

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

GIULIA MENEGUEL COLTRO

EMPREGO DE ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO E FATOR DE RISCO
ECOLÓGICO NA AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS -
USINA PLUMBUM (ADRIANÓPOLIS - PR)

São Carlos

2017

GIULIA MENEGUEL COLTRO

EMPREGO DE ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO E FATOR DE RISCO
ECOLÓGICO NA AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS -
USINA PLUMBUM (ADRIANÓPOLIS - PR)

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

Orientadora: Dr.^a Mariana Consiglio
Kasemodel

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Valéria Guimarães
Silvestre Rodrigues

São Carlos

2017

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.

C725e Coltro, Giulia Meneguel
Emprego de índice de geoacumulação e fator de risco
ecológico na avaliação da contaminação por metais -
usina Plumbum (Adrianópolis - PR) / Giulia Meneguel
Coltro; orientadora Mariana Consiglio Kasemodel;
coorientadora Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues.
São Carlos, 2017.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2017.

1. Contaminação. 2. Escória. 3. Chumbo. 4. Zinco.
5. Adrianópolis (PR). I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Giulia Meneguel Coltro**

Data da Defesa: 06/11/2017

Comissão Julgadora:

Resultado:

Dra. Mariana Consiglio Kasemodel (Orientador(a))

Aprovada

Profa. Dra. Valeria Guimarães Silvestre Rodrigues (Co-orientador(a))

Aprovada

Isabela Monici Raimondi

Aprovada

Jacqueline Zanin Lima

Aprovada



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091 - Trabalho de Graduação

AGRADECIMENTOS

À Dr.^a Mariana Consiglio Kasemodel pela orientação e pela disposição em auxiliar no que fosse necessário.

À Prof.^a Dr.^a Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues por ter visto potencial em meu trabalho e pela paciência e dedicação ao acompanhar o desenvolvimento do trabalho, desde os ensaios laboratoriais até a produção dos relatórios e projetos.

Aos meus pais, Carlos e Nilseia, por serem belos exemplos de superação para mim. Agradeço pelo apoio para que eu chegasse até aqui e pelo amor e compreensão em todos os momentos de minha vida.

Aos amigos que me acompanharam nesses anos de graduação, Adrielle, Erik, Giovana e Letícia, agradeço pela amizade e companheirismo. Todas as conversas e momentos compartilhados foram imprescindíveis nesses anos.

Às amigas, Maira e Carol, que apesar da distância, estiveram sempre presentes, compartilhando experiências e conselhos. Agradeço pela amizade e por todo incentivo e apoio que me forneceram.

Aos amigos feitos no Departamento de Geotecnia da USP São Carlos, pela companhia e incentivo nos dias de trabalho, pelas sugestões e por todo auxílio acerca do trabalho.

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

Ao Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo por realizar a coleta e disponibilizar as amostras estudadas neste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de iniciação científica ao projeto que deu origem a este trabalho.

A todos que, de alguma maneira, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

COLTRO, G. M. **Emprego de índice de geoacumulação e fator de risco ecológico na avaliação da contaminação por metais – usina Plumbum (Adrianópolis-PR)**. 2017. 102 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

A região do Vale do Ribeira foi um importante polo da mineração no Brasil, possuindo em seu território diversas minas de exploração de chumbo (Pb) e uma usina de beneficiamento e fundição, administrada pela empresa Plumbum, localizada no município de Adrianópolis (PR). Ao longo de sua atuação, de 1945 a 1995, a empresa deixou um histórico de passivos ambientais, em decorrência da emissão de poluentes atmosféricos e da disposição inadequada dos resíduos de mineração. As escórias, resíduo de mineração resultante da fundição do minério de Pb, apresentam concentrações elevadas de metais potencialmente tóxicos (Pb, zinco - Zn, arsênio - As, cádmio - Cd, entre outros), que podem ser liberados ao ambiente. Nas proximidades da usina, pode ter ocorrido a disposição inadequada de escória na estrada de terra que conecta a cidade de Adrianópolis às vilas rurais. Na estrada, com a circulação de automóveis, ocorre a suspensão das partículas finas que podem ser inaladas e se depositarem em hortas e pastos da região. Além disso, partículas podem ser diretamente ingeridas pelas pessoas que utilizam o local. Deste modo, realizou-se um estudo detalhado das características físicas e químicas do solo superficial da estrada, através dos ensaios de fluorescência de raio-X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio-X (DRX), extração sequencial, solubilização e lixiviação e da determinação dos parâmetros de potencial hidrogeniônico (pH), potencial de óxido-redução (Eh), condutividade elétrica (CE), teor de matéria orgânica (MO). Em seguida, relacionou-se as características físico-químicas com a dimensão das partículas, fator que influencia diretamente os processos que podem resultar na absorção dos metais. A classificação da amostra em muito poluída para Pb e Zn, a partir do emprego do índice de geoacumulação, e como resíduo perigoso segundo a NBR 10.004 (ABNT, 2004) evidenciaram o potencial poluidor do resíduo. Os resultados obtidos nos cálculos do fator de risco ecológicos demonstraram a influência da biodisponibilidade na avaliação dos efeitos da contaminação sobre a biota. Por fim, conclui-se que o trecho da estrada se configura como uma nova fonte de contaminação ambiental, e possivelmente, humana.

Palavra-chave: Contaminação; Escória; Chumbo; Zinco; Adrianópolis (PR).

ABSTRACT

COLTRO, G. M. Use of geoaccumulation index and potential ecological risk factor in the evaluation of contamination by metals - Plumbum processing plant (Adrianópolis-PR). 2017. 102 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

The Ribeira Valley region was an important mining center in Brazil, with several lead (Pb)'s mines and a Pb smelter, located in Adrianópolis (PR). Throughout its operation, from 1945 to 1995, the company responsible for processing and smelting Pb's ore (Plumbum) caused several environmental effects, resulted from the emission of gaseous pollutants and the improper disposal of solid waste (mining tailings and metallurgical slags). The smelter slag usually contains potentially toxic metals in their composition (Pb, zinc - Zn, arsenic - As, cadmium - Cd, among others), which can be released into the environment. Near the company Plumbum, the inadequate disposal of slag may have occurred on the dirt road which connects Adrianópolis city and the rural districts. In the road area, with the movement of cars, the fine particles get suspend and, then, might be inhaled or deposited in gardens and pastures nearby. Furthermore, particles may be ingested through direct contact with people that circulate and uses the road. Therefore, a detailed study of the physical and chemical characteristics of superficial soil was carried out by the X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), sequential extraction, solubilisation and leaching analysis and the determination of potential of hydrogen (pH), redox potential (Eh), electrical conductivity (EC), percentage organic matter (SOM). In addition, the characteristics were analysed in conjunction with the particle size, because of their influence on the ingestion and inhalation of particles. The classification of the sample as highly contaminated for Pb and Zn, by the use of the geoaccumulation index, and as hazardous waste according to NBR 10.004 (ABNT, 2004) showed the pollutant potential of the residue. The ecological risk factors calculated demonstrated the influence of the bioavailability in the evaluation of the effects of the contamination on the biota. Therefore, the stretch of road can be considered as a new source of environmental contamination, and possibly human.

Palavra-chave: Contamination; Slag; Lead; Zinc; Adrianópolis (PR).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Região do Vale do Ribeira de Iguape e seus principais rios.....	22
Figura 2 - Uso do solo na Bacia Hidrográfica do rio Ribeira (2001-2002).....	25
Figura 3 - Pontos relevantes para o estudo na região do local de coleta da amostra.....	26
Figura 4 - Área de definição dos domínios 9 e 8.....	27
Figura 5 - Área de definição das variações do domínio 9.	28
Figura 6 - Mapa do Vale do Ribeira com as minas e a usina de refino para a produção de chumbo.	39
Figura 7 - Local de coleta da amostra. (a) Indústria Plumbum e (b) Área de coleta.....	48
Figura 8 - Separação da porção magnética e não magnética da amostra. (a) Amostra sendo separada. (b) Partículas magnéticas retidas no imã.	49
Figura 9 - Amostras na mufla para determinação do teor de matéria orgânica.....	51
Figura 10 - Amostras para o ensaio de MEV/EDS.....	53
Figura 11 - Amostra separada para ensaio de solubilização.....	55
Figura 12 - Gráfico com a porcentagem de massa retida por peneira e acumulada.	58
Figura 13 - Porcentagem de material magnético separado em cada fração granulométrica. ..	60
Figura 14 - Resultado Fluorescência de Raio-X: Amostra 1,41 mm.	62
Figura 15 - Resultado Fluorescência de Raio-X: Amostra 1 mm.	63
Figura 16 - Resultado Fluorescência de Raio-X: Amostra 0,84 mm.	63
Figura 17 - Resultado Fluorescência de Raio-X: Amostra 0,589 mm.	64
Figura 18 - Resultado Fluorescência de Raio-X: Amostra 0,42mm.	64
Figura 19 - Resultado Fluorescência de Raio-X: Amostra 0,297 mm.	65
Figura 20 - Resultado Fluorescência de Raio-X: Amostra 0,210 mm.	65
Figura 21 - Porcentagem de Pb e Zn nas amostras em função da dimensão das partículas.	66
Figura 22 - Gráfico de DRX da amostra 0,84 mm, porção não magnética.	69
Figura 23 - Gráfico de DRX da amostra 0,84 mm, porção magnética.	70
Figura 24 - Gráfico de DRX da amostra 0,297 mm, porção não magnética.	70
Figura 25 - Gráfico de DRX da amostra 0,297 mm, porção magnética.	71
Figura 26 - Gráfico de DRX da amostra 0,589 mm, porção não magnética.	71
Figura 27- Gráfico de DRX da amostra 0,589 mm, porção magnética.	72
Figura 28 - Gráfico de DRX da amostra 2 mm, porção não magnética.	72
Figura 29 - Gráfico de DRX da amostra 2 mm, porção magnética.	73

Figura 30 - Imagem em MEV da fração 0,589 mm, porção não magnética (esquerda) e porção magnética (direita).	76
Figura 31 - Imagem em MEV da amostra de fração 0,297 mm, porção magnética.	76
Figura 32 - Partículas de escória da amostra de fração 1 mm, porção magnética.	77
Figura 33 - Imagem em MEV da amostra de fração 0,84 mm, porção não magnética.	77
Figura 34 - Imagem em MEV da amostra de fração 0,149 mm, porção não magnética.	78
Figura 35 - Imagem em MEV da amostra 0,297 mm, porção não magnética.	79
Figura 36 - Imagem em MEV da amostra 0,149 mm, porção não magnética.	80
Figura 37 - Grão 1 com 52,16% de Fe na porção magnética e Grão 2 com 90,66% de Fe na porção não magnética – fração 0,074 mm.	80
Figura 38 - Grão 3 com 43,68% de zircônio e Grão 4 com 72,02% de bário, da fração 0,074 mm - porção não magnética.	81
Figura 39 - Imagem em MEV da amostra de fração 0,210 mm, porção magnética.	82
Figura 40 - Imagem em MEV da fração de 2mm: Grão 1, da porção magnética e Grão 2, da porção não magnética.	82
Figura 41 - Resultado obtido no ensaio de Extração Sequencial.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados obtidos para os ensaios de Lixiviação e Solubilização e a Classificação resultante (NBR 10.004) para vários estudos referente às escórias.....	36
Tabela 2 - Análises químicas realizadas para cada fração granulométrica e porção magnética e não magnética.	50
Tabela 3 - Classificação segundo valor do índice de geoacumulação (Igeo).....	56
Tabela 4 - Classificação segundo o fator de risco ecológico (Eir).	57
Tabela 5 - Massa retida e porcentagem de massa, retida e que passa, em cada peneira.	59
Tabela 6 - Resultados ensaio de Fluorescência de Raios-X para a amostra total.....	61
Tabela 7 - Minerais detectados para cada amostra por meio do ensaio de DRX.	67
Tabela 8 - Composição química e ocorrência dos minerais detectados.	68
Tabela 9 - Composição química (% m/m) de partículas de escória analisadas.	74
Tabela 10 - Composição química (% m/m) de partículas de escória analisadas.	75
Tabela 11 - Índice de geoacumulação para a amostra de solo superficial da estrada.....	83
Tabela 12 - Concentração de Pb, Zn e Cd obtidos nos ensaios de solubilização e lixiviação..	84
Tabela 13 - Valores médios para os parâmetros físico-químicos e matéria orgânica.	85
Tabela 14 - Fator de Risco Ecológico para o solo superficial coletado na estrada.	88
Tabela 15 - Fator de Risco ecológico, considerando a biodisponibilidade, para o solo superficial coletado na estrada.....	88

LISTA DE ABREVIATURA, SÍMBOLOS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Ag	Prata
Al	Alumínio
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
As	Arsênio
Au	Ouro
Ca	Cálcio
CAQI	Central de Análises Químicas Instrumentais
CDC	Centers for Disease Control
CE	Condutividade Elétrica
Cd	Cádmio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cu	Cobre
DAM	Drenagem ácida de mina
DRX	Difratometria de Raios-X
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
E_rⁱ	Fator de Risco Ecológico
Eh	Potencial de oxi-redução
F	Flúor
Fe	Ferro
FRX	Fluorescência de Raios-X
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IFSC	Instituto de Física de São Carlos
I_{geo}	Índice de Geoacumulação
IPARDES	Instituto Paranaense De Desenvolvimento Econômico e Social
IPCS	International Programme on Chemical Safety
IQSC	Instituto de Química de São Carlos
K	Potássio
MEV/EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectômetro de Dispersão de Energia de Raios-X
Mn	Manganês
MO	Matéria Orgânica
mV	Milivolts
NBR	Norma Brasileira
O	Oxigênio
Pb	Chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico
SESA	Secretaria Estadual de Saúde do Paraná
SEMA	Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos
Si	Silício
Ti	Titânio
WHO	World Health Organization
Zn	Zinco
Zr	Zircônio

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	19
2.	OBJETIVOS.....	21
2.1	Objetivos Específicos	21
3.	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA	22
3.1	Vale do Ribeira	22
3.2	Bacia do Ribeira	24
3.3	Adrianópolis	25
3.4	Local de Coleta da Amostra	26
3.4.1	Geologia	26
3.4.2	Clima	29
4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
4.1	Mineração e Meio Ambiente	30
4.2	Metais Potencialmente Tóxicos	33
4.3	Escória	34
4.4	O Caso de Santo Amaro	37
4.5	O Caso de Adrianópolis.....	38
4.5.1	Histórico da Contaminação e Relação com os Resíduos Sólidos.....	41
4.6	Contaminação por Chumbo e Disposição da Escória em Estradas	44
4.7	Índice de Geoacumulação (Igeo) e do Fator de Risco Ecológico (E_r^i).....	47
5.	Materiais e Métodos	48
5.1	Amostragem e Preparação da Amostra	48
5.2	Parâmetros físico-químicos	51
5.3	Teor de Matéria Orgânica.....	51
5.4	Fluorescência de Raios-X (FRX)	52
5.5	Difração de Raio-X (DRX).....	52
5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva (EDS).....	52

5.7 Extração Sequencial	53
5.8 Ensaio de Solubilização e Lixiviação	54
5.9 Índice de Geoacumulação (Igeo) e do Fator de Risco Ecológico (E_r^i).....	55
6. Resultados e Discussão.....	58
6.1 Granulometria	58
6.2 Material Magnético.....	60
6.3 Composição Química e Mineralógica	61
6.3.1 Fluorescência de Raios-X.....	61
6.3.2 Difractometria de Raios-X	66
6.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	73
6.4 Índice de Geoacumulação.....	83
6.5 Ensaio de Solubilização e Lixiviação.....	83
6.6 Parâmetros físico-químicos e teor de matéria orgânica.....	85
6.7 Extração Sequencial	86
6.8 Fator de Risco Ecológico.....	87
7. Conclusão	90
8. Referências	92

1. INTRODUÇÃO

A partir da Revolução Industrial, a utilização de metais se tornou algo inerente da indústria para produção de bens de consumo e equipamentos para o sistema de produção manufaturado. Deste modo, a extração e processamento dos metais atingiu proporção mundial, provocando, assim, perturbações no ciclo desses elementos na Terra (THORNTON, 1996).

De forma geral, segundo Sánchez (2007) as atividades de mineração podem ser relacionadas a certos impactos ambientais sobre o meio físico, meio biótico e meio antrópico, como: deterioração da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, do ar e do solo, perda ou modificação de habitats terrestres e aquáticos, perda de espécimes, entre outros.

Além da contaminação ambiental, as atividades de extração e refino de minérios metálicos podem resultar também em prejuízos à saúde humana. Segundo Cunha et al. (2005) a contaminação humana ocorre por meio da ingestão de água e alimentos e da inalação de poeira, quando contaminados com metais potencialmente tóxicos. No caso das crianças, a ingestão direta de partículas de poeira e solo que ficaram aderidas às mãos é uma relevante rota de exposição (DAVIES et al., 1990).

O termo metais potencialmente tóxicos se refere aos metais não biodegradáveis, que se acumulam ao longo das cadeias tróficas, afetando a saúde dos organismos vivos (OLIVEIRA; SILVA, 2013). O chumbo (Pb) não é necessário para nenhuma função fisiológica dos animais, seguindo, assim, para os processos biológicos envolvidos na absorção, distribuição e excreção do elemento. Apesar das interações e mecanismos nos quais o Pb participa ou pode interferir no decurso desses processos ainda não serem totalmente conhecidos, sabe-se que contaminação por Pb pode causar diversos efeitos adversos à saúde (MOREIRA; MOREIRA, 2004).

No Brasil, a produção de Pb no século XX se concentrou nas regiões do Vale do Ribeira (PR e SP) e de Santo Amaro (BA). Os processos industriais utilizados nas minas e no beneficiamento e fundição dos minérios, realizado em ambas as áreas pela empresa Plumbum, não incluíram qualquer medida para a minimização dos impactos ambientais associados à produção (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008b).

Dessa forma, as regiões do Vale do Ribeira e de Santo Amaro destacam-se pelo histórico de contaminação por metais potencialmente tóxicos resultante das atividades de mineração de Pb. Os efeitos ao ambiente englobam a contaminação dos solos, das águas e sedimentos por metais potencialmente tóxicos, devido principalmente a emissões de poluentes atmosféricos e

disposição inadequada dos resíduos sólidos (ANDRADE; MORAES, 2013; GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008b; KUMMER et al., 2011; MACHADO et al., 2004; MORAES, 1997).

As escórias de fundição e os rejeitos do beneficiamento são os resíduos sólidos resultantes do refino do Pb. Correntemente, a escória foi considerada um material inerte, ou seja, um material que não sofre alterações químicas após exposição ao ambiente, uma vez que, as pequenas quantidades de metais potencialmente tóxicos e outros contaminantes ocorriam em conjunto com silicatos, óxidos e formas vítreas e outros compostos de baixa solubilidade (PARSONS et al., 2001). Entretanto, recentemente diversos estudos têm demonstrado o potencial de liberação de metais potencialmente tóxicos em função da interação da escória com as condições ambientais (ETTLER et al., 2001; LOTTERMOSER, 2002; NAVARRO et al., 2008; PARSONS et al., 2001; PIATAK; SEAL II; HAMMARSTROM, 2004).

No caso da usina Plumbum, as escórias foram dispostas em depósitos a céu aberto sem nenhum tipo de proteção, permanecendo, assim, expostas aos agentes intempéricos (GUIMARÃES, 2007). Além disso, as escórias podem ter sido utilizadas para pavimentação e aterramento de estradas e ruas, principalmente entre as regiões de Vila Mota e Capelinha (SECRETARIA DE ESTADO DA SAÚDE DO PARANÁ - SESA, 2008). No ano de 2007, parte das escórias foi transferida para o aterro de resíduos de mineração, localizada a 2 km da área da antiga empresa de beneficiamento e fundição. Com o transporte, pode ter ocorrido a deposição de partículas de escórias na porção da estrada de terra que corta os dois depósitos e interliga o município de Adrianópolis e a empresa Plumbum.

Na estrada, em função do tráfego de veículos e da circulação de pedestres, partículas finas de escória e solo contaminado podem ser inaladas ou ingeridas, por estarem em suspensão e da aderência nas mãos das pessoas. Deste modo, existe um potencial de contaminação ambiental e humana associado à presença da escória.

O presente estudo visa investigar o grau de contaminação do solo da estrada de terra e verificar os potenciais riscos à saúde humana e ao ambiente, a partir da caracterização físico-química do resíduo e do emprego de índices de avaliação da contaminação.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar a contaminação produzida pela disposição de escória em uma estrada de terra, nas proximidades da empresa Plumbum, a partir do uso de índices de geoacumulação e do fator de risco ecológico.

2.1 Objetivos Específicos

A) Verificar a presença da escória (resíduo de mineração) no solo e as consequências disso em termos de concentração de metais potencialmente tóxicos;

B) Inferir sobre a mobilidade dos metais potencialmente tóxicos no solo, a partir dos ensaios de solubilização e lixiviação, de extração sequencial e das características do solo;

C) Avaliar a contaminação ambiental e os efeitos sobre a biota utilizando os índices de geoacumulação e o fator de risco ecológico, levando em consideração o conceito de biodisponibilidade;

D) Avaliar os potenciais riscos à saúde humana associados à disposição inadequada do resíduo, em função da concentração dos metais e dimensão das partículas.

3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

3.1 Vale do Ribeira

O Vale do Ribeira corresponde à região banhada pelo rio Ribeira de Iguape e seus afluentes (Figura 1). O rio Ribeira de Iguape origina-se pela confluência dos rios Ribeirinha e Açungui, na Serra de Paranapiacaba, e segue por terras paranaenses e paulistas por cerca de 470 km e desagua na região do complexo estuarino lagunar de Iguape-Cananéia (MOSS; MOSS, 2007).

Figura 1 - Região do Vale do Ribeira de Iguape e seus principais rios.



Fonte: Moss; Moss (2007).

Ross (2002) definiu cinco Unidades dos Sistemas Ambientais na bacia, na escala de 1:250.000, levando em consideração para isso: o relevo, aspectos socioeconômicos, uso do solo, existência de Unidades de Conservação, comportamento hidroclimático, entre outros. A seguir, são descritas as principais características de cada unidade.

- **Sistemas da Planície Costeira Cananéia-Iguape (Zonas de Unidades de Conservação):** Região estuarina, com relevo plano e clima quente e úmido. Abriga uma grande biodiversidade e é berçário para reprodução de diversas espécies. Apresenta uma densa cobertura vegetal de porte médio e vegetação de mangue, sendo praticamente toda

delimitada por Unidades de Conservação. O solo arenoso predomina e resulta em um lençol freático raso. No interior, pode ocorrer os Solos Orgânicos tiomórficos e turfeiras;

- **Sistemas das Planícies e Terraços Fluviais do Ribeira:** Engloba as planícies que compõem o vale do Baixo Ribeira e a região da Depressão Tectônica do Ribeira. A área sofre com inundações periódicas e é ocupada, predominantemente, por plantações de banana, pastagens e algumas cidades. Nos trechos à montante de Registro, prevalecem planícies estreitas, ocupadas por bananais, com solo aluvial argiloso, como os Cambissolos eutróficos, declividades acentuadas e canal mais entalhado, resultando em um tempo de permanência menor da água. Nos trechos à jusante, as planícies apresentam margens baixas e várzeas largas, com solo arenoso do tipo hidromórfico orgânico, lençol freático próximo à superfície e altitudes próximas ao nível do mar, de forma que, a água permanece na região por mais tempo, depositando sedimentos do continente;
- **Sistema de Colinas e Morrotes da Depressão Tectônica do Baixo Ribeira:** Esse sistema engloba uma região de baixas colinas, com altitudes entre 30 e 50 m, compostas por rochas de baixo metamorfismo (micaxistos e filitos). Nas bordas da região, observa-se pequenos morros (morrotes), de altitudes entre 100 e 150 m, sobre rochas de maior grau de metamorfismo (migmatitos e gnaisses). Sobre as rochas, encontra-se um solo siltico-argiloso e camadas de seixos angulosos e heterométricos de quartzo. Ao longo do ano, as temperaturas variam de 14 a 21°C e a precipitação pode chegar a 2500 mm. Na região, desenvolve-se o cultivo da banana, do chá e a pecuária extensiva. A vegetação natural, Floresta Tropical Atlântica, é encontrada em áreas de reservas privadas;
- **Sistema de Morros e Escarpas das Serras do Mar e Paranapiacaba (Zonas de Unidade de Conservação):** Área bastante preservada, que abriga a Floresta Tropical Atlântica, compreendendo as regiões de relevo montanhoso e escarpado da Serra do Mar, de Paranapiacaba e da região dos médios e alto cursos dos afluentes do Ribeira de Iguape, como a bacia do rio Turvo em Adrianópolis. As chuvas ocorrem ao longo do ano todo devido ao efeito orográfico, variando de 1000 mm/ano a 3000 mm/ano. Já as temperaturas oscilam de 11 a 20°C, nas mínimas, e 22 a 32°C, na máxima. A região é vulnerável a processos erosivos, movimentos de massa, escorregamentos de terra e rolamentos de bloco;
- **Sistemas de Morros e Superfícies de Cimeira dos Planaltos do Alto Ribeira:** Engloba os Planaltos do Alto Ribeira, com relevo montanhoso alcançando normalmente os 900 m.

A região engloba morros de topos convexos e vales estreitos e profundos e raras planícies estreitas nos setores côncavos das sinuosidades do leito fluvial do vale dos rios Ribeira e seus afluentes (solo aluvial). Algumas cidades como Ribeira, Itaóca, Adrianópolis e Cerro Azul se encontram nesses terrenos. A região é úmida com índices pluviométricos de 1000 mm/ano a 4000 mm/ano e temperaturas mínimas entre 11 e 20°C e as máximas entre 22 e 32°C. A área abrigava a Floresta Tropical Atlântica e áreas de transição para a Floresta da Araucária, contudo atualmente existe apenas um pequeno residual nas áreas mais frias e altas, sendo o restante ocupado por atividades agrícolas, pastagens com criação bovina e silvicultura de pinus. Além disso, ocorre atividade mineradora para extração do calcário, em torno de Apiaí em São Paulo e de Rio Branco do Sul e Abapã no Paraná.

3.2 Bacia do Ribeira

A bacia hidrográfica do Ribeira corresponde à porção paranaense da bacia hidrográfica do Ribeira de Iguape. A bacia possui 667.565,86 hectares de área e engloba os municípios de Adrianópolis, Bocaiúva do Sul, Campina Grande do Sul, Cerro Azul, Doutor Ulysses, Itaperuçu, Rio Branco do Sul e Tunas do Paraná (INSTITUTO PARANAENSE DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL - IPARDES, 2007).

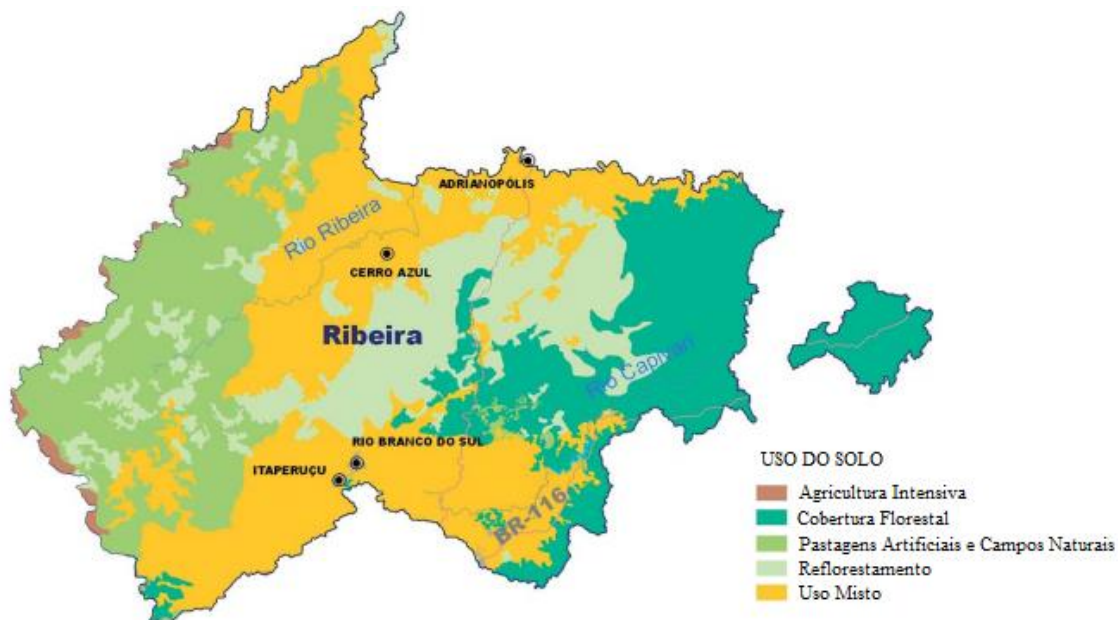
A região se destaca no aspecto ambiental por apresentar 28,85% de remanescente de floresta nativa original (Floresta Ombrófila Densa e Floresta Ombrófila Mista) em 2001-2002, porcentagem menor apenas para a área litorânea (IPARDES, 2007). Deste modo, seu território apresenta áreas definidas como de importância biológica extrema por abrigarem áreas de Mata Atlântica e Campos Sulinos com grande biodiversidade e espécies endêmicas (IPARDES, 2007).

Segundo Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos - SEMA (2015), a bacia hidrográfica do Rio Ribeira apresenta três principais sistemas econômicos agrícolas: o Sistema Econômico da Fruticultura, definido pelo cultivo de tangerina e laranja, localizado predominantemente na região de Cerro Azul; o Sistema Agroflorestal da Bracatinga, é o sistema agroflorestal direcionado para produção de lenha e madeira para construção civil e o Sistema de Produção de Leite, presente principalmente na região de Adrianópolis.

A distribuição da cobertura vegetal e outras classes de uso do solo na bacia estão representados na Figura 2. Nas proximidades do rio Ribeira, na porção centro-norte da bacia,

observa-se a predominância de parcelas de reflorestamento e de agricultura, pastagem e capoeira (Uso misto).

Figura 2 - Uso do solo na Bacia Hidrográfica do rio Ribeira (2001-2002).



Fonte: Adaptado de SEMA (2015).

3.3 Adrianópolis

O município de Adrianópolis está localizado na região do Vale do Ribeira, na porção do estado do Paraná, na divisa com o estado de São Paulo. O município possui uma área territorial de 1.349,33 km² e uma população de 6.376 habitantes, sendo cerca de 68,7% das pessoas residentes no meio rural e 32,3% no meio urbano (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, 2010).

A área total ocupada pelos 943 estabelecimentos agropecuários totaliza 450,53 km². A produção agrícola envolve a produção de arroz, banana, café, laranja, cana-de-açúcar, feijão, mandioca, milho e pastagens com aves, bovinos, bubalinos, caprinos, suínos, produzindo leite e ovos (IBGE, 2006).

A diversidade de produtos agropecuários da região do Alto Ribeira, como Adrianópolis, caracteriza-se pela diversidade de produtos, incluindo milho, feijão, cana-de-açúcar, frutas, hortaliças e pecuária, em função das características da colonização da área no século XX e da possibilidade de comércio e financiamento com Apiaí (BIANCHINI, 2010).

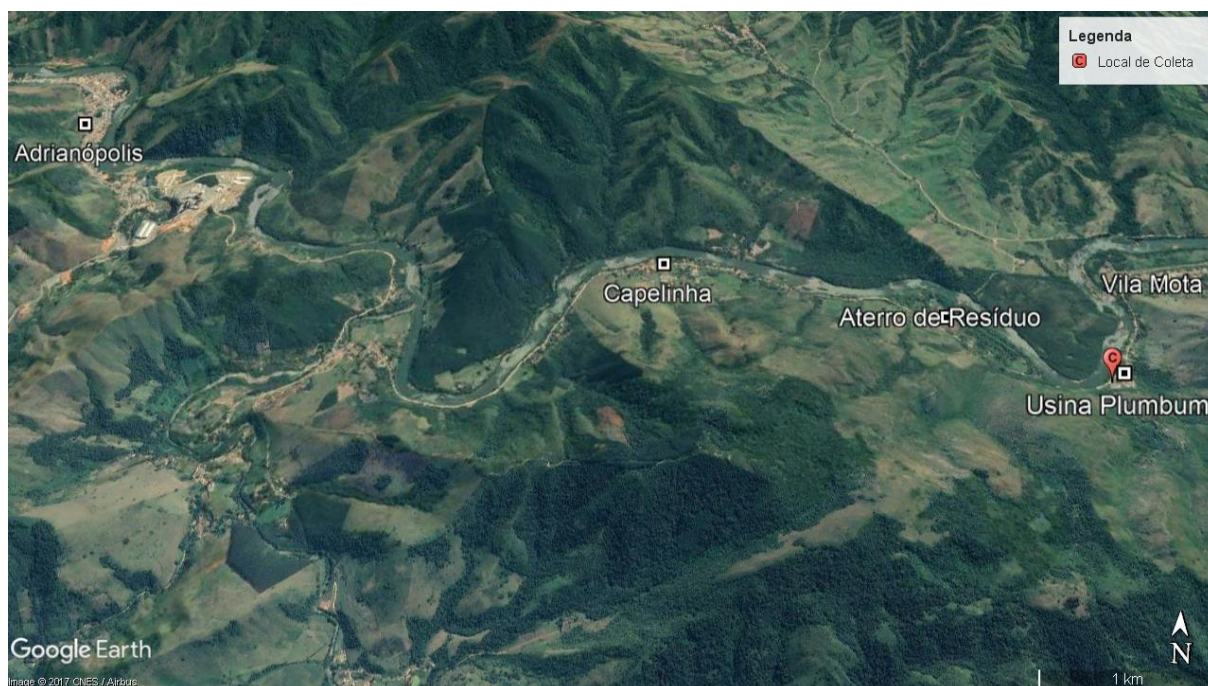
O município abriga, em seu território, a maior Unidade de Conservação de proteção integral sob responsabilidade do Governo Estadual do Paraná, o Parque Estadual das Lauráceas. A Unidade possui cerca de 30.000 hectares de vegetação que abrigam uma rica diversidade de animais e plantas (SEMA, 2015).

3.4 Local de Coleta da Amostra

A amostra analisada no presente estudo foi coletada em uma estrada não-pavimentada, em frente a usina Plumbum, na área rural do município de Adrianópolis.

Nas proximidades com a indústria estão localizados o aterro de rejeito, distando cerca de 2km da planta industrial da usina, os bairros de Vila Mota e Capelinha, a 1,20 km e 3,35 km, respectivamente (SESA, 2008). O ponto de coleta do estudo e os locais localizados nas proximidades estão destacados na Figura 3.

Figura 3 - Pontos relevantes para o estudo na região do local de coleta da amostra.

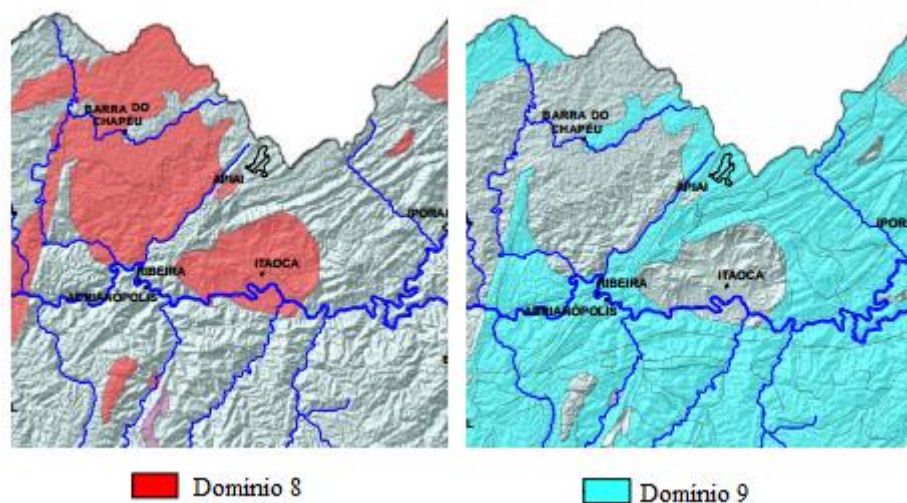


Fonte: Adaptado de Google Earth.

3.4.1 Geologia

Segundo o Atlas geoambiental da bacia hidrográfica do rio Ribeira do Iguape, a região ao redor do local de coleta deste trabalho faz parte dos domínios geotécnicos: Domínio 8 e Domínio 9 (THEODOROVICZ; THEODOROVICZ, 2007).

Figura 4 - Área de definição dos domínios 8 e 9.



Fonte: Adaptado de Theodorovicz; Theodorovicz (2007).

O domínio 8 compõe-se de rochas graníticas, com composição mineral com 50 a 70% de feldspatos sódicos e potássicos, 20 a 30% de quartzo e em porcentagens menores minerais ferromagnesianos, como biotita e homblenda (THEODOROVICZ; THEODOROVICZ, 2007).

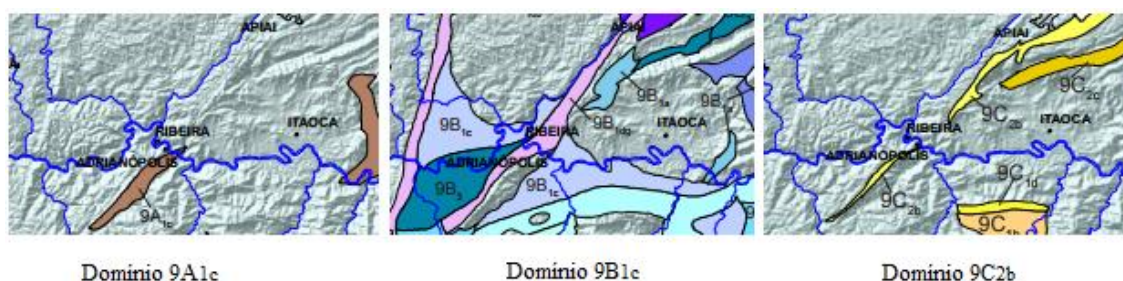
As rochas podem se alterar de forma diferente, originando um perfil com minerais nos mais variados graus de alteração. O solo formado, a partir dessa mineralogia, são solos argilo-siltico-arenosos, predominando, em geral, a fração argila. Este solo é suscetível a erosão e escorregamentos quando pouco evoluído, mas quando apresenta pedogênese avançada, este potencial é minimizado e forma-se um solo mais plástico do que rúptil, com boa capacidade de suporte, de fixar e reter elementos e de se compactar. Além disso, podem ser ricos em alumínio. Neste domínio, ocorre o aquífero do tipo fissural, ou seja, as águas subterrâneas circulam pelas fissuras formadas nas rochas graníticas, de modo que, a disponibilidade depende da existência, densidade, tamanho e distribuição das fendas, sendo muito variável, mesmo em locais próximos. As regiões com solos pouco alterados e com aflorações das rochas graníticas possuem alto risco de contaminação, uma vez que, os poluentes podem alcançar as fraturas e atingir o lençol freático. Porém, nas regiões com solos evoluídos e espessos o risco é baixo, devido à presença da argila que retém os poluentes (THEODOROVICZ; THEODOROVICZ, 2007).

O Granito Itaóca é composto de monzogranitos e quartzo monzonitos, com veios de pegmatito. A maior parte da área possui o solo alterado e espesso suficiente para proteger o aquífero superficial, porém pode ocorrer afloramentos sob a forma de blocos e matacões. O

relevo é predominantemente ondulado, com declividades entre 5 e 15% e amplitudes de 30 a 50 metros. Os canais de drenagem apresentam planícies amplas, áreas suscetíveis a enchentes, e assim, recobertas por solo argilo-arenosos transportados e periodicamente renovados. Nessas áreas mais próximas ao rio Ribeira, o aquífero ocorre mais próximo da superfície (THEODOROVICZ; THEODOROVICZ, 2007).

O domínio 9 se estende por quase a totalidade do Vale do Ribeira, sendo caracterizado pela litologia de origem vulcanossedimentar metamorfizada. Na região próxima à amostra analisada, predomina o subdomínio 9B_{1C}, mas encontra-se também as variações 9A_{1C} e 9C_{2B} (THEODOROVICZ; THEODOROVICZ, 2007).

Figura 5 - Área de definição das variações do domínio 9.



Fonte: Adaptado de Theodorovicz; Theodorovicz (2007).

A variação 9A₁ é caracterizada pela ocorrência de pacotes densos de metassedimentos, com minerais micáceos, podendo ocorrer entre estes, finas camadas de rocha sedimentar de origem química, como calcário e rochas ígneas. O intemperismo resulta em solos argilosos ou solos argilo-siltosos, ricos em alumínio, podendo, assim, apresentar características ácidas. Os solos pouco evoluídos provenientes de filitos podem conter argilominerais expansivos, o que favorece processos erosivos. Além disso, as partículas de solo são suspensas com facilidade quando originados a partir de xistos e filitos à base de sericita. A divisão 9A_{1C} é diferenciada pelas transformações metamórficas menos intensas, originando xistos finos, principalmente filitos e ardósias, com a presença de fraturas (THEODOROVICZ; THEODOROVICZ, 2007).

O subdomínio 9B é definido pela presença predominante das rochas calcárias, em conjunto, com litologias dos subdomínios 9A, 9C e 9D. Independente, da diversidade litológica, forma-se nesse subdomínio solos argilosos ou argilo-siltosos. Este material, quando seco, entra facilmente em suspensão, gerando muita poeira nas estradas não-pavimentadas da região. Em função da heterogeneidade do intemperismo químico e à suscetibilidade da rocha calcária à mesma, o manto de alteração costuma ser profundo e com materiais em diversos níveis de alteração. Além disso, as rochas apresentam cavidades subterrâneas, por onde circulam a água,

formando aquíferos cársticos. Deste modo, o risco de contaminação é alto nos trechos com solos rasos, afloramentos de rochas calcárias, locais próximos de dolinas e cursos de água. A variação 9B_{1C} é composta por camadas finas de metacalcários calcíticos, intercaladas por corpos de rochas metabásicas, que podem originar áreas com solo do tipo Terra Roxa e por espessos pacotes de filitos, metassiltitos e metamargas, formando uma litologia com grande variabilidade, tanto lateral quanto vertical (THEODOROVICZ; THEODOROVICZ, 2007).

O subdomínio 9C é caracterizado pela presença de metassedimentos compostos principalmente de quartzo, de modo que, devido à baixa resistência ao cisalhamento das litologias à base de quartzo, as rochas costumam apresentar muitas fraturas e em diversas direções. A alta resistência ao intemperismo resulta em solos pouco profundos e em aflorações rochosas. O solo arenoso, friável, pode ser utilizado como anti-pó em estradas. A divisão 9C_{2C} é formada por metarenitos, de granulação média, densamente fraturados, agravando o risco de contaminação da água subterrânea. O solo formado é arenoso, com poucos nutrientes, suscetíveis à erosão, ácidos e com capacidade reduzida de reter e fixar elementos (THEODOROVICZ; THEODOROVICZ, 2007).

Os solos com predominância da fração argila, encontrados nesse domínio, são solos plásticos, com boa capacidade de compactação e pouco permeáveis, possuindo a capacidade de reter e fixar elementos, como poluentes (THEODOROVICZ; THEODOROVICZ, 2007).

3.4.2 Clima

Segundo a descrição de Ross (2002) a região se encontra nas proximidades ou inserido no Sistema Ambiental, intitulado por Sistemas de Morros e Superfícies de Cimeira dos Planaltos do Alto Ribeira. Deste modo, o clima se caracteriza por temperaturas mínimas em torno de 11°C e 20°C e temperaturas máximas entre 22°C e 32°C. Os índices pluviométricos variam de 1000mm/ano até 4000 mm/ano.

O clima predominante é o subtropical úmido mesotérmico, definido por verões quentes, invernos frios e ocorrência de chuvas durante todo ano (SERVIÇO GEOLÓGICO DO PARANÁ – MINEROPAR, 2005).

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Mineração e Meio Ambiente

O empreendimento de mineração desenvolve-se através de diversas etapas, iniciando pela investigação da ocorrência do depósito de minério, seguindo-se pela implantação da mina, operação e, então, pela desativação e fechamento da mesma (FUNDAÇÃO ALEXANDER BRANDT, 2012). Cada etapa inclui atividades que podem contribuir de diferentes formas para a ocorrência e magnitude dos impactos ambientais negativos.

Os impactos ambientais se tornam mais evidentes a partir da etapa de implantação da mina, devido aos grandes impactos na fauna e na flora, com a retirada da vegetação, de solos e de rochas, mas podem ocorrer também impactos sobre sítios históricos e arqueológicos. Na operação da mina, os diversos processos relacionados à extração e ao beneficiamento dos minerais, assim como, a disposição inadequada dos resíduos gerados pode provocar diversos impactos, como a geração de poeira, alteração da paisagem, potencial contaminação das águas e solos, entre outros (FUNDAÇÃO ALEXANDER BRANDT, 2012). O Quadro 1 descreve os impactos ambientais comumente gerados pela atividade de mineração.

Quadro 1 - Impactos Ambientais comumente gerados pela atividade de mineração.

Impactos	Origem
Alteração acústica do ambiente	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Tráfego de veículos; ▪ Operação de máquinas e equipamentos; ▪ Detonação de explosivos.
Geração de vibrações	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Detonação de explosivos; ▪ Tráfego de máquinas e veículos.
Alteração da qualidade do ar	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Movimentação de rochas e solos; ▪ Tráfego de máquinas e veículos; ▪ Máquinas do beneficiamento (britadores, silos, fornos, etc); ▪ Ação dos ventos ou movimentação das pilhas de estéril, rejeito e escória.
Continua	

Continuação	
Impactos	Origem
Alteração da paisagem	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Abertura de cavas; ▪ Disposição de estéril, rejeito e escória; ▪ Sistema de transporte de minério.
Alteração da qualidade das águas superficiais	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Carreamento de partículas sólidas; ▪ Lançamento de efluentes dos processos; ▪ Drenagem ácida de mina; ▪ Disposição inadequada de resíduos.
Alteração da qualidade das águas subterrâneas	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Disposição inadequada de resíduos; ▪ Vazamento de combustíveis e/ou produtos químicos; ▪ Fossas negras.
Impactos sobre a flora (perda, fragmentação ou degradação de habitats)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Desmatamento para implantação da lavra e das demais estruturas da mina.
Impactos sobre a fauna (perda de fauna)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Desmatamento para implantação da lavra e das demais estruturas da mina; ▪ Atropelamento nas vias de transporte.
Impactos sobre ambientes aquáticos (assoreamento, soterramento de comunidades bentônicas e aumento de turbidez)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Barragem de rejeito; ▪ Carreamento de partículas sólidas; ▪ Dragagem (mineração subaquática).
Impactos sobre cavernas (perda ou alteração dos ambientes cavernícolas)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Implantação da lavra.
Impactos sobre sítios históricos e arqueológicos	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Perda na implantação da lavra.
Conflitos com a vizinhança	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ruído; ▪ Vibração; ▪ Poeira; ▪ Migração.
Redução da vitalidade da economia local	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Desativação e fechamento da mina.

Fonte: Adaptado de Fundação Alexander Brandt, 2012.

Nesse sentido, de uma maneira geral, segundo Sánchez (1993), os principais problemas na área de gerenciamento ambiental em indústrias de mineração são: o controle de poluição, os impactos sobre os ecossistemas, os impactos sociais, o consumo de recursos naturais, o gerenciamento de riscos e de resíduos sólidos e a reciclagem de materiais.

O gerenciamento de resíduos sólidos e a reciclagem de materiais estão entre as principais diretrizes para o gerenciamento ambiental da atividade de mineração, uma vez que, a geração de resíduos sólidos tem aumentado significativamente e que, parte deste material pode conter metais potencialmente tóxicos ou, ainda, minerais sulfetados. Os minerais sulfetados ao entrarem em contato com as águas pluviais e oxigênio, geram uma solução ácida denominada de drenagem ácida de mina (DAM) (SÁNCHEZ, 1993).

Dessa forma, as atividades mineradoras e metalúrgicas, quando executadas sem projetos de gerenciamento ambiental, provocam problemas ambientais críticos. No caso específico da exploração e refino de Pb, existem registros de casos de contaminação em diversos locais do mundo.

Tembo, Sechilongo e Cernak (2006) constataram concentrações elevadas dos metais Pb, Zn, Cd e cobre (Cu) nas amostras de solo, na área de Kabwe (África Central), sob influência dos ventos predominantes da região, que abrigou minas de Pb e Zn e usinas para processamento de Cu. Lu et al. (2015) verificaram a contaminação e o elevado risco ecológico nos solos superficiais próximos das atividades de extração e refino da área de Huize County (China), sendo a drenagem ácida e a poeira os principais dispersores da poluição.

Huang et al. (2017) averiguaram a contaminação do solo no entorno de uma usina na China. As amostras do solo apresentaram concentrações médias de 15,72 mg/kg de Cd, 39,69 mg/kg de Cu, 187,79 mg/kg de As, 2.074,52 mg/kg de Pb e 2.178,89 mg/kg de Zn, sendo estas concentrações muito acima dos valores de *background* da região.

Ettler (2016) em uma revisão de trabalhos sobre contaminação ambiental em áreas sob influência das indústrias de refino de Pb, concluiu que a contaminação no solo por metais potencialmente tóxicos ocorre, de maneira mais intensa, quanto mais perto da indústria e que esta contaminação é derivada tanto do processo industrial (resíduos e emissões) quanto das partículas carregadas das minas que costumam estar próximas.

Murgueytio et al. (1998) estudaram a contaminação humana na região de Big River Mine (Missouri, Estados Unidos), região que foi a maior produtora de chumbo na primeira metade do século XX. Ao todo, o estudo englobou 235 amostras de sangue de crianças que residiam na área atingida e 72 crianças de uma área controle, com características semelhantes, mas sem a presença das atividades mineradoras. As atividades cessaram em 1972, porém observou-se uma diferença significativa nos teores de Pb no sangue das crianças dos dois grupos analisados. Nas crianças que moravam na área atingida, a média de Pb no sangue foi de 6,52 µg/dL e 17% das crianças apresentaram níveis de Pb no sangue iguais ou acima de 10 µg/dL, nível considerado de preocupação pela Centers for Disease Control (CDC, 1991), pois há evidências de efeitos adversos à saúde das crianças a partir dessa concentração. Já para as crianças da região controle, apenas duas apresentaram níveis de Pb acima de 10 µg/dL e a média foi de 3,43 µg/dL. A conclusão foi que os resíduos de mineração são as principais fontes de contaminação da comunidade local.

4.2 Metais Potencialmente Tóxicos

Os metais ocorrem naturalmente no ambiente em rochas, solos, ar, água e até nos alimentos, inclusive, alguns são micronutrientes essenciais para o metabolismo de plantas e animais. Contudo, em diferentes formas e em quantidades acima da concentração natural do ambiente, podem se tornar tóxicos (THORNTON, 1996).

O termo metais potencialmente tóxicos se refere aos metais não biodegradáveis, que se acumulam ao longo das cadeias tróficas, afetando à saúde dos organismos vivos (OLIVEIRA; SILVA, 2013). Apesar do termo “metal pesado”, na química, fazer referência a densidade atômica, ao peso ou ao número atômico, em muitos estudos, este termo é empregado afim de se referir aos metais com potencial de causar efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente (GUIMARÃES, 2007).

A toxicidade destes metais varia em função da concentração, da forma química do metal no momento do contato com os organismos vivos e do tempo de exposição (GUIMARÃES, 2007). Os riscos potenciais envolvidos estão relacionados principalmente à afinidade dos cátions metálicos com compostos orgânicos, podendo inativar enzimas, assim como, competir e/ou substituir elementos fundamentais do metabolismo orgânico (WEINBERG, 1957; VIARENGO, 1985).

No geral, são destacados como metais potencialmente tóxicos elementos como: Pb, Cd, cromo (Cr), Cu, mercúrio (Hg), arsênio (As), níquel (Ni) e Zn (GUIMARÃES, 2007). Em relação ao Pb, vegetais e animais não necessitam deste elemento para seu funcionamento fisiológico, sendo, desta forma, considerado tóxico em determinada concentração e forma (THORNTON, 1996).

No ser humano, o Pb afeta diversos órgãos e sistemas, atingindo desde o nível celular até todo o funcionamento do corpo (INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY - IPCS, 1995).

Os principais sistemas afetados pelo Pb são o sistema renal e o nervoso. No sistema renal os efeitos partem desde danos no túbulo renal até a insuficiência renal, dependendo do tempo e dos níveis de exposição. No sistema nervoso, a presença do Pb pode afetar funções dos sistemas motor e sensorial, assim como, funções de aprendizagem e memória. Nas crianças, o Pb causa efeitos significativos sobre o desempenho cognitivo. As consequências mais graves no sistema nervoso derivados da intoxicação por Pb são encefalopatia grave e/ou coma, ocorrendo em casos de exposição aguda a elevadas quantidades de Pb (IPCS, 1995).

Nos processos bioquímicos, o Pb pode afligir a síntese de heme e da hemoglobina e causar a inibição da produção de certas enzimas, como o ácido delta aminolevulínico desidratase. O Pb pode estar associado também ao aumento da pressão arterial, a efeitos no sistema reprodutivo masculino e alterações na duração do período de gestação na mulher (IPCS, 1995).

Dessa maneira, estima-se que, no mundo, a exposição ao Pb pode ter sido a causa de 143.000 mortes no ano de 2004 (WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO, 2009).

4.3 Escória

A escória é o resíduo sólido gerado durante o processo de fundição no refino dos minérios, assim, o tipo de minério que passou pelo processo, a rocha encaixante e os materiais aplicados ao longo do processo industrial e para separação de impurezas na fundição influenciam na composição química da escória (SAMPAIO, 2011).

As escórias provenientes do refino de minérios de Pb são formadas principalmente pelos óxidos de silício (Si), ferro (Fe) e cálcio (Ca) (LOTTERMOSER, 2002; MANASSE; MELLINI, 2002; SOBANSKA et al., 2000) e apresentam altas concentrações de Cu, Zn, Pb,

Cd e As (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008b; NAVARRO et al., 2008; PIATAK; SEAL II; HAMMARSTROM, 2004).

Diante da presença, em quantidades significativas, de metais potencialmente tóxicos nas escórias, estudos têm avaliado a liberação e disponibilidade desses elementos no ambiente. Nesse sentido, o potencial de liberação de metais no ambiente, em função das interações entre a escória e os agentes intempéricos, tem sido comprovado por meio de ensaios de lixiviação e solubilização e análises químicas (ETTLER et al., 2001, 2002; GEE et al., 1997; LOTTERMOSER, 2002; NAVARRO et al., 2008; SOBANSKA et al., 2000; SUEOKA; SAKAKIBARA, 2013).

Em um estudo de lixiviação com duração de doze anos, o contato da escória com água por um longo período resultou na liberação cada vez maiores de contaminantes. A concentração de Pb nos lixiviados, após sete dias e até o final do ensaio, manteve-se acima de 10 mg/kg. Após um ano, os níveis de Zn excederam os níveis estabelecidos pelos padrões europeus para resíduos perigosos e ao final do ensaio estavam 40 vezes maiores do que este limite, com uma taxa aproximada de 8.460 mg/kg (ETTLER; JOHAN, 2014).

No Brasil, a Norma NBR 10.004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT, 2004) classifica os resíduos sólidos em relação aos riscos potenciais para a saúde humana e para o meio ambiente, dividindo os resíduos em perigosos (Classe I) e não perigosos (Classe II). Os resíduos não perigosos são divididos em não inertes (Classe II A) e inertes (Classe II B). Os resíduos perigosos (Classe I) apresentam características de periculosidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade.

Desta forma, segundo resultados obtidos em estudos anteriores e nos padrões estabelecidos na NBR 10.004 (ABNT, 2004), em vigor, as escórias produzidas pela indústria Plumbum em Santo Amaro (BA) e Adrianópolis (PR) são classificadas como resíduo Classe I (Perigoso), conforme explicitado na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados obtidos para os ensaios de Lixiviação e Solubilização e a Classificação resultante (NBR 10.004) para vários estudos referente às escórias.

Amostra	Lixiviação		Solubilização		Classificação – NBR 10.004	Estudo
	Pb mg/L	Cd mg/L	Pb mg/L	Cd mg/L		
ESC/01	115,8	0,22	2,98	0,16	Perigoso	ANJOS (1998)
ESC/02	159,0	0,3	0,96	0,26	Perigoso	ANJOS (1998)
ESC/03	73,2	0,13	0,38	0,07	Perigoso	ANJOS (1998)
ESC/04	72,5	0,12	4,95	0,10	Perigoso	ANJOS (1998)
ESC/05	14,6	0,05	0,52	0,28	Perigoso	ANJOS (1998)
ESC/06	119,1	0,04	0,50	0,28	Perigoso	ANJOS (1998)
ESC/07	138,2	0,19	0,12	0,01	Perigoso	ANJOS (1998)
ESC/08	30,6	0,12	0,29	0,03	Perigoso	ANJOS (1998)
ESC/09	1,8	0,05	0,09	0,005	Perigoso	ANJOS (1998)
ESC/10	47,2	0,05	0,73	0,03	Perigoso	ANJOS (1998)
L1/E4	1,67	0,029	0,21	0,035	Perigoso	SAMPAIO (2011)
L2/E7	1,67	0,028	0,23	0,025	Perigoso	SAMPAIO (2011)
SP 33 (1 – 2 m)	13	0,18	< 0,05*	< 0,005	Perigoso	MACHADO et al. (2004)
SP 33 (3 – 4 m)	2,02	0,29	0,061	< 0,005	Perigoso	MACHADO et al. (2004)
SP 33 (6 – 7 m)	8,68	0,072	< 0,05*	< 0,005	Perigoso	MACHADO et al. (2004)
SP 34 (1 – 2 m)	9,94	0,11	0,14	0,0094	Perigoso	MACHADO et al. (2004)
SP 34 (3 – 4 m)	2,84	0,13	0,072	< 0,005	Perigoso	MACHADO et al. (2004)
SP 34 (6 – 7 m)	13,6	0,50	< 0,05*	< 0,005	Perigoso	MACHADO et al. (2004)

Fonte: Adaptado de Anjos (1998); Machado et al. (2004) e Sampaio (2011).

Limite máximo para o ensaio de lixiviação - Cd: 0,5 mg/L; Pb: 1 mg/L (NBR 10.004)

Padrões para o ensaio de solubilização - Cd: 0,005 mg/L; Pb: 0,01 mg/L (NBR 10.004)

Além disso, segundo Sampaio (2011) que analisou as escórias coletadas em Adrianópolis, no aterro de resíduos, os grãos desse resíduo são, em sua maioria, magnéticos. Os grãos magnéticos continham Fe, Zn, Pb, As e Ca e os grãos não magnéticos apresentaram composição similar (Pb, Zn, Ca, Fe, Mn, Cu), porém com maiores quantidades de Ca e menores de Fe.

4.4 O Caso de Santo Amaro

A mesma companhia que atuou na produção de Pb no município de Adrianópolis também operou em Santo Amaro da Purificação (BA), localizado a 72 km de Salvador, entre os anos de 1956 e 1993. A empresa processou o minério extraído da jazida de Boquira-BA, e por um período, utilizou minério importado do Peru (MACHADO et al., 2004).

Os primeiros estudos para verificação da contaminação realizados na década de 70, evidenciaram altas concentrações de Cd e Pb no rio Subaé e comprovaram a intoxicação por Pb nos pescadores e nos funcionários da usina (ANDRADE; MORAES, 2013). Recentemente, diversas pesquisas têm constatado que a contaminação por metais potencialmente tóxicos e os efeitos da intoxicação na qualidade de vida de antigos trabalhadores e das populações próximas persistem, mesmo após o fechamento da empresa em 1993 (KEDE et al., 2014; MACHADO et al., 2004; MAGNA et al., 2014; PONTES, 2009; RABELO, 2010; TEIXEIRA, 2009).

Machado et al. (2004) constataram concentrações elevadas de Pb, Zn e Cd nos solos argilosos da região. As concentrações dos metais decrescem com a profundidade do solo, sendo que a partir de 1,5 metro de profundidade os valores parecem estabilizar. Apesar disso, os autores verificaram elevados níveis de Pb nas águas subterrâneas em pontos no entorno da indústria, ultrapassando o valor máximo estabelecido para água potável de 50 mg/L.

Rabelo (2010) analisou amostras de solo nas ruas que foram pavimentadas com a utilização de escória, obtendo uma concentração média de Pb de 767,53 mg/kg, evidenciando que o resíduo não é adequado para este fim, pois não é inerte. Ettler, Piantone e Touray (2003), chegaram a mesma conclusão ao estudar a reutilização da escória em rodovias.

Além disso, ao analisar o solo superficial das casas localizadas em uma das ruas investigadas, o nível de Pb ultrapassou o valor de intervenção para áreas residenciais estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (2009) de 300 mg/kg em 79,65% das residências e acima do valor de intervenção em área industrial de 900 mg/kg (CONAMA, 2009) em 50,44%. A contaminação nos solos dos quintais foi atribuída à deposição

de partículas provenientes das emissões atmosféricas e das poeiras das ruas pavimentadas com escórias, assim como, à utilização do resíduo para construção e para aterrar quintais em algumas casas (RABELO, 2010).

Carvalho et al. (2003) constataram que 88% das 47 crianças analisadas, residentes a uma distância de até 1 km da indústria Plumbum, entre 1 e 4 anos, possuíam níveis de Pb no sangue acima de 10 µg/dL e 32% acima de 20 µg/dL.

Em função do solo argiloso da região e do acúmulo de metais nas camadas superficiais do solo, possivelmente as principais vias de contaminação humana são a poeira, ingestão de carne e leite contaminados e a geofagia (MACHADO et al., 2004).

4.5 O Caso de Adrianópolis

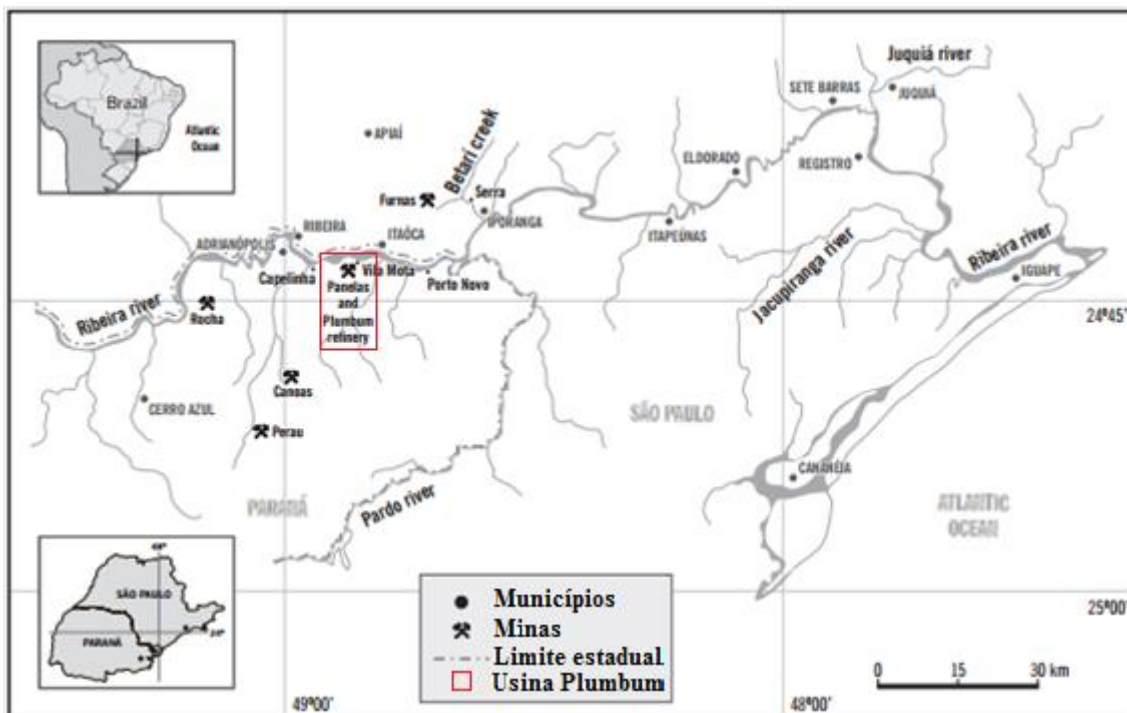
Em relação à mineração, a região do Vale do Ribeira se destacou desde o ano de 1918, com o início das atividades extrativas de Pb na mina de Furnas, e, em seguida, com o avanço das atividades em outras minas da região, como Panelas de Brejaúva em 1938, Rocha e Paqueiro na década de 40, Barrinha em 1969 e Perau em 1974 (DAITIX, 1996).

No total, foram instaladas nove minas no Vale do Ribeira sendo Panelas, Rocha, Barrinha, Perau, Canoas e Paqueiro no estado do Paraná e Furnas, Lajeado e Espírito Santo, em São Paulo (CORSI, 1999¹ *apud* GUIMARÃES, 2007).

A partir de 1945, passou a funcionar na região da mina de Panelas de Brejaúva, em Adrianópolis, uma usina metalúrgica de processamento de Pb, administrada pela empresa Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda (CUNHA, 2003). A indústria atuou na fundição e beneficiamento dos minérios de Pb proveniente das minas da região e de outros países até 1995 (CUNHA, 2003). A usina Plumbum foi instalada às margens do rio Ribeira de Iguape, distando apenas 10 m do leito do rio (SESA, 2008).

¹ CORSI, A. C. Estudo da dispersão de metais pesado nas águas e sedimentos de corrente a partir de mineralizações de chumbo-zinco-prata: O exemplo das jazidas Canoas, Perau e Barrinha (Vale do Ribeira, PR). Dissertação (Mestrado)- Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 1999.

Figura 6 - Mapa do Vale do Ribeira com as minas e a usina de refino para a produção de chumbo.



Fonte: Adaptado de Cunha (2003).

Segundo Moraes (1997), essas atividades foram responsáveis pela produção de todo minério de chumbo gerado no país até 1954 e representaram entre 25% a 35% de toda a produção nacional de Pb no início da década de 80.

Contudo, com o fechamento da mina de Paredão de Brejaúva em 1987 e das outras minas na década de 90, a usina passou a processar sucata advinda do Peru, Bolívia e Marrocos até a proibição da importação desse material pelos órgãos de controle ambiental (CUNHA, 2003).

Diante do esgotamento das minas, da proibição da importação da sucata, de problemas tecnológicos e financeiros, a extração e refino dos minérios foi encerrada por volta de 1995 (FRANCHI, 2004).

Ao longo dos anos de operação, as atividades de mineração e metalurgia na região transcorreram sob condições técnicas rudimentares e não dispuseram de qualquer medida ou projeto para minimizar os impactos ambientais decorrentes. As ações nesse sentido apenas foram realizadas perante a pressão de órgãos ambientais no final das operações e de forma ineficiente (FRANCHI, 2004).

Inicialmente, os resíduos sólidos gerados no processo industrial de refino do Pb, rejeito de beneficiamento e escória do alto forno, foram descartados no rio Ribeira de Iguape (GUIMARÃES, 2007).

No início da década de 90, a empresa fez uso de dois tanques de rejeito, logo às margens do rio Ribeira (BITAR, 1990). O rejeito resultante do beneficiamento realizado pela empresa Plumbum em Adrianópolis também foi classificado como resíduo Classe I (Perigoso) por Raimondi (2014). Esta autora verificou elevadas concentrações de Pb (5.236,67 mg/kg) e Zn (7.726,53 mg/kg) no rejeito.

As escórias passaram a ser dispostas no solo nas imediações da indústria, na forma de pilhas, sem qualquer proteção ou cobertura (GUIMARÃES, 2007). Segundo SESA (2008), durante visita ao local em junho de 2005, as escórias ainda estavam depositadas em pilhas sobre o solo, sem identificação e proteção adequadas para que pessoas e animais não acessassem o local.

No início do ano de 2006, o material estava sendo transferido para o aterro de resíduos. Em junho de 2007, após a remoção das pilhas, a antiga área de disposição não contava com cercas ou sinalizações, permitindo o acesso de pessoas e animais. A região foi coberta com uma fina camada de solo residual xistoso com fragmentos de rocha e vegetação rasteira, porém, devido à ação das águas da chuva, as escórias estavam aflorando em diversos locais. O mesmo foi observado no próprio aterro, resultando na emersão de resíduos em alguns pontos (SESA, 2008).

Durante o transporte, parte do material pode ter se depositado na porção da estrada de terra que corta os dois depósitos e interliga o município de Adrianópolis e a empresa Plumbum.

Além disso, há indícios de que as escórias foram utilizadas como material de aterramento e pavimentação de estradas e ruas, principalmente na região de Vila Mota e Capelinha. Com o trânsito de veículos leves, pode ocorrer a suspensão de partículas finas, e assim, partículas de solo contaminado e de resíduos podem ser espalhadas pelos quintais, pastos e hortas na área ao redor e serem inaladas pelas pessoas que utilizam o local. Deste modo, as estradas não pavimentadas da região representam um risco à saúde humana da população local, principalmente em relação as crianças que brincam na terra e podem levar as mãos e objetos até a boca (SESA, 2008).

4.5.1 Histórico da Contaminação e Relação com os Resíduos Sólidos

Ao longo de décadas de estudos, foi detectada a contaminação na região do Vale do Ribeira.

Eysink et al. (1988) analisaram a concentração de metais potencialmente tóxicos na água, nos sedimentos e em organismos aquáticos de diversos pontos da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, incluindo o rio Ribeira, o Ribeirão das Rochas e o complexo estuarino-lagunar. O ponto de coleta, que recebia os efluentes da Mineradora Rocha e da indústria Plumbum S/A, apresentou os maiores níveis de Pb, Cu, Zn na água, atingindo, respectivamente, 211 µg/L, 35,8 µg/L e 794 µg/L. Os teores de chumbo excederam em 7 vezes o estabelecido pelo CONAMA na época (BRASIL, 1986) para abastecimento e para a preservação da vida aquática. As concentrações no sedimento também foram elevadas: 3.450 µg/g para Pb e 1.470 µg/g para Zn. A partir desse local, as concentrações encontradas decaíam conforme a distância do ponto de coleta aumentava em direção a foz do rio, no complexo estuarino Ribeira-Iguape.

Em 2004, Moraes, Figueiredo e Lafon (2004) constataram o mesmo comportamento nos sedimentos, de modo que, as concentrações de Pb nos sedimentos são mais elevadas no Alto Vale do Ribeira, onde se localizam as minas e a usina de refino, e vão decrescendo ao longo do rio. O mapeamento dos isótopos de Pb nos sedimentos comprovou que as atividades mineradoras são responsáveis pela contaminação por metais neste rio.

Da mesma forma, Rodrigues et al. (2012), em análise da contaminação do rio Ribeira de Iguape, verificaram a concentração de Pb mais elevada no tecido da espécie biomonitora *Anodontites tenebricosus* coletada em Iporanga, no ponto sob influência das minas e da usina de beneficiamento. Este resultado também foi obtido para o bivalve *Corbicula flumínea* (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008b).

Os pontos analisados (área próxima da Mina do Rocha até Iporanga) no estudo de Rodrigues et al. (2012) apresentaram valores de Pb acima dos limites definidos pela Portaria 658/98 da ANVISA para contaminantes inorgânicos em peixes e produtos de pesca e acima dos valores de *background* obtidos da área. Em comparação com estudos envolvendo moluscos bivalves em áreas contaminadas e não contaminadas no mundo, os resultados da pesquisa se encontram em um nível intermediário de contaminação (RODRIGUES et al., 2012).

Corsi e Landim (2003) também verificaram elevadas concentrações de Pb e Zn nos sedimentos do rio Ribeira de Iguape e os autores atribuíram este fato à presença das pilhas de resíduo próximas a drenagem.

Guimarães e Sígolo (2008a), observaram em MEV/EDS, nos sedimentos em suspensão ao longo do Rio Ribeira de Iguape, a ocorrência de pequenas esferas, constituídas de Fe, Ti, Mn, Ca, Zn e Pb que foram associadas as escórias de fundição. Desta forma, concluiu-se que a escória está sendo transportada, através deste sedimento, ao longo do rio, atingindo a região próxima à foz.

Melo et al. (2012) encontraram as maiores concentrações de Pb e outros metais potencialmente tóxicos no ponto de coleta que recebe a água pluvial que percorre a área da fábrica Plumbum. No estudo de Abessa et al. (2014), após um evento chuvoso extremo, o ponto após a usina também apresentou as maiores concentrações para todos os elementos, sugerindo a presença de uma fonte ativa de poluição nesta área.

Dessa forma, evidencia-se que os resíduos sólidos resultantes dos processos de beneficiamento e fundição da empresa Plumbum ainda estão provocando alterações no ambiente do Vale do Ribeira, em função da presença de metais potencialmente tóxicos, principalmente Pb e Zn nos mesmos.

Da mesma forma, os solos da região se encontram contaminados por Pb e Zn, em função, da interferência das atividades de mineração e metalurgia na região de Adrianópolis (KUMMER et al., 2011).

Bosso e Enzweiler (2008) identificaram, através do ensaio de espectrometria de fluorescência de raios-X, na amostra de solo superficial ao longo da estrada que liga a refinaria à vila e na amostra de escória da usina, as concentrações de Pb de 17.550 mg/kg e 33.000 mg/kg, respectivamente. Na composição da escória, além do Pb, foram detectados em quantidades expressivas os elementos As (1.200 mg/kg) e Cd (700 mg/kg).

Em seu estudo, Cunha et al. (2005) analisaram amostras de sangue de 355 crianças dos municípios de Adrianópolis, Ribeira, Iporanga e Cerro Azul, em paralelo, com amostras de água e sedimentos, água da torneira e amostras de solo. Os níveis de Pb encontrados no grupo de referência, Cerro Azul foram de 2 a 5 vezes menores em relação aos níveis nos outros municípios.

Os níveis médios mais elevados de Pb foram encontrados nas crianças que brincavam ao ar livre de Vila Mota e Capelinha, região rural de Adrianópolis, próxima à refinaria (CUNHA et al., 2005). A mesma tendência foi observada no estudo de Paoliello et al. (2002) que englobou 295 crianças dos municípios de Iporanga, Adrianópolis e Ribeira, sendo que o nível médio de Pb no sangue para as crianças que residiam em Vila Mota e Capelinha foi de 11,25 µg/dL, enquanto das outras áreas foi de 4,40 µg/dL.

Dentre os valores obtidos em Vila Mota e Capelinha, foi observado diferenças entre as crianças do sexo masculino (13,40 µg/dL) e feminino (8,90 µg/dL), o que pode ser explicado pelo fato de 67% das crianças que costumam brincar ao ar livre serem do sexo masculino (PAOLIELLO et al., 2002).

Segundo Cunha et al. (2005), os níveis de Pb no sangue da população local estão associados às altas concentrações de Pb encontrados no solo próximo à usina de beneficiamento. A contaminação do solo na área decorre das partículas que se depositaram na região pela emissão atmosférica e pela ressuspensão das partículas mais finas dos resíduos expostos na área, de modo que, a ingestão e inalação de solo e poeira é uma possível rota de contaminação (CUNHA et al., 2005).

A partir da análise de diversos dados obtidos na área, o documento elaborado pela Secretaria de Estado do Paraná, “Avaliação de risco à saúde humana por exposição aos resíduos da Plumbum no Município de Adrianópolis”, concluiu que se configuram como rota de exposição completa, ou seja, rota com todos os elementos que conectam o contaminante à população receptora, em Adrianópolis, no presente e no futuro: o solo superficial, o ar com poeira domiciliar, a água superficial e os sedimentos do Rio Ribeira, os alimentos produzidos nos solos contaminados ou com deposição da poeira contaminada. Em relação, ao solo superficial cita-se o solo superficial da estrada que com a deposição de escórias e partículas resultantes da emissão atmosférica estão atingindo a população de Vila Mota e Capelinha (SESA, 2008).

4.6 Contaminação por Chumbo e Disposição da Escória em Estradas

A contaminação humana por Pb pode ocorrer por meio da ingestão de água, alimentos e partículas de solos contaminados, assim como, pela inalação de partículas de poeira com compostos de Pb (CUNHA et al., 2005).

No caso das crianças, a ingestão de partículas de poeira e solo, ao levar as mãos, brinquedos e comidas até a boca, é a principal rota de absorção do Pb (MURGUEYTIO et al., 1998). Segundo Ng et al. (2015), quando os níveis de Pb são elevados no solo, a ingestão de solo torna-se a rota de exposição mais importante para as pessoas.

Watt, Thorton e Cotter-Howells (1993) comprovaram a presença de grande quantidade de partículas de solo nas mãos das 18 crianças com idades de 1 a 8 anos que participaram do estudo, sendo, nesse caso, a contribuição dos ambientes externos maior do que das fontes dos ambientes internos. Este fato é de grande relevância, uma vez que, as partículas de solo e escória presentes na estrada em estudo estão expostas às crianças que circulam e brincam no local.

Segundo Hettiarachchi e Pierzynski (2004), os estudos *in vivo* relacionados com a ingestão de partículas de Pb adotam que partículas de até 100 μm aderem-se facilmente nas mãos das crianças e que frações de solo de até 250 μm são consideradas adequadas para exprimir as partículas ingeridas.

Em relação à porção inalada, segundo Bright, Richardson e Dodd (2006), apenas os grãos com dimensão inferior a 10 μm alcançam os pulmões, sendo que as partículas maiores são retidas no trato respiratório superior e ingeridas. Ademais, apenas as partículas menores que 3 μm atingem os alvéolos.

Desse modo, destaca-se a importância da análise da dimensão dos grãos existentes na estrada e de suas propriedades, em função deste parâmetro, para a avaliação dos riscos à saúde humana da população local.

Após a introdução do elemento no organismo, este é absorvido, distribuído e excretado, através de diversos processos, com duração e interferências ainda não totalmente conhecidas (MOREIRA; MOREIRA, 2004).

Rabinowitz, Wetherill e Kopple (1976) desenvolveram um modelo para a cinética do metabolismo de Pb no corpo humano, considerando três compartimentos com diferentes

comportamentos: o sangue, com taxa de rotatividade mais rápida e que apresenta uma relação direta com a quantidade de Pb ingerido e a taxa de Pb na urina e nos outros compartimentos; os tecidos moles, com uma taxa de rotatividade semelhante ao sangue e relacionado com a presença de Pb no cabelo, unhas, suor e secreções salivares, gástricas, pancreáticas e biliares; e o esqueleto, com taxa de rotatividade lenta, retendo a maior parte da quantidade de Pb presente no corpo e podendo atuar a longo prazo como dissipador do mesmo.

Nesse sentido, Erkkila et al. (1992) e Nilsson et al. (1991) detectaram níveis elevados de Pb no sangue de trabalhadores aposentados, que estiveram expostos ao Pb no período de carreira, mas desde então, não sofreram exposições superiores aos níveis ambientais normais, indicando a existência de uma fonte interna de Pb.

De fato, estudos confirmam que o Pb armazenado na estrutura óssea pode ser mobilizado sobre condições fisiológicas e patológicas de desmineralização óssea, como nos casos de osteoporose e gravidez (SILBERGELD; SCHWARTZ; MAHAFFEY, 1988).

Silbergeld, Schwartz e Mahaffey (1988), destacam que mesmo a exposição à níveis baixos de Pb, em um longo período de tempo, é perigosa, uma vez que, o Pb armazenado nos ossos pode ser liberado em quantidades toxicologicamente significativas. Deste modo, a identificação e avaliação de qualquer possível fonte de Pb, é de fundamental importância.

A estrada de terra que conecta a refinaria e o município de Adrianópolis pode ser uma importante fonte de contaminação humana, se as partículas de escórias estiverem presentes na área ou se o solo superficial estiver contaminado, uma vez que, a ingestão e inalação de partículas com Pb foi indicada por Cunha et al. (2005) como a principal rota de contaminação no local.

Assim, as partículas constituintes da estrada podem estar sendo ingeridas, principalmente pelas crianças que utilizam o local. Além disso, com a circulação de automóveis, as partículas finas podem ser suspensas e depositarem em hortas da região e/ou serem inaladas pelas pessoas que circulam no local.

Além disso, Bosso e Enzweiler (2008) citam observações frequentes na região próxima a antiga usina de refino, que podem acentuar a absorção de Pb: portas e janelas das casas abertas, solo exposto, sem nenhum material de pavimentação e crianças brincando ao ar livre.

Vale ressaltar ainda que, além da ingestão e inalação de poeiras e solos contaminados, outros fatores influenciam o conteúdo total de Pb absorvido pelo corpo, sendo eles: a absorção no sistema gastrointestinal e no pulmão e a biodisponibilidade do Pb presente no ambiente, que está diretamente ligada com a sua fonte, e ao tamanho da partícula de solo e poeira (O'FLAHERTY, 1995). O termo biodisponibilidade refere-se à quantidade de determinada substância que se encontra em uma forma química no ambiente passível de ser absorvida pelo organismo vivo (HETTIARACHCHI; PIERZYNSKI, 2004).

A extração sequencial é um método que avalia de modo indireto a biodisponibilidade do metal (RAIMONDI, 2014). O ensaio fornece informações acerca das fases químicas dos metais, tornando-se, assim, uma importante ferramenta para a avaliação de riscos relacionados à presença dos mesmos (LU et al., 2015).

Nesse sentido, Kasemodel et al. (2016) verificaram grandes quantidades de Zn, Pb e Cd em amostras de solo no entorno da Mina de Panelas, em uma área com depósitos de escória, e além disso, através do ensaio de extração sequencial observaram que uma quantidade significativa de Cd se encontrava na fração trocável e de carbonato, sendo assim, tido como o elemento mais móvel e biodisponível, apesar de apresentar inicialmente as menores concentrações no solo. Em função da elevada toxicidade do Cd, o solo da região foi considerado um risco à saúde de animais e pessoas.

Em relação à absorção no sistema gastrointestinal, Bosso e Enzweiler (2008) avaliaram a absorção de Pb, a partir de amostras de solo da região de Adrianópolis e de resíduos da mineração, simulando em um ensaio *in vitro* o suco gástrico e as condições no intestino delgado. Para a constituição das amostras de solo, coletou-se nos pontos o material superficial fino, pois estes são mais facilmente suspensos pelos agentes externos, como vento, chuva, tráfego de veículos e crianças brincando, apresentando desta forma, maior probabilidade de serem ingeridos. Os resultados demonstraram alta solubilidade do Pb proveniente da amostra de solo superficial nas condições do estômago, porém, a porcentagem de Pb dissolvida reduziu-se para cerca de 20% na amostra de solo e 2% para a escória, nas condições do intestino, onde ocorre a maior parte da absorção do Pb, devido ao aumento do pH para próximo do neutro.

4.7 Índice de Geoacumulação (Igeo) e Fator de Risco Ecológico (E_rⁱ)

O fator de risco ecológico foi elaborado por Hakanson (1980) para avaliar a contaminação por metais em sedimentos. O índice de geoacumulação também foi inicialmente desenvolvido para avaliar a contaminação em sedimentos por Muller (1969).

Segundo Loska et al. (2013), o índice de geoacumulação se mostrou um instrumento objetivo e coerente na avaliação da contaminação no solo. Deste modo, o índice tem sido amplamente utilizado em estudos relacionados à contaminação por metais tóxicos nos solos (DARKO et al., 2017; KASEMODEL et al., 2016; LOSKA et al., 2013; YAQIN et al., 2008; ZHANG; LV, 2015; ZHEN et al., 2016; ZHU et al., 2010).

O cálculo envolve a razão entre a concentração de um elemento ou substância na amostra analisada e um valor de referência, afim de avaliar a divergência entre os dois.

O valor adotado como referência é aumentado em 1,5 vezes para que possíveis variações naturais na concentração do elemento ou influências antropogênicas não expressivas não interfiram nos cálculos do índice (LOSKA et al., 2013).

Da mesma forma, o fator de risco ecológico (E_rⁱ) tem sido aplicado para avaliar os efeitos da presença dos metais sobre a biota nos solos (JIANG et al., 2014; KASEMODEL et al., 2016; LEE et al., 2010; LU et al., 2015; QIU, 2010; ZHANG; LV, 2015; ZHEN et al., 2016; ZHU et al., 2010). O fator ecológico considera, além da concentração dos metais, os efeitos tóxicos que este pode causar (QIU, 2010).

Lu et al. (2015) utilizaram o Código de Avaliação de Risco (CAR ou RAC) e o fator de risco ecológico para avaliar os riscos associados à presença de metais aos seres vivos e obteve resultados divergentes entre os métodos. O Código de Avaliação de Risco considera a biodisponibilidade, classificando o solo a partir da soma das concentrações de metais nas frações trocáveis e carbonatadas. Já o fator de risco ecológico leva em conta a toxicidade de cada elemento.

Uma vez que, tanto a especiação química quanto a toxicidade de um elemento são fatores importantes para a avaliação de risco, Lu et al. (2015) sugerem o aprimoramento dos métodos. Nesse sentido, Kasemodel et al. (2016) calcularam o fator de risco ecológico, com a concentração total e com a concentração dos metais nas duas fases mais móveis pela análise de extração sequencial.

5 Materiais e Métodos

5.1 Amostragem e Preparação da Amostra

As amostras foram coletadas, em maio de 2015, em uma área de 1m² na estrada de terra que liga a usina Plumbum com o município de Adrianópolis (PR). O ponto de amostragem localiza-se em frente à usina Plumbum (Figura 7).

Figura 7 - Local de coleta da amostra. (a) Indústria Plumbum e (b) Área de coleta.



Fonte: Autora

Em geral, a contaminação causada pelas atividades de refino do Pb, concentra-se nas camadas superficiais do solo, contudo, dependendo de outros fatores pode atingir as camadas de solo mais profundas (ETTLER, 2016). Além disso, as pessoas e animais estão expostas ao contato direto com as partículas presentes na camada superficial do solo.

Deste modo, foi coletado o volume de solo que compunha os primeiros centímetros de toda a extensão da área especificada (1 m²). Após a coleta, a amostra foi seca em estufa a 40°C, até que o peso permanecesse constante, homogeneizada e quarteada, pelo método de pilhas alongadas, para a posterior realização dos ensaios laboratoriais.

Para a amostra total, foram determinados os seguintes parâmetros: potencial hidrogeniônico (pH), o potencial de oxi-redução (Eh), condutividade elétrica (CE) e teor de matéria orgânica (MO). Além disso, foram realizados os ensaios de fluorescência de raios-X (FRX), ensaio de lixiviação, solubilização e extração sequencial.

Os ensaios anteriormente citados fornecem informações importantes sobre a mobilidade ou retenção dos contaminantes no ambiente, por este motivo, foram realizados com a amostra total, representando o solo superficial que ocorre na área.

Como o local de estudo é uma estrada, alguns processos associados ao risco de contaminação humana, são influenciados pelo tamanho das partículas como a suspensão das partículas de escória e solo contaminado no ar pelo tráfego de veículos, a aderência das mesmas nas mãos das pessoas e a inalação ou absorção via oral. Neste caso, a separação por tamanho é fundamental, além disso, é importante verificar se a escória está associada às partículas de menor dimensão.

Para isso, primeiramente, pesou-se a amostra total, e em seguida, a mesma foi peneirada, sob vibração mecânica, em um conjunto de 12 peneiras (2,83 mm; 2 mm; 1,41 mm; 1,00 mm; 0,84 mm; 0,589 mm; 0,42 mm; 0,297 mm; 0,210 mm; 0,149 mm; 0,105 mm; 0,074 mm). O conjunto foi submetido à vibração por 10 minutos e as massas de cada fração foram determinadas.

Além disso, procedeu-se com a separação das amostras resultantes, por meio da utilização de um ímã, em duas porções: não magnética e magnética (Figura 8). Esta separação foi realizada baseando-se na observação de Sampaio (2011) que a maioria das partículas de escória geradas no processamento de fundição do minério de Pb na usina Plumbum do município de Adrianópolis são magnéticas. Da mesma forma, as massas de cada porção foram determinadas.

Figura 8 - Separação da porção magnética e não magnética da amostra. (a) Amostra sendo separada.

(b) Partículas magnéticas retidas no ímã.



Fonte: Autora.

Para as amostras magnéticas e não magnéticas, foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com energia dispersiva (EDS) e fluorescência de raios-X (FRX). Para algumas amostras não houve quantidade suficiente para a realização dos três ensaios, assim, nesses casos selecionou-se um ou dois ensaios para serem

executados, em função da quantidade necessária para cada ensaio e da relevância dos resultados. As amostras e os respectivos ensaios estão explicitados na Tabela 2.

Tabela 2 - Análises químicas realizadas para cada fração granulométrica e porção magnética e não magnética.

Amostra		Ensaio
2,83 mm	Porção Magnética	DRX, MEV e FRX
	Porção Não Magnética	-
2 mm	Porção Magnética	DRX, MEV e FRX
	Porção Não Magnética	
1,41 mm	Porção Magnética	MEV e FRX
	Porção Não Magnética	DRX, MEV e FRX
1 mm	Porção Magnética	DRX, MEV e FRX
	Porção Não Magnética	
0,84 mm	Porção Magnética	DRX, MEV e FRX
	Porção Não Magnética	
0,589 mm	Porção Magnética	DRX, MEV e FRX
	Porção Não Magnética	
0,42 mm	Porção Magnética	MEV e FRX
	Porção Não Magnética	
0,297 mm	Porção Magnética	DRX, MEV e FRX
	Porção Não Magnética	
0,210 mm	Porção Magnética	DRX, MEV e FRX
	Porção Não Magnética	
0,149 mm	Porção Magnética	FRX, DRX e MEV
	Porção Não Magnética	MEV
0,105 mm	Porção Magnética	MEV
	Porção Não Magnética	
0,074 mm	Porção Magnética	MEV
	Porção Não Magnética	
< 0,074 mm	Porção Magnética	MEV e FRX
	Porção Não Magnética	-

Fonte: Autora

5.2 Parâmetros físico-químicos

A determinação do pH baseou-se na metodologia de EMBRAPA (1997). O pH foi obtido utilizando uma solução preparada na proporção de 1:2,5 (amostra/solução), sendo empregado, no caso, 10 g de amostra (solo e escória) e 25 mL de água destilada. A solução resultante foi agitada constantemente durante aproximadamente 5 minutos e, em seguida, permaneceu em repouso durante 60 minutos para a determinação do pH. Para a realização da leitura de pH foi empregado o pHmetro Digimed DM 21 e eletrodo combinado de vidro.

Para a obtenção do potencial de óxido-redução (Eh) e da condutividade elétrica (CE) utilizou-se a mesma solução usada para determinação do pH. Em relação ao Eh, esse parâmetro foi determinado no equipamento pHmetro Micronal B374, a partir do emprego de um eletrodo de anel de platina e eletrodo de referência combinado - Ag/ClAg. Para a obtenção da CE, utilizou-se um condutivímetro Analyser 650 e célula condutimétrica Analyser 7A04.

Estas determinações foram realizadas no Laboratório de Geotecnia do Departamento de Geotecnia da EESC - USP.

5.3 Teor de Matéria Orgânica

A determinação da matéria orgânica foi realizada por meio de calcinação em mufla. Para isso, a massa inicial da amostra foi obtida utilizando balança analítica de precisão digital. Posteriormente, a amostra foi submetida à secagem em mufla em temperatura de 550°C por 4 horas, sendo, então, a massa final determinada.

Figura 9 - Amostras na mufla para determinação do teor de matéria orgânica.



Fonte: Autora

O teor de matéria orgânica é fornecido pela Equação 1 abaixo.

$$M.O. (\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad [\text{Equação 1}]$$

Onde, M.O é o teor de matéria orgânica em porcentagem, M_i representa a massa inicial da amostra em gramas e M_f , a massa final também em gramas.

5.4 Fluorescência de Raios-X (FRX)

O ensaio de fluorescência de raios-X foi realizado na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC).

As concentrações dos elementos presentes nas amostras foram determinadas através do emprego de um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X - PANalytical, modelo MiniPal4, equipado com o programa Omnian (análise semi-quantitativa da amostra). As amostras foram colocadas diretamente no porta-amostra do equipamento utilizado.

5.5 Difração de Raio-X (DRX)

As lâminas previamente preparadas foram analisadas em Difratorômetro de Raios-X Rigaku Ultima IV (radiação de cobre) e o ângulo de difração 2θ variou de 3° a 60° em intervalos de $0,02^\circ/\text{s}$. Este ensaio foi realizado no Instituto de Física de São Carlos (IFSC).

Para a preparação da lâmina, 0,30 g da amostra foi agitada em um agitador mecânico durante 5 minutos em conjunto com 200 mL de água destilada e 50 mL de solução de hexametáfosfato de sódio, utilizado como agente defloculante para auxiliar na dispersão. Após a agitação, a solução foi mantida em repouso por 12 horas e agitada por mais 15 minutos. A solução final foi colocada em um recipiente de plástico com suporte para as lâminas de vidro, e após 3 minutos para que ocorresse a deposição da fração grosseira, a lâmina foi inserida no conjunto. Decorridos 48 horas, a solução foi retirada do recipiente plástico e as lâminas foram secas ao ar. Por fim, os dados do ensaio foram analisados com o auxílio do software Origin 6.0.

5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva (EDS)

As análises de EDS foram realizadas em equipamento Edx Link Analytical (Isis System Series 300), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133eV à 5,9keV e área de 10 mm², acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440. Utilizou-se padrão de cobalto 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. A área da amostra analisada foi de 320 x 320 µm. As fotomicrografias de MEV foram obtidas em

um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (model 7060), operando com feixe de elétrons de 15 kV, corrente de 2,82 A e I probe de 200 pA. As amostras foram recobertas com 6 nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador até o momento da análise.

Figura 10 - Amostras para o ensaio de MEV/EDS.



Fonte: Autora

Este ensaio foi realizado na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC).

5.7 Extração Sequencial

O ensaio de extração sequencial foi realizado conforme metodologia desenvolvida por Silveira et al. (2006), para solos tropicais. A extração foi realizada com 1 g de amostra e, dividida em 7 etapas, utilizando reagentes distintos para a extração dos metais:

Etapa 1) Fração Solúvel/Trocável: a fração solúvel e trocável foi extraída com 15 mL de CaCl_2 0,1 mol/L. A amostra permaneceu sob constante agitação, por 2 horas, em temperatura ambiente;

Etapa 2) Fração Superficialmente Adsorvida: o resíduo obtido a partir da etapa 1 foi utilizado nesta etapa. Esse resíduo ficou em contato por 5 horas, com uma solução de 30 mL de NaOAc 1 mol/L, sendo que o pH desta solução foi ajustado para 5,0, com HOAc. Nesta etapa, a amostra foi mantida sob agitação contínua, à temperatura ambiente;

Etapa 3) Matéria Orgânica: o resíduo da etapa 2 ficou em contato, durante 30 minutos, com uma solução de 5 mL de NaOCl, sendo que o pH desta solução foi ajustado para 8,5. Nesta etapa as amostras foram aquecidas e mantidas em temperatura entre 90-95°C;

Etapa 4) Óxidos de Mn: essa fração foi obtida com o uso de 30 mL de $\text{NH}_2\cdot\text{OH}/\text{HCl}$ 0,05 mol/L. Essa solução foi misturada com o resíduo gerado na etapa 3. O pH desta solução foi ajustado para 2,0. A amostra permaneceu sob agitação, durante 30 minutos, em temperatura ambiente;

Etapa 5) Fração associada aos óxidos de Fe mal cristalizados: O resíduo da etapa 4 foi colocado em contato com 30 mL de ácido oxálico 0,2 mol/L, em conjunto, com oxalato de amônio, em pH 3, por 2 horas, em ambiente com pouca claridade;

Etapa 6) Fração associada aos óxidos de Fe cristalinos: Em seguida, adicionou-se ao resíduo da etapa anterior 40 mL de HCl 6M, que ficou em contato com a amostra por 24h, em temperatura ambiente;

Etapa 7) Fração ligada a matéria orgânica e sulfuretos: 3 mL de HNO_3 (0,02 mol/L) e 5 mL de H_2O_2 30% (ajustado para pH 2,0 com HNO_3) foram adicionados ao resíduo obtido a partir da etapa 6. A amostra foi aquecida progressivamente a 85 °C e mantida a esta temperatura durante 2 h, com agitação ocasional. Uma segunda alíquota de 3 mL de H_2O_2 30% (ajustado para pH 2,0 com HNO_3) foi então adicionada, e a mistura foi novamente aquecida a 85 °C durante 3 h, com agitação intermitente. Após arrefecimento, 5 mL de NH_4OAc 3,2 mol/L em 20% (v/v) de HNO_3 foram adicionados, seguido por diluição até um volume final de 20 mL. Por fim, os tubos foram agitados continuamente durante 30 minutos.

Os extratos obtidos em cada etapa da extração sequencial foram analisados no espectrômetro de absorção atômica de sequência rápida (Varian 240 FS) do Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS) da EESC - USP.

5.8 Ensaios de Solubilização e Lixiviação

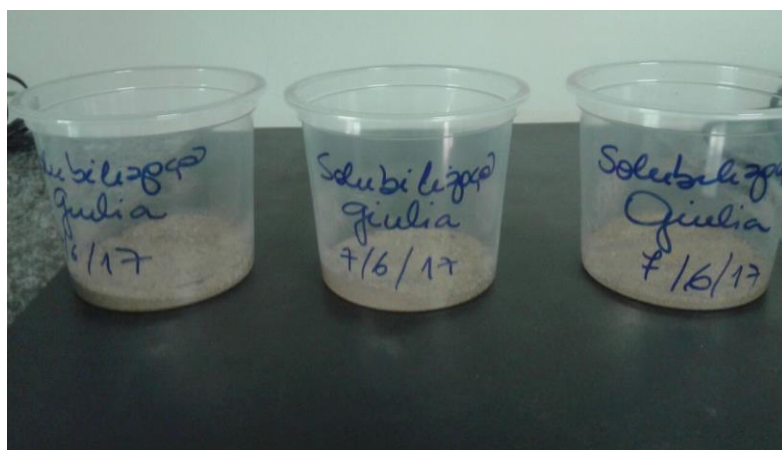
Os ensaios de solubilização e lixiviação foram executados no Laboratório de Geotecnia da EESC-USP, seguindo os procedimentos estabelecidos na norma NBR 10.005 (obtenção do extrato lixiviado) e NBR 10.006 (obtenção do extrato solubilizado) (ABNT, 2004a, 2004b).

Para o ensaio de lixiviação, utilizou-se a solução extratora nº 1, composta de ácido acético glacial, hidróxido de sódio 1,0 N e água ultra-pura (Milli-Q®) e pH de aproximadamente 4,93.

A solução e a amostra foram reunidas, na proporção de 20:1 em massa, correspondendo a 10 gramas de amostra e 200 mL da solução. O conjunto permaneceu sob agitação, com taxa de rotação de 30 rpm, por 18 horas.

No ensaio de solubilização, a amostra foi agitada por 5 minutos na presença de água deionizada, na proporção de amostra/água de 1:4, correspondendo a 50 g de amostra e 200 mL de água. A amostra permaneceu em contato com a água por sete dias.

Figura 11 - Amostra separada para ensaio de solubilização.



Fonte: Autora

Ao final, as amostras foram filtradas por meio de uma membrana de acetato de celulose (0,45 µm) em um equipamento de filtração a vácuo. As concentrações dos elementos presentes nas soluções resultantes foram determinadas por meio de absorção atômica (Espectrofotômetro de Absorção Atômica modelo PinAAcle 900F do fabricante PerkinElmer) no Departamento de Geotecnia da EESC - USP.

Os valores obtidos nos extratos lixiviados e solubilizados foram comparados com os valores preconizados na norma NBR 10.004 (ABNT, 2004).

5.9 Índice de Geoacumulação (I_{geo}) e o Fator de Risco Ecológico (E^i_r)

O índice de geoacumulação (I_{geo}) foi calculado para os elementos Pb e Zn a partir da Equação 2. Os elementos Pb e Zn foram selecionados para a análise de contaminação, uma vez que, os resultados obtidos nos ensaios de FRX, solubilização e lixiviação demonstraram altas concentrações desses metais na amostra e que estes podem ser liberados ao ambiente.

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1.5 B_n} \quad [\text{Eq. 2}]$$

Onde, C_n corresponde à concentração do metal na amostra e B_n à concentração de *background* do elemento no solo, ou seja, o valor natural do elemento na região.

Neste estudo, a concentração média dos metais foi obtida através do ensaio de FRX, realizado em duplicata, para a amostra total e o valor de *background* foi retirado do estudo de Marques (2014). Vale ressaltar que o ensaio de FRX é uma análise semi-quantitativa, ou seja, os valores são obtidos através de informações qualitativas, de modo que, podem não representar as quantidades absolutas da amostra.

Então, a contaminação do solo foi definida em função da classificação do método, explicitada na Tabela 3.

Tabela 3 - Classificação segundo valor do índice de geoacumulação (I_{geo}).

Valor do I_{geo}	Classe	Descrição
0	0	Não poluído
0-1	1	Não poluído a moderadamente poluído
1-2	2	Moderadamente poluído
2-3	3	Moderadamente a altamente poluído
3-4	4	Altamente poluído
4-5	5	Altamente a muito altamente poluído
>5	6	Poluição muito elevada

Fonte: Muller (1969).

O fator de risco ecológico (E_r^i) foi obtido para Pb e Zn a partir da Equação 3 abaixo.

$$E_r^i = T_r^i \times \frac{C_{o-1}^i}{C_n^i} \text{ [Eq. 3]}$$

Onde, C_n^i é o valor de referência adotado, no caso, utilizou-se também a concentração de *background* retirado de Marques (2014) e C_{o-1}^i é a concentração média do elemento (i), sendo utilizado os mesmos valores usados no cálculo do I_{geo} , obtidos através do ensaio de FRX. O T_r^i é o fator tóxico da substância (i), sendo igual a 1 para Zn e 5 para Pb (Hakanson, 1980). A partir do cálculo, a amostra foi classificada segundo a Tabela 4.

Tabela 4 - Classificação segundo o fator de risco ecológico (E_r^i).

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

Fonte: Hakanson (1980).

Em seguida, o fator de risco ecológico foi recalculado adotando-se como C_{o-1}^i a concentração dos elementos Pb e Zn nas frações solúvel/trocável e superficialmente adsorvida resultantes do ensaio de extração sequencial, como realizado por Kasemodel et al. (2016). A partir do fator de risco ecológico modificado, o solo foi classificado novamente.

6 Resultados e Discussão

6.1 Granulometria

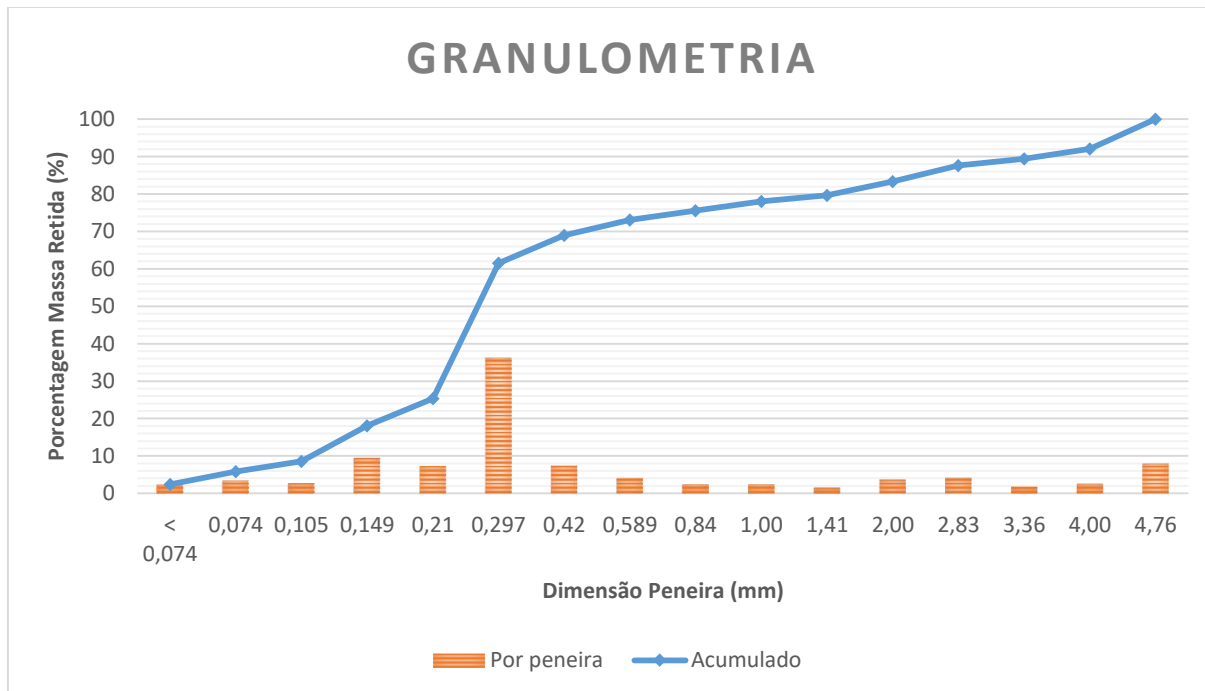
A massa da amostra coletada em 1 m² da estrada em frente a usina de refino Plumbum totalizou 2313 gramas.

A análise granulométrica da amostra demonstrou que há uma predominância da fração fina (Figura 12). De modo que, as partículas com dimensões inferiores a 0,589 mm, representam quase 70% da massa de toda a amostra.

Na Figura 12, observa-se que o crescimento da linha correspondente a porcentagem de massa acumulada adquire maior inclinação entre as frações de 0,42 mm e 0,149 mm, demonstrando a significância dessas frações granulométricas na amostra.

A massa retida na peneira de 4,76 mm também se mostra significativa. Este fato deve-se a presença de pedregulhos com tamanho acima dessa dimensão que, apesar de poucos, possuem grande massa.

Figura 12 - Gráfico com a porcentagem de massa retida por peneira e acumulada.



Fonte: Autora

A dimensão das partículas é uma característica fundamental para a análise dos riscos de contaminação humana, uma vez que, exerce influência direta no processo de suspensão das

partículas e de aderência nas mãos. A Tabela 5 apresenta as dimensões analisadas, em conjunto com a distribuição, em massa e em porcentagem, da amostra em cada uma delas.

Tabela 5 - Massa retida e porcentagem de massa, retida e que passa, em cada peneira.

Peneira (mm)	Massa Retida (g)	Porcentagem de massa (%)	
		Retida	Passante
4,76	184	7,96	92,04
4,00	60	2,59	89,45
3,36	42	1,82	87,64
2,83	100	4,32	83,31
2,00	85	3,67	79,64
1,41	37	1,60	78,04
1,00	57	2,46	75,57
0,84	57	2,46	73,11
0,589	95	4,11	69,00
0,42	173	7,48	61,52
0,297	836	36,14	25,38
0,21	169	7,31	18,07
0,149	220	9,51	8,56
0,105	63	2,72	5,84
0,074	79	3,42	2,42
Fundo (< 0,074)	56	2,42	0,00

Fonte: Autora

Tendo em vista o levantamento realizado por Hettiarachchi e Pierzynski (2004), notou-se que as dimensões abaixo de 250 μm são relevantes para estimativas de partículas ingeridas. Na amostra analisada, 25% da massa total é representada por partículas de dimensões inferiores a esta.

Por outro lado, observou-se que uma pequena quantidade de material permaneceu no fundo do conjunto de peneiras, representando as partículas com dimensões menores que 74 μm . Considerando que apenas partículas com dimensões abaixo de 10 μm alcançam os pulmões, pode-se inferir que a inalação seja uma via de exposição secundária quando comparada com a ingestão.

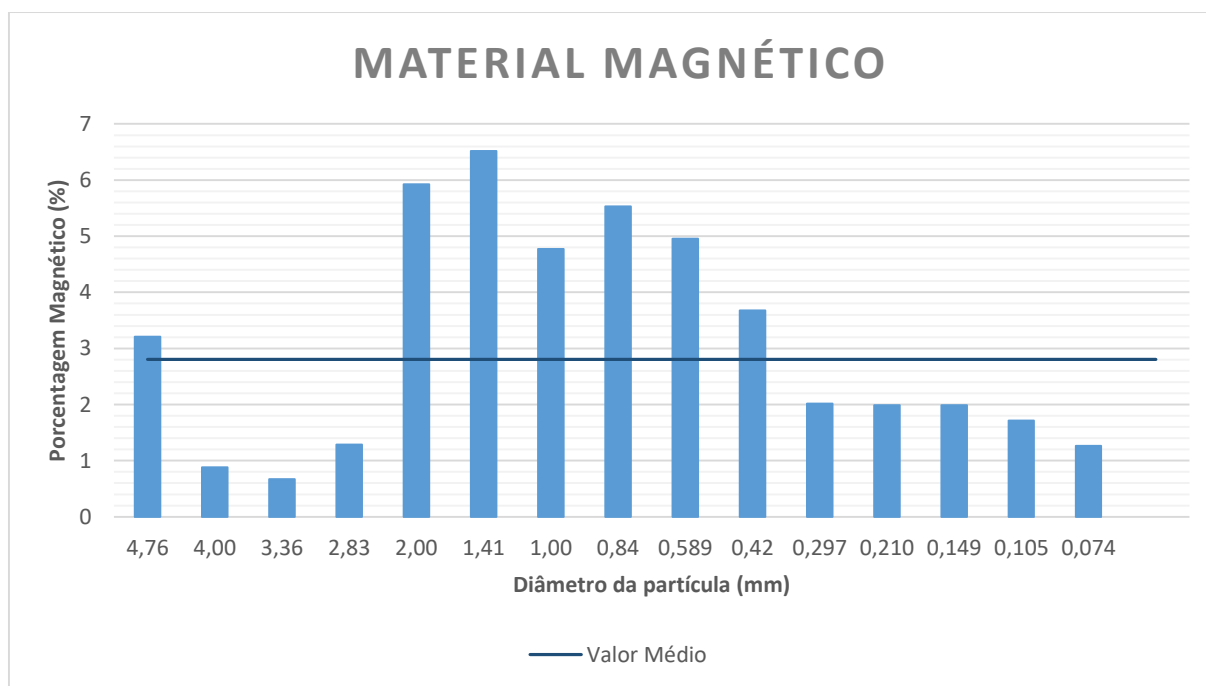
6.2 Material Magnético

Segundo Sampaio (2011), as partículas de escória geradas pela usina Plumbum (Adrianópolis – PR) são, em sua maioria, magnéticas. Deste modo, procedeu-se com a separação da porção magnética e não magnética, visando comprovar a presença da escória na estrada e avaliar sua influência nas diferentes frações do solo que compõem a estrada de terra. A massa de material magnético separado totalizou 59,8 gramas, ou seja, apenas 2,8% do total da amostra.

Em relação a massa de cada fração granulométrica, a porcentagem de material magnético variou de 0,67% até 6,52%. De modo geral, verificou-se que as frações com maiores porcentagens de material magnético foram (em ordem decrescente de quantidade de material magnético): 1,41 mm, 2,00 mm, 0,84 mm, 0,589 mm e 1,00 mm (Figura 13).

Observa-se que a porção magnética está distribuída entre todas as frações granulométricas.

Figura 13 - Porcentagem de material magnético separado em cada fração granulométrica.



Fonte: Autora

Extrapolando a análise para a área da estrada, como a amostra total de 2.313,00 gramas foi coletada em 1 m², o material magnético representa aproximadamente 0,05 m² da área de coleta.

6.3 Composição Química e Mineralógica

6.3.1 Fluorescência de Raios-X

Os elementos químicos que compõem a amostra foram obtidos através do ensaio de fluorescência de raio-X (FRX). O resultado do ensaio está descrito na Tabela 6, de forma que, pode-se observar que a amostra analisada é constituída principalmente por Si (12%), K (4,5%), Ca (4,4%), Fe (2,7%), Al (2,6%) e Mn (2,6%). Os metais potencialmente tóxicos tipicamente associados com a escória de fundição (Pb, Zn, Cu e Cd) também foram detectados.

As concentrações de Pb, Zn e Cd foram encontradas por meio da conversão das porcentagens de óxidos dos elementos na amostra, obtidas pelo ensaio de FRX, para unidades de massa. Os teores resultantes foram, respectivamente, 1174,32 mg/kg de Pb, 992,19 mg/kg de Zn e 332,65 mg/kg de Cd.

Tabela 6 - Resultados ensaio de Fluorescência de Raios-X para a amostra total.

Elementos	Média (% m/m)
Silício (Si)	12,46
Potássio (K)	4,54
Cálcio (Ca)	4,42
Ferro (Fe)	2,69
Alumínio (Al)	2,60
Manganês (Mn)	2,06
Cloro (Cl)	1,23
Titânio (Ti)	0,63
Chumbo (Pb)	0,26
Estrôncio (Sr)	0,18
Zircônio (Zr)	0,12
Zinco (Zn)	0,11
Rubídio (Rb)	0,10
Índio (In)	0,09
Cobre (Cu)	0,08
Írídio (Ir)	0,08
Cádmio (Cd)	0,08
Continua	

Conclusão	
Elementos	Média (% m/m)
Fósforo (P)	0,05
Crômio (Cr)	0,04
Európio (Eu)	0,02
Níquel (Ni)	0,02
Vanádio (V)	0,01
Arsênio (As)	0,01

Fonte: Autora

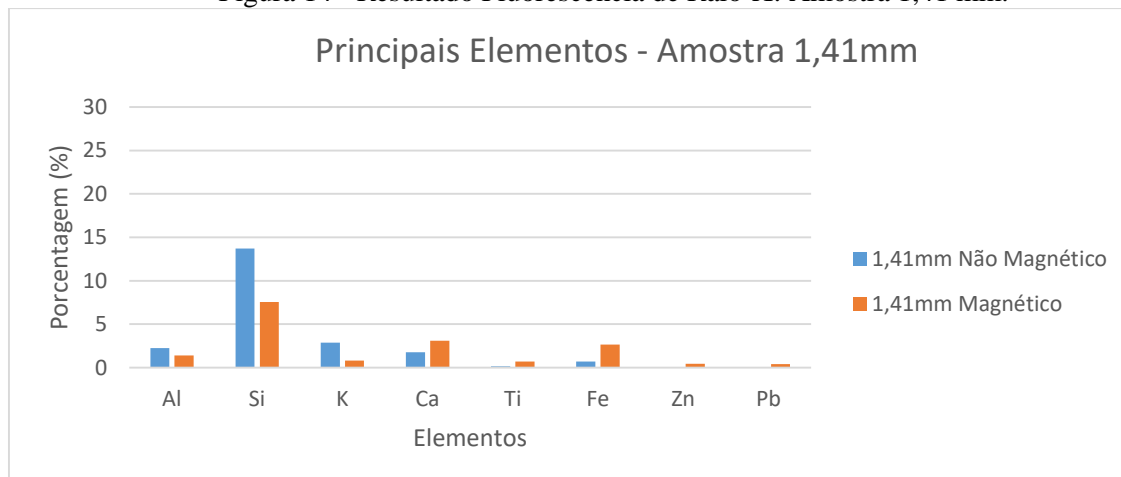
A determinação dos elementos por FRX foi realizada também com a amostra separada em frações granulométricas e porções magnética e não magnética.

Primeiramente, comparando as diferentes porções de cada fração, notou-se um padrão: o Si e o K apresentam as maiores porcentagens nas amostras não magnéticas, enquanto, o Fe, Zn e Pb se encontram em grandes quantidades nas amostras magnéticas.

O elemento Ca se encontra presente em quantidades similares nas porções magnéticas e não magnéticas, apesar de estar em maiores concentrações principalmente nas amostras magnéticas. Da mesma forma, o Cd exibiu quantidades semelhantes entre as duas porções, excetuando as frações de 0,297 mm e 0,210 mm, nas quais verificou-se quantidades significativamente maiores na porção magnética.

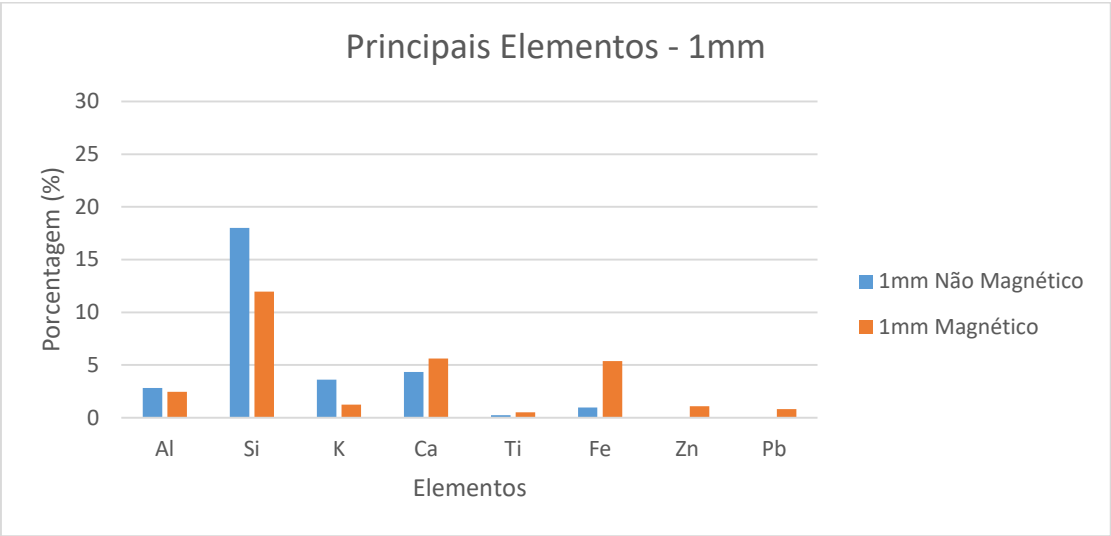
O alumínio predominou na porção não magnética nas frações de 1,41 mm e 1,00 mm e na porção magnética nas outras frações. As Figuras 14 a 20, explicitam esses resultados.

Figura 14 - Resultado Fluorescência de Raio-X: Amostra 1,41 mm.



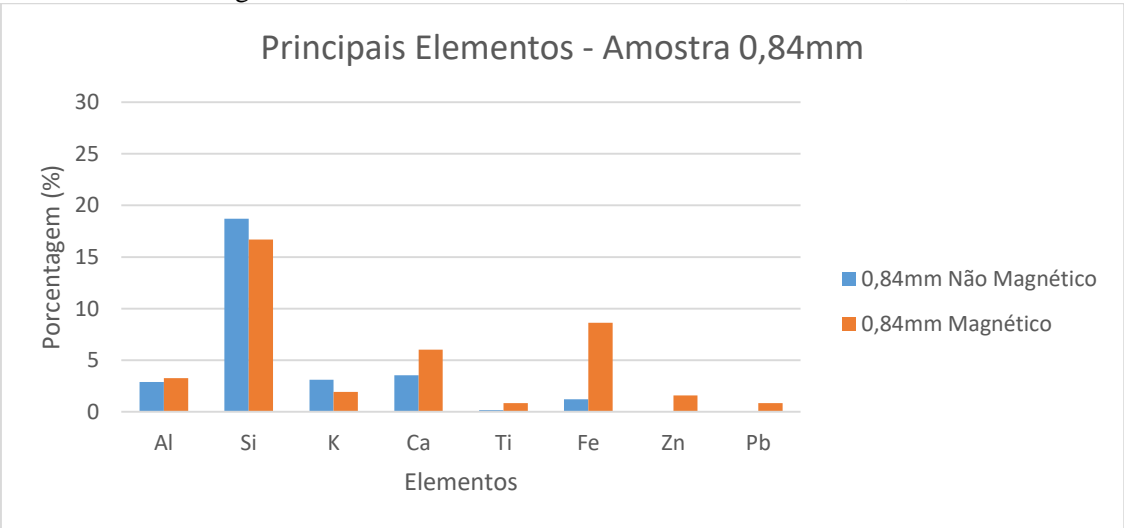
Fonte: Autora

Figura 15 - Resultado Fluorescência de Raio-X: Amostra 1 mm.



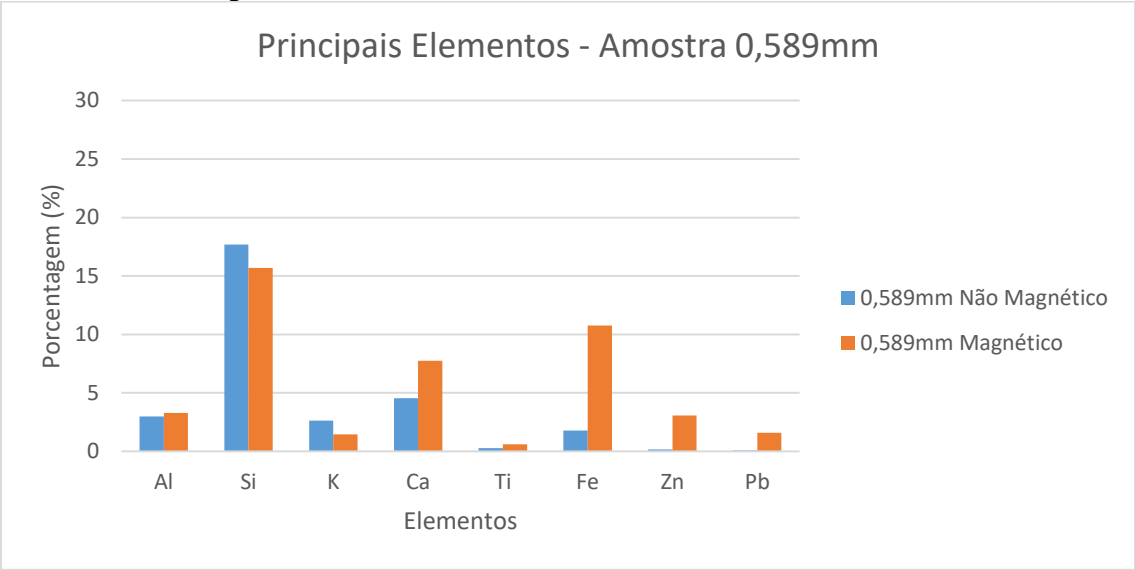
Fonte: Autora

Figura 16 - Resultado Fluorescência de Raio-X: Amostra 0,84 mm.



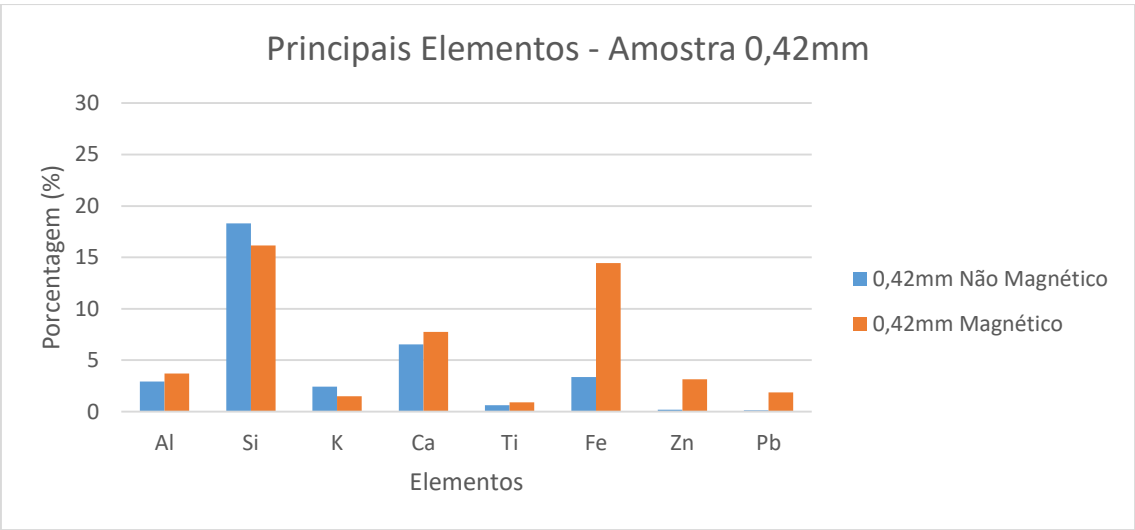
Fonte: Autora

Figura 17 - Resultado Fluorescência de Raio-X: Amostra 0,589 mm.



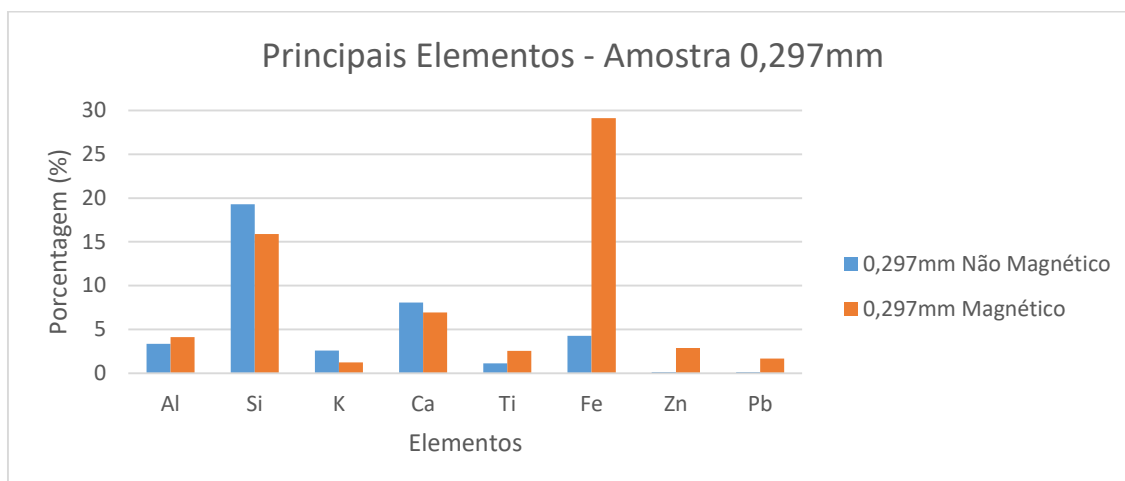
Fonte: Autora

Figura 18 - Resultado Fluorescência de Raio-X: Amostra 0,42mm.



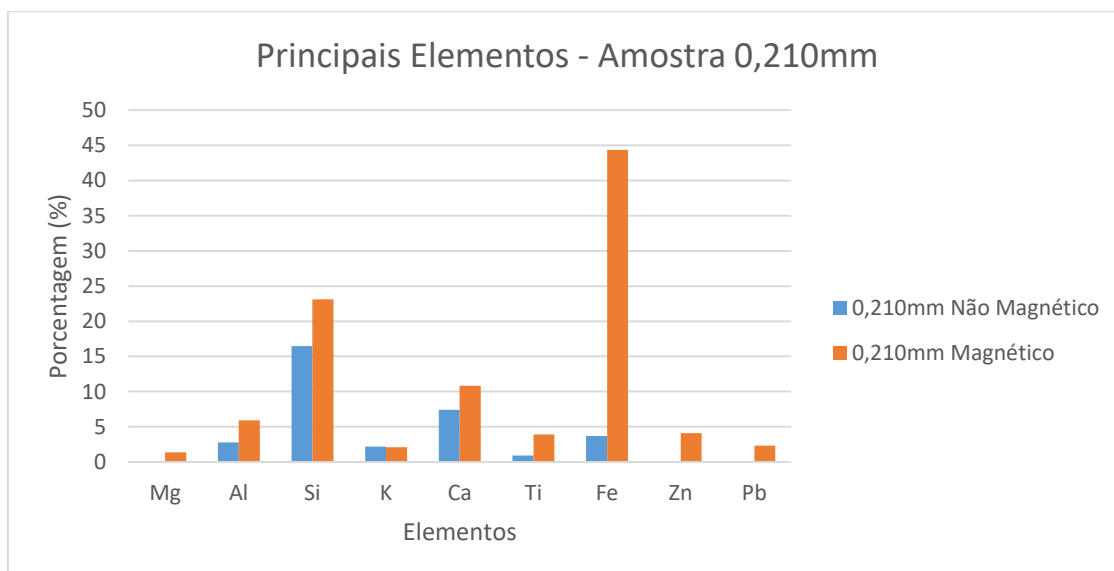
Fonte: Autora

Figura 19 - Resultado Fluorescência de Raio-X: Amostra 0,297 mm.



Fonte: Autora

Figura 20 - Resultado Fluorescência de Raio-X: Amostra 0,210 mm.



Fonte: Autora

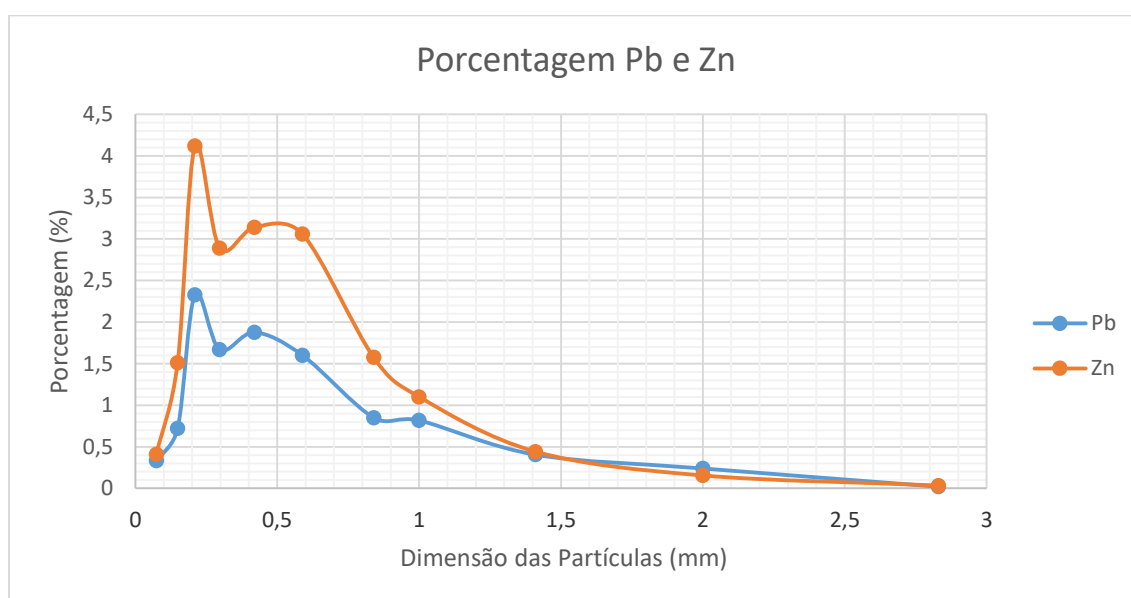
Os resultados obtidos na FRX estão em concordância com Sampaio (2011), que analisando a escória coletada no novo depósito, concluiu que a porção magnética continha maiores concentrações de Fe. Além disso, visando analisar a possível contaminação do rio Ribeira de Iguape pelas escórias, Guimarães e Sígolo (2008b) também constataram concentrações mais elevadas de Pb e Zn na porção magnética dos sedimentos analisados. Os teores de Zn chegaram a ser 10 vezes mais elevados do que os encontrados na porção não magnética.

Além disso, dentre as amostras magnéticas, observou-se as maiores porcentagens de metais potencialmente tóxicos na fração fina, sendo a mais crítica a fração de 0,210 mm. Como

as partículas menores que 250 μm podem ser ingeridas pelas pessoas, este fato contribui para a contaminação humana na região.

As concentrações de Pb e Zn apresentaram comportamentos similares: aumentando conforme a fração granulométrica diminui, com uma pequena queda na fração de 0,297 mm, e atingindo o máximo em 0,210 mm (Figura 21). O comportamento similar desses elementos e o fato de que são elementos constituintes de escória de fundição de Pb, sugere que a origem dos mesmos na amostra seja o resíduo.

Figura 21 - Porcentagem de Pb e Zn nas amostras em função da dimensão das partículas.



Fonte: Autora

O Fe e o Cd predominaram nas partículas com dimensões menores que 0,210 mm.

Da mesma forma, os maiores teores de Cu prevaleceram no material que ficou retido nas peneiras de 0,589 mm e 0,210 mm.

Dentre os metais, destaca-se também o As e o Mn que praticamente não foram detectados nas amostras não magnéticas, mas apresentaram quantidades consideráveis nas amostras magnéticas.

6.3.2 Difratometria de Raios-X

Os principais minerais detectados por meio do ensaio de DRX foram o quartzo, feldspato potássico, micas e sillimanita.

A fração magnética é composta principalmente por quartzo, feldspato, micas e sillimanita ocorrendo, ainda, em determinadas frações hematita, muscovita, piroxênios, calcita e aragonita. Na fração magnética, os minerais predominantes são quartzo, magnetita, calcita, muscovita, sillimanita além de feldspato, micas, caulinita, biotita, vermiculita, ilmenita, pirita, goethita e esmectita (Tabela 7).

Tabela 7 - Minerais detectados para cada amostra por meio do ensaio de DRX.

Fração	Não magnético	Magnético
<0,074	-	Vermiculita, Micas, Magnetita e Ilmenita.
0,149	-	Quartzo, Sillimanita, Feldspato potássico, Magnetita, Pirita e Caulinita.
0,210	Quartzo, Hematita, Micas, Feldspato e Piroxênios.	Quartzo, Sillimanita, Micas, Calcita, Feldspato potássico, Magnetita e Caulinita.
0,297	Quartzo, Sillimanita, Feldspato potássico e Muscovita.	Micas, Muscovita, Ilmenita, Caulinita, Magnetita, Sillimanita e Esmectita.
0,42	Quartzo, Feldspato potássico, Muscovita e Hematita.	Quartzo, Micas, Feldspato potássico, Calcita, Caulinita, Goethita e Biotita.
0,589	Micas, Feldspato potássico e Quartzo.	Quartzo, Vermiculita e Muscovita.
0,84	Micas, Feldspato potássico, Caulinita, Quartzo.	Quartzo, Sillimanita e Calcita.
1	Quartzo, Feldspato potássico e Sillimanita.	Sillimanita, Calcita e Biotita.
1,41	Micas, Feldspato potássico.	-
2	Quartzo, Sillimanita, Aragonita, Piroxênios e Calcita.	Vermiculita, Muscovita, Esmectita e Biotita.
2,83	-	Quartzo, Feldspato potássico, Muscovita, Magnetita, Sillimanita e Calcita.

Fonte: Autora

Os minerais descritos anteriormente e sua respectiva composição química estão expostos na Tabela 8. A abundância dos elementos Si, Al e K na composição química da amostra (detectada pelo ensaio de FRX) está relacionada aos minerais encontrados amplamente no solo superficial coletado, tanto nas porções magnéticas quanto nas não magnéticas, como quartzo, feldspato potássico, micas e sillimanita. A presença de caulinita e calcita em ambas as porções justifica a ocorrência similar do Ca entre as mesmas.

Da mesma forma, as maiores concentrações de Fe nas amostras magnéticas podem estar associadas com os minerais biotita, pirita, goethita e magnetita.

Tabela 8 - Composição química e ocorrência dos minerais detectados.

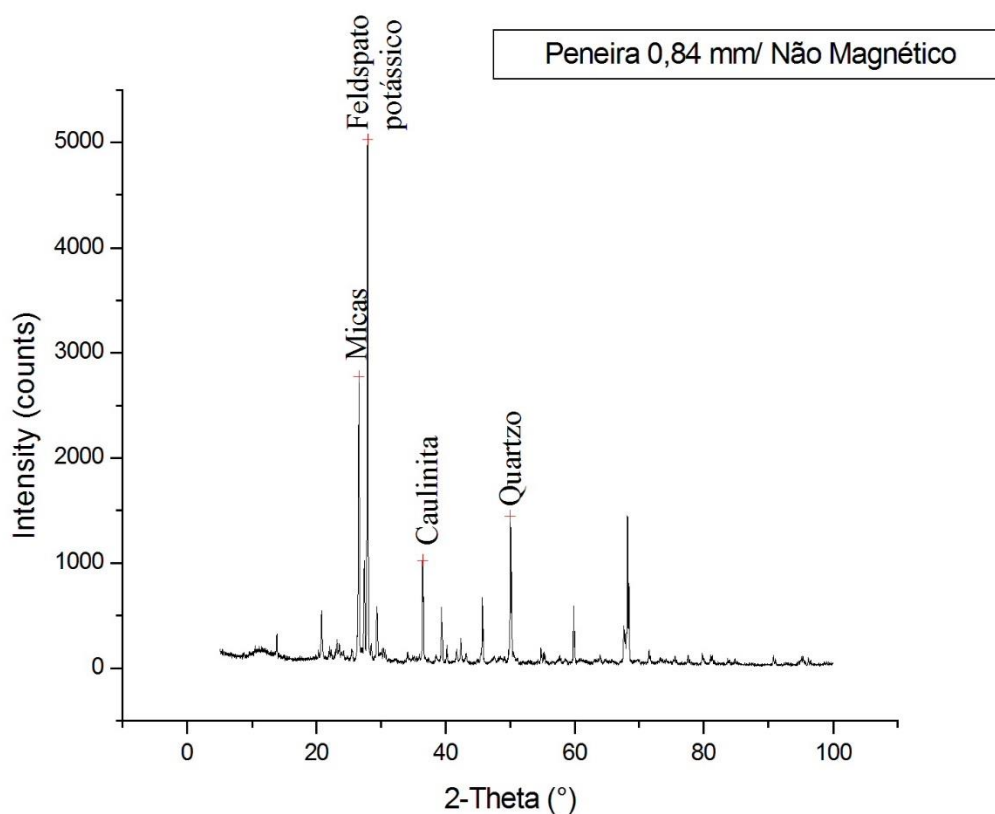
Mineral	Fórmula Química	Ocorrência
Quartzo	SiO_2	Magnético/Não magnético
Biotita	$\text{K}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_{6-4}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Ti})_{0-2}\text{Si}_{6-5}\text{Al}_{2-3}\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_4$	Magnético
Calcita	CaCO_3	Magnético/Não magnético
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Magnético/Não magnético
Hematita	Fe_2O_3	Não magnético
Pirita	FeS_2	Magnético
Sillimanita	Al_2SiO_5	Magnético/Não magnético
Magnetita	Fe_3O_4	Magnético
Vermiculita	$(\text{Mg}, \text{Ca})_{0.7}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_{6.0}[(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Magnético
Muscovita	$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$	Magnético/Não magnético
Feldspato potássico	KAlSi_3O_8	Magnético/Não magnético
Micas	Grupo compostos por tetraedros de silício, em conjunto, com Mg e/ou Al e outros elementos.	Magnético/Não magnético
Aragonita	CaCO_3	Não magnético
Goethita	$\text{FeO}(\text{OH})$	Magnético

Fonte: Adaptado de Machado et al. [entre 2000 e 2003]

Por outro lado, não foram identificados minerais que contenham metais, como Pb e Zn, em sua composição química. Desta forma, o ensaio indica que a ocorrência desses elementos não é de origem natural.

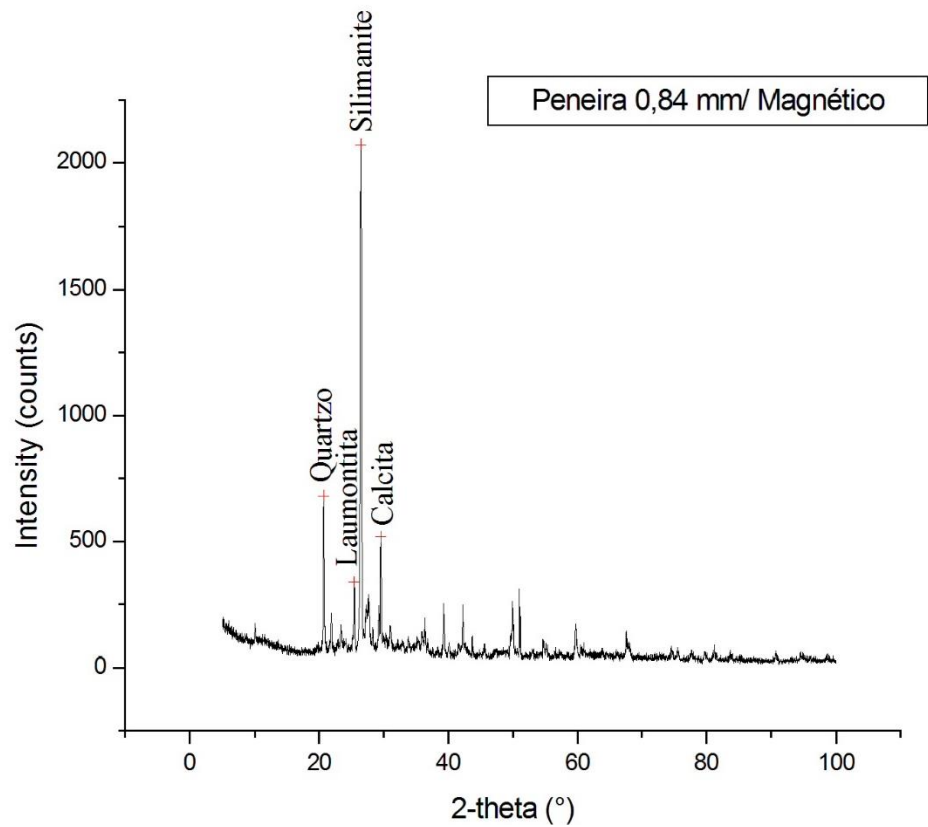
Além disso, os gráficos de DRX das amostras magnéticas apresentaram ruídos. Essas interferências estão menos nítidas para as frações de 1 mm, 0,84 mm (Figura 22 e 23) e 0,297mm (Figura 24 e 25).

Figura 22 - Gráfico de DRX da amostra 0,84 mm, porção não magnética.



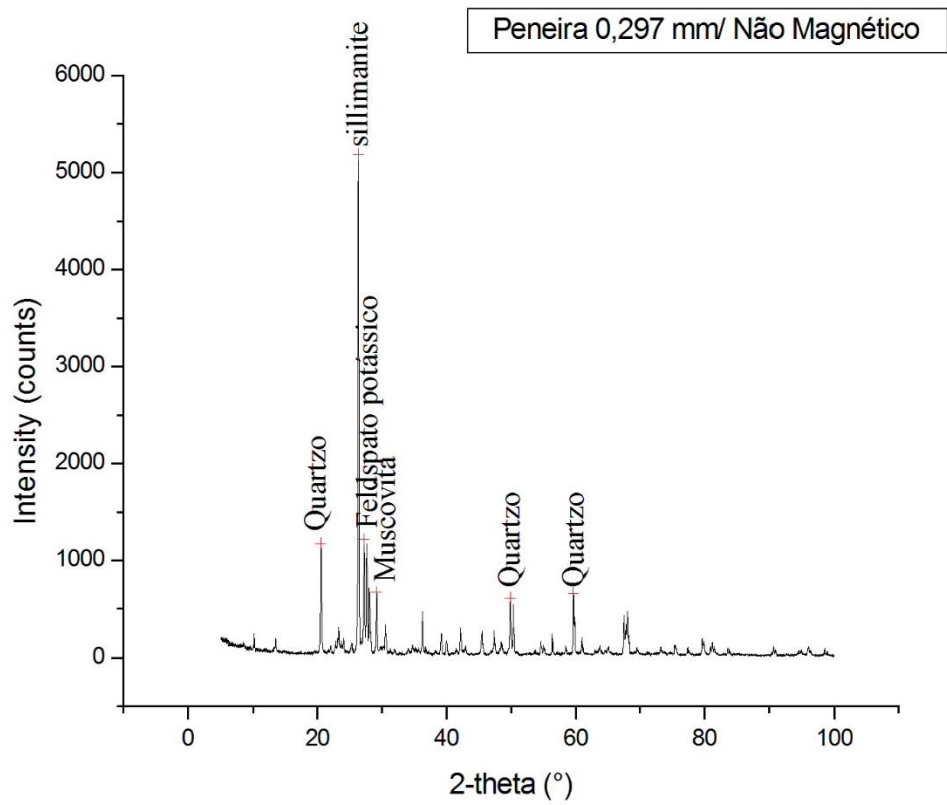
Fonte: Autora.

Figura 23 - Gráfico de DRX da amostra 0,84 mm, porção magnética.



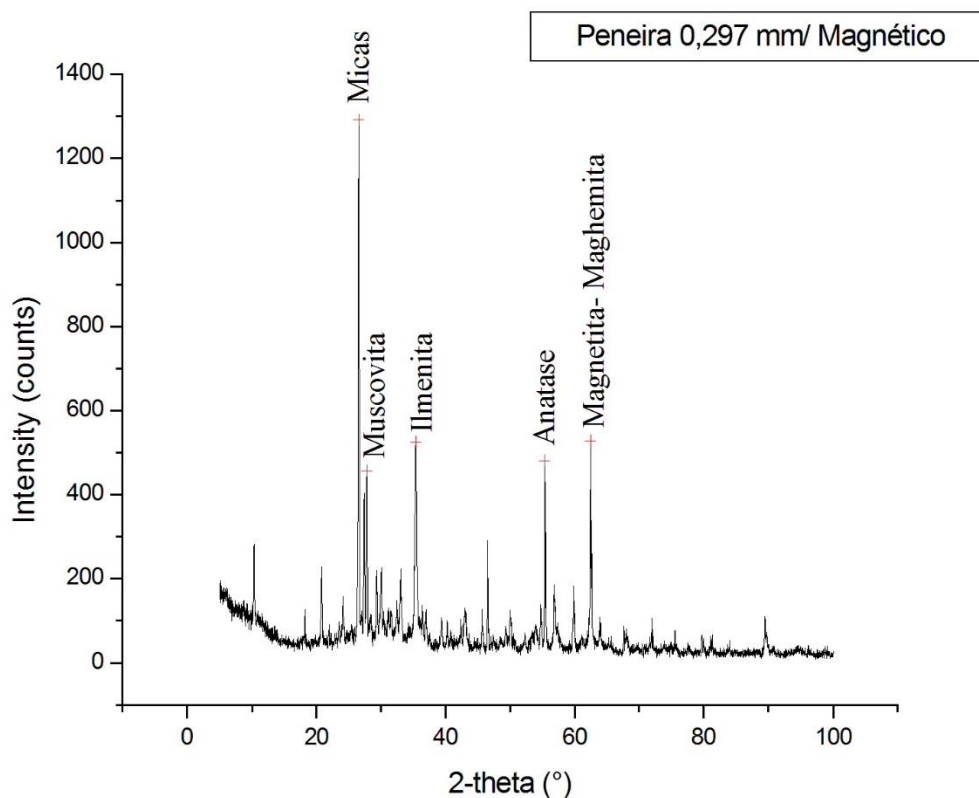
Fonte: Autora.

Figura 24 - Gráfico de DRX da amostra 0,297 mm, porção não magnética.



Fonte: Autora.

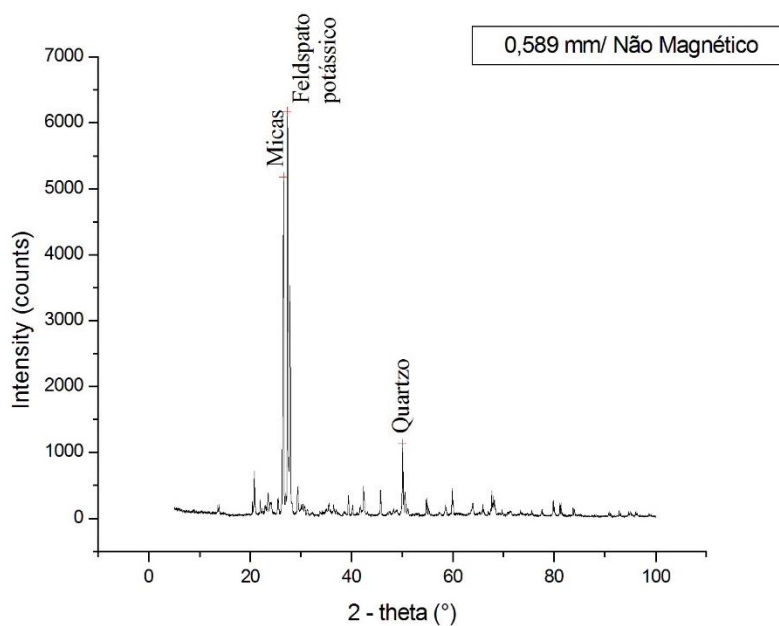
Figura 25 - Gráfico de DRX da amostra 0,297 mm, porção magnética.



Fonte: Autora.

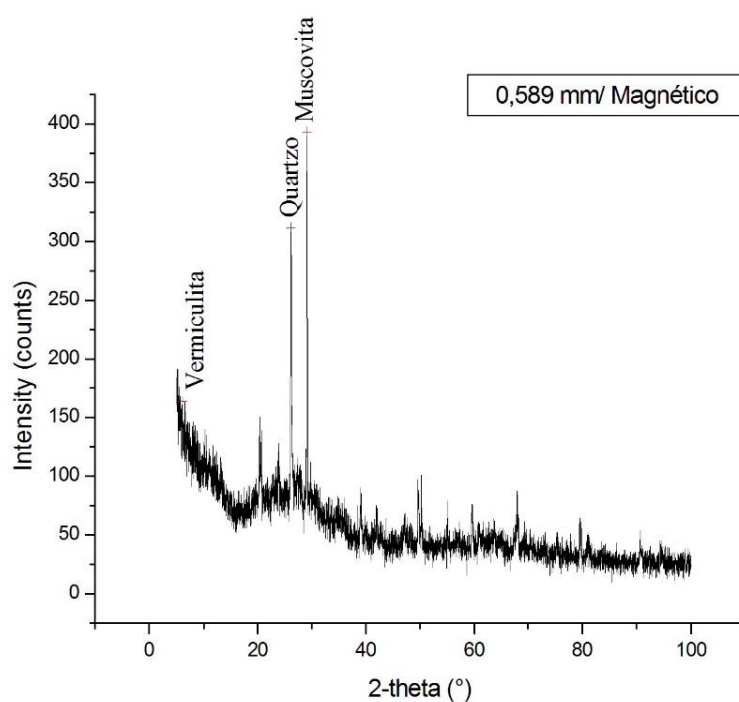
Nas frações <0,074 mm, 0,149 mm, 0,210 mm, 0,589 mm (Figura 26 e 27) e 2 mm (Figura 28 e 29) a interferência no sinal torna-se mais acentuada. A presença da escória, material não natural, amorfo pode causar este tipo de efeito nos gráficos resultantes no ensaio.

Figura 26 - Gráfico de DRX da amostra 0,589 mm, porção não magnética.



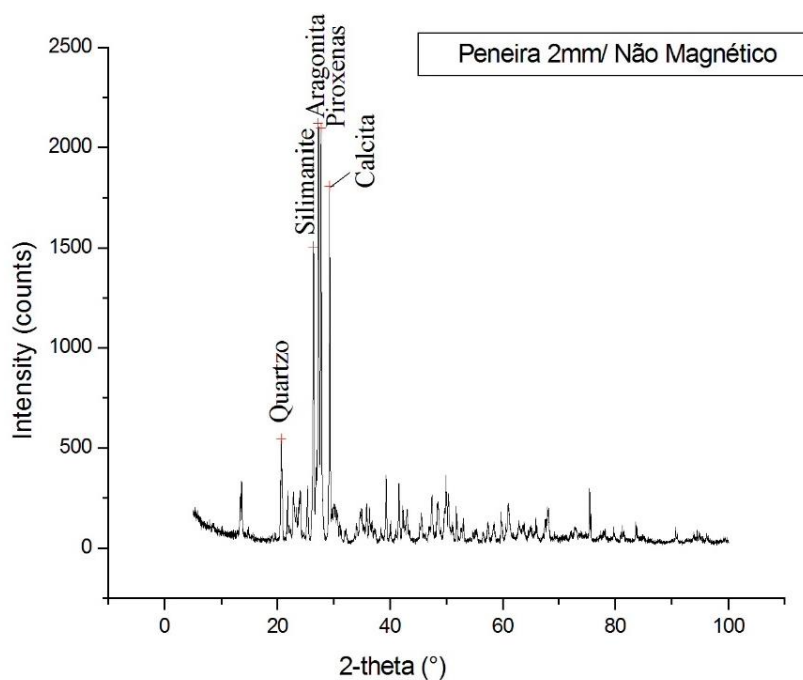
Fonte: Autora.

Figura 27- Gráfico de DRX da amostra 0,589 mm, porção magnética.



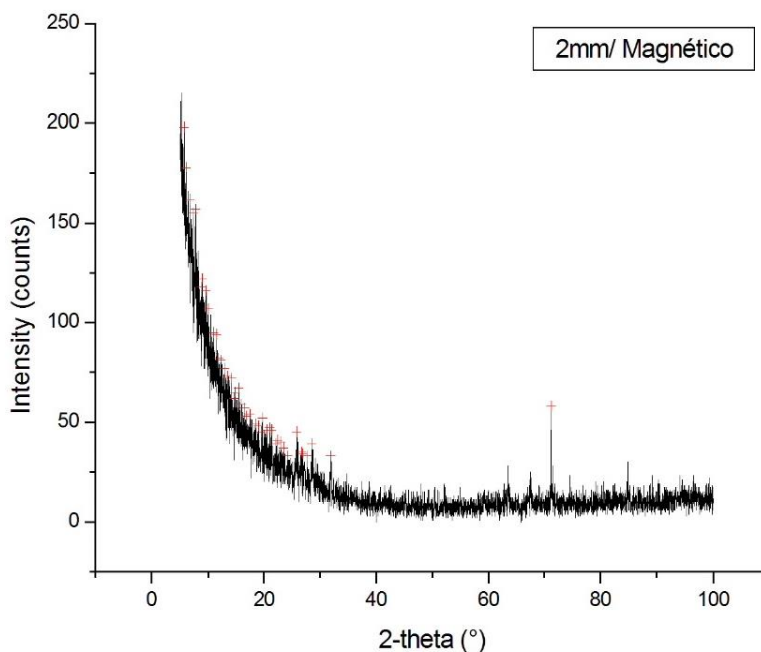
Fonte: Autora.

Figura 28 - Gráfico de DRX da amostra 2 mm, porção não magnética.



Fonte: Autora.

Figura 29 - Gráfico de DRX da amostra 2 mm, porção magnética.



Fonte: Autora.

6.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para complementar as análises anteriores, a morfologia das partículas foi examinada através da microscopia eletrônica de varredura. O ensaio de EDS possibilitou também a avaliação da composição química de diferentes grãos da amostra.

Em geral, a principal diferença entre a porção magnética e não magnética das amostras foram as concentrações de Si e Fe.

O elemento Si foi verificado na totalidade das amostras, contudo as maiores porcentagens ocorreram em grãos na porção não magnética, e em conjunto, com determinados elementos (O, Al, Si, K, Fe). Deste modo, a elevada quantidade deste elemento foi atribuída a presença de diversos minerais: quartzo (SiO_2), sillimanita (Al_2SiO_5), feldspato potássico (KAlSi_3O_8), muscovita, biotita e outros minerais do grupo das micas.

Por outro lado, as maiores concentrações de Fe foram detectadas sobretudo em grãos na porção magnética das amostras, concomitantemente, com elevadas quantidades de oxigênio e titânio, designando os minerais magnetita (Fe_3O_4), ilmenita (FeTiO_3) e goethita (FeO-OH). Além dos minerais, o Fe em concentrações entre 10 e 30% associado com altos teores de Pb e Zn, indicou a presença da escória nas amostras.

A detecção de partículas de escória foi possível em todas as amostras, a partir da constatação de grãos constituídos quimicamente de Pb, Zn e Fe ou de Fe e Zn.

A forte presença do Zn nas escórias se deve à aplicação do elemento para separar Ag, Au e Cu do Pb no processo industrial (RODRIGUES et al., 2012).

Na Tabela 9 e 10 está explicitada a composição química de alguns grãos destacados como escória.

Tabela 9 - Composição química (% m/m) de partículas de escória analisadas.

	0,074 mm	0,105 mm		0,149 mm		0,21 mm		0,297 mm
	M	M	NM	M	NM	M	M	M
C	23,63	0,00	0,00	0,00	16,60	14,80	6,53	22,33
O	43,99	42,15	29,66	39,09	33,04	37,50	22,02	26,98
Mg	0,69	1,04	1,29	1,17	1,08	0,00	0,00	0,80
Al	3,02	3,27	3,48	3,43	2,91	6,32	1,92	0,00
Si	10,43	13,10	12,09	15,41	10,77	10,83	10,39	9,14
S	0,00	0,00	0,72	0,00	1,62	0,00	0,00	0,37
K	0,74	0,00	0,72	0,85	0,79	0,97	0,70	0,00
Ca	0,00	17,84	14,57	10,95	11,55	2,41	11,32	3,13
Ti	0,29	0,00	0,26	0,00	0,00	0,48	0,00	0,56
Fe	11,42	13,01	27,43	15,87	13,51	9,59	22,21	21,44
Mn	0,00	1,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28
Pb	3,51	0,00	0,00	6,83	0,00	15,33	4,51	9,88
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,12	0,00
Zn	2,27	8,58	9,78	6,39	6,98	2,01	18,29	5,11

Fonte: Autora

* M: amostra magnética; NM: amostra não magnética.

Tabela 10 - Composição química (% m/m) de partículas de escória analisadas.

	0,42 mm		0,589 mm		0,84 mm	1mm		1,41 mm	
	M	NM	M	NM	NM	M	NM	M	NM
C	6,67	9,26	12,92	13,22	23,58	21,67	17,77	14,48	17,91
O	18,47	22,49	23,29	24,38	40,64	30,98	28,35	36,77	35,25
Mg	0,89	0,67	0,00	0,48	0,69	0,66	0,73	0,00	2,14
Al	2,88	1,90	3,65	2,87	1,76	1,85	2,24	2,59	2,70
Si	9,56	13,05	10,66	12,40	8,13	7,23	7,97	9,95	11,82
S	0,00	0,72	0,00	0,00	0,00	0,19	0,72	0,42	0,00
K	0,71	0,42	0,85	0,69	0,29	0,00	0,00	0,53	0,87
Ca	9,27	7,75	11,44	0,00	4,95	1,66	9,14	10,13	0,00
Ti	0,00	0,00	0,52	0,57	0,33	0,34	0,85	0,00	0,00
Fe	22,34	29,40	17,49	22,27	10,64	18,89	16,98	10,59	9,81
Mn	0,00	0,00	0,69	0,00	0,00	0,19	0,32	0,00	0,00
Pb	5,24	11,07	2,83	9,18	6,83	7,51	1,90	1,40	5,19
Ba	1,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,40	2,21
Zn	22,37	3,28	15,65	13,53	1,83	8,85	13,02	9,73	11,93

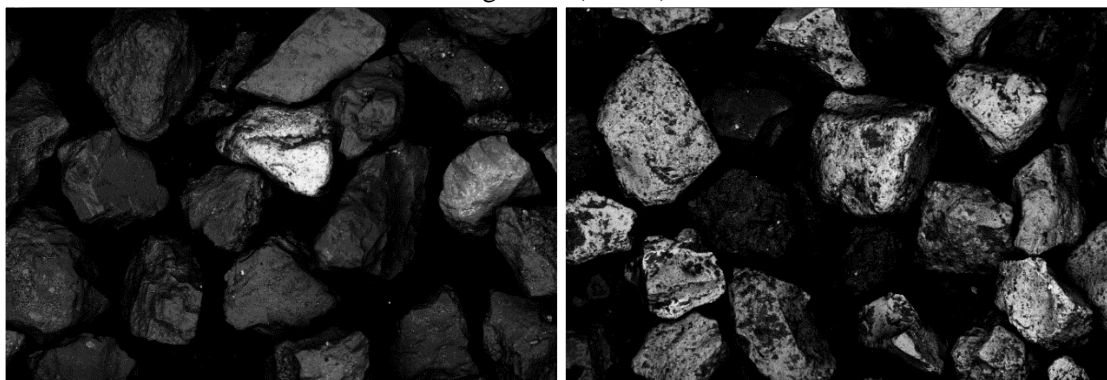
Fonte: Autora

* M: amostra magnética; NM: amostra não magnética.

As imagens em MEV ilustram esses resultados, principalmente pela diferença de coloração (escuro/claro) e aspecto (liso/rugoso) da superfície dos grãos. As partículas de escória tipicamente apresentam coloração clara, em função da presença dos metais, e aspecto rugoso devido às bolhas de gases do processo de fundição.

Deste modo, observou-se que as amostras magnéticas são compostas, em sua maioria, por grãos de escória. Contudo, vale ressaltar que partículas de escória também foram verificadas, em menor quantidade, na porção não magnética (Figura 30).

Figura 30 - Imagem em MEV da fração 0,589 mm, porção não magnética (esquerda) e porção magnética (direita).



Fonte: Autora

No caso da fração de 0,297 mm, na porção magnética, é possível observar partículas de escória com diferentes composições: Pb, C e O (Grão 4), Pb, Zn e Fe (Grão 3) e Fe e Zn (Grão 1 e 2).

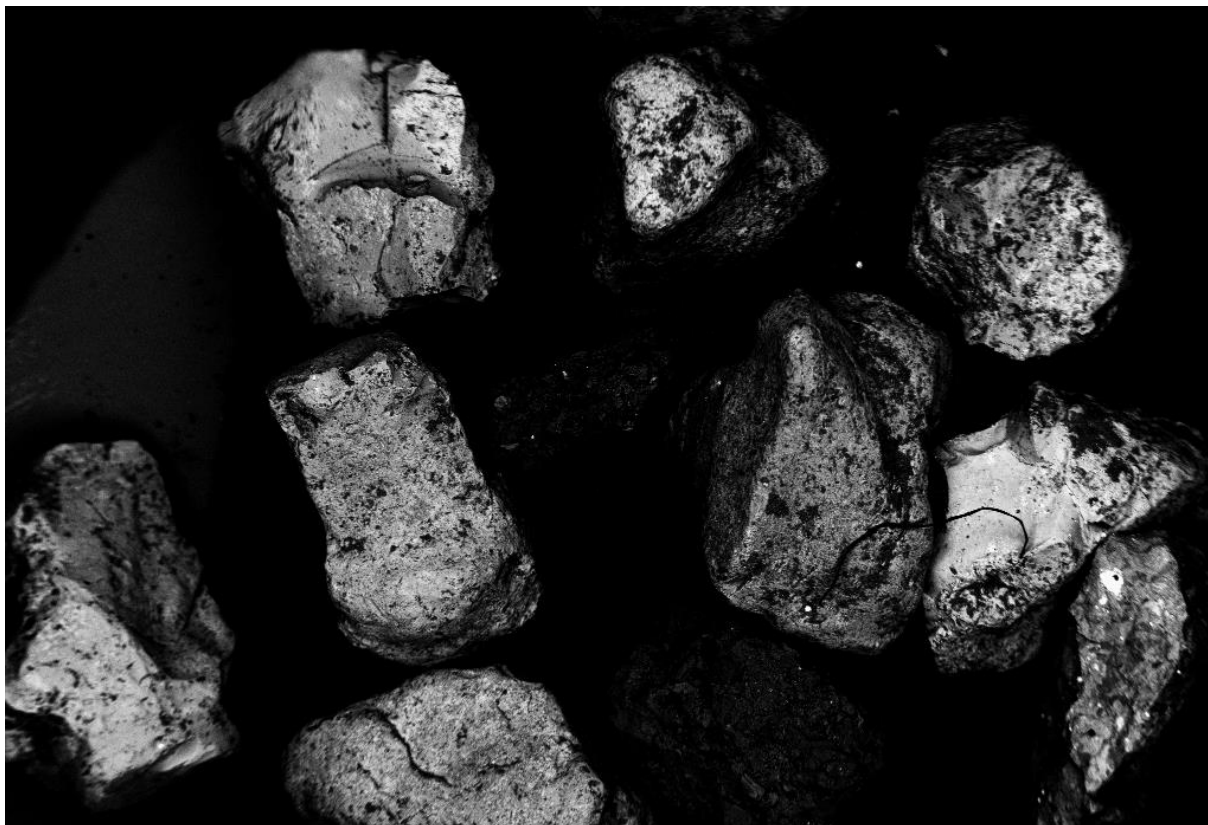
Figura 31 - Imagem em MEV da amostra de fração 0,297 mm, porção magnética.



Fonte: Autora

Através da imagem em MEV verifica-se a semelhança na morfologia desses grãos, que apresentam uma aparência clara, porosa e uma forma irregular. A mesma morfologia pode ser visualizada com maiores detalhes nas frações maiores, como de 1 mm (Figura 32).

Figura 32 - Partículas de escória da amostra de fração 1 mm, porção magnética.



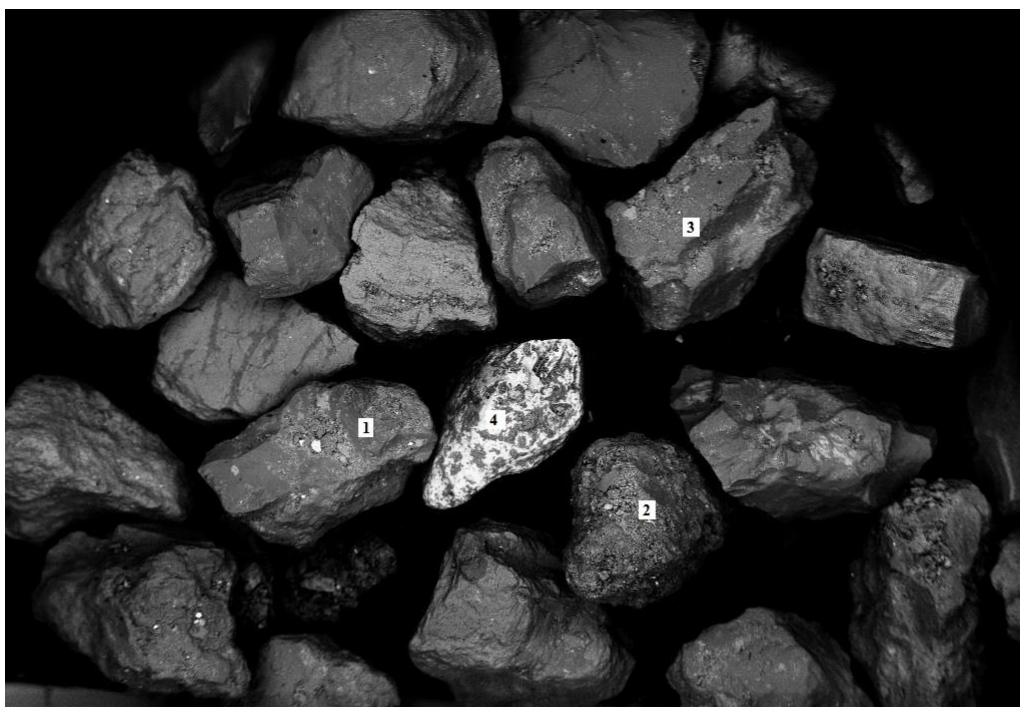
Fonte: Autora

Segundo Guimarães (2007) e Sampaio (2011), a escória gerada no processamento de Pb na usina Plumbum em Adrianópolis possui, em sua maior parte, caráter magnético. Contudo, mesmo que em menor quantidade, existem partículas sem essa característica. Este fato é evidenciado por diversos grãos, com concentrações elevadas de Fe, Pb e Zn, encontrados na porção não magnética das amostras.

Nesses casos, as partículas de escória se destacam nas imagens de MEV, devido à sua morfologia diferenciada.

Na porção não magnética da fração 0,84 mm (Figura 33), observa-se principalmente elevadas concentrações de Si, em conjunto, com O (Grão 1) e Al e O (Grão 2 e 3), podendo indicar a presença dos óxidos desses elementos, o quartzo ou outros minerais. Ademais, destaca-se na imagem em MEV, a partícula de escória (Grão 4).

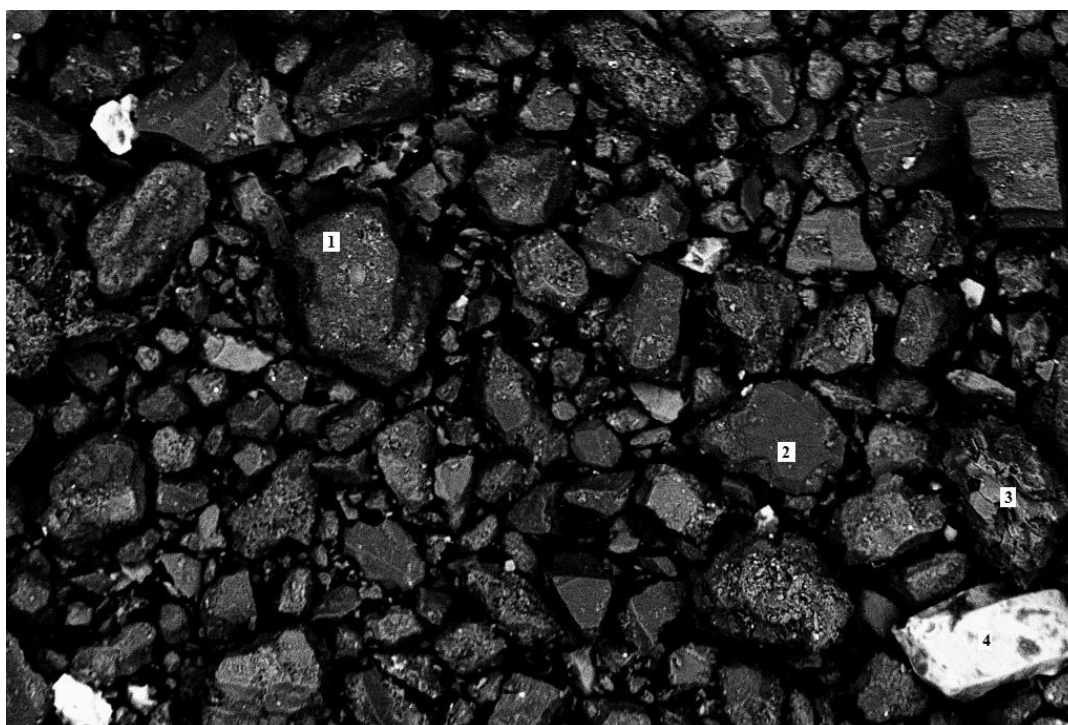
Figura 33 - Imagem em MEV da amostra de fração 0,84 mm, porção não magnética.



Fonte: Autora

Na fração 0,149 mm, na porção não magnética (Figura 34) novamente observa-se a partícula de escória (Grão 4), em conjunto com outros grãos compostos principalmente de Si e O (Grão 1 e 2) e Ca e O (Grão 3).

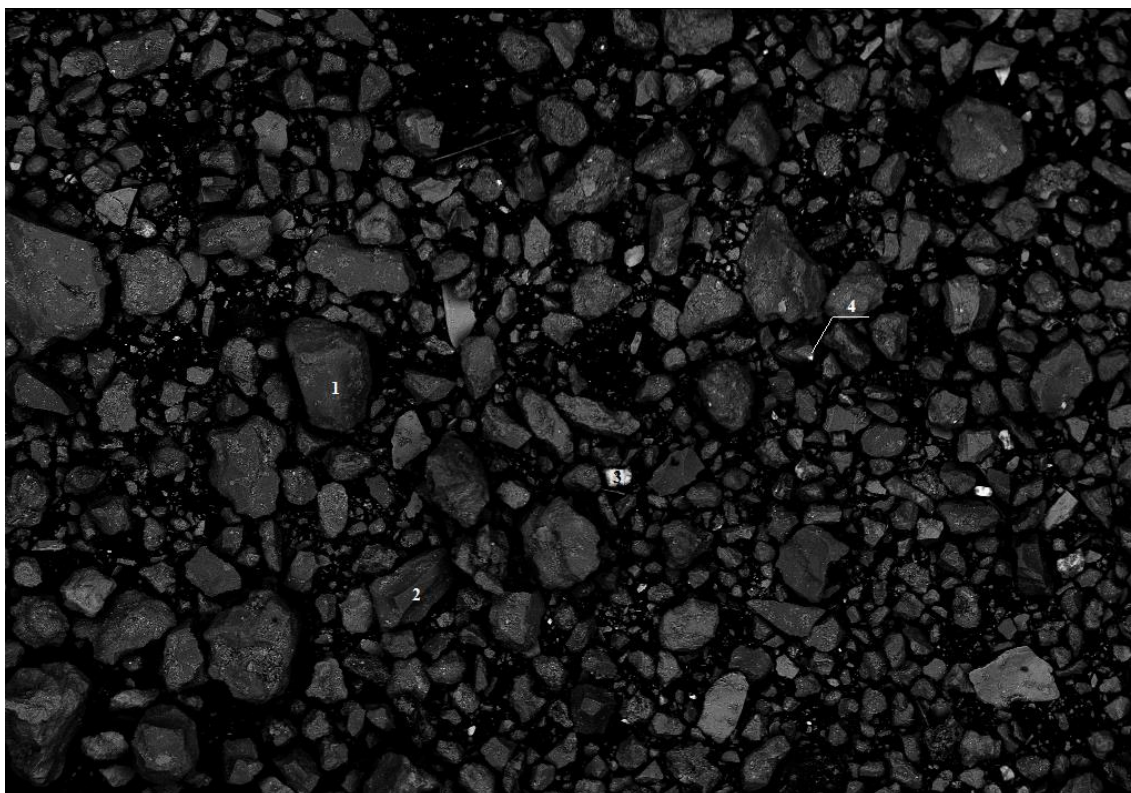
Figura 34 - Imagem em MEV da amostra de fração 0,149 mm, porção não magnética.



Fonte: Autora

Além da ocorrência de partículas de escória, pequenas parcelas de coloração clara agregadas aos grãos não magnéticos foram identificadas. Como a área enumerada 4 na Figura 35, que apresenta altos teores de chumbo (39,46%). Porém, os outros grãos constituintes da amostra 0,297 mm (não magnética) são minerais a base de Si e oxigênio (Grãos 1 e 2) e titânio (Ti) e Fe, podendo indicar a ilmenita (Grão 3).

Figura 35 - Imagem em MEV da amostra 0,297 mm, porção não magnética.



Fonte: Autora

Este fato também foi observado na porção magnética de algumas amostras, como no caso da amostra 0,149 mm (Figura 36) e pode explicar porque alguns grãos de minerais foram selecionados pelos imãs. No ensaio de MEV, foi identificado que a porção clara, destacada com o número 1 na Figura 36, apresenta em sua composição 49,96% de Fe. Enquanto o grão escuro (número 2), é constituído por Si, Ca, O e C.

Figura 36 - Imagem em MEV da amostra 0,149 mm, porção não magnética.

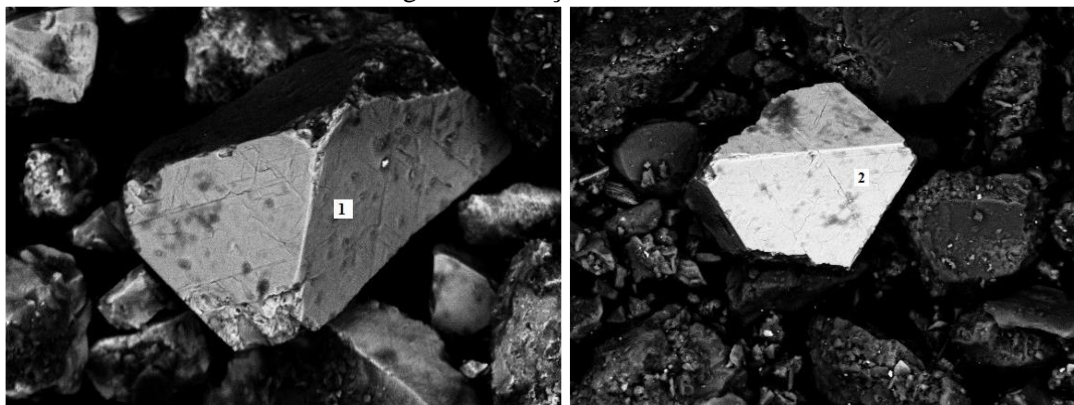


Fonte: Autora

A análise por meio do EDS revelou que esses fragmentos são compostos principalmente por metais, como Fe, Pb e Zn.

Vale ressaltar também, algumas particularidades observadas. Primeiramente, na fração de 0,074 mm destaca-se a existência de grãos regulares constituídos basicamente por Fe, com hábito octaédrico, tanto na porção magnética (Grão 1), quanto na não magnética (Grão 2).

Figura 37 - Grão 1 com 52,16% de Fe na porção magnética e Grão 2 com 90,66% de Fe na porção não magnética – fração 0,074 mm.

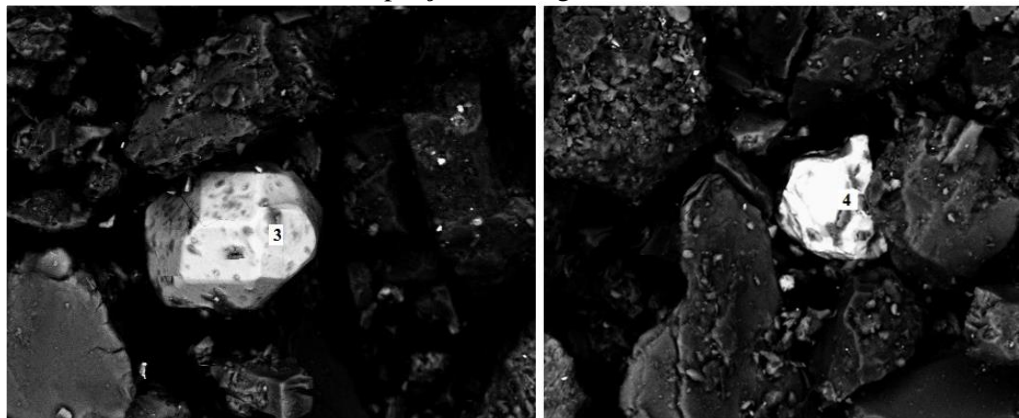


Fonte: Autora

Devido a composição e ao hábito octaédrico, os grãos podem representar os minerais, magnetita ou pirita.

Além disso, detectou-se elevadas concentrações de elementos específicos, como o zircônio (Zr) (Grão 3) e o bário (Ba) (Grão 4). O Ba é um elemento químico tóxico e foi identificado nos rejeitos da usina Plumbum por Guimarães (2007), que atribuiu este fato ao processamento dos minérios provenientes da jazida da Mina Perau, onde encontrava-se a barita (BaSO_4) como ganga. O Zr pode ocorrer como subproduto no processamento de minérios com Ti, como a ilmenita (SAMPAIO et al., 2001).

Figura 38 - Grão 3 com 43,68% de zircônio e Grão 4 com 72,02% de bário, da fração 0,074 mm - porção não magnética.



Fonte: Autora

Na porção magnética da fração de 0,210 mm, observou-se altas concentrações de Pb e a ocorrência de elementos tóxicos. As elevadas porcentagens de Pb foram encontradas, em conjunto, com concentrações significantes de Zn e Fe, em diversos grãos (como nos Grãos 1 e 2 da Figura 39), indicando a predominância da escória na amostra. Deste modo, ao analisar as regiões mais claras na imagem obtida no ensaio MEV, constatou-se a presença de antimônio (Sb) (região clara do Grão 2) e o As (região clara do Grão 3).

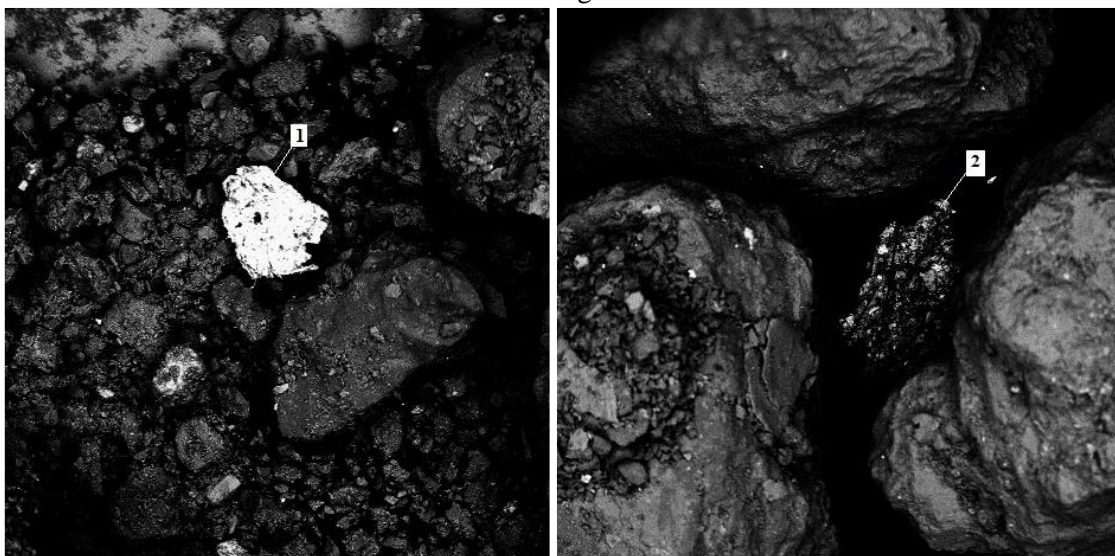
Figura 39 - Imagem em MEV da amostra de fração 0,210 mm, porção magnética.



Fonte: Autora

Da mesma forma, na fração de 2 mm, porção magnética, foi possível identificar uma composição única: o Grão 1 é formado principalmente por flúor (F) e Pb, nas porcentagens de 41,26% de Pb e 38,86% de F. Além disso, tanto na porção magnética (Grão 1), quanto na porção não magnética (Grão 2), identificou-se a presença de Cu.

Figura 40 - Imagem em MEV da fração de 2mm: Grão 1, da porção magnética e Grão 2, da porção não magnética.



Fonte: Autora

Deste modo, a partir dos resultados do MEV/EDS, em conjunto, com as análises de DRX e FRX, pode-se concluir que a quantidade significativa de metais potencialmente tóxicos na amostra do solo superficial da estrada deve-se a presença da escória de fundição.

6.4 Índice de Geoacumulação

Para avaliar a discrepância entre as concentrações de Pb e Zn da amostra total com os valores naturais da região de estudo (valores de *Background*) e o que isso representa, o índice de geoacumulação (I_{geo}) foi calculado.

Os valores obtidos estão explícitos na Tabela 12, a seguir, e demonstram que o solo coletado pode ser considerado muito poluído em relação ao Pb e ao Zn.

Tabela 11 - Índice de geoacumulação para a amostra de solo superficial da estrada.

	<i>Background</i> (mg/kg)*	Concentrações da Amostra (mg/kg)	I_{geo} **
Pb	16,5	1.174,56	5,57
Zn	19,4	991,17	5,09

Fonte: Autora

*Valores de background retirados de Marques (2014);

**Escala de cores: $I_{geo} = 0$  $I_{geo} > 5$

Kasemodel et al. (2016) calcularam o índice de geoacumulação para amostras de solo, na profundidade de 0-20 cm e 20-40 cm, do antigo local de disposição das escórias e obteve resultados semelhantes. Todas as amostras foram classificadas como muito poluídas para o elemento Cd (classe 6). Com relação ao Pb e ao Zn, as amostras superficiais se mostraram muito poluídas, enquanto as amostras entre 20-40 cm de profundidade variaram de altamente poluído (classe 4) para muito poluído (classe 6).

6.5 Ensaio de Solubilização e Lixiviação

Para a avaliação dos riscos associados à contaminação ambiental do solo e das águas superficiais e subterrâneas, os ensaios de solubilização e lixiviação foram realizados. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Concentração de Pb e Zn obtidos nos ensaios de solubilização e lixiviação.

Metais	Concentração - Ensaio de Lixiviação (mg/L)	Concentração - Ensaio de Solubilização (mg/L)
Pb	5,0	0,9
Zn	43,000	0,105

Fonte: Autora

*Limite máximo para o ensaio de lixiviação - Pb: 1 mg/L; Zn: NE (não estabelecido) (ABNT, 2004)

*Limite máximo para o ensaio de solubilização - Pb: 0,01 mg/L; Zn: NE (ABNT, 2004)

Os extratos resultantes dos ensaios, tanto de solubilização quanto de lixiviação, apresentaram concentrações expressivas de Pb e Zn. Nesse sentido, comparando os resultados obtidos com as concentrações estipuladas na norma NBR 10.004 (ABNT, 2004), que dispõe sobre a classificação dos resíduos sólidos, observa-se a ocorrência de concentrações acima das estabelecidas. Deste modo, a escória adquire a característica de toxicidade, sendo assim, classificada como resíduo Perigoso (Classe I). O resultado é similar com o encontrado por Anjos (1998), Machado et al. (2004) e Sampaio (2011), comprovando que o material não pode ser considerado inerte.

Deste modo, os metais potencialmente tóxicos constituintes da escória podem estar sendo liberados ao ambiente, em função do contato com a água da chuva, e assim, atingindo o solo, águas superficial e subterrânea e os seres vivos da região.

Segundo Raimondi (2014), o ensaio de solubilização fornece informações acerca das formas metálicas mais móveis, ou seja, que apenas com o contato com a água se tornam disponíveis no ambiente. Sampaio (2011) realizou ensaios de toxicidade com as soluções resultantes do ensaio de solubilização da escória da usina Plumbum em Adrianópolis, para tempos de contato de 7 dias e 4 dias. As amostras com diluições de 25% ou mais de extrato solubilizado se mostraram tóxicas, assim como, a diluição de 12,5% para o extrato com tempo de contato de 7 dias. Em vista disso, torna-se evidente o potencial de contaminação, e consequentemente, efeitos negativos à biota, derivado da disposição inadequada da escória.

A extensão do alcance do contaminante vai depender de outras condições ambientais, como as características do solo, incluindo pH e potencial de oxirredução (YONG; MULLIGAN, 2004).

6.6 Parâmetros físico-químicos e teor de matéria orgânica

Os resultados médios das medições realizadas em triplicata para os parâmetros físico-químicos e matéria orgânica estão expressos na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores médios para os parâmetros físico-químicos e matéria orgânica.

	pH	Eh (mV)	CE (μS/cm)	MO (%)
Amostra 1	8,4	189	436	3,45
Amostra 2	8,3	169	437	3,02
Amostra 3	8,4	109	438	2,57
Média	8,4	156	437	3,01
Desvio Padrão	0,071	41,635	1,000	0,440

Fonte: Autora

O valor médio de pH foi de 8,4, indicando que o meio é alcalino. Este fato pode ser atribuído à natureza das rochas que passaram pelo beneficiamento e fundição para obtenção do Pb (rocha encaixante), sendo em sua grande maioria, carbonáticas (RAIMONDI, 2014).

No geral, sob condições de pH ácido, os metais potencialmente tóxicos apresentam maior mobilidade. No presente caso, como anteriormente comentado, o pH é alcalino, o que em uma primeira análise indica baixa mobilidade.

Nesse sentido, analisando a liberação de metais para uma possível utilização das escórias de Pb em estradas, Barna, Moszkowicz e Gervais (2004) concluiu que a solubilização do Pb presente na escória ocorreu de forma significativa para pH ácidos (< 4) e básicos (> 12) e solubilização mínima entre pH 8 e 10. Sampaio (2011) realizou ensaios de lixiviação em diferentes pH com as escórias de Pb da empresa Plumbum, obtendo maiores concentrações de Pb, Zn e Cu nos lixiviados nos pH entre 2 e 3. Deste modo, o alto valor do pH observado desfavorece a liberação dos metais no ambiente.

Em relação ao potencial de oxi-redução, observa-se que os valores obtidos variam entre 109mV e 189mV. O Eh positivo em todas as amostras indica um meio oxidante, o que favorece a precipitação dos metais, e não, sua mobilização.

Por outro lado, a média de matéria orgânica no material coletado na estrada é de 3,0%, indicando baixo teor de matéria orgânica. Segundo Raimondi (2014) a matéria orgânica exerce um papel importante na retenção de contaminantes no solo, pois apresenta capacidade de trocar

os cátions dos grupos carboxila, álcool, fenol e carbonila por cátions metálicos do ambiente e de realizar quelação, onde duas moléculas orgânicas se ligam por ligações covalentes a íons metálicos. Desta maneira, o baixo teor de MO observado favorece a mobilidade dos metais potencialmente tóxicos liberados.

A condutividade elétrica apresentou valores similares em todas as amostras analisadas, sendo seu valor em média 437 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Este parâmetro está diretamente relacionado com a ocorrência de sais dissolvidos no solo, assim, altos índices de CE podem indicar a presença de íons metálicos. Lima (2014) encontrou um valor de CE similar para a porção superficial de uma amostra de solo contaminado por resíduos de mineração (coletada nas proximidades da área de estudo) e observou que este parâmetro diminui com a profundidade do solo, indicando maiores concentrações de metais na primeira camada do solo.

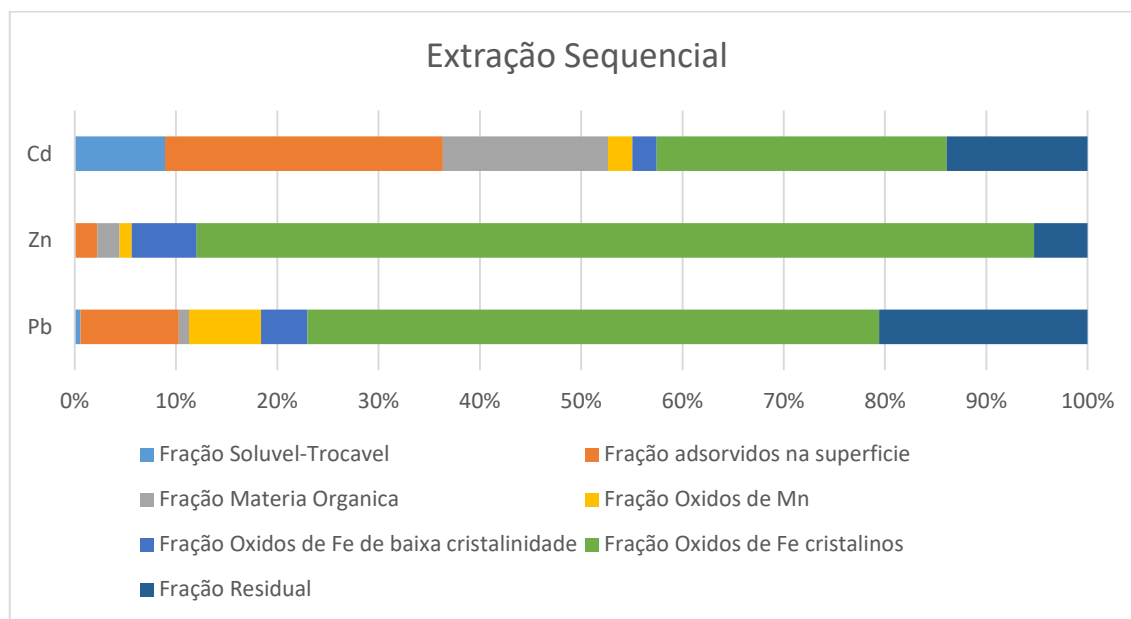
Os resultados dos parâmetros físico-químicos e do teor de matéria orgânica, em conjunto, com a geologia da região caracterizada pela ocorrência de solos argilosos, pouco permeáveis, indicam que os contaminantes estejam sendo retidos nas primeiras camadas do solo. Contudo, a concentração significativa de metais potencialmente tóxicos na escória e a constatação do potencial de liberação destes confere um risco ambiental à região, uma vez que, diante de condições diferenciadas de pH e espessura do solo, os metais podem atingir outros compartimentos ambientais.

Além disso, a contaminação dos solos superficiais está diretamente relacionada a contaminação humana (CUNHA et al., 2005; NG et al., 2015). E como a região analisada é uma estrada, a circulação de pessoas e veículos pode intensificar a exposição ao Pb e outros metais.

6.7 Extração Sequencial

Além da detecção e mensuração dos metais potencialmente tóxicos, procedeu-se com o ensaio de extração sequencial, a fim de avaliar a biodisponibilidade destes elementos. Os resultados obtidos para o ensaio estão representados na Figura 41.

Figura 41 - Resultado obtido no ensaio de Extração Sequencial.



Fonte: Autora

Na Figura 41, notou-se que o Pb se encontra associado principalmente aos óxidos de Fe cristalinos e à fração residual, indicando uma baixa mobilidade deste contaminante. O mesmo é constatado para o Zn que se encontra, quase que em sua totalidade, associado aos óxidos de Fe cristalinos.

Por outro lado, o Cd apresenta uma maior distribuição entre as frações trocável/solúvel, adsorvido à superfície e à matéria orgânica. Assim, pode ser considerado o mais móvel entre os três metais, representando possivelmente o maior risco em relação à contaminação nos seres vivos. O resultado obtido está em concordância com os resultados apresentados por Kasemodel et al. (2016).

O mesmo resultado foi atestado em Lu et al. (2015) onde o Cd se encontrava principalmente na fração trocável, sendo o metal mais móvel. Enquanto o Pb e o Zn estavam associados principalmente aos óxidos de Fe e Mn. De modo geral, segundo Ettler (2016) os elementos Cd e Zn costumam ser mais móveis quando comparado com o Pb nas áreas com concentrações elevadas de metais no solo em decorrência do refino de Pb.

6.8 Fator de Risco Ecológico

O fator de risco ecológico (E_r^i) foi calculado para complementar a avaliação da interferência dos contaminantes na biota. O resultado está expresso na Tabela 14 abaixo e

indicam que o solo superficial da estrada apresenta um fator de risco ecológico muito alto em relação ao Pb e moderado para o Zn.






Tabela 14 - Fator de Risco Ecológico para o solo superficial coletado na estrada.

	Background (mg/kg)*	Concentrações da Amostra (mg/kg)	E_r^{***}
Pb	16,5	1.174,56	355,85
Zn	19,4	991,17	51,14

Fonte: Autora

*Valores de background retirados de Marques (2014);

*** Escala de cores - Classificação Risco Ecológico:

 Baixo	 Moderado	 Considerável	 Alto	 Muito Alto
---	--	--	--	--

Para este índice, Kasemodel et al. (2016) verificaram que todas as amostras de solo apresentaram fator de risco ecológico muito alto para Cd. Já em relação ao Pb e ao Zn, apenas os solos superficiais (coletados na profundidade de 0-20 cm) foram classificadas como de grande risco (muito alto) ecológico.

Para complementar a avaliação, Kasemodel et al. (2016) calcularam o fator de risco ecológico, levando em consideração a concentração do metal nas duas fases mais móveis determinadas pela análise de extração sequencial.






Como a biodisponibilidade infere sobre a forma química do contaminante mais propícia a alcançar os seres vivos, a análise do fator de risco ecológico incluindo este aspecto é válida. Desta forma, os índices foram recalculados para as concentrações de Pb e Zn extraídos nas duas primeiras etapas da extração sequencial (Tabela 15).

Tabela 15 - Fator de Risco ecológico, considerando a biodisponibilidade, para o solo superficial coletado na estrada.

	Quantidade extraída nas 2 primeiras fases da extração sequencial (%)	Novas Concentrações (mg/kg)	E_r^{***}
Pb	10,29	120,84	36,62
Zn	2,24	22,22	1,15

Fonte: Autora

*** Escala de cores - Classificação Risco Ecológico:

 Baixo	 Moderado	 Considerável	 Alto	 Muito Alto
---	--	--	--	--

A partir dos resultados obtidos, observa-se um baixo fator de risco ecológico para ambos os elementos (Pb e Zn). Desta forma, pode-se concluir que o Pb e o Zn se encontram em formas químicas estáveis, tornando-se raramente disponível para a biota da área.

Kasemodel et al. (2016), utilizando-se desta abordagem, também obtiveram um fator de risco ecológico entre baixo e considerável em relação ao elemento Zn. Para Pb, as amostras foram classificadas com um risco ecológico entre considerável e muito alto. Porém, em relação ao Cd, todas as amostras ainda apresentaram um fator de risco ecológico muito alto.

Por outro lado, vale ressaltar que a exposição a quantidades pequenas de Pb e Zn por longos períodos também é perigoso, uma vez que, os metais se acumulam ao longo da cadeia trófica e o Pb, nos seres humanos, é armazenado, em grande parte, nos ossos, podendo ser liberado, posteriormente, em quantidades significativas em circunstâncias específicas.

7 Conclusão

De modo geral, conclui-se:

- a) A amostra é composta predominantemente por partículas finas, sendo que 25% da massa total é representada por partículas de dimensões inferiores a 250 μm (dimensão das partículas que podem ser ingeridas);
- b) O material é constituído quimicamente principalmente por Si, K, Ca, Fe e Al, em função da presença de minerais como quartzo, micas, feldspato potássico, sillimanita, calcita, biotita, magnetita, hematita e caulinita;
- c) De modo geral, as concentrações de Pb (1.174,56 mg/kg) e Zn (991,17 mg/kg) no solo superficial coletado foram elevadas;
- d) Além do Pb e Zn, foram detectados outros metais potencialmente tóxicos, como As, Cd, Cu, Cr e Ni;
- e) As maiores porcentagens de metais potencialmente tóxicos ocorreram nas frações finas, sendo a mais crítica a fração de 210 μm ;
- f) As análises em MEV/EDS e FRX evidenciaram a presença da escória;
- g) As partículas de escória predominaram na fração magnética;
- h) A ocorrência dos metais potencialmente tóxicos e as altas concentrações de Fe na amostra estão relacionadas a presença de partículas de escória;
- i) A partir dos resultados de solubilização e lixiviação, o material coletado na estrada de terra foi classificado com Classe I perigoso pela norma NBR ABNT 10.004;
- j) O pH alcalino e Eh oxidante são características do solo que favorecem a retenção dos metais;
- k) Dos metais potencialmente tóxicos analisados, o Cd é o metal que está ligado com as frações mais móveis, podendo estar mais biodisponível;
- l) O Pb está ligado, principalmente com os óxidos de Fe cristalino e a fração residual, sendo assim considerado menos móvel que o Cd;
- m) O Zn está ligado, principalmente com os óxidos de Fe cristalino, indicando menor biodisponibilidade.

Assim, conclui-se que a disposição inadequada da escória na estrada está levando a contaminação por metais potencialmente tóxicos do solo. Possivelmente, os metais se acumulam nas camadas superficiais do solo, em função do pH alcalino e do Eh oxidante. A

contaminação do solo pode afetar as proximidades, incluindo o Rio Ribeira, devido ao carreamento das partículas contaminadas pelas águas da chuva ou ação dos ventos. Segundo a metodologia do índice de geoacumulação, o solo foi classificado como muito poluído, resultado coerente com os resultados anteriormente obtidos no trabalho.

Além disso, o trecho da estrada de terra que contém escória ou partículas de solo contaminadas pelo resíduo configura-se como uma fonte de contaminação humana, através da ingestão de partículas finas com altas concentrações de metais potencialmente tóxicos.

Em função do Cd se apresentar em formas químicas mais móveis e biodisponíveis, este metal pode representar maiores riscos à biota e às pessoas da área.

Nesse sentido, o fator de risco ecológico modificado (considerando a biodisponibilidade) classificou o solo como de baixo risco ecológico em relação ao Pb e ao Zn. A divergência encontrada entre os fatores de risco ecológico original e modificado demonstrou como a biodisponibilidade pode interferir na avaliação dos efeitos da contaminação sob a biota.

Apesar do Pb ocorrer no ambiente em uma forma estável, como nos humanos o metal é armazenado nos ossos e pode ser liberado posteriormente em quantidades significativas no corpo, a exposição a quantidades pequenas de Pb por longos períodos também pode ser perigosa.

Referências

- ABESSA, D.M.S. et al. Sediment geochemistry and climatic influences in a river influenced by former mining activities: the case of Ribeira de Iguape River, SP-PR, Brazil. **Open Journal of Water Pollution and Treatment**, v.1, n.1, p.43-53, June 2014.
- ANDRADE, M.F.; MORAES, L.R.S. Contaminação por chumbo em Santo Amaro desafia décadas de pesquisas e morosidade do poder público. **Revista Ambiente & Sociedade**, v.16, n.2, p.63-80, 2013.
- ANJOS, J.A.S.A. **Estratégias para remediação de um sítio contaminado por metais pesados** - estudo de caso. 1998. 157p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004**: Resíduos sólidos - classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- _____. **NBR 10.005**: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos - procedimento. Rio de Janeiro, 2004.
- _____. **NBR 10.006**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos - procedimentos. Rio de Janeiro, 2004.
- BARNA, R.; MOSZKOWICZ, P.; GERVAIS, C. Leaching assessment of road materials containing primary lead and zinc slags. **Waste Management**, v.24, n.9, p.945-955, 2004.
- BIANCHINI, V. **O Programa nacional de fortalecimento da agricultura familiar - PRONAF e a sustentabilidade da agricultura no Vale do Ribeira - Paraná**. 2010. 413p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- BITAR, O.Y. **Mineração e usos do solo no litoral paulista**: estudo sobre conflitos, alterações ambientais e riscos. 1990. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1990.
- BOSSO, S.T.; ENZWEILER, J. Bioaccessible lead in soils, slag and mine wastes from an abandoned mining district in Brazil. **Environmental Geochemistry and Health**, v.30, n.3, p.219-229, 2008.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução n° 420, de 28 de dezembro de 2009**. 2009.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução n° 20, de 18 de junho de 1986**. 1986.
- BRIGHT, D.A.; RICHARDSON, G.M.; DODD, M. Do Current standards of practice in Canada measure what is relevant to human exposure at contaminated sites? I: A Discussion of soil particle size and contaminant partitioning in soil. **Human and Ecological Risk Assessment**, v.12, n.3, p.591-605, 2006.

CARVALHO, F.M. et al. Chumbo no sangue de crianças e passivo ambiental de uma fundição de chumbo no Brasil. **Revista Panamericana de Salud Publica**, v.13, n.1, p.19-23, 2003.

CENTERS FOR DISEASE CONTROL. **Preventing lead poisoning in young children**. A statement by the centers for disease control. Atlanta: CDC, 1991.

CORSI, A.C.; LANDIM, P.M.B. Chumbo, zinco, e cobre em sedimentos de corrente nos Ribeirões Grande, Perau e Canoas, e Córrego Barrinha no Município de Adrianópolis (Vale do Ribeira, PR). **Geociências**, v.22, n.especial, p.49-61, 2003.

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

CUNHA, F.G. et al. Human and environmental lead contamination in the upper Ribeira Valley southeastern Brazil. **Terrae**, v.2, n.1/2, p.28-36, 2005.

DAITX, E.C. **Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo Perau (Pb - Zn - Ag) com base nas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR)**. 1996. 453p. Dissertação (Doutorado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1996.

DARKO, G. et al. Distribution and bioaccessibility of metals in urban soils of Kumasi, Ghana. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.189, n.6, p.260, 2017.

DAVIES D.J.A. et al. Lead intake and blood lead in two-year-old UK urban children. **Science of the Total Environment**, v.90, p.13-29, 1990.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2ª Edição, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Rio de Janeiro, 1997.

ERKKILÄ, J. et al. In Vivo measurements of lead in bone at four anatomical sites: long term occupational and consequent endogenous exposure. **Occupational and Environmental Medicine**, v.49, n.9, p.631-644, 1992.

ETTLER, V. Soil contamination near non-ferrous metal smelters: a review. **Applied Geochemistry**, v.64, p.56-74, 2016.

ETTLER, V.; JOHAN, Z. 12 Years of leaching of contaminants from Pb smelter slags: geochemical/mineralogical controls and slag recycling potential. **Applied Geochemistry**, v.40, p.97-103, 2014.

ETTLER, V.; PIANTONE, P.; TOURAY, J.C. Mineralogical control on inorganic contaminant mobility in leachate from lead-zinc metallurgical slag: experimental approach and long-term assessment. **Mineralogical Magazine**, v.67, n.6, p.1269-1283, 2003.

ETTLER, V. et al. Primary phases and natural weathering of old lead-zinc pyrometallurgical slag from příbram, Czech Republic. **The Canadian Mineralogist**, v.39, n.3, p.873-888, 2001.

_____. Leaching of polished sections: an integrated approach for studying the liberation of heavy metals from lead-zincmetallurgic al slags. **Bulletin de la Société Géologique de France**, v.173, p.161-169, 2002.

EYSINK, G.G.J. et al. Metais pesados no Vale do Ribeira e em Iguape-Cananéia. **Ambiente: revista CETESB de tecnologia**, v.2, n.1, p.6-13, 1988.

FRANCHI, J.G. **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. 198p. Dissertação (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

FUNDAÇÃO ALEXANDER BRANDT. Guia técnico para atuação do ministério público no licenciamento ambiental de atividades de mineração. **MPMG Jurídico** - revista do ministério público do estado de minas gerais, Edição Especial, 2012.

GEE, C. et al. Mineralogy and weathering processes in historical smelting slags and their effect on the mobilisation of lead. **Journal of Geochemical Exploration**, v.58, n.2/3, p.249-257, 1997.

GUIMARÃES, V. **Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécie biomonitora** - Rio Ribeira de Iguape - SP. 2007. 161p. Dissertação (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J.B. Associação de Resíduos de Metalurgia com Sedimentos em Suspensão - Rio Ribeira de Iguape. **Revista do Instituto de Geociências - USP**, v.8, n.2, p.1-10, 2008a.

_____. Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (*Corbicula fluminea*) - Rio Ribeira de Iguape - SP. **Química Nova**, v.31, n.7, p.1696-1698, 2008b.

HAKANSON, L. An Ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. **Water Research**, v.14, n.8, p.975-1001, 1980.

HETTIARACHCHI, G.M.; PIERZYNSKI, G. Soil lead bioavailability and in situ remediation of lead-contaminated soils: a review. **Environmental Progress**, v.23, n.1, p.78-93, 2004.

HUANG, S.H. et al. Pollution evaluation of heavy metals in soil near smelting area by index of geoaccumulation (Igeo). **IOP Conference Series: earth and environmental science**, v.52, n.1, paper nº 012095, 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo agropecuário**. 2006. Disponível em:<<http://cod.ibge.gov.br/2WDRI>>. Acesso em: 28 ago. 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo demográfico**. 2010. Disponível em:<<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pr/adrianopolis/panorama>>. Acesso em: 28 ago. 2017.

INSTITUTO PARANAENSE DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL.
Indicadores ambientais por bacias hidrográficas do estado do Paraná. Curitiba, 2007.

INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. **Inorganic lead.** Geneva: World Health Organization, 1995. Disponível em:<<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc165.htm>>. Acesso em: 16 Fev. 2017.

JIANG, X. et al. Potential ecological risk assessment and prediction of soil heavy-metal pollution around coal gangue dump. **Natural Hazards and Earth System Sciences**, v.14, n.6, p.1599-1610, 2014.

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.698, 2016.

KEDE, M.L.F.M. et al. Evaluation of mobility, bioavailability and toxicity of Pb and Cd in contaminated soil using TCLP, BCR and earthworms. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v.11, n.11, p.11528-11540, 2014.

KUMMER, L. et al. Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.35, n.6, p.2005+-2018, 2011.

LEE, J. et al. Evaluation of the potential ecological risk of heavy metal pollution in soil and bioaccumulation characteristics of dominant plants in siding Pb-Zn mineland. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON. IEEE BIOINFORMATICS AND BIOMEDICAL ENGINEERING, 4., 2010, Chengdu. **Proceedings...** Palo Alto: IEEE, 2010.

LIMA, J. Z. **Avaliação geológica-geoquímica da porção superficial de um solo contaminado por resíduo de mineração.** 2014. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

LOSKA, K. et al. Assessment of arsenic enrichment of cultivated soils in Southern Poland. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.12, n.2, p.187-192, 2013.

LOTTERMOSER, B.G. Mobilization of heavy metals from historical smelting slag dumps, north Queensland, Australia. **Mineralogical Magazine**, v.66, n.4, p.475-490, 2002.

LU, S. et al. Research on the ecological risk of heavy metals in the soil around a Pb-Zn mine in the Huize County, China. **Chinese Journal of Geochemistry**, v.34, n.4, p.540-549, 2015.

MACHADO, F.B. et al. **Enciclopédia multimídia de minerais.** [entre 2000 e 2003] Disponível em:<<http://www.rc.unesp.br/museudpm>>. Acesso em: 27 set. 2017.

MACHADO, S.L. et al. Diagnóstico da contaminação por metais pesados em Santo Amaro - BA. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.9, n.2, p.140-155, 2004.

MAGNA, G.A.M. Avaliação da exposição ao Pb e Cd em crianças de 0 a 17 anos por consumo de alimentos vegetais cultivados em solos contaminados no município de Santo Amaro (BA). **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.19, n.esp., p.3-12, 2014.

MANASSE, A.; MELLINI, M. Chemical and textural characterisation of medieval slags from the massa marittima smelting sites (Tuscany, Italy). **Journal of Cultural Heritage**, v.3, n.3, p.187-198, 2002.

MARQUES, J. P. Caracterização Geológica-geotécnica de Solo Residual de Eldorado Paulista (SP) para uso como Barreira Selante. Trabalho de Conclusão de Curso, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP). São Carlos, 2014. 82p.

MELO, V.F. et al. Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. **Química Nova**, v.35, n.1, p.22-29, 2012.

MINEROPAR – SERVIÇO GEOLÓGICO DO PARANÁ. **Levantamento Geoquímico Multielementar do Estado do Paraná**. Geoquímica de solo – Horizonte B: Relatório final de projeto. Curitiba, 2005. v. 1 e 2. Disponível em:
<http://www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/publicacoes/relatorios_concluidos/12_1_relatorios_concluidos.pdf> e
<http://www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/publicacoes/relatorios_concluidos/12_2_relatorios_concluidos.pdf> Acesso em: 27 nov. 2017.

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

MORAES, R.P.; FIGUEIREDO, B.R.; LAFON, J.-M. Pb-Isotopic tracing of metal-pollution sources in the Ribeira Valley, Southeastern Brazil. **Terrae**, v.1, n.1, p.26-33, 2004.

MOREIRA, F.R.; MOREIRA, J.C. A Cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, v.9, n.1, p.167-181, 2004.

MOSS, G.; MOSS, M. **Projeto Brasil das águas: Sete Rios, Ribeira**. Brasília, 2007. Disponível em:<http://brasildasaguas.com.br/wp-content/uploads/sites/4/2013/05/Rio-Ribeira_Relatorio.pdf>. Acesso em: 5 jul. 2017.

MULLER, G. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. **GeoJournal**, v.2, n.3, p.108–118, 1969.

MURGUEYTIO, A.M. et al. Relationship between lead mining and blood lead levels in children. **Archives of Environmental Health: an international journal**, v.53, n.6, p.414-423, 1998.

NAVARRO, A. et al. Metal mobilization from base-metal smelting slag dumps in Sierra Almagrera (Almería, Spain). **Applied Geochemistry**, v.23, n.4, p.895-913, 2008.

NG, J.C. et al. Assessing the bioavailability and bioaccessibility of metals and metalloids. **Environmental Science and Pollution Research**, v.22, n.12, p.8802-8825, 2015.

NILSSON, U. et al. Kinetics of lead in bone and blood after end of occupational exposure. **Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology**, v.68, n.6, p.477-484, 1991.

O'FLAHERTY, E.J. Physiologically based models for bone-seeking elements - V. Lead absorption and disposition in childhood. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v.131, n.2, p.297-308, 1995.

OLIVEIRA, A.; SILVA, N. Determinação da concentração de metais em águas do córrego Barbado, Cuiabá – MT. **Revista de Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v.2, n.1, p.47-63, 2013.

PAOLIELLO, M.M.B. et al. Exposure of children to lead and cadmium from a mining area of Brazil. **Environmental Research**, v.88, n.2, p.120-128, 2002.

PARSONS, M.B. et al. Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California. **Applied Geochemistry**, v.16, n.14, p.1567-1593, 2001.

PIATAK, N.M.; SEAL II, R.R.; HAMMARSTROM, J.M. Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites. **Applied Geochemistry**, v.19, n.7, p.1039-1064, 2004.

PONTES, E.M. **Monitoração de chumbo em amostras ambientais e estudos de retenção de cádmio, chumbo, cobre e zinco nos solos luvisso e neossolo regolítico**. 2009. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado da Bahia, Salvador, 2009.

QIU, H. Studies on the potential ecological risk and homology correlation of heavy metal in the surface soil. **Journal of Agricultural Science**, v.2, n.2, p.194, 2010.

RABELO, T.S. Estudo da contaminação remanescente de chumbo e cádmio no município de Santo Amaro - BA. 2010. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

RABINOWITZ, M.B.; WETHERILL, G.W.; KOPPLE, J.D. Kinetic analysis of lead metabolism in healthy humans. **The Journal of Clinical Investigation**, v.58, n.2, p.260, 1976.

RAIMONDI, I.M. **Estudo e caracterização geológica e geotécnica de rejeitos de mineração** - Adrianópolis (PR). 2014. 199p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

RODRIGUES, V. G. S. et al. Uso do bivalve límico *Anodontites tenebriosus* (LEA, 1834) no biomonitoramento de metais do Rio Ribeira de Iguape. **Química Nova**, v.35, n.3, p.454-459, 2012.

ROSS, J.L.S. A Morfogenese da bacia do Ribeira do Iguape e os sistemas ambientais. **GEOUSP: espaço e tempo**, n.12, p.21-46, dec. 2002. Disponível em:<<https://www.revistas.usp.br/geousp/article/view/123770/119957>>. Acesso em: 7 set. 2017.

RYBICKA, E.H. Impact of mining and metallurgical industries on the environment in Poland. **Applied Geochemistry**, v.11, n.11, p.3-9, 1996.

SAMPAIO, J.A. et al. Minerais pesados millennium. In: SAMPAIO, J.A.; LUZ, A.B.; LINS, F.A.F. (Ed.). **Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001. p.398.

SAMPAIO, L.F. **Avaliação da liberação e toxicidade de metais em escória de fundição: o caso da Plumbum S/A de Adrianópolis (PR)**. 2011. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

SÁNCHEZ, L.E. Gerenciamento ambiental e a indústria de mineração. **Revista de Administração**, v.29, n.1, p.65-75, 1993.

_____. **Avaliação de impacto ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 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**. Curitiba, 2008.

SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS. **Revista Bacias Hidrográficas do Paraná** - série história. 2.ed. Curitiba, 2015. p.45-47.

SILBERGELD, E.K.; SCHWARTZ, J.; MAHAFFEY, K. Lead and osteoporosis: mobilization of lead from bone in postmenopausal women. **Environmental Research**, v.47, n.1, p.79-94, 1988.

SILVEIRA, M.L. et al. Heavy metal sequential extraction methods – a modification for tropical soils. **Chemosphere**, v.64, n.11, p.1929-1938, 2006.

SOBANSKA, S. et al. Alteration in soils of slag particles resulting from lead smelting. **Comptes Rendus de l'Academie des Sciences** - series IIA - earth and planetary science, v.331, n.4, p.271-278, 2000.

SUEOKA, Y.; SAKAKIBARA, M. Primary phases and natural weathering of smelting slag at an abandoned mine site in southwest Japan. **Journal Minerals**, v.3, n.4, p.412-426, 2013.

TEIXEIRA, M.C.P. **Qualidade de vida em saúde de ex-trabalhadores de chumbo**. 2009. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

TEMBO, B.D.; SICHILONGO, K.; CERNAK, J. Distribution of copper, lead, cadmium and zinc concentrations in soils around Kabwe town in Zambia. **Chemosphere**, v.63, n.3, p.497-501, 2006.

THEODOROVICZ, A.; THEODOROVICZ, A.M.G. **Atlas geoambiental: subsídios ao planejamento territorial e à gestão ambiental da bacia hidrográfica do rio Ribeira do Iguape**. 2.ed. São Paulo: CPRM, 2007.

THORNTON, I. Impacts of mining on the environment; some local, regional and global issues. **Applied Geochemistry**, v.11, n.1/2, p.355-361, 1996.

VIARENGO, A. Biochemical effects of trace metals. **Marine Pollution Bulletin**, v.16, n.4, p.153-158, 1985.

WATT, J.; THORNTON, I.; COTTER-HOWELLS, J. Physical evidence suggesting the transfer of soil Pb into young children via hand-to-mouth activity. **Applied Geochemistry**, n.2, p.269-272, 1993.

WEINBERG, E.D. The Mutual effects of antimicrobial compounds and metallic cations. **Bacteriological Reviews**, v.21, n.1, p.46, 1957.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Global health risks: mortality and burden of disease attributable to selected major risks**. Geneva, 2009. Disponível em: <http://www.who.int/healthinfo/global_burden_disease/GlobalHealthRisks_report_full.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2017.

YAQIN, J.I. et al. Using geoaccumulation index to study source profiles of soil dust in China. **Journal of Environmental Sciences**, v.20, n.5, p.571-578, 2008.

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

ZHANG, L.; LV, J. Ecological risk assessment of the metallic pollution in the soil and sediment in Tingjiang basin. **Environmental Earth Sciences**, v.73, n.4, p.1799-1803, 2015.

ZHEN, Y.A.N.G. et al. Evaluation on potential ecological risk of heavy metals in soil from Penglai Fairyland Park. **Asian Agricultural Research**, v.8, n.6, p.75-79, 2016.

ZHENG-QI, X. et al. Calculation of heavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index [j]. **Environmental Science & Technology**, v.2, p.29, 2008.

ZHU, J. et al. Ecological risk assessment of heavy metal in urban area soil. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON. IEEE BIOINFORMATICS AND BIOMEDICAL ENGINEERING, 4., 2010, Chengdu. **Proceedings...** Palo Alto: IEEE, 2010.