associada aos óxidos de Mn	1670,0	45,9%	580,5	28,0%	279	22,0%	205,5	15,2%	532,5	14,4%
Fase associada aos óxidos de Fe pouco cristalinos	834,0	22,9%	732	35,3%	498	39,2%	588	43,4%	1371	37,0%
Fase associada aos óxidos de Fe cristalinos	396,0	10,9%	410	19,7%	302	23,8%	424	31,3%	1180	31,8%
Concentração total	3639,0	100,0%	2076,2	100,0%	1270,3	100,0%	1355,2	100,0%	3708,4	100,0%

Fonte: O Autor.

A maior parcela do Zn extraído, como exposto na Tabela 6.14, encontra-se nas fases associadas aos óxidos de Mn e aos óxidos de Fe pouco cristalinos, diferente dos resultados obtidos com a técnica de extração sequencial anterior, segundo a qual a maior fração de Zn encontrava-se associada à matéria orgânica e aos sulfetos.

Esse método de extração revelou que as amostras RP4 e RP8 são as que possuem as concentrações mais elevadas de Zn quando consideradas as seis fases descritas. A distribuição do metal nas diferentes amostras pode ser visualizada na Figura 6.37.

Figura 6.37 – Distribuição de Zn nas amostras RP4 a RP8



Fonte: O Autor.

Notou-se discrepância significativa entre os valores de concentração total obtidas nos diferentes métodos de extração sequencial. No procedimento realizado segundo Tessier, Campbell e Bisson (1979), os perfis RP6 e RP7 apresentaram concentrações consideravelmente superiores às obtidas com a metodologia proposta por Silveira et al. (2006).

Quanto ao Pb presente nas amostras (Tabela 6.15), notou-se que este associa-se principalmente aos óxidos de ferro cristalinos, de baixa biodisponibilidade. Contudo frações consideráveis do metal apresentam-se adsorvidos na superfície das partículas de rejeito, fase de biodisponibilidade alta. Neste ensaio, a amostra RP5, seguida pela RP8, foram as que mostraram maior concentração total de Pb (considerando apenas as seis fases descritas).

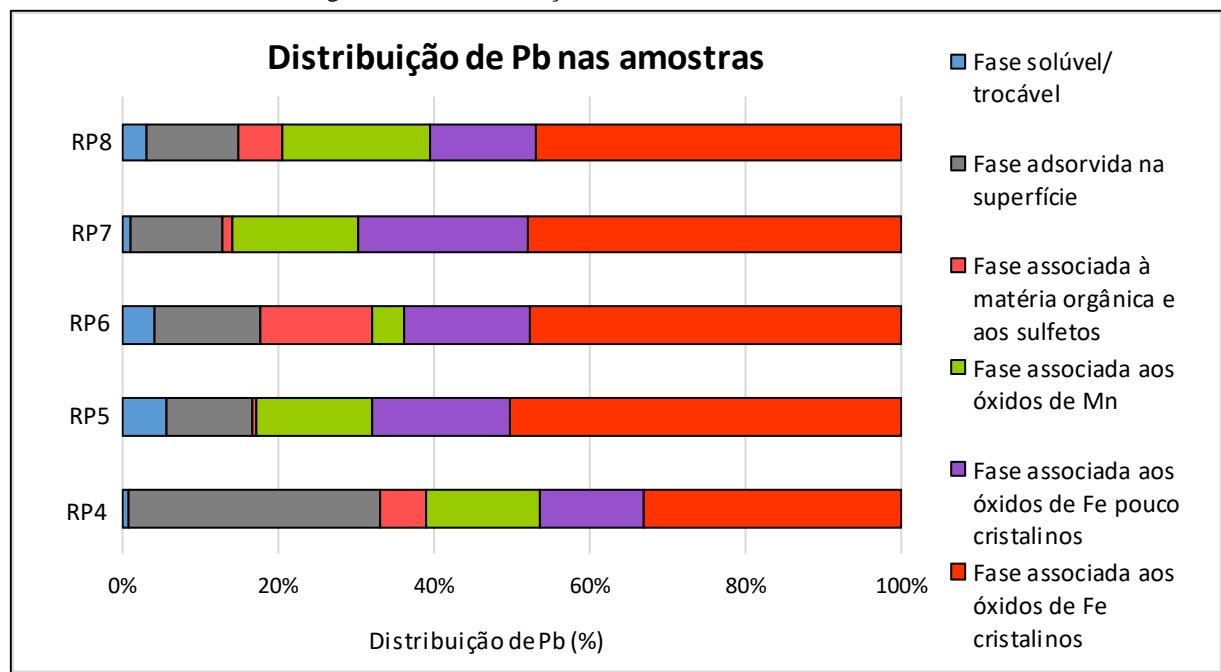
Tabela 6.15 – Distribuição de Pb nas amostras da camada basal do depósito de rejeito

Pb	RP4		RP5		RP6		RP7		RP8	
	mg.kg ⁻¹	%								
Fase solúvel/trocável	22,155	0,8%	233,4	5,7%	125	4,2%	20,9	1,0%	103,6	3,0%
Fase adsorvida na superfície	843	32,3%	447,8	10,9%	407,9	13,6%	235,7	11,8%	414,3	11,8%
Fase associada à matéria orgânica e a sulfetos	151,5	5,8%	22	0,5%	426,5	14,2%	23	1,2%	198	5,7%
Fase associada aos óxidos de Mn	384,0	14,7%	614	14,9%	126	4,2%	324	16,2%	666	19,0%
Fase associada aos óxidos de Fe pouco cristalinos	345,0	13,2%	729	17,7%	489	16,3%	438	21,9%	480	13,7%
Fase associada aos óxidos de Fe cristalinos	865,0	33,1%	2070	50,3%	1428	47,6%	958	47,9%	1637	46,8%
Concentração total	2610,7	100,0%	4116,2	100,0%	3002,4	100,0%	1999,8	100,0%	3498,87	100,0%

Fonte: O Autor.

A distribuição de Pb nas diferentes amostras pode ser visualizada na Figura 6.38.

Figura 6.38 – Distribuição de Pb nas amostras RP4 a RP8



Fonte: O Autor.

Assim como para a metodologia de extração anterior (item 6.10.1), reforça-se que, apesar dos perfis apresentarem porcentagem reduzida de Pb e Zn nas frações mais disponíveis,

devido às elevadas concentrações totais no rejeito, porcentagens baixas representam valores consideráveis de metais potencialmente tóxicos.

As concentrações totais de Cd encontradas nos diferentes perfis com esta técnica de extração foram mais elevadas que as concentrações totais obtidas no ensaio do item 6.9.

Assim como observado na técnica de extração anterior, frações expressivas de Cd encontram-se associadas a fases de maior mobilidade e biodisponibilidade, com destaque para o perfil RP4, RP6 e RP8.

Tabela 6.16 – Distribuição de Cd nas amostras da camada basal do depósito de rejeito

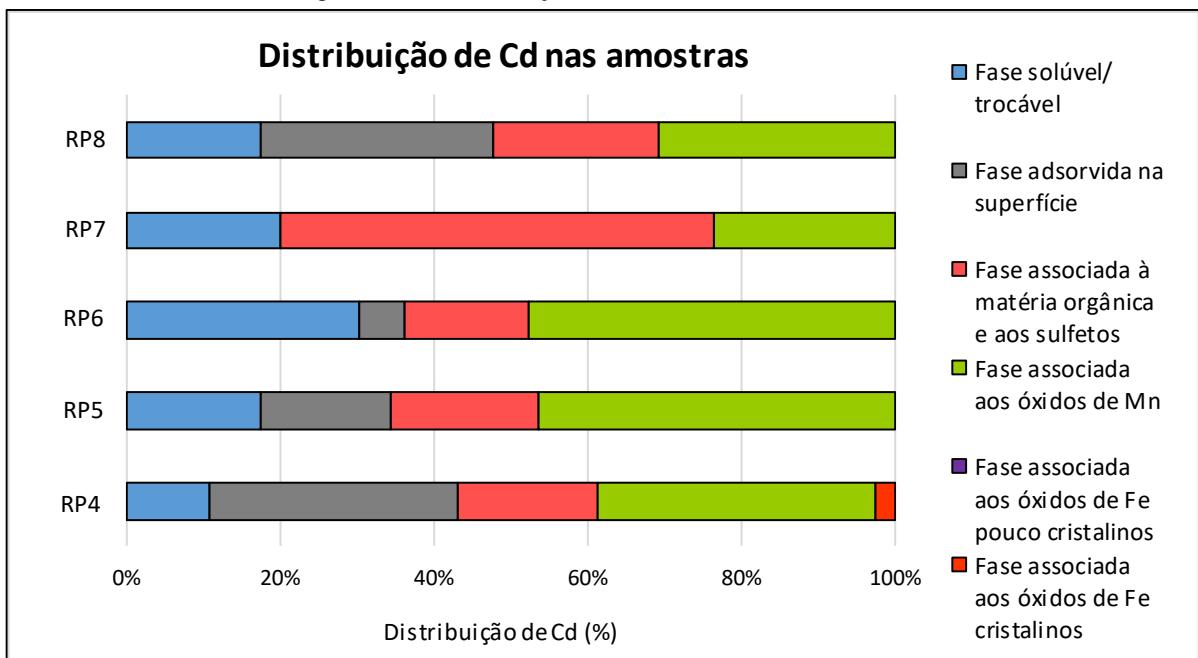
Cd	RP4		RP5		RP6		RP7		RP8	
	mg.kg ⁻¹	%								
Fase solúvel/trocável	0,92	10,8%	1,11	17,5%	0,92	30,2%	0,77	20,0%	1,49	17,5%
Fase adsorvida na superfície	2,73	32,3%	1,08	17,0%	0,18	5,9%	< LD	-	2,58	30,3%
Fase associada à matéria orgânica e a sulfetos	1,54	18,2%	1,225	19,3%	0,50	16,3%	2,17	56,5%	1,84	21,6%
Fase associada aos óxidos de Mn	3,06	36,2%	2,94	46,3%	1,44	47,5%	0,9	23,5%	2,61	30,7%
Fase associada aos óxidos de Fe pouco cristalinos	< LD	-								
Fase associada aos óxidos de Fe cristalinos	0,20	2,4%	< LD	-						
Concentração total	8,45	100%	6,36	100%	3,03	100%	3,83	100%	8,51	100%

LD: valor abaixo do limite de detecção do equipamento

Fonte: O Autor.

A distribuição de Cd nas diferentes amostras pode ser visualizada na Figura 6.39.

Figura 6.39 – Distribuição de Cd nas amostras RP4 a RP8



Fonte: O Autor.

6.10.3 Comparação entre os diferentes métodos de extração sequencial

Diversas discrepâncias foram observadas entre os resultados dos métodos de extração sequencial utilizados. Tanto a concentração total de metais das fases extraídas quanto a fração predominante variaram dependendo do procedimento seguido. Para fins de comparação, a metodologia de ambas as extrações foi agrupada no Quadro 6.2, no qual é possível diferenciar os reagentes e as condições aplicadas para a obtenção de cada uma das fases.

Quadro 6.2 – Resumo dos reagentes e das condições de experimento utilizados nas diferentes metodologias de extração sequencial

Método de extração	Fração extraída	Reagentes utilizados	Condições de experimento
Tessier, Campbell e Bisson (1979)	Fase trocável	8 mL 1 M MgCl ₂ (pH 7)	1 h, temperatura ambiente
	Fase associada aos carbonatos	8 mL 1 M NaOAc (pH 5)	5 h, temperatura ambiente
	Fase associada aos óxidos de Fe e Mn	20 mL 0,04 M NH ₂ OH/HCl em 25% (v/v) HOAc	7 h, 96 °C
	Fase associada à matéria orgânica	3 mL 0,02 M HNO ₃ + 5 mL 30% H ₂ O ₂ (pH 2) 5 mL 3,2 M NH ₄ OAc em 20% (v/v) HNO ₃ + 7 mL de água	3 h, 85 °C 20 min, temperatura ambiente
Silveira et al. (2006)	Fase solúvel/trocável	15 mL 0,1 M CaCl ₂	2 h, temperatura ambiente
	Fase adsorvida na superfície	30 mL 1 M NaOAc (pH 5)	5 h, temperatura ambiente
	Fase associada à matéria orgânica	5 mL NaOCl (pH 8,5)	30 min, 90 – 95 °C
	Fase associada aos óxidos de Mn	30 mL 0,05 M NH ₂ OH/HCl (pH 2)	30 min, temperatura ambiente
	Fase associada aos óxidos de Fe pouco cristalinos	30 mL 0,2 M ácido oxálico + 0,2 M oxalato de amônio (pH 3)	2 h, reação na ausência de luz
	Fase associada aos óxidos de Fe cristalinos	40 mL 6 M HCl	24 h, temperatura ambiente

Fonte: Adaptado de Silveira et al. (2006).

É possível observar que, além de extratores distintos, as condições experimentais nas quais se deram os procedimentos foram diferentes. Diversos estudos mostram o impacto das condições de experimento utilizadas, seja em relação ao tempo de reação, forma de agitação ou temperatura ambiente no momento do ensaio. Zhang, Shan e Fuliang (1998) estudaram dois métodos de extração sequencial que faziam uso dos mesmos reagentes (Tessier e Community Bureau of Reference - BCR) e, variando sempre a temperatura e o modo de agitação empregados, os autores obtiveram diferentes resultados na remoção da fração de óxidos de Fe e Mn. Já Arunachalam et al. (1996), repetindo a mesma metodologia, em decorrência do tipo de agitação ao qual as amostras eram submetidas (horizontal ou vertical), foram encontradas diferenças significativas na quantidade de Zn extraída.

Segundo Silveira (2002), além dos problemas já citados, dependendo da complexidade do procedimento adotado, a fração residual pode ser superestimada. Em geral, quanto menor for o número de extrações, maior será a concentração do metal na fração residual.

Existem também os problemas atrelados à própria metodologia selecionada. No caso da técnica desenvolvida por Tessier, Campbell e Bisson (1979), metais associados aos óxidos de Mn podem ser erroneamente estimados por duas razões: pelo fato do procedimento adotado não fazer uso de um reagente específico para a extração da fração facilmente oxidável do Mn, atribuindo parcela dos metais associados à matéria orgânica aos óxidos. Ademais, quando os reagentes são aplicados em solos ricos em Mn, há a possibilidade de parte deste elemento não sofrer dissolução durante a etapa de extração.

Nos resultados apresentados, nota-se significativa divergência entre as frações de metais associadas à matéria orgânica e aos óxidos de Mn e Fe. De acordo com os resultados obtidos com a metodologia de Tessier, Campbell e Bisson (1979), nota-se elevadas concentrações de Zn e Pb associadas à matéria orgânica e aos sulfetos em todos os perfis analisados. Já os resultados a partir de Silveira et al. (2006) indicam frações reduzidas de metais ligados à matéria orgânica e grande parcela do Zn e do Pb associados aos óxidos de Fe e Mn.

Acredita-se que, devido à metodologia proposta por Tessier, Campbell e Bisson (1979) apresentar deficiências quanto à extração da fração associada aos óxidos de Mn e Fe, metais que deveriam ter sido extraídos nesta etapa não foram mobilizados, sendo removidos apenas com adição dos diversos compostos oxidantes fortes utilizados na etapa de extração da fase associada à matéria orgânica.

6.11 Avaliação de contaminação

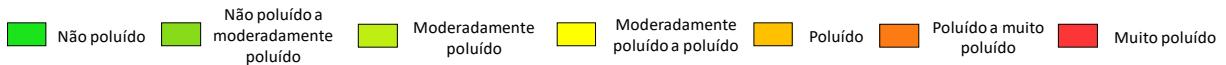
Para o cálculo dos índices de contaminação, optou-se por utilizar dois valores distintos de referência. Em um primeiro momento, comparou-se os valores de concentração total encontrados nos 5 perfis do rejeito de mineração com os valores de *background* obtidos em uma cidade localizada na região do Vale do Ribeira, que compartilha de geologia similar, mas sem influência de contaminantes (solo de Eldorado - SP, estudado por Marques, 2014). Posteriormente, as concentrações totais de metais aferidas foram comparadas às concentrações médias de metais potencialmente tóxicos na crosta terrestre (descritas por Wedepohl, 1995). Este tipo de abordagem é recorrente em casos nos quais não é possível realizar coleta de amostras de referência próximas à área de estudo.

Os valores encontrados para o índice de geoacumulação ao se empregar a Equação 5.2 aos valores de concentração total de metais são apresentados na Tabela 6.17.

Tabela 6.17 – Índice de geoacumulação das amostras do resíduo de mineração de Adrianópolis – PR calculado a partir da concentração total de metais das amostras

Amostra	Profundidade (m)	Pb		Zn		Cd	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
RP4	0 - 0,8	7,29	7,24	7,46	6,04	7,71	7,36
	1,4 - 2,2	7,66	7,61	7,67	6,25	5,38	5,03
RP5	0 - 0,8	7,99	7,94	8,54	7,12	8,25	7,90
	1,4 - 2,2	7,66	7,61	7,67	6,25	5,38	5,03
RP6	0 - 0,8	7,35	7,31	6,80	5,37	7,23	6,88
	1,4 - 2,2	7,25	7,21	7,67	6,25	5,38	5,03
RP7	0 - 0,8	8,32	8,28	8,65	7,23	8,35	8,00
	1,4 - 2,2	6,90	6,85	6,90	5,47	5,38	5,03
RP8	0 - 0,8	7,36	7,32	8,05	6,63	7,98	7,63
	1,4 - 2,2	7,35	7,30	7,85	6,53	5,38	5,03

Escala de cores:



Nota: I_{geo} 0: não poluído; I_{geo} 0-1: não poluído a moderadamente poluído; I_{geo} 1-2: moderadamente poluído; I_{geo} 2-3: moderadamente poluído a poluído; I_{geo} 3-4: poluído; I_{geo} 4-5: poluído a muito poluído; $I_{geo} > 5$: muito poluído.

(a) *Background* extraído de Marques (2014);

(b) *Background* extraído de Wedepohl (1995).

Fonte: O Autor.

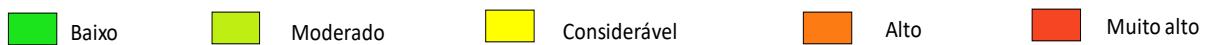
É possível observar que todas as amostras, para ambos os *backgrounds* empregados, apresentaram-se como “muito poluído” em relação aos três metais analisados, sendo a porção superficial do depósito de rejeitos, em geral, a camada a exibir os maiores valores.

Os valores encontrados ao se empregar a Equação 5.3 para o cálculo do fator de risco ecológico são apresentados na Tabela 6.18.

Tabela 6.18– Risco ecológico das amostras de resíduo de mineração coletadas em Adrianópolis – PR calculado a partir da concentração total de metais das amostras

Amostra	Profundidade (m)	Pb		Zn		Cd	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
RP4	0 - 0,8	1171,72	1137,26	264,59	98,71	9412,50	7382,35
	1,4 - 2,2	796,06	772,65	253,25	94,48	1875,00	1470,59
RP5	0 - 0,8	1901,52	1845,59	560,19	208,99	13725,00	10764,71
	1,4 - 2,2	1512,42	1467,94	306,19	114,23	1875,00	1470,59
RP6	0 - 0,8	1222,73	1186,76	166,65	62,17	6768,75	5308,82
	1,4 - 2,2	1144,55	1110,88	306,19	114,23	1875,00	1470,59
RP7	0 - 0,8	2403,03	2332,35	601,65	224,46	14726,25	11550,00
	1,4 - 2,2	894,24	867,94	178,71	66,67	1875,00	1470,59
RP8	0 - 0,8	1235,35	1199,02	397,84	148,42	11373,75	8920,59
	1,4 - 2,2	1220,30	1184,41	370,41	138,19	1875,00	1470,59

Escala de cores:



Nota: $E^i_r < 40$: baixo; $40 \leq E^i_r < 80$: moderado; $80 \leq E^i_r < 160$: considerável; $160 \leq E^i_r < 320$: alto; $E^i_r \geq 320$: muito alto.

(a) *Background* extraído de Marques (2014);

(b) *Background* extraído de Wedepohl (1995);

Fonte: O Autor.

Em relação ao Pb e ao Cd, todas as amostras, nas duas profundidades estudadas apresentaram um E^i_r maior que 320, o que representa um fator de risco ecológico considerado “muito alto”, com destaque para o Cd, que mostrou valores superiores a 1000 em todas as amostras. Já para o Zn, notou-se uma maior heterogeneidade nos resultados obtidos, sendo que este variou de modo a apresentar um fator de risco ecológico entre “moderado” a “muito alto”.

Uma vez que a disponibilidade dos metais presentes está diretamente relacionada aos riscos ecológicos associados a cada metal, optou-se por recalcular os índices agora com apenas as concentrações de metais que se encontram nas fases mais móveis e disponíveis (fase trocável e fase associados aos carbonatos) obtidos nos ensaios de extração sequencial através do método descrito por Tessier, Campbell e Bisson (1979). Optou-se por essa metodologia em detrimento da de Silveira et al. (2006) visto que se almejava avaliar a contaminação em ambas as porções do depósito de rejeitos e Raimondi (2014) apenas realizou a extração sequencial seguindo estes procedimentos.

A Tabela 6.19 apresenta os valores utilizados para o cálculo do I_{geo} e do E^i_r .

Tabela 6.19 – Valores de concentração considerando as duas primeiras fases obtidas no ensaio de extração sequencial pelo método de Tessier, Campbell e Bisson (1979)

Amostra	Profundidade (m)	Pb	Zn	Cd
RP4	0 - 0,8*	619,56	709,96	7,48
	1,4 - 2,2	920,40	469,20	3,02
RP5	0 - 0,8*	1605,84	390,79	6,37
	1,4 - 2,2	1168,40	262,80	2,29
RP6	0 - 0,8*	916,90	593,17	7,61
	1,4 - 2,2	1009,60	274,00	2,36
RP7	0 - 0,8*	1529,76	1344,40	8,38
	1,4 - 2,2	470,00	196,40	2,71
RP8	0 - 0,8*	707,50	492,86	6,38
	1,4 - 2,2	1023,20	717,60	3,34

* Valores obtidos por Raimondi (2014).

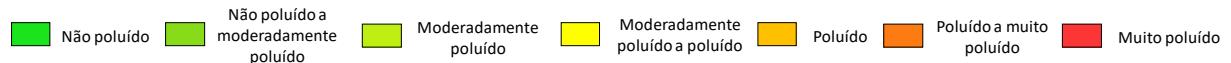
Fonte: O Autor.

Os valores encontrados para o índice de geoacumulação ao se empregar a Equação 5.2 aos valores de concentração total de metais são apresentados na Tabela 6.20.

Tabela 6.20 – Índice de geoacumulação das amostras do resíduo de mineração de Adrianópolis – PR calculado a partir das duas primeiras fases extraídas pela método de Tessier, Campbell e Bisson (1979)

Amostra	Profundidade (m)	Pb		Zn		Cd	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
RP4	0 - 0,8	4,65	4,60	4,61	3,19	5,96	5,61
	1,4 - 2,2	5,22	5,17	4,01	2,59	4,65	4,30
RP5	0 - 0,8	6,02	5,98	3,75	2,32	5,73	5,38
	1,4 - 2,2	5,56	5,52	3,17	1,75	4,25	3,90
RP6	0 - 0,8	5,21	5,17	4,35	2,93	5,99	5,64
	1,4 - 2,2	5,35	5,31	3,24	1,81	4,30	3,95
RP7	0 - 0,8	5,95	5,91	5,53	4,11	6,13	5,78
	1,4 - 2,2	4,25	4,20	2,75	1,33	4,50	4,15
RP8	0 - 0,8	4,84	4,79	4,08	2,66	5,73	5,38
	1,4 - 2,2	5,37	5,33	4,62	3,20	4,80	4,45

Escala de cores:



Nota: $I_{geo} 0$: não poluído; $I_{geo} 0-1$: não poluído a moderadamente poluído; $I_{geo} 1-2$: moderadamente poluído; $I_{geo} 2-3$: moderadamente poluído a poluído; $I_{geo} 3-4$: poluído; $I_{geo} 4-5$: poluído a muito poluído; $I_{geo} > 5$: muito poluído.

(a) *Background* extraído de Marques (2014);

(b) *Background* extraído de Wedepohl (1995).

Fonte: O Autor.

Diferente do observado com o cálculo do índice com a concentração total de metais, quanto se utiliza apenas as fases mais biodisponíveis dos elementos, nota-se maior heterogeneidade nos resultados obtidos. Em relação ao Pb, quase todas as amostras, em ambas as profundidades, permaneceram classificadas como “muito poluídas”. No entanto, percebe-se que as porções superficiais de RP4 e RP8 e a porção basal de RP7 são avaliadas como “poluído a muito poluído”.

Já para o Zn observou-se uma maior variação, sendo encontrados perfis desde “não poluído a moderadamente poluído” (RP5, RP6 e RP7 na porção basal) a “muito poluído” (RP7 na porção superficial).

Para o Cd, a porção superficial, em todos os perfis analisados, para ambos os *backgrounds* utilizados, foi classificada como “muito poluída”. Já a porção basal, em relação a este metal, variou entre “poluída” a “poluído a muito poluída”, dependendo do perfil analisado e do *background* empregado.

Os valores encontrados ao se empregar a Equação 5.3 para o cálculo do fator de risco ecológico são apresentados na Tabela 6.21.

Tabela 6.21 – Risco ecológico das amostras de resíduo de mineração coletadas em Adrianópolis – PR calculado a partir das duas primeiras fases extraídas pela método de Tessier, Campbell e Bisson (1979)

Amostra	Profundidade (m)	Pb		Zn		Cd	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
RP4	0 - 0,8	187,75	182,22	36,60	13,65	2805,00	2200,00
	1,4 - 2,2	278,91	270,71	24,19	9,02	1131,00	887,06
RP5	0 - 0,8	486,62	472,31	20,14	7,52	2388,75	1873,53
	1,4 - 2,2	354,06	343,65	13,55	5,05	858,00	672,94
RP6	0 - 0,8	277,85	269,68	30,58	11,41	2853,75	2238,24
	1,4 - 2,2	305,94	296,94	14,12	5,27	885,00	694,12
RP7	0 - 0,8	463,56	449,93	69,30	25,85	3142,50	2464,71
	1,4 - 2,2	142,42	138,24	10,12	3,78	1017,00	797,65
RP8	0 - 0,8	214,39	208,09	25,41	9,48	2392,50	1876,47
	1,4 - 2,2	310,06	300,94	36,99	13,80	1251,00	981,18

Escala de cores:



Nota: $E^i_r < 40$: baixo; $40 \leq E^i_r < 80$: moderado; $80 \leq E^i_r < 160$: considerável; $160 \leq E^i_r < 320$: alto; $E^i_r \geq 320$: muito alto.

(a) *Background* extraído de Marques (2014);

(b) *Background* extraído de Wedepohl (1995); Fonte: O Autor.

Em relação ao Cd, todas as amostras, nas duas profundidades estudadas, apresentaram um E^i_r maior que 320, o que representa um fator de risco ecológico considerado “muito alto”, com destaque para as amostras da camada superficial, que mostrou valores superiores a 1500 para todos os perfis estudados. Quanto ao Pb, observou-se classificações que variaram de “considerável” (RP7 – porção basal) a “muito alto” (RP5 – ambas as porções e RP7 – porção superficial). Já para o Zn, observou-se valores “baixos” de E^i_r em todos os perfis analisados, com exceção da porção superficial de RP7, que com base nos valores de *background* extraídos de Marques (2014), pode ser considerado “moderado”.

Nota-se que, em ambos os cálculos dos índices, os valores de *background* utilizados impactam significativamente os resultados obtidos, com exceção dos índices calculados para o Pb, cujos valores de *background* não apresentam grande discrepância.

De acordo com Abrahim e Parker (2008), há uma grande desvantagem em se empregar apenas as concentrações médias dos metais na crosta terrestre (*background* estabelecido por Wedepohl, 1995), uma vez que este ignora a variabilidade geoquímica natural que ocorre em diferentes regiões. Assim, segundo os mesmos autores, uma caracterização mais exata envolve o uso de valores de *background* que representem a área de estudo quanto a sua diversidade geoquímica.

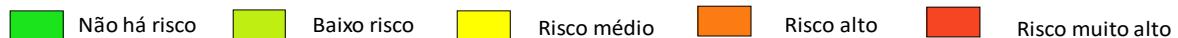
Porém, apesar de diferirem quanto a intensidade da contaminação em algumas amostras, ambos os valores de *background* empregados resultaram em uma ordem de contaminação comum, que elenca os metais potencialmente tóxicos em Cd > Pb > Zn.

Outra verificação do risco causado pela mobilidade dos metais potencialmente tóxicos presentes no rejeito de mineração foi realizada através do emprego do código de avaliação de risco (RAC) de cada uma das amostras. A Tabela 6.22 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 6.22 – RAC das amostras de resíduo de mineração coletadas em Adrianópolis – PR calculado a partir das duas primeiras fases extraídas pela método de Tessier, Campbell e Bisson (1979)

Amostra	Profundidade (m)	RAC (%)		
		Pb	Zn	Cd
RP4	0 - 0,8	13,0	30,5	47,0
	1,4 - 2,2	27,6	15,1	59,0
RP5	0 - 0,8	26,3	12,9	39,6
	1,4 - 2,2	31,8	15,8	54,8
RP6	0 - 0,8	14,5	27,4	50,6
	1,4 - 2,2	30,4	7,2	62,6
RP7	0 - 0,8	15,4	32,4	41,7
	1,4 - 2,2	14,3	7,9	53,5
RP8	0 - 0,8	14,2	21,0	40,8
	1,4 - 2,2	52,0	21,3	38,7

Escala de cores:



Nota: RAC < 1,0% - não há risco; 1,0% < RAC < 10,0% - baixo risco; 11,0% < RAC < 30,0% - risco médio; 31,0% < RAC < 50,0% - alto risco; RAC > 50,0% - risco muito alto.

Fonte: O Autor.

Para as amostras da porção basal do depósito de rejeitos, os valores de RAC para o Pb variaram de 14,3 (RP7) a 52,0% (RP8), para o Zn de 7,2 (RP7) a 27,4% (RP6) e para o Cd de 38,7 (RP8) a 62,6% (RP6). Já para as amostras da porção superficial, os valores de RAC para o Pb variaram de 13,0 (RP4) a 26,3% (RP5), para o Zn de 12,9 (RP5) a 32,4 (RP7) e para o Cd de 39,6 (RP5) e 50,6% (RP6).

De acordo com os valores obtidos, o risco calculado utilizando-se o RAC também segue a ordem observada no cálculo dos demais índices: Cd > Pb > Zn. Este resultado difere do observado por Kasemodel (2017), que estudou o antigo local de disposição de escória, no município Adrianópolis, obtendo a ordem de contaminação: Cd > Zn > Pb.

7 Conclusão

A partir dos resultados obtidos, foi possível concluir que a porção basal dos rejeitos de mineração dispostos em Adrianópolis – PR apresenta concentrações elevadas de metais, com destaque para o Pb e o Zn, com uma média de 3.674,60 mg.kg⁻¹ e 5489,20 mg.kg⁻¹, respectivamente. Os valores obtidos para a camada basal do depósito de rejeitos foram inferiores aos encontrados para a porção superficial, na qual a média da concentração total de Zn foi de 7.724,73 mg.kg⁻¹ e a de Pb, por sua vez, de 5.236,67 mg.kg⁻¹.

Quanto a heterogeneidade da pilha de rejeitos, observou-se que diferentes amostras, em diferentes profundidades, apresentam concentrações de metais potencialmente tóxicos distintas. Para a camada basal, as amostras que apresentaram maiores concentrações de metais foram a RP8 e a RP6, sendo que para o Pb, a amostra RP5 foi a que se destacou. Já para a camada superficial, a amostra RP7 foi a que indicou maior concentração de metais, em especial o Pb, Zn e o Cd.

Referente à mineralogia do rejeito, por meio dos ensaios de difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva, notou-se que, em sua maioria, este é composto por barita (BaSO_4), dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$), quartzo (SiO_2) e diversos outros sulfetos metálicos. O mesmo resultado foi alcançado em estudos anteriores que visavam caracterizar a porção superficial do rejeito e refletem a litologia da região estudada. Contudo, algumas divergências quanto à especiação química dos metais potencialmente tóxicos existentes, com destaque para o Pb, foram observadas. Enquanto que o mineral galena (PbS) foi amplamente encontrado na porção superficial da pilha de rejeitos, os óxidos de Pb e anglesita predominaram na análise da camada basal.

Os altos valores de pH obtidos durante os ensaios físico-químicos, variando de 7,0 a 7,5, refletem a presença de minerais carbonáticos, como a calcita e a dolomita, na região do Vale do Ribeira. Apesar de inferiores aos obtidos para a camada superior (7,6 a 8,0), o pH ainda elevado é um dos indicativos da improbabilidade de formação de drenagem ácida (DAM) no local onde o rejeito foi disposto. Além disso, um alto valor de pH influencia diretamente na mobilidade dos metais presentes, uma vez que auxilia na precipitação destes. Este fato pode ser verificado quando comparado o pH com os valores de solubilidade de cada amostra analisada, uma vez que um pH alcalino resulta em uma menor solubilidade. Dessa forma, averiguou-se que as amostras RP7 e RP8, que possuem pH maior que 7,3, foram as que apresentaram menor solubilidade dentre todas as outras.

Ainda segundo o ensaio de solubilização realizado, após comparar os resultados com os valores preconizados pela ABNT NBR 10.004, foi possível classificar o rejeito como não-inerte, já que todas as amostras apresentavam pelo menos um metal com concentração superior às preconizadas na norma. Já quanto ao ensaio de lixiviação, pode-se atribuir ao rejeito a Classe I de resíduos descrita pela ABNT NBR 10.004, mesma conclusão obtida para a camada superficial, que foi classificada por estudos anteriores como Classe I – perigoso e não-inerte.

O ensaio de extração sequencial revelou que, apesar das cinco amostras estudadas apresentarem altas concentrações de metais, em especial o Pb e o Zn, esses se encontram em fases de menor mobilidade e biodisponibilidade, associadas à óxidos de Mn e Fe e à matéria orgânica e sulfetos. No entanto, metais como o Cd, de elevada toxicidade, porém não encontrados em elevadas concentrações no rejeito, estão associados com as fases mais biodisponíveis, como a trocável e a carbonática, requerendo maior atenção.

Por fim, com relação à avaliação da contaminação através do cálculo de índices ambientais, notou-se que, apesar dos resultados obtidos diferirem quanto à intensidade da contaminação entre os perfis, seja pelo metal avaliado ou pelo valor de referência utilizado, ambas as análises resultaram em uma ordem de contaminação comum, que elenca os metais potencialmente tóxicos em Cd > Pb > Zn e indica que o depósito de rejeito pode ser considerado uma área contaminada.

Dessa forma, conclui-se que, assim como a porção superficial do depósito de rejeito localizado Adrianópolis – PR, a porção basal apresenta elevadas concentrações de metais, associados a diferentes componentes, de maior ou menor mobilidade, sendo considerado um resíduo Classe I – Perigoso, atribuindo à área a denominação de contaminada e, portanto, requerendo maior cuidado e melhores condições de disposição final, principalmente por e encontrar extremamente próximo ao rio Ribeira de Iguape.

Referências

- ABRAHIM, G. M. S.; PARKER, R. J. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 136, p. 227 – 238, 2008.
- ADRIANO, D. C. **Trace elements in terrestrial environments**. New York: Springer-Verlang, 1986.
- ANDRADE, M. **Pb e Zn em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais pesados, Adrianópolis – PR**. 2009. 270p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- ANJOS, J. A. S. A. **Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (wetland) no controle da poluição por metais pesados: o caso da Plumbeum em Santo Amaro da Purificação/BA**. 2003. 327 p. Tese (doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- ANJOS, J. A. S. A.; SÁNCHEZ, L. E. Plano de Gestão Ambiental para Sítios Contaminados por Resíduos Industriais – o Caso Plumbeum em Santo Amaro da Purificação/BA. **SEI**, v. 10, n.4, p. 306 – 309, 2001.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21 ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2005.
- ARAIN et al. Speciation of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: A comparison woth modified sequential extraction procedure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 998 – 1006, 2007.
- ARUNACHALAM, J. et al. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. **The Science of the Total Environment**, v. 191, p. 147 – 159, 1996.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **MB32 (NBR7181)**: Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6502**: Rochas e solos – Terminologia. Rio de Janeiro, 1998.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos - classificação. Rio de Janeiro, 2004a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005**: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos - procedimentos. Rio de Janeiro, 2004b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10006**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13600: Solo - Determinação do teor de matéria orgânica por queima a 440 graus Celsius.** Rio de Janeiro, 1996.

BACCI, D. C.; LANDIM, P. M. B.; ESTON, S. M. Aspectos principais e impactos de pedreira em área urbana. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 1, n. 59, p. 47 - 54, jan./mar., 2006.

BORMA, L. S; SOARES, P. S. M. Drenagem ácida e gestão de resíduos sólidos de mineração. In: TRINDADE, R. B. M. & BARBOSA FILHO, O. (Ed.). **Extração de ouro: princípios, tecnologias e meio ambiente.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002.

BOSCOV, M. E. G. **Geotecnia ambiental.** São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J. Avaliação da biodisponibilidade de chumbo em solos superficiais, minerais e rejeitos de minério do município de Adrianópolis (PR - Brasil). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 9., 2003, Belém. **Livro Resumo.** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geoquímica, 2003. p. 8 -10.

BOSSO, S. T. Ensaios para determinar a (bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. **Química Nova**, v. 31, p. 394 - 400, 2008.

BOTTA, C. C. **Avaliação da contaminação por metais potencialmente tóxicos em um perfil de solo coletado em uma antiga área de disposição de resíduo de mineração – Vale do Ribeira (PR).** 2016. 82 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

BRASIL. Lei nº 12.305, 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.** Brasília, DF, 2010. Disponível em:
<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=636>. Acesso em 01 abril 2018.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Plano nacional de mineração 2030 (PNM-2030): geologia, mineração e transformação mineral.** Texto para consulta pública. Disponível em:<http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1732821/Book_PNM_2030_2.pdf/f7cc76c1-2d3b-4490-9d45-d725801c3522>. Acesso em: 9 mar. 2017.

BRASIL. Resolução CONAMA 420/09, 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre os critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental e de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 30 dez. 2009a, p. 81 – 84.

BRASIL. Secretaria do Meio Ambiente. **Lei n. 13.577, 08 de julho de 2009.** Dispõe sobre as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas. São Paulo, 2009b.

CAMPO, M. B. G.; CRUZ, A. C. F.; BURUAEM, L. M.; RODRIGUES, A. P. C.; MACHADO, W. T. V.; ABESSA, D. M. S. Using a tiered approach based on

ecotoxicological techniques to assess the ecological risks of contamination in a subtropical estuarine protected area. **Science of the Total Environment**, v. 544, p. 564 – 573, 2016.

CARVALHO, F. M. et al. Chumbo no sangue de crianças e passivo ambiental de uma fundição de chumbo no Brasil. **Revista Panamericana de Salud Pública**, Washington, v. 13, p. 19 – 23, 2003.

CASSIANO, A. M. **Estudo da contaminação por metais na bacia do rio Ribeira de Iguape (SP-PR)**: estratégia para a remediação da área de disposição de rejeitos da mina do Rocha. 2001. 164p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO. **Situação dos recursos hídricos do Ribeira de Iguape e Litoral Sul**. São Paulo: CETEC, 2013.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2009. Disponível em:<<http://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/32/2013/11/variaveis.pdf>>. Acesso em: 24 maio 2017.

_____. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas 2011**. São Paulo: CETESB, 2011. Disponível em:<<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/manual-de-gerenciamento-de-ACs/7>>. Acesso em: 20 jan. 2014.

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

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 (Doutorado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1996.

DAVIDSON, T.; KE, Q.; COSTA, M. Selected molecular mechanisms of metal toxicity and carcinogenicity. In: NORDBERG, G. F. et al. **Handbook on the toxicology of metals**. 3thed. New York: Elsevier, 2007.

DIAS-JÚNIOR, H. E. et al. Metais pesados, densidade e atividade microbiana em solos contaminados por rejeitos de indústria de zinco. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 22, p. 631 - 640, 1998.

ELINDER, C. G. Cadmium: uses, occurrence, and intake. In: FRIBERG, L. et al. **Cadmium and health**: a toxicological and epidemiological appraisal. Boca Raton: CRC Press, 1985. P.23-64.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro, 2011. 230 p.

FONSECA, E. C.; SILVA, E. F. Application of selective extraction techniques in metal-bearing phases identification: a South European case study. **Journal of Geochemical Explorarion**, v. 61, p. 203 – 212, 1998.

FONSECA, E. C. et al. Selective chemical extraction of Cu from selected mineral and soil samples: enhancement of Cu geochemical anomalies in Southern Portugal. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 43, p. 249 – 263, 1992.

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. 2004. 187p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

GEORGIADIS, M.; CAI, Y.; SOLO-GABRIELE, H. M. Extraction of arsenate and arsenite species from soils and sediments. **Environmental Pollution**, v. 141, p. 22 – 29, 2006.

GHREFAT, H.; YUSUF, N. Assessing Mn, Fe, Cu, Zn and Cu pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan. **Chemosphere**, v. 65, p. 2114 – 2121, 2006.

GIACHETI, H. L.; ELIS, V. R.; RIYIS, M. T. Investigação geoambiental. In: ZUQUETTE, L. V. (Org.). **Geotecnia ambiental**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015. p. 15 – 45.

GIRIDHARAN, L.; VENUGOPAL, T.; JAYAPRAKASH, M. Speciation technique for the risk assessment of trace metals in the bed sediments of River Cooum, South India. **Chemical Speciation and Bioavailability**, v. 22, p. 71 – 80, 2010.

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

GUIMARÃES, E. P. C. **Avaliação da disponibilidade e toxicidade de metais no rio Ribeira de Iguape**: comparação entre dois períodos pluviométricos. 2012. 93p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. Associação de resíduos da metalurgia com sedimentos em suspensão – Rio Ribeira de Iguape. **Geologia USP**. Série científica, v. 8, p. 1-10, 2008a.

_____. Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (*Corbicula fluminea*) – rio Ribeira de Iguape – SP. **Química Nova**, v. 31, p. 1696-1698, 2008b.

HÄKANSON, L. An Ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach. **Water Research**, v. 14, p. 975 – 1001, 1980.

IANHEZ, R. **Fracionamento químico de metais pesados em solos contaminados por resíduos industriais e otimização quimiométrica de misturas para a descontaminação por lixiviação química**. 2003. 158p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

IAVAZZO, P. et al. Mineralogy and chemical forms of lead and zinc in abandoned mine wastes and soils: an example from Morocco. **Journal of Geochemical Exploration**. v. 113, p. 56 – 67, 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **IBGE cidades**: Adrianópolis – PR. Disponível em:<<https://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?codmun=410020>>. Acesso em: 5 jan. 2018.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS – IPT. **Panorama GAC**. Mapeamento da cadeia de gerenciamento de áreas contaminadas. 2016. Disponível em: http://www.ipt.br/noticias_interna.php?id_noticia=1225. Acesso em: 12 fev. 2018.

ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; HABIBULLAH-AL-MAMUM, M. Metal speciation in soil and health risk due to vegetables consumption in Bangladesh. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, p. 288 – 303, 2015.

JARDIM, A. B. **Avaliação da liberação e toxicidade de metais potencialmente tóxicos em rejeitos de mineração (Perfil RP-7)**: o caso de Adrianópolis (PR). 2013. 91p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3thed. Boca Raton: CRC Press, 2001.

KASEMODEL, M. C. **Avaliação integrada da contaminação por metais potencialmente tóxicos em área de disposição de resíduo de mineração de chumbo**: Adrianópolis (PR). 2017. 231p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

KASEMODEL, M. C. et al. Soil contamination assessment for Pb, Zn and Cd in a slag disposal area using the integration of geochemical and microbiological data. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 12, p. 697 – 698, 2016.

KLEIN, C.; COSTA, M. Nickel. In: NORDBERG, G. F. et al. **Handbook on the Toxicology of Metals**. 3thed. New York: Elsevier, 2007.

KRISHNAMURTI, G. S. R.; NAIDU, R. Solid-solution equilibria of cadmium in soils. **Geoderma**, v. 113, p. 17 - 30, 2003.

KUYUCAK, N.; LYEW, D.; ST-GERMAIN, P.; WHEELAND, K.G. In situ treatment of acid mine drainage in open pits. **2nd International Conference on Abatement of Acidic Drainage**, v. 1, p. 336 – 353, 1991.

KUMMER, L. **Mineralogia e fracionamento de metais pesados em solos de área de mineração e processamento de chumbo, Adrianópolis – PR**. 2008. 77p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

LANGÅRD, S.; COSTA, M. Chromium. In: NORDBERG, G. F. et al. **Handbook on the Toxicology of Metals**. 3thed. New York: Elsevier, 2007.

LEITE, A. L. **Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais com ênfase nos processos de sorção e difusão molécula.** 2001. 250p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

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

LIMA, J. Z.; KASEMODEL, M. C.; RODRIGUES, V. G. S. Fracionamento de chumbo e zinco em solos contaminados – Vale do Ribeira (Adrianópolis – PR). In: SIMPÓSIO NACIONAL DE INSTRUMENTAÇÃO AGROPECUÁRIA, 2014, São Carlos. **Anais...** São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2014. v. 1, p. 605-608.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais pesados no ensino de química. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 4, p. 199-205, nov. 2011.

LOPES JÚNIOR, I. **Atlas geoquímico do Vale do Ribeira: geoquímica dos sedimentos ativos de correntes.** São Paulo: CPRM, 2005.

LUZ, M. C. **Avaliação da contaminação por metais potencialmente tóxicos em rejeitos de mineração de Pb (perfil RP6) – Vale do Ribeira (PR).** 2016. 90 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

MARQUES, J. P. **Caracterização geológica-geotécnica de solo residual de Eldorado Paulista (SP) para uso como barreira selante.** 2014. 82p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

MARQUES, M. N.; COTRIM, M. B.; PIRES, M. A. F. Avaliação do impacto da agricultura em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, São Paulo. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1171-1178, 2007.

MARTINS, L. M. P. **Valores de referência para metais potencialmente tóxicos em sedimentos e em moluscos filtradores no rio Ribeira de Iguape.** 2012. 103 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência Ambiental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

MECCHI, A.; SANCHES, D. L. Impactos ambientais da mineração no Estado de São Paulo. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 24, n. 68, p. 209-220, 2010.

MELLO, L. G.; BOSCOV, M. E. G. Discussão da prática brasileira de disposição de resíduos à luz das tendências internacionais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MECÂNICA DOS SOLOS E ENGENHARIA GEOTÉCNICA, 11., 1998, Brasília. **Anais...** Rio de Janeiro: ABMS, 1998.

MITTERMÜLLER, M.; SAATZ, J.; DAUS, B. A Sequential extraction procedure to evaluate the mobilization behavior of rare Earth elements in soils and tailings materials. **Chemosphere**, v. 157, p. 155 – 162, 2016.

MORAES, A. F. **Abordagem da vulnerabilidade química e risco de contaminação dos solos por metais pesados em área dos municípios de Pains, Arcos e Córrego Fundo – MG.** 2007. 116p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

MORAES, E. C. F.; SZNELWAR, R. B.; FERNÍCOLA, N. A. G. G. **Manual de toxicologia analítica.** São Paulo: Roca, 1991.

MORAES, R. P. **Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguape, São Paulo.** 1997. 94p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociêncas, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

MORAIS, L. G. et al. Water and sediment ecotoxicological assessment in a river affected by former mining activities. **Pan-American Journal of Aquatic Sciences**, v. 8, p. 327-338, 2013.

MOREIRA, A. F. **Estudo da biodisponibilidade de metais tóxicos no rio Ribeira de Iguape, utilizando como monitor biológico o bivalve límnico *Anodontites tenebricosus* (Lea, 1834).** 2011. 54p. Monografia (Pós-Graduação Lato Sensu em Gestão Ambiental) – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Curso Experimental do Litoral Paulista, São Vicente, 2011.

MÜLLER, G. Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine River. **Geojournal**, v. 2, p. 108 – 118, 1969.

NASCENTE, R. **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado.** 2006. 174p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

NORDBERG, G. F. et al. Introduction – general considerations and international perspectives. In: NORDBERG, G. F. et al. **Handbook on the toxicology of metals.** 3thed. New York: Elsevier, 2007. p. 1 - 9.

OLIVEIRA, F. C. et al. Alterações em atributos químicos de um Latossolo pela aplicação de composto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 4, p. 529 – 538, 2002.

PALMA, J. B.; SCUDELARIABILIO, G.; MATOS S. L. F. Contaminação de matérias geológicas e da água subterrânea. In: ZUQUETTE, L. V. (Org.). **Geotecnia ambiental.** Rio de Janeiro: Elsevier, 2015. p. 183 – 214.

PASSOS, E. A. et al. Assesment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 50 – 57. 2010.

PATINHA, C. A. F. **Impacto de elementos vestigiais na envolvente de antigas explorações minerais utilizando meios amostrais diferenciados:** contribuição para conhecimento dos mecanismos de dispersão e fixação dos elementos Cu, Pb, Zn e As em

meio superficial. 2002. 155p. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, Aveiro, 2002.

PEJON, O. J.; RODRIGUES, V. G. S.; ZUQUETTE, L. V. Impactos ambientais sobre o solo. In: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. (Coord.). **Engenharia ambiental**: conceitos, tecnologia e gestão. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. p. 317 - 343.

PEREIRA, S. M. T. C. **Importância médico-legal do Pb**: inflamação e cancro. 2013. 57p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Ciências Biomédicas Abel Salazar, Universidade do Porto, Porto, 2013.

PERIN, G.; CRABOLEDDEA, L.; LUCCHESE, M; CIRILLO, R.; DOTTA, L.; ZANETTA, M. L.; ORO, A. A. Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic sea. A new approach for environmental toxicity determination. In: LAKKAS, T. D. (editor). **Heavy metals in the environmental**, v. 2, Edinburgh, 1985.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - UFPR. **Programa o Vale do Ribeira**. Disponível em: <http://www.valedoribeira.ufpr.br/mapas.htm>. Acesso em: 10 out. 2017.

RABELO, T. S. **Estudo das contaminações remanescentes de chumbo e cádmio no município de Santo Amaro – BA**. 2010. 133 p. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

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

RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. **Talanta**, v. 46, p. 449 – 455, 1998.

RODRIGUES, L. C. V. **Estudo da disponibilidade química de chumbo e arsênio em sedimentos de corrente e colunas de sedimentos no Vale do Ribeira – SP**. 2008. 137p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2008.

RODRIGUES, V. G. S. et al. Using the freshwater bivalve *Anodontites tenebricosus* (Lea, 1834) as a biomonitor of metals in the Ribeira de Iguape river. **Química Nova**, v. 35, p. 454-459, 2012.

RUBY, M. V. et al. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health and risk assessment. **Environmental Science Technologies**, v. 33, n. 21, p. 3697 – 3705, 1999.

RUIZ-CHANCHO, M. J.; LOPES-SANCHEZ, J. F.; RUBIO, R. Analytical speciation as a tool to assess arsenic behavior in soils polluted by mining. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, n. 2, p. 627 – 635, Jan. 2007.

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

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

SAMPAIO, L. F. **Avaliação da liberação e toxicidade de metais em escória de fundição:** o caso da PLUMBUM S/A de Adrianópolis (PR). 2011. 60p. Monografia (Trabalho de conclusão de curso) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

SÁNCHEZ, L. E. **A Desativação de empreendimentos industriais:** um estudo sobre o passivo ambiental. 1998. 178p. Tese (Livre-docência) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

_____. **O Passivo ambiental da desativação de empreendimentos industriais.** São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2001.

SANDSTEAD, H. H.; AU, W. Zinc. In: NORDBERG, G. F. et al. **Handbook on the toxicology of metals.** 3thed. New York: Elsevier, 2007.

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.

SECRETARIA DO ESTADO DO MEIO AMBIENTE. **Programa de educação ambiental do Vale do Ribeira.** 2.ed. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente e Secretaria da Educação, 1992. p. 129-223.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Perspectivas do meio ambiente do brasil – uso do subsolo.** Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2002. Disponível em:<www.cprm.gov.br>. Acesso em: 8 jan. 2014.

SILVA, P. S. S. Impactos ambientais causados por mineração. **Revista Espaço de Sophia,** Tomazina, v. 1, n. 8, p., nov. 2007.

SILVEIRA, M. L. Z. **Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em latossolos tratados com biofertilizante.** 2002. 181p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

SILVEIRA, M. L. Z. et al. Heavy metal sequential extraction methods – a modification for tropical soils. **Chemosphere**, v. 64, p. 1929 – 2938, 2006.

SIMÃO, J. B. P.; SIQUEIRA, J. O. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediação. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte. v. 22. n. 210, p.18-265, 2001.

SINGER, P. C.; STUMM, W. Acidic mine drainage: the rate-determining step. **Science**, v. 167, p. 1121 – 1123, 1970.

SOUZA, K. V.; LIMA, M. F. S.; ARAUJO, E.; SCHPREJER, P. O.; OLIVIERI, R. D. Passivo socioambiental da minerometalurgia do chumbo em Santo Amaro e Boqueirão (BA), Vale do Ribeira (PR) e Mauá da Serra (PR). In: **Projeto Santo Amaro – BA: aglutinando**

ideias, construindo soluções. Disponível em:

http://www.cetem.gov.br/santo_amaro/pdf/cap5.pdf. Acesso em: 19 abril 2018.

TAVARES, S. R. L. Fitorremediação em solo e água de áreas contaminadas por metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos. 2009. 371p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

TAVARES, T. M. Análise ambiental em relatório técnico integrado. **EDUFBA.** Salvador, BA. 1978.

TAVARES, T. M. et al. Lead in hair of children exposed to gross environmental pollution. **International Journal of Analithical Chemistry**, v. 36, p. 221 – 230, 1989.

TEIXEIRA, R. S. Caracterização e avaliação da contaminação do solo laterítico da área de depósito de resíduos sólidos urbanos de Londrina por metais pesados. 2008. 253p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844 – 851, June 1979.

TESSLER, M. G. Taxas de sedimentação holocênica na plataforma continental sul do estado de São Paulo. 2001. 155p. Tese (Livre-Docência) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

TESSLER, M. G.; SUGUIO, K.; ROBIOLOTTA, P. R. Teores de alguns elementos traços metálicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região lagunar Cananéia-Iguape. In: **SIMPÓSIO SOBRE ECOSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA**, 1987, Cananéia. **Anais...** São Paulo: ACIESP, 1987. v.2, p.225-263.

TRAMONTE, K. M.; FIGUEIRA, R. C. L.; FERREIRA, P. A. L.; RIBEIRO, A. P.; BATISTA, M. F.; MAHIQUES, M. M. Environmental availability of potentially toxic elements in estuarine sediments of the Cananeia-Iguape coastal system, Southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 103, p. 260 – 269, 2016.

TRESSOLDI, M.; CONSONI, A.J. Disposição de resíduos. In: **OLIVEIRA, A.M.S.; BRITO, S.N.A. (Ed.). Geologia de engenharia.** São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, 1998. Cap. 21, p. 343 - 360.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Guide to site and soil descriptions for hazardous waste site characterization metals. Washington, 1992. EPA/600/4-91/029.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Great lakes program office. Washington, 1996. Disponível em:<<http://www.epa.gov/grtlakes/fund/status/sedmtiag.html>>. Acesso em: 26 abr. 2017.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. Projeto GEOMED IGE/UNICAMP, paisagens geoquímicas e ambientais do Vale do Ribeira. Campinas, 2004.

- VALLS, M.; LORENZO, V. Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for remediation of heavy metal pollution. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 26, p. 327-338, 2002.
- VAN HUYSSTEEN, E. **Overview of environmental baselining** – reference manual. Ottawa: CANMET/INTEMIN, 1998.
- XIAO, H.; ZANG, S.; GUAN, Y.; LIU, S.; GAO, Y. Assessment of potential risk associated with heavy metal contamination in sediment in Aobaopao Lake, China, determined from sediment cores. **Ecotoxicology**, v. 23, p. 527 – 537, 2014.
- WAN, X. et al. Comparison of three sequential extraction procedures for arsenic fractionation in highly polluted sites. **Chemosphere**, v. 178, p. 402 – 410, 2017.
- WEDEPOHL, K. H. The Composition of the continental crust. **Geochemica et Cosmochimica Acta**, v. 59, p. 1217 – 1232. 1995.
- WENDLAND, E.; MARIN, I. S. P. Contaminação de águas subterrâneas. In: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. (Coord.). **Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. p. 269 – 293.
- YONG, R. N.; MULLINGAN, C. N. **Natural attenuation of contaminants in soil**. Boca Raton: Lewis; CRC Press, 2004.
- ZHANG, T.; SHAN, X.; FULIANG, L. Comparison of two sequential extraction procedures for speciation analysis of metals in soils and plant availability. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, v. 29, p. 1023 – 1034, 1998.
- ZHIYUAN, W. et al. Assessment of soil heavy metal pollution with principal component analysis and geoaccumulation index. **Procedia Environmental Sciences**, v. 10, p. 1946 – 1952, 2011.
- ZHU, H.; BING, H.; YI, H.; WU, Y.; SUN Z. Spatial distribution and contamination assessment of heavy metals in surface sediments of the Caofeidian Adjacent Sea after the land reclamation Bohai Bay. **Journal of Chemistry**. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2018/2049353/>. Acesso em: 05 mar.2018.
- ZUQUETTE, L. V.; RODRIGUES, V. G. S.; PEJON, O. J. Recuperação de áreas degradadas. In: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. (Coord.). **Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. p. 589 – 620.