

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

ALINE DE BORGIA JARDIM

**AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO E TOXICIDADE DE METAIS POTENCIALMENTE
TÓXICOS EM REJEITOS DE MINERAÇÃO (PERFIL RP-7): O CASO DE
ADRIANÓPOLIS (PR)**

São Carlos
2013

ALINE DE BORGIA JARDIM

Avaliação da liberação e toxicidade de metais potencialmente tóxicos em rejeitos de mineração (perfil RP-7): o caso de Adrianópolis (PR)

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

Área de concentração:
Geotecnia ambiental

Orientadora:
Prof^a Dr^a Valéria Guimarães
Silvestre Rodrigues

São Carlos
2013

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

D37a de Borgia Jardim, Aline
Avaliação da liberação e toxicidade de metais
potencialmente tóxicos em rejeitos de mineração
(perfil-RP7): O caso de Adrianópolis (PR) / Aline de
Borgia Jardim; orientadora Valéria Guimarães Silvestre
Rodrigues. São Carlos, 2013.

Monografia (Graduação em) -- Escola de Engenharia
de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2013.

1. Zinco. 2. Chumbo. 3. Mobilidade. 4. Toxicidade.
5. Daphnia similis. 6. Vale do Ribeira. 7. Rejeitos do
beneficiamento. 8. Perfil de sondagem RP-7. I. Título.

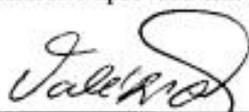
Nome: JARDIM, Aline de Borgia

Título: Avaliação da liberação e toxicidade de metais potencialmente tóxicos em rejeitos de mineração (perfil RP-7): o caso de Adrianópolis (PR)

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato(a): **Aline de Borgia Jardim**

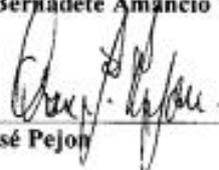
Monografia defendida e aprovada em: **06/11/2013** pela Comissão Julgadora:



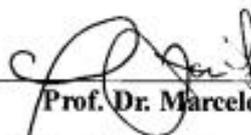
Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues



Maria Bernadete Amâncio Varesche Silva



Osni José Pejon



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

A todos que se dedicam ao meio ambiente e ao seu próximo, esforçando-se para reconhecer as oportunidades que se apresentam todos os dias, sendo capazes de transformar atitudes em exemplos de cidadania e solidariedade.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade da vida e pelo Amor que dedica a todos os seus filhos, oferecendo-nos os aprendizados necessários a nossa evolução.

Aos meus pais, Nazaré e José Geraldo, e a minha família, por sempre me ampararem e me aconselharem. O carinho e a segurança que recebo são os alicerces das minhas conquistas.

À Profa. Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues, por acompanhar os meus estudos desde 2010, sempre me incentivando e apontando os melhores caminhos para o meu sucesso profissional e pessoal.

Aos profissionais do Departamento de Geotecnia da EESC-USP, especialmente ao Seu Antônio, pela cordialidade e boa vontade de ensinar, a sua ajuda foi muito importante para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos funcionários do CRHEA, especialmente ao Amândio, pela paciência e bom humor durante os ensaios de ecotoxicidade.

Ao Julio Trofino do Laboratório de Saneamento e Hidráulica da EESC-USP pela realização das análises químicas por Absorção Atômica.

Aos meus amigos, especialmente a Eliana, Mirian, Diego, Eduardo Mayer, Luiza, Amanda, Pâmela, Érica, Natália Aissa, Anésia, Luísa Mattiello, Ana Elisa, Mariana, Thaís, Túlio Queijo e Lucas Beco, pela paciência, conselhos e muitos momentos de alegria.

Aos meus amigos do “Paz e Harmonia”, especialmente ao Nelson Lacerda Neto, Victor Abranches, Erlan Carvalho, Breno Silva, Natália Cannizza, Camila Billerbeck e Rosely Sanches, pela companhia, aprendizado moral e, principalmente, pelos laços sinceros de afeto e amizade.

A minha turma da Engenharia Ambiental da EESC-USP, pois parte da transformação que eu vivenciei nestes anos foi resultante do convívio com pessoas tão acolhedoras e engajadas, as quais me possibilitaram ampliar os meus valores.

Aos professores da USP São Carlos, com os quais eu tive o privilégio de aprender e de me desenvolver profissionalmente.

À FAPESP, pela concessão de bolsa de iniciação científica durante o período de 2011 a 2013. O apoio da Fundação e o rigor da avaliação dos relatórios foram fundamentais para a qualidade desta pesquisa.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento desta monografia.

RESUMO

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

A contaminação do meio ambiente produzida pela disposição inadequada de resíduos vem sendo motivo de preocupação mundial. Resíduos de mineração (rejeitos do beneficiamento e escória de fundição) contendo As, Cd, Pb, Cu, Cr e Zn foram dispostos na forma de pilha diretamente sobre o solo, sem qualquer tratamento prévio, por aproximadamente 4 anos (1991-1995), na região do Vale do Ribeira. Esses resíduos permaneceram expostos até 2008, quando foi aplicada camada fina de solo residual (não compactado), insuficiente para cobri-los. Atualmente, tais resíduos, em várias porções da pilha, permanecem visíveis e passíveis de lixiviação, estando expostos ao contato com animais. Nesse contexto, a presente pesquisa visou caracterizar o rejeito do beneficiamento do minério depositado na porção norte da pilha, mais próxima do rio Ribeira de Iguape, tendo por objetivo determinar se esse material estava liberando metais para o meio e se era tóxico à biota. Assim, realizou-se a caracterização física e química dos rejeitos em diferentes profundidades do perfil de sondagem (em metros: 0,0-0,4; 0,4-0,6; 1,2-1,4; 1,4-1,6; 2,6-2,8), por meio de análises granulométricas, MEV/EDS, DRX, FRX, Absorção Atômica, determinação de pH, potencial redox e condutividade elétrica, além de ensaio de variação de pH com o tempo. Posteriormente, foram feitos ensaios para determinação da solubilidade, toxicidade e lixiviação dos metais presentes na pilha, conforme ABNT NBR 10.006, 12.713 e 10.005, respectivamente. Verificou-se que o rejeito estudado apresentou granulometria fina devido à diminuição do processo de beneficiamento. O pH era neutro a alcalino, refletindo a litologia local (rochas carbonáticas com veios de barita, fazendo que a concentração de Ca fosse maior do que a concentração de sulfetos e sulfatos, elevando o pH). A composição mineralógica dos grãos foi dada pelos elementos: Ca, Si, Ba, S, Pb, Zn, Fe, Al, Mg, Mn e O. No ensaio de lixiviação, verificou-se que a concentração de Pb ultrapassou em vinte e três vezes o valor de referência da norma ABNT NBR 10.004, classificando o rejeito como Classe I – perigoso. No ensaio de solubilização, também se verificou elevada concentração de Pb, ultrapassando em trinta e oito vezes a norma anteriormente citada, classificando o rejeito como Classe I. O rejeito foi considerado como tóxico para a biota, no ensaio de toxicidade, uma vez que houve mais de 50% de mortalidade dos organismos-teste em todas as diluições realizadas. Em pH extremamente ácido, ocorreu liberação de Pb e Zn em elevadas concentrações. Em condições neutras a alcalinas, também houve liberação de metais, embora em menores concentrações. No entanto, nessas condições de pH, o ensaio de toxicidade indicou que a amostra é bastante tóxica. Assim, em condições naturais, mesmo em pequenas quantidades, houve assimilação de metais pela biota, o que se comprovou pela significativa mortalidade de neonatos no teste de toxicidade, inclusive na menor diluição (6,2%). Dessa forma, foi possível avaliar que o rejeito oriundo das atividades de mineração e beneficiamento de Pb em Adrianópolis contém metais potencialmente tóxicos, os quais estão sendo lixiviados, solubilizados e são tóxicos para a biota, comprometendo o equilíbrio dos ecossistemas e podendo causar graves problemas de saúde pública.

Palavras-chave: Zinco; chumbo; mobilidade; toxicidade; Vale do Ribeira.

ABSTRACT

JARDIM, A. B. **Assessment of liberation and toxicity of potentially toxic metals in mining waste (profile RP-7): the case of Adrianópolis (PR)**. São Carlos, 2013. 91p. Monografia de Trabalho de Graduação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2013.

The contamination of the environment produced by the improper disposal of waste has been a global concern. Mining wastes (tailings and smelting slag) that containing As, Cd, Pb, Cu, Cr and Zn, they were deposited in form of stack, directly on the ground without any prior treatment for about 4 years (1991-1995), in the Ribeira Valley. These residues were exposed by the year 2008, when it was applied thin layer of soil (uncompressed) insufficient to cover them. Currently, this waste, in several portions of the stack, remains visible and amenable to leaching and it is exposed to contact with animals. In this context, the present search aimed to characterize the waste of the processing of the ore deposit in the northern portion of the stack, closer to the Ribeira Valley, aiming to determine whether this material was liberating metals into the environment. Thus, it carried out a study of the physical and chemical characterization of the tailings at different depths of the profile survey (in meters: 0.0-0.4, 0.4-0.6, 1.2-1.4, 1.4-1.6, 2.6-2.8) by means of grain size evaluation, SEM/EDS, X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence, Atomic Absorption, pH, redox potential and conductivity, besides pH variation test with time. Subsequently, trials were made to determine the solubility, toxicity and leaching of metals present in the stack, according to ABNT NBR 10.006, 12.713 and 10.005, respectively. From the results, the studied wastes present fine particle size due to milling process. The pH ranges a neutral to alkaline, reflecting the local lithology (rocks with shafts of barite, which make with that concentration of Ca be greater than the concentration of sulfides and sulfates. This fact promotes the raising of pH). The mineral composition of grains is given by the elements Ca, Si, Ba, S, Pb, Zn, Fe, Al, Mg, Mn and O. In the leaching test, it was found that the concentration of Pb has exceeded twenty three times the reference value of ABNT NBR 10.004. Therefore, the waste is classified as Class I - dangerous. In solubilization test, high concentrations of Pb were also found, surpassing thirty eight times the standard previously cited. Thus, the waste is classified as Class I too. In the toxicity test, the waste was considered to be toxic to biota, due to high mortality (more than 50%) of the test organisms, in all dilutions performed. In extremely acidic conditions of pH, Pb and Zn were leached in high concentrations. Even in neutral to alkaline conditions, metals were also leached, although in smaller quantities. However, in these pH conditions, the toxicity test revealed that the sample is rather toxic. Thus, in natural conditions, even in small quantities, there assimilation of metals by biota that was proved by the significant mortality of neonates in toxicity test, including in the lower dilution (6.2%). Thus, it was possible to evaluate that the waste arising from mining activities and processing of Pb, in Adrianópolis (PR), contains potentially toxic metals, which are being leached, solubilized and they are toxic to biota, affecting the balance of ecosystems and it may cause serious problems public health.

Key words: Zinc; lead; mobility; toxicity; Ribeira Valley.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mapa de localização e acesso da área de estudo. Extraído de Capellozza (2006).	23
Figura 2 – Especificação geoquímica dos metais potencialmente tóxicos. Extraído de Salomons e Förstner (1995).	29
Figura 3 – Tendências na solubilidade dos metais potencialmente tóxicos em relação ao pH e ao Eh (na ausência de matéria orgânica sólida ou dissolvida) (a) principais minerais que controlam a solubilidade dos metais potencialmente tóxicos; (b) tendências de aumento da solubilidade. Extraído de Förstner (1987) <i>apud</i> Salomons e Förstner (1995)	30
Figura 4 – Efeito do Eh (a) e do pH (b) na solubilidade dos metais potencialmente tóxicos. Extraído de Bourg e Kedziorek (1994) <i>apud</i> Salomons e Förstner (1995).	31
Figura 5 – Variação granulométrica com a profundidade - perfil (RP-7)	47
Figura 6 - DRX da amostra de rejeito coletada na profundidade 0,0-0,4 m. Detecção de arsenopirita, barita e cromita.	48
Figura 7 - DRX da amostra de rejeito coletada na profundidade 0,0-0,4 m. Detecção de calcita, dolomita, hematita e magnetita.	48
Figura 8 - DRX da amostra de rejeito coletada na profundidade 0,0-0,4 m. Detecção de calcita, barita, galena e sulfeto de Cu.	49
Figura 9 – Imagem do rejeito coletado na profundidade 0,0-0,4 m. Nessa imagem, foram selecionados 5 pontos para realização de análise pontual (EDS)	50
Figura 10 – EDS da composição do ponto 1 da amostra coletada na profundidade 0,0-0,4 m. Grão composto por Ba, Si, Al e S.	50
Figura 11 - Ampliação do Ponto 1, grão de barita.	51
Figura 12 – EDS da composição do ponto 2 da amostra da profundidade 0,0-0,4 m. Grão composto por Pb, Zn, Fe, Ca, Si e S.	51
Figura 13 – EDS da composição do ponto 3 da amostra da profundidade 0,0-0,4 m. Grão composto por Zn, Fe, Mn, Ca, Mg, Al e O.	52
Figura 14 – EDS da composição do ponto 4 da amostra da profundidade 0,0-0,4 m. Grão composto por Pb, Zn, Fe, Ca, Al, Mg, Si e O.	52
Figura 15 – EDS da composição do ponto 5 da amostra da profundidade 0,0-0,4 m. Grão composto por Zn, Fe, Mn, Ca, Si, Al, Mg e O.	53
Figura 16 - Amostra de rejeito correspondente à profundidade de 1,4 – 1,6 m.	53
Figura 17 – EDS da composição dos grãos claros da amostra da profundidade 1,4-1,6 m. Grão composto por: Ba, Ca, S, Si e O	54
Figura 18 - Ampliação do ponto referente a um grão claro da amostra da profundidade 1,4-1,6 m. Grão de barita.	54
Figura 19 - Amostra de rejeito coletada na profundidade de 2,6 – 2,8m.	55
Figura 20 - Ampliação do grão detectado na profundidade 2,6 – 2,8 m. Grãos brancos no interior de uma matriz mais escura	55
Figura 21 – EDS da composição dos grãos brancos da amostra da profundidade 2,6-2,8 m. Grãos compostos por Fe, Pb, S e O.	56
Figura 22 – EDS da composição da porção escura do grão referente à amostra da profundidade 2,6-2,8 m. Grão composto por Fe, Al, Mg, Si, Ca e O	56
Figura 23 – Minerais de barita com geometria definida (grãos escuros)	57
Figura 24 – EDS da composição dos minerais com geometria definida referente à amostra da profundidade 2,6-2,8 m. Grãos compostos por Ba, S e O	57
Figura 25 – Variação da concentração de Zn ao longo do perfil de rejeito	60
Figura 26 – Variação da concentração de Pb ao longo do perfil de rejeito	60
Figura 27 – Variação da concentração de Cd ao longo do perfil de rejeito	60
Figura 28 – Variação da concentração de Ni ao longo do perfil de rejeito.	61
Figura 29 – Variação da concentração de Cu ao longo do perfil de rejeito	61
Figura 30 – Variação da concentração de Cr total ao longo do perfil de rejeito.	62
Figura 31 – Variação da concentração de Zn e Pb com a profundidade	62

Figura 32 – Variação de pH com a profundidade (perfil de rejeito).....	68
Figura 33 – Variação de Potencial Redox (Eh) com a profundidade (perfil de rejeito)	68
Figura 34 – Variação de Condutividade Elétrica (CE) com a profundidade (perfil de rejeito)	69
Figura 35 - Variação de pH com o tempo. Ensaio de lixiviação com variação de pH.....	71
Figura 36 – Variação do Potencial Redox com o tempo. Ensaio de lixiviação com variação de pH	71
Figura 37 – Variação da Condutividade Elétrica com o tempo. Ensaio de lixiviação com variação de pH	72
Figura 38 – Liberação de Zn em diferentes pH	77
Figura 39 – Liberação de Pb em diferentes pH	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise granulométrica das amostras coletadas ao longo do perfil (RP-7) _____	46
Tabela 2 – Análise realizada em FRX nas amostras coletadas em diferentes profundidades no perfil RP-7 ____	58
Tabela 3 – Concentrações de metais ao longo do perfil de rejeito. Absorção Atômica – mg kg ⁻¹ _____	59
Tabela 4 – Concentração de metais no extrato lixiviado e comparação com a ABNT 10.004 _____	63
Tabela 5 – Comparação da concentração de metais obtida no ensaio de solubilização com os valores de referência da norma NBR 10.004 _____	64
Tabela 6 – Parâmetros físico-químicos do controle e das diluições (extrato solubilizado) empregados no ensaio de toxicidade _____	65
Tabela 7 – Número de neonatos vivos (em movimento) no início do ensaio de toxicidade _____	66
Tabela 8 – Número de neonatos mortos (imóveis) em relação ao total de neonatos adicionados no início do ensaio de toxicidade em cada uma das réplicas _____	66
Tabela 9 – Classificação toxicológica de cada diluição quanto ao percentual de organismos mortos. Ensaio de toxicidade no extrato solubilizado (rejeito da mineração) _____	66
Tabela 10 – Variação de pH, Eh e CE em diferentes profundidades - perfil de rejeito da mineração _____	67
Tabela 11 – Resultados dos parâmetros físico-químicos para pH de 2 a 5. Ensaio de liberação de metais _____	69
Tabela 12 – Resultados dos parâmetros físico-químicos para pH de 6 a 8. Ensaio de liberação de metais _____	70
Tabela 13 – Resultados dos parâmetros físico-químicos para as soluções (sem amostra) _____	70
Tabela 14 – Concentração de metais nos extratos coletados em tempos distintos. Ensaio com pH 2 _____	72
Tabela 15 – Concentração de metais nos extratos coletados em tempos distintos. Ensaio com pH 3 _____	73
Tabela 16 – Concentração de metais nos extratos coletados em tempos distintos. Ensaio com pH 4 _____	74
Tabela 17 – Concentração de metais nos extratos coletados em tempos distintos. Ensaio com pH 5 _____	74
Tabela 18 – Concentração de metais nos extratos coletados em tempos distintos. Ensaio com pH 6 _____	75
Tabela 19 – Concentração de metais nos extratos coletados em tempos distintos. Ensaio com pH 7 _____	75
Tabela 20 – Concentração de metais nos extratos coletados em tempos distintos. Ensaio com água _____	76

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivos específicos.....	22
3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA.....	23
3.1. Localização e Acesso	23
3.2. Clima.....	23
3.3. Geologia.....	24
3.4. Hidrologia e Sistema Fluvial.....	26
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
4.1. Histórico da atividade de mineração no Vale do Ribeira.....	27
4.2. Metais potencialmente tóxicos e Mineração	28
4.2.1. Chumbo (Pb).....	31
4.2.2. Zinco (Zn)	32
4.2.3. Cobre (Cu).....	33
4.2.4. Cromo (Cr).....	34
4.2.5. Cádmio (Cd).....	35
4.3. Toxicidade.....	36
4.3.1. Testes de toxicidade	37
4.3.2. Toxicologia.....	39
4.3.3. Organismos-teste: <i>Daphnia similis</i>	40
5. MATERIAIS E MÉTODOS	41
5.1. Análise Granulométrica.....	41
5.2. Difractometria de raios-X (DRX)	42
5.3. Fluorescência de raios-X (FRX)	42
5.4. Microscopia de Varredura Eletrônica/Espectrômetro de Dispersão de Energia de raios-X (MEV/EDS).....	42
5.5. Absorção Atômica.....	42

5.6.	Ensaio de Lixiviação.....	43
5.7.	Ensaio de Solubilização.....	43
5.8.	Ensaio de Toxicidade.....	44
5.9.	Determinação de parâmetros físico-químicos (pH, Eh, CE)	44
5.10.	Ensaio de Liberação de Metais com variação de pH.....	45
6.	RESULTADOS.....	46
6.1.	Caracterização dos Rejeitos	46
6.1.1.	Análise Granulométrica.....	46
6.1.2.	Difratometria de raios-X (DRX)	47
6.1.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura/Espetrômetro de Dispersão de Energia de Raios-X (MEV/EDS).....	49
6.1.4.	Fluorescência de raios-X (FRX).....	58
6.1.5.	Absorção Atômica.....	59
6.2.	Ensaio de Lixiviação.....	63
6.3.	Ensaio de Solubilização.....	63
6.4.	Ensaio de Toxicidade.....	64
6.5.	Parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE) do perfil do rejeito	67
6.6.	Ensaio de Liberação de Metais com variação de pH.....	69
7.	DISCUSSÃO.....	78
8.	CONCLUSÃO	83
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86

1. INTRODUÇÃO

As atividades industriais e de mineração contribuíram fortemente para a contaminação do meio ambiente devido, em especial, aos resíduos tóxicos gerados nesses processos, os quais eram dispostos diretamente nos solos ou nos corpos de água, sem qualquer tratamento prévio.

Segundo Boscov (2008), a mineração é o conjunto de processos e atividades que permitem a obtenção de minerais. Compreende as etapas de lavra (retirada do minério da jazida) e de beneficiamento (concentração ou purificação de minérios a fim de se obter o mineral de interesse econômico). Ambas as etapas geram grande quantidade de resíduos que, em termos volumétricos, são classificados em estéreis e rejeitos. Os estéreis (materiais escavados e retirados para atingir os veios do minério, não têm valor econômico e geralmente são depositados em pilhas) são resultantes das atividades de lavra; os rejeitos resultam do processo de beneficiamento do minério e são compostos por partículas de rochas, água e outras substâncias envolvidas durante essa etapa.

Do ponto de vista químico-ambiental, a mineração de minerais metálicos conduz a um desequilíbrio geoquímico, uma vez que o material retirado é rico em metais potencialmente tóxicos (SALOMONS, 1995). Assim, esses elementos são introduzidos nos diferentes compartimentos (solos, nas águas e na atmosfera) facilitando a ocorrência de reações químicas cujos produtos podem ser prejudiciais ao meio ambiente.

Além disso, os rejeitos e as pilhas de estéril apresentam considerável potencial de contaminação, devido à presença de metais potencialmente tóxicos os quais, em geral, estão associados à poluição do meio em razão de sua toxicidade (propriedade de acumulação em organismos e persistência no meio ambiente), e geralmente, pela atuação da drenagem ácida.

Em termos de saúde pública, os metais potencialmente tóxicos são aqueles que causam malefícios à saúde humana. Nesse contexto, enquadram-se metais ou metalóides que estão associados com a poluição e toxicidade, incluindo também, alguns elementos que são essenciais aos seres vivos, quando em baixas concentrações. Os elementos químicos Chumbo (Pb), Cádmio (Cd), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Mercúrio (Hg), Arsênio (As), Níquel (Ni), Zinco (Zn), entre outros, são enquadrados com frequência como “metais potencialmente tóxicos”, sendo que tal toxicidade depende muito de sua concentração e biodisponibilidade.

Uma diferenciação desses metais com outros tipos de contaminantes é a capacidade de formar reações químicas reversíveis com um grande número de compostos, além de não serem biodegradáveis. Assim, podem causar sérios danos toxicológicos nas comunidades de um ecossistema (TOMAZELLI, 2003).

Outro problema associado aos metais potencialmente tóxicos é a biodisponibilidade, a qual pode ser definida como a capacidade de absorção de elementos químicos pelos seres vivos. A acumulação desses elementos nos organismos pode causar alterações fisiológicas, além de se estender por toda a cadeia trófica, configurando-se, assim, como um problema ecológico e de saúde pública.

Dessa forma, é notável a importância de se dispor adequadamente os resíduos oriundos das atividades de mineração e a tomada de decisões que visem à minimização dos impactos causados ao meio ambiente.

Nesse contexto, a região do Vale do Ribeira, extremo nordeste do Estado do Paraná e sudeste do Estado de São Paulo, foi palco de intensa atividade de mineração, tendo sido exploradas nove minas, cujo foco de interesse principal era a obtenção de chumbo (Pb), e subsidiariamente, prata (Ag) e ouro (Au). As condições de mineração foram quase sempre rudimentares, não havendo controle sobre os impactos ambientais gerados durante sua fase extrativa e de beneficiamento do minério até 1991 (GUIMARÃES, 2007).

Conforme SESA (2008), a antiga empresa de mineração Plumbum S/A foi responsável pelo beneficiamento e fundição de minério de Pb proveniente de todas as minas localizadas no Vale do Ribeira entre 1945 e 1991. Contudo, devido à ausência de legislações ambientais mais severas nesse período, a empresa lançou diretamente no rio Ribeira de Iguape, sem qualquer tratamento, os rejeitos do beneficiamento que continham diversos metais potencialmente tóxicos, como Pb, Zn, As, Cd, Cr, Cu e Ag.

Segundo Franchi (2004), no período de 1991 a 1995, o rejeito produzido foi disposto inicialmente na forma de polpa em dois tanques de decantação com capacidade individual de cerca de 80.000 m³, nas proximidades do terreno da empresa Plumbum, entre a margem esquerda da estrada que acessa a empresa a partir de Adrianópolis (PR) e a margem direita do rio Ribeira de Iguape (distanto 50m do rio). Na mesma década, os resíduos derivados da fundição do minério “escórias”, também foram depositados na forma de pilha, diretamente sobre o solo, sem qualquer tratamento prévio, do outro lado da estrada onde estavam depositados os rejeitos do concentrado, em Adrianópolis (PR). Atualmente, essa escória foi transferida para o mesmo local dos rejeitos do concentrado, distanto 50 m do antigo depósito.

Sobre os rejeitos do concentrado e escórias, foi aplicada camada fina de solo, insuficiente para cobrir os resíduos, que permanecem visíveis e passíveis de lixiviação.

Tanto o rejeito como a escória foram empregados na pavimentação das ruas, nas proximidades da empresa Plumbum, permanecendo passíveis de lixiviação, transporte mecânico e contato com os animais.

Portanto, dada a gravidade da situação no Vale do Ribeira, esta pesquisa teve por objetivo verificar se os metais potencialmente tóxicos contidos no rejeito de mineração estavam sendo liberados para o meio e se eram tóxicos à biota, principalmente por estarem próximos ao rio e terem sido empregados na pavimentação das ruas.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar se os rejeitos de mineração dispostos nas proximidades do rio Ribeira de Iguape (perfil de sondagem RP-7) estavam liberando metais potencialmente tóxicos para o meio ambiente e se eram tóxicos à biota.

2.1. Objetivos específicos

- A) Caracterização geológica dos rejeitos de mineração em diferentes profundidades;
- B) Avaliação da liberação dos metais potencialmente tóxicos a partir de ensaios de lixiviação, solubilização e variação de pH;
- C) Avaliação da toxicidade dos metais potencialmente tóxicos a partir de ensaios de toxicidade aguda.

3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

3.1. Localização e Acesso

A área de estudo localiza-se no município de Adrianópolis, distrito de Panelas de Brejauva, na região do Vale do Ribeira (Estado do Paraná), fazendo divisa com o município de Ribeira (no Estado de São Paulo). Esta área está localizada entre as latitudes 25°00'S e 24°30'S e longitudes 49°59'W e 48°58'W.

O município de Adrianópolis dista cerca de 360 km da capital paulista e cerca de 130 km da capital paranaense (CAPELLOZZA, 2006). O acesso à região, a partir da cidade de São Paulo, pode ser realizado pela BR-373, que leva a Adrianópolis (Figura 1).

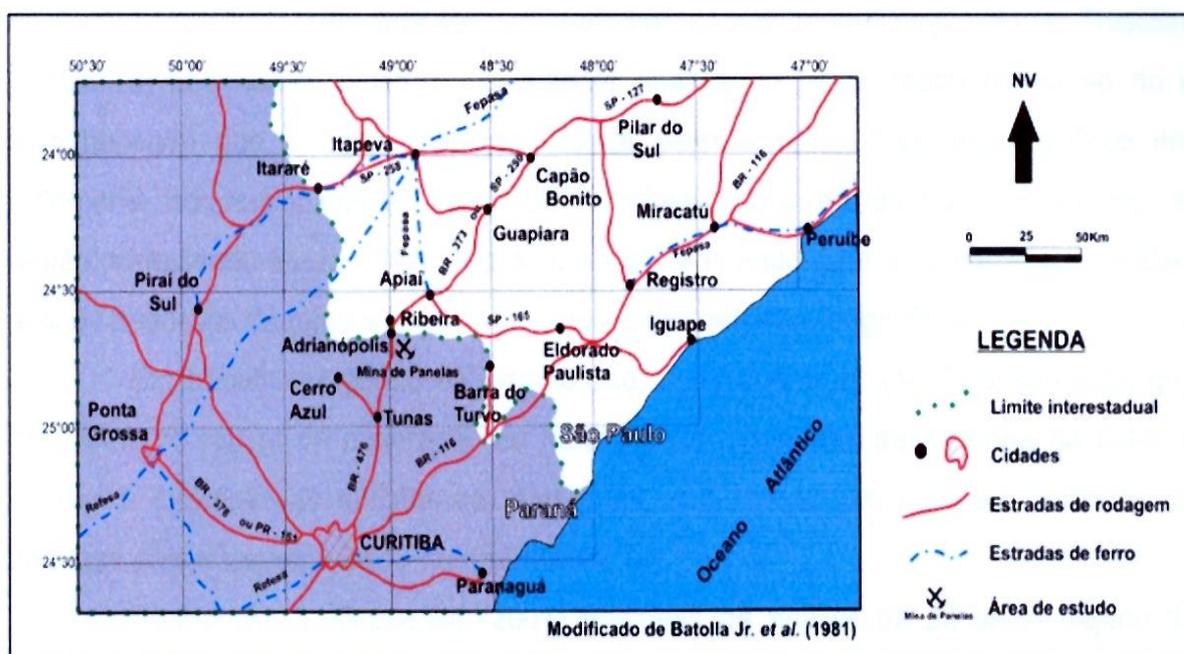


Figura 1 – Mapa de localização e acesso da área de estudo. Extraído de Capellozza (2006).

3.2. Clima

O clima da região pode ser classificado, de modo geral, como tropical úmido com ligeira variação entre as zonas costeiras (Litoral Sul) e o alto da Serra de Paranapiacaba (SMA, 1992).

Segundo CETEC (1999), a distribuição espacial e temporal das chuvas é de aproximadamente 1.400 mm/ano, em média, de tal forma que o trecho mais chuvoso envolve

as áreas drenadas pelo baixo curso do rio, a jusante de Registro. Os meses mais chuvosos vão de dezembro até março, sendo janeiro e fevereiro os de maior pluviosidade. Os meses com menor precipitação pluviométrica ocorrem de abril até agosto, sendo este último o de menor índice pluviométrico (GUIMARÃES, 2007).

3.3. Geologia

A região do Vale do Ribeira está inserida na Faixa de Dobramento Ribeira, caracterizada por grande número de falhas longitudinais subverticais que representam zonas de cisalhamento. Estas falhas afetam tanto o embasamento quanto as seqüências metassedimentares que definem um corredor com aproximadamente 100 km de largura e 1000 km de comprimento, denominado Faixa de Dobramento Apiaí-São Roque, com estruturação geral NE-SW, alternando conjuntos de metamorfitos de baixo e/ou médio grau, complexos graníticos (Cunhaporanga, Três Córregos e Agudos Grandes) e complexos gnáissico-granítico (Apiaí-Mirim) e/ou gnáissico-migmatítico-granulítico (Cristalino ou Costeiro) (DAITX, 1996).

Conforme CETEC (1999), a estruturação geológica é em grande parte dada pelos terrenos cristalinos mais antigos. Nestes, um sistema de zonas de cisalhamento transcorrentes, com direção ENE, desenvolvido entre o final do Pré-Cambriano e o início do Paleozóico, condiciona os principais compartimentos geológicos. Até mesmo as unidades ígneas mesozóicas e sedimentares cenozóicas mostram algum condicionamento por essas estruturas mais antigas, através da reativação das estruturas antigas nos períodos mais modernos. A mais proeminente dessas estruturas é a zona de cisalhamento ou falha de Cubatão.

De acordo com CETEC (1999), a região do Vale do Ribeira apresenta três grandes domínios geológicos: A) rochas metamórficas pré-cambrianas (apresentam estruturas orientadas: xistosas, migmatíticas e gnáissicas) e cataclásticas (geradas por esforços de cisalhamento); B) rochas magmáticas (representadas por corpos intrusivos graníticos, básicos e alcalinos) e C) coberturas sedimentares cenozóicas (sedimentos inconsolidados).

Segundo Cunha (2003), regionalmente predominam gnaisses e migmatitos de idade arqueana, que tem sido descritos como embasamento (Complexo Cristalino), sobre os quais se dispõem seqüências supracrustais do Grupo Açungui, depositados no Proterozóico Médio Superior. O Grupo Açungui está subdividido em formações: Setuva (basal), Capiru, Itaiacoca, Votuverava e Água Clara, Subgrupo Lageado, Complexo Perau e a Seqüência Turvo-Cajati.

As unidades litoestratigráficas que se apresentam mineralizadas estão no Complexo Perau e no Subgrupo Lajeado.

De acordo com Cunha (2003), as litologias das unidades estratigráficas descritas acima são:

a) Complexos Costeiros e Apiaí–Mirim (Paleoproterozóico) – são compostos por gnaisses, migmatitos e rochas com composição granítica a granodiorítica;

b) Grupo Açungui – a Formação Setuva engloba todas as seqüências metassedimentares aflorantes, subjacentes à Formação Capiru. A Formação Perau é constituída por uma unidade basal com quartzitos, biotita-xistos e anfibolitos; unidade intermediária pelitocarbonática, com mármores calcíticos e dolomíticos, rochas calciossilicatadas e mica-carbonato-xistos; unidade superior pelítica, composta por micaxistos grafitosos e carbonatados e anfibolitos. Os depósitos sulfetados estratiformes das jazidas do Perau e Canoas aparecem na unidade intermediária. A Formação Capiru é uma seqüência de micaxistos, xistos aluminosos, paragnaisses, quartzo-xistos e mármores, que correspondem, segundo Petri & Suguio (1969) *apud* Cunha (2003), a uma seqüência plataformal de águas rasas e litorâneas, com alternância de pacotes carbonáticos, psamíticos e pelíticos. A Formação Iporanga caracteriza-se por lentes de metabrechas e metaconglomerados polimíticos e metapelitos rítmicos. A Formação Água Clara é constituída por uma seqüência carbonática impura associada com xistos, *metachert* e metavulcânicas intermediárias a básicas. A Formação Itaiacoca é caracterizada por rochas carbonáticas, psamíticas e pelíticas metamorfizadas em baixo grau. O Subgrupo Lajeado é constituído por alternância de lentes de composição carbonática e metapelítica. Os depósitos sulfetados filonares ocorrem associados ao Subgrupo Lajeado, representados principalmente pelas minas Panelas, Rocha, Furnas e Barrinha.

c) Intrusões Alcalinas (Mesozóico)

d) Rochas Graníticas (Neoproterozóico – Eopaleozóico) – corpos graníticos pós-tectônicos de composição variada.

Desse modo, tem-se que a geologia da área da bacia (bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape e Litoral Sul) condiciona, embora em alguns casos não seja o fator mais importante, diversas características da bacia, quais sejam: geomorfologia, pedologia, uso dos materiais para finalidades geotécnicas e de construção civil e o aproveitamento de recursos minerais e hídricos (CETEC, 1999).

3.4. Hidrologia e Sistema Fluvial

Conforme CETEC (1999), a bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape situa-se na região Sudeste do Brasil, confrontando-se com as bacias dos rios Tietê ao norte, Paranapanema a oeste, Iguazu ao sul e pequenos cursos de água da vertente atlântica a leste, sendo sua foz no Oceano Atlântico.

Segundo Moraes (1997) *apud* Tessler (2001), apresenta feição semelhante a uma “grande ferradura”, emoldurada pela Serra do Taquari ao sul, Serra dos Itatins ao nordeste e Serra de Paranapiacaba ou do Mar ao noroeste, oeste e sudeste distantes até 20 km da atual linha de costa.

A bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape compreende a área abrangida pelo rio Ribeira e seus principais tributários, numa superfície de aproximadamente 25.000 km², constituindo um importante reservatório de água doce, com 40% da sua extensão no território paranaense e 60% no paulista. Seus formadores iniciais são os rios Açungui e Ribeirinha, cujas nascentes localizam-se nas proximidades de Ponta Grossa (Paraná), que se juntam para formá-lo com o nome de Ribeira pouco a montante do município de Cerro Azul, já na região metropolitana de Curitiba (SESA, 2008).

Ainda de acordo com esse estudo, o rio Ribeira percorre 120 km em território paranaense e 260 km em território paulista, estabelecendo a divisa entre os dois estados por 90 km. O rio passa a denominar-se Ribeira de Iguape a partir da confluência com seu principal tributário, o rio Juquiá já em território paulista. Destacam-se como seus afluentes os rios Pardo, Tatupeva, São Sebastião e Grande pela margem direita e, à margem esquerda, os rios Catas Altas, Tijuco do Palmital, Iporanga e dos Pilões.

Segundo GEOBRÁS (1966) *apud* Tessler (2001), o rio Ribeira de Iguape é considerado como um sistema fluvial de regime subtropical. Apresentando cheias pronunciadas no verão e estiagem no inverno, sendo que seu regime fluvial acompanha de perto o regime pluvial (GUIMARÃES, 2007).

As condições climáticas da região do Vale do Ribeira (altamente favoráveis à ocorrência de chuvas do tipo frontal, de grande intensidade e duração, que tendem a produzir grandes volumes de deflúvio superficial), somadas com as características morfológicas da bacia favorecem a ocorrência de grandes cheias (GUIMARÃES, 2007).

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Histórico da atividade de mineração no Vale do Ribeira

Conforme Cunha (2003), os portugueses ao chegarem à região do Vale do Ribeira, na primeira metade do século XVI, encontraram os índios Guianás e Carijós que já habitavam a região. Os portugueses vieram à procura de ouro nos aluviões do Alto Vale do Ribeira, o que gerou a formação de aglomerados humanos, situados em locais anteriormente ocupados por aldeias indígenas, e que mais tarde deram origem às principais cidades da região.

Segundo Braga (1999), a economia da região tomou impulso no século XVII quando teve seu primeiro empreendimento econômico em escala comercial: a mineração, o chamado “ciclo do ouro” do Vale do Ribeira, que começou com a descoberta do metal na retroterra de Iguape, na zona do Médio Ribeira. Nessa região foram encontradas as primeiras jazidas auríferas do Brasil, que provocaram um relativo crescimento da mesma, concentrado na vila de Iguape, que por sua posição estratégica, tornou-se a porta de escoamento do metal, tendo sediado a primeira casa de fundição de ouro do país, construída em 1635.

Contudo, no final do século XVII e início do século XVIII, com a descoberta de ouro em Minas Gerais, houve o declínio da atividade de mineração no Vale do Ribeira, com o êxodo de massas populacionais em direção àquela região. Com isso, as áreas do Alto Vale passaram a conviver somente com o surgimento de pequenos povoados, até o início do século XX (CUNHA, 2003).

Segundo Melcher (1968) *apud* Moraes (1997), em 1919 iniciou-se a lavra na Mina Furnas onde a primeira jazida de Pb foi explorada economicamente. Nos anos seguintes, outras minas foram descobertas e exploradas.

Em 1934, instalou-se a Companhia de Mineração Iporanga; em 1939, foi descoberta a jazida do Rocha. Em 1943, iniciou-se a instalação no Vale do Ribeira da empresa Plumbum S/A Indústria Brasileira de Mineração, na área da Mina Panelas (município de Adrianópolis – PR), que entrou em operação em 1945. O depósito da Mina Perau foi descoberto em 1974 e em 1975 iniciaram-se as atividades nessa mina (GUIMARÃES, 2007).

Para dimensionar o potencial metalúrgico dessa região, de acordo com Moraes (1997), a participação da produção mineral de Pb das minas situadas no Vale do Ribeira oscilava, no início da década de 80, entre 25 e 30% do total da produção nacional.

Contudo, essas atividades foram realizadas sem quaisquer cuidados técnicos e planejamento quanto à disposição dos resíduos. Tal fato é exemplificado mediante as ações da empresa Plumbum que lançou, por quase quarenta anos, seus rejeitos não tratados diretamente no rio Ribeira de Iguape.

Dessa forma, os impactos ambientais decorrentes foram significativos e até hoje são sentidos pela população e pelos organismos que habitam o Vale do Ribeira.

4.2. Metais potencialmente tóxicos e Mineração

Nas substâncias sólidas naturais (rochas e sedimentos) os metais podem estar incorporados em diferentes fases minerais (sulfetos, carbonatos, óxidos, entre outros). Nos minérios ocorrem concentrações naturalmente altas de metais que podem ser aproveitados economicamente (ALLOWAY, 1995).

Conforme Salomons (1995), os metais podem ser liberados naturalmente dos minérios contidos nas rochas por processos intempéricos ou erosivos, contudo, a atividade de mineração potencializa muito esta liberação por retirar do equilíbrio geoquímico natural massas de material rico em tais elementos.

Segundo Rybicka (1996), as atividades de mineração e processamento do minério causam problemas, geralmente irreversíveis, nos sistemas terrestres e aquáticos, tais como: a) mudanças em sistemas hidrológicos; b) transformações ocorrentes nos solos e nos corpos de água superficiais; c) contaminação dos solos e reservatórios de água superficiais; d) poluição atmosférica.

Os depósitos de rejeitos e pilhas de estéril são um dos principais responsáveis pela dispersão dos metais potencialmente tóxicos para o meio ambiente, por ficarem expostos à ação de agentes intempéricos e por conterem tais elementos.

Conforme SESA (2008), os metais potencialmente tóxicos, de um modo geral, tem uma grande afinidade por grupamentos orgânicos contidos em frações do solo e sedimentos, e nos tecidos biológicos. Tais metais diferenciam-se dos demais elementos, devido a sua tendência em formar ligações reversíveis com grande número de compostos e por não serem biodegradáveis, participando do ciclo ecobiológico global no qual a água tem papel principal.

Deste modo, de acordo com Tomazelli (2003), estes elementos podem gerar alterações nas interações entre parâmetros físicos, químicos e biológicos de um determinado ecossistema, devido as suas propriedades de persistência no ambiente, bioacumulação e

biomagnificação na cadeia trófica, causando sérios problemas toxicológicos para os organismos vivos. A toxicidade destes metais depende muito de sua concentração e biodisponibilidade.

Segundo Roon (1999), a biodisponibilidade de um elemento químico é a medida do potencial que o mesmo tem para ser absorvido pelos seres vivos, estando diretamente relacionado com a forma química deste composto no ambiente.

Dessa forma, conforme Salomons e Förstner (1995), a chave para entender o fluxo de um elemento metálico é a sua especiação. Para um determinado elemento, o termo especiação refere-se a sua distribuição entre as formas químicas ou espécies (Figura 2). Por exemplo, as espécies sólidas tendem a ser menos móveis do que as formas coloidais ou dissolvidas. A identificação de tais classes de espécies pode ter grandes implicações para a compreensão do comportamento dos metais potencialmente tóxicos em sistemas naturais e poluídos, proporcionando as informações necessárias para a sua gestão segura.

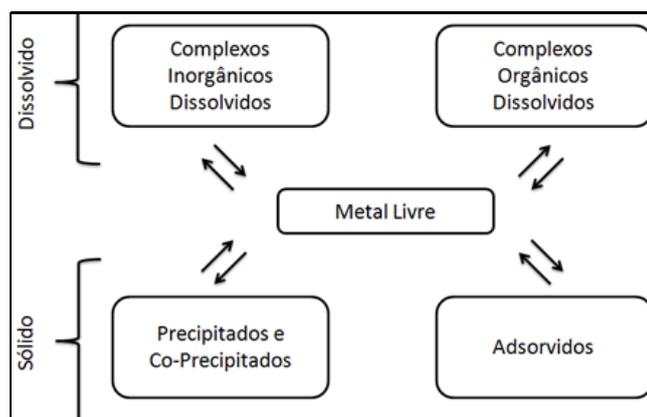


Figura 2 – Especiação geoquímica dos metais potencialmente tóxicos. Extraído de Salomons e Förstner (1995).

Maiores são as chances da ocorrência de acumulação, contaminação ou intoxicação de organismos quando as espécies estão em solução ou na forma de íons fracamente ligados aos agentes complexantes e/ou material particulado, podendo ser liberados com alterações nas condições físico-químicas do meio. Esta fração disponível do agente tóxico para a biota é chamada de fração biodisponível (TESSIER e CAMPBELL, 1987).

Muitos estudos demonstraram que a influência dos metais à biota é melhor interpretada quando se considera a fração extraída (extração sequencial) do que a concentração total (Tessier e Campbell, 1987).

Conforme Salomons e Förstner (1984), a fração adsorvida, também denominada trocável, é considerada como sendo a mais primária e imediatamente disponível para os seres vivos depois das espécies livres ou iônicas, devido à alta reversibilidade dos processos associativos entre os metais e o material particulado.

Salomons e Förstner (1995) comentam que a mobilidade dos metais potencialmente tóxicos depende de uma rede relativamente complexa de interações entre as reações químicas aquosas e heterogêneas, bem como, da coagulação das partículas e de fenômenos de floculação.

Ainda, conforme Salomons e Förstner (1995), o efeito mais importante no comportamento de metais potencialmente tóxicos presentes nos solos vem da degradação da matéria orgânica e de reações envolvendo óxidos-hidróxidos e sulfetos de Fe e Mn (Figura 3). Em pH neutro a alcalino e ambientes oxidantes, sólidos amorfos ou cristalinos de Fe e Mn são fortes adsorventes ou matrizes co-precipitantes. Em condições redutoras, os metais potencialmente tóxicos são removidos das soluções como sulfetos (Figura 4).

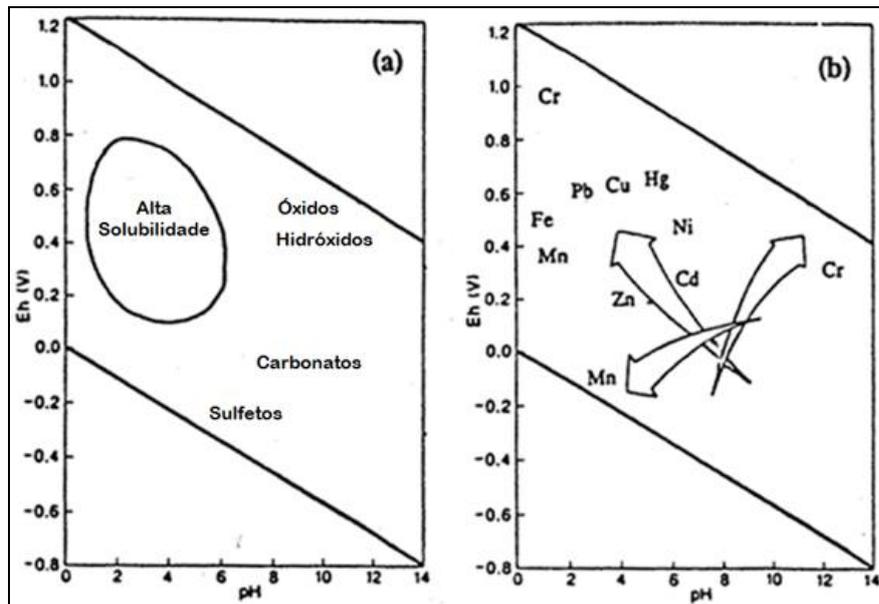


Figura 3 – Tendências na solubilidade dos metais potencialmente tóxicos em relação ao pH e ao Eh (na ausência de matéria orgânica sólida ou dissolvida) (a) principais minerais que controlam a solubilidade dos metais potencialmente tóxicos; (b) tendências de aumento da solubilidade. Extraído de Förstner (1987) *apud* Salomons e Förstner (1995)

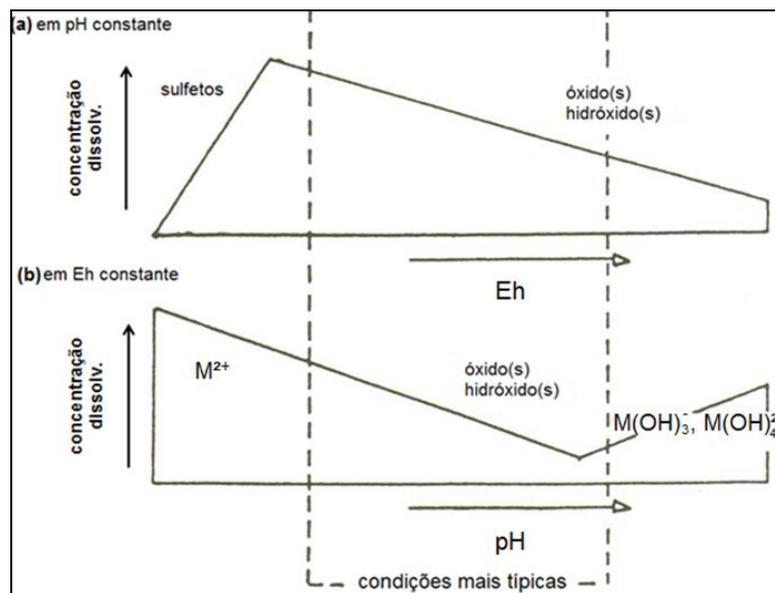


Figura 4 – Efeito do Eh (a) e do pH (b) na solubilidade dos metais potencialmente tóxicos. Extraído de Bourg e Kedziorek (1994) *apud* Salomons e Förstner (1995).

4.2.1. Chumbo (Pb)

O Pb é relativamente abundante na crosta terrestre, tendo concentração média entre 10 e 20 mg kg⁻¹. As maiores fontes naturais de Pb são as emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas (WHO, 1995).

O Pb ocorre naturalmente em plantas e resulta de processos de captação e incorporação. Existe uma relação positiva linear entre as concentrações de Pb nas plantas e no solo (DAVIES, THORNTON, 1989, *apud* WHO, 1995).

Quanto ao uso industrial do Pb, conforme ATSDR (1995) e WHO (1995) *apud* SESA (2008), o Pb ocorre numa variedade de minérios, sendo a galena (sulfeto de chumbo) a mais importante fonte primária de Pb e a principal fonte comercial. Ainda segundo esses autores, as seguintes propriedades do Pb determinam sua importância comercial e ampla aplicação na indústria: excepcional maleabilidade, baixo ponto de fusão, alta resistência à corrosão, alta densidade, alta opacidade aos raios X e gama, reação eletroquímica com ácido sulfúrico e estabilidade química no ar, solo e água.

Em relação à contaminação ambiental, embora os processos naturais e antropogênicos sejam responsáveis pela liberação do Pb no ambiente, a contaminação antropogênica é predominante (ATSDR, 1993 *apud* SESA, 2008).

Conforme ATSDR (1993) e WHO (1995) *apud* SESA (2008), o acúmulo de Pb no solo ocorre principalmente em função da taxa de deposição (úmida ou seca) da atmosfera. Na maior parte, o Pb é retido fortemente ao solo, e muito pouco é transportado para águas superficiais ou profundas. São vários os fatores que interferem no transporte do Pb dentro do solo e na disponibilidade do metal, tais como pH, composição mineral do solo, quantidade e tipo de matéria orgânica, presença de colóides inorgânicos e óxidos de ferro, características de troca iônica e quantidade do elemento no solo.

Segundo USEPA (1986), no solo, o Pb tem a tendência para complexação e precipitação, e sua transformação depende do tipo de solo. Em solos com alto teor de matéria orgânica e pH entre 6 e 8, o Pb pode formar complexos orgânicos insolúveis. Caso o solo apresente menos matéria orgânica na mesma faixa de pH, pode ocorrer a formação óxidos hidróxidos ou o Pb pode precipitar como carbonato e fosfato. Na faixa de pH entre 4 e 6, os complexos orgânicos de Pb tornam-se solúveis, percolando ou sendo adsorvidos pelas plantas.

Ainda, conforme NSF (1977) *apud* SESA (2008), o movimento vertical do Pb e seus componentes inorgânicos, do solo para as águas subterrâneas, por lixiviação, é muito lento sob a maioria das condições naturais, exceto para condições de acidez elevada.

4.2.2. Zinco (Zn)

Segundo Adriano (1986), a maior parte do Zn produzido no mundo vem dos minérios contendo minerais de sulfeto de Zn. Os principais minérios são os sulfetos e seus produtos de intemperismo, principalmente o $ZnCO_3$ e $[Zn_4Si_2O_7(OH)_2.H_2O]$.

Quanto à ocorrência natural de Zn, este é o 24º elemento mais abundante na crosta terrestre, com concentração média de 70 mg kg^{-1} (KRAUSKOPF, 1979 *apud* ADRIANO, 1986).

Segundo SESA (2008), as maiores emissões de Zn antrópicas para o solo são os resíduos (escória) e efluentes metalúrgicos, bacias de rejeitos de mineração, cinzas de processos de combustão, e o uso de produtos comerciais, tais como, preservantes de madeira e fertilizantes a base de Zn.

A concentração de Zn nos solos depende da natureza da rocha matriz, matéria orgânica, textura e pH. Como os solos se desenvolvem a partir da rocha (material parental), estes adquirem, em vários graus, os elementos provenientes deste material parental. Solos

formados de rochas básicas são ricos em Zn, ao passo que solos de granitos e gnaisses, são mais pobres (VINOGRADOV, 1959 *apud* ADRIANO, 1986).

Segundo Adriano (1986), os fatores que afetam a mobilidade e a disponibilidade do Zn no solo são: a) pH, b) potencial redox e c) matéria orgânica. Quanto ao pH, quando a reação no solo ocorre acima de pH 7,0, a disponibilidade de Zn se torna muito baixa. Entretanto, Zn é mais solúvel em condições ácidas.

Em relação ao potencial redox, tem-se que as condições de potencial redox também influenciam na solubilidade do Zn e, portanto, na disponibilidade para o meio ambiente. Em solos constantemente encharcados, relativamente insolúveis, sulfeto de Zn pode ser formado sob fortes condições de redução (ADRIANO, 1986).

4.2.3. Cobre (Cu)

Na natureza, o Cu ocorre nos estados de oxidação I e II. No estado II, é isomórfico com os íons Zn^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{2+} . Este metal é encontrado em minerais como cuprita, malaquita, azurita, calcopirita e bornita. Os minérios de Cu mais importantes são sulfetos, óxidos e carbonatos. O Cu ocorre mais frequentemente como mineral primário: bornita (Cu_5FeS_4) ou calcopirita ($CuFeS_2$) (ADRIANO, 1986).

Os principais usos do Cu são na produção de fios e ligas de latão e bronze. As ligas são feitas de Cu com Sn, Pb, Zn, Ni, Al, e Mn. A indústria elétrica é uma das que mais utilizam Cu na produção de fios elétricos e outros aparatos elétricos. O metal também é utilizado na agricultura na forma de fertilizantes, bactericidas e fungicidas (ADRIANO, 1986).

Quanto à ocorrência natural do Cu, tem-se que este metal forma sulfetos, sulfatos, carbonatos e outros compostos e também ocorre na forma iônica. Calcopirita ($CuFeS_2$, 34% Cu) é de longe o mais abundante mineral de Cu, sendo encontrado amplamente disperso em rochas e concentrado nos maiores depósitos de minério de Cu (COX, 1979 *apud* ADRIANO, 1986).

Estima-se que a abundância média de Cu na crosta está entre 24 e 55 $mg\ kg^{-1}$ (ADRIANO, 1986). Segundo Krauskopf (1979) *apud* Adriano (1986), o Cu é o 26º entre os elementos em abundância na crosta, atrás de Zn.

Conforme Adriano (1986), os fatores que afetam a mobilidade e a disponibilidade de Cu são: a) pH, b) matéria orgânica; c) óxidos de Fe, Mn e Al; d) tipo de solo e mineralogia das argilas.

A solubilidade, mobilidade e disponibilidade do Cu para o meio, são dependentes do pH do solo. A disponibilidade do Cu é drasticamente reduzida em solos com pH acima de 7,0, estando mais prontamente disponível abaixo de 6,0, principalmente em pH abaixo de 5,0 (LUCAS e KNEZEK, 1972 *apud* ADRIANO, 1986).

Segundo Adriano (1986), os hidróxidos de Mn e Fe e matéria orgânica são os principais constituintes do solo que controlam a fixação de metais tóxicos. Tais constituintes são provavelmente mais importantes do que minerais de argila na adsorção desses metais.

A maior parte do Cu emitido para o solo é fortemente adsorvido e permanece nos primeiros centímetros superficiais do solo, com exceção de solos arenosos onde a ligação não é tão forte. Solos arenosos com baixo pH apresentam maior potencial para lixiviação (SESA, 2008).

4.2.4. Cromo (Cr)

O Cr comumente é encontrado nos estados de oxidação 0, III e VI (seu estado de oxidação varia de -II a VI), sendo que o estado III é o mais estável (MERTZ, 1969 *apud* ADRIANO, 1986). A química do Cr de relevância biológica, ecológica e de saúde pública se refere ao Cr (III) e Cr (VI), presentes em várias matrizes ambientais. Das duas formas encontradas na natureza, a forma trivalente é relativamente benigna e a forma hexavalente é relativamente tóxica (ADRIANO, 1986).

De acordo com NAS (1974) *apud* Adriano (1986), o único importante minério de Cr é a cromita, cuja fórmula é dada por $[(Fe,Mg)O(Cr,Al,Fe)_2O_3]$. O produto final $FeCr_2O_4$ (também conhecido como cromita), deve conter 68% de óxido de cromo (Cr_2O_3) e 32% de óxido de ferro (FeO).

Os grandes usuários de Cr são as indústrias metalúrgicas, de refratários e química (LANGÅRD, 1980 *apud* ADRIANO, 1986), sendo que os produtos químicos de Cr são usados como agentes de curtimento, catalisadores, pigmentos, revestimento e de preservação de madeira (ADRIANO, 1986).

O Cr é onipresente na natureza, sendo encontrado em várias concentrações no ar, solo, água e material biológico. Este metal é abundante na crosta terrestre, mais do que Co,

Cu, Zn, Mo, Pb, Ni e Cd (NAS, 1974 *apud* ADRIANO, 1986). E segundo Krauskopf (1979) *apud* Adriano (1986), é o 21º entre os elementos em abundância na crosta.

Segundo Adriano (1986), os fatores que afetam a mobilidade e a disponibilidade do Cr são: a) pH, b) estado de oxidação; c) matéria orgânica e doadores ou aceptores de elétrons; d) óxidos de ferro e de manganês e e) potencial redox.

Conforme Adriano (1986), o estado de oxidação do Cr é muito importante em relação a sua mobilidade e nutrição humana e das plantas. A forma hexavalente é mais tóxica na nutrição humana e das plantas e também é mais móvel em solos do que a forma trivalente. Segundo Griffin et al. (1977) *apud* Adriano (1986), aterros contendo Cr (III) não apresentam problemas de poluição, mas se ocorrer oxidação do Cr (III) para Cr (VI), estes aterros podem apresentar sérios problemas devido à mobilidade do Cr (VI), mesmo em pHs relativamente mais baixos.

A redução do Cr (VI) a Cr (III) pode ocorrer substancialmente sob determinadas condições de solo. Enquanto a presença de Mn parece ser a chave para a oxidação, servindo comoceptor de elétrons na reação, doares de elétrons são igualmente necessários para que a redução proceda. Matéria orgânica e Fe (II) podem servir como doadores de elétrons em solos e sistemas de deposição de resíduos. Assim, a redução pode não ocorrer em solos pobres em matéria orgânica e/ou Fe solúveis (BARTLETT e KIMBLE, 1976b; KORTE et al., 1976 *apud* ADRIANO, 1986).

Ainda segundo Korte et al. (1976) *apud* Adriano (1986), solos com alta concentração de óxidos de Fe e Mn podem retardar significativamente a migração do Cr (VI).

4.2.5. Cádmio (Cd)

Similarmente ao Zn, Cd é geralmente bivalente em todos os compostos estáveis e seu íon é incolor. Íons de Cd formam compostos brancos insolúveis, geralmente hidratados, com carbonatos, arseniats, fosfatos, oxalatos e ferrocianetos (ADRIANO, 1986).

Conforme Adriano (1986), o composto mais comum de Cd é o CdS. Este metal também forma hidróxidos e complexos iônicos com amônia e cianeto, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{4-}$ e $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$.

O Cd é comercialmente produzido como um subproduto da indústria de Zn. Os mais importantes usos do Cd são como ligas, em galvanoplastia (indústria automobilística), em pigmentos, como estabilizadores para plásticos de polivinil e em baterias (baterias de Ni-Cd).

De acordo com NRCC (1979) *apud* Adriano (1986), este metal é encontrado em solos, águas, plantas e, em outras matrizes ambientais não impactadas por poluição, podendo ser considerado como natural ou normal. Entre as rochas sedimentares, os xistos carbonáceos, formados sob condições redutoras, contêm concentrações mais elevadas de Cd (ADRIANO, 1986). A concentração média de Cd na crosta terrestre, frequentemente é citada como sendo igual a 0,15 – 0,20 mg kg⁻¹ (FLEISCHER et al, 1974 *apud* ADRIANO, 1986). O Cd é encontrado em wurtzita (ZnFeS), e em quantidades vestigiais em galena, tetraedrita e em uma variedade de outros sulfetos e sulfatos (ADRIANO, 1986).

Os fatores que afetam a mobilidade e a disponibilidade do Cd são a) pH; b) capacidade de troca catiônica; c) matéria orgânica; d) potencial redox e e) espécies de plantas e culturas.

4.3. Toxicidade

Segundo Costa et al. (2008), a toxicidade é uma propriedade que reflete o potencial de uma substância em causar um efeito danoso a um organismo vivo. Depende da concentração e das propriedades da substância química à qual o organismo é exposto e também do tempo de exposição.

A concentração, transporte, transformação e disposição final de um contaminante introduzido no ambiente aquático dependem, principalmente, das propriedades do ambiente e das características do contaminante. Assim, uma vez no ambiente, os contaminantes podem estar sujeitos a uma combinação de processos que podem afetar o seu destino e comportamento. As substâncias potencialmente tóxicas podem ser degradadas por processos abióticos e bióticos que ocorrem na natureza. No entanto, algumas delas resistem aos processos de degradação e por isso são capazes de persistirem no ambiente por longos períodos de tempo. O descarte contínuo no ambiente de uma substância persistente pode levar a sua acumulação em níveis ambientais suficientes para resultar em toxicidade (COSTA et al., 2008).

Ainda conforme Costa et al. (2008), em relação aos metais, a toxicidade depende da forma química que assumem no ambiente aquático. Há evidências de que processos capazes de reduzir a concentração dos íons metálicos livres, como por exemplo, reações de complexação, podem diminuir significativamente sua toxicidade. No ambiente aquático,

metais podem se complexar com a matéria orgânica dissolvida, principalmente com substâncias húmicas.

Dentre os efeitos bioquímicos e fisiológicos provocados pelos agentes tóxicos destacam-se: modificações na permeabilidade das membranas celulares; interferência na produção de ATP; inibição reversível ou irreversível de enzimas; alteração na estrutura ou na atividade de enzimas que participam de processos reguladores, comprometendo a síntese e liberação de hormônios, bem como reduzindo a velocidade de crescimento dos organismos, entre outros. Contaminantes absorvidos podem ser retidos nos organismos e provocar efeitos deletérios, quando níveis elevados são atingidos. Os processos de acumulação nos organismos envolvem a bioconcentração, a bioacumulação e a biomagnificação (COSTA et al., 2008).

A bioconcentração é o processo pelo qual uma substância química é absorvida do ambiente aquático pelo organismo por meio dos sistemas respiratórios e dérmicos, ou seja, a exposição ao contaminante por meio da dieta alimentar não é incluída. A bioconcentração de um contaminante é a concentração retida no organismo resultante após os processos de assimilação e eliminação do mesmo. A bioacumulação é um termo mais abrangente que inclui todas as rotas de exposição ao contaminante, inclusive a dieta alimentar. O aumento da concentração de contaminantes nos tecidos à medida que se avança nos níveis tróficos, resultante principalmente da acumulação ocasional pela dieta alimentar, recebe o nome de biomagnificação (COSTA et al., 2008).

Ainda de acordo com os pesquisadores anteriormente citados, os efeitos deletérios provocados pela ação dos contaminantes nos organismos se propagam pelos demais componentes dos ecossistemas. Esses efeitos podem provocar modificações: nas características e dinâmica das populações (reprodução, migração, restabelecimento e mortalidade), na estrutura e função das comunidades (alteração na diversidade de espécies, modificações na relação predador-presa) e na função do ecossistema (alterações nos processos de respiração e fotossíntese e no fluxo de nutrientes).

4.3.1. Testes de toxicidade

Os testes de toxicidade aquática têm sido cada vez mais utilizados para a determinação de efeitos deletérios em organismos aquáticos, em virtude, principalmente, do potencial de risco da transferência de poluentes do ambiente para os organismos, e avaliação da qualidade da água sobre eles (FERREIRA, 2002).

Segundo Pawlowsky (1994) *apud* Rodrigues (2005), os testes de toxicidade possuem como objetivo avaliar os danos causados a organismos aquáticos, onde organismos representativos da biota aquática são submetidos a várias concentrações de uma ou mais substâncias poluidoras, durante um determinado período de tempo.

Conforme Costa et al. (2008), testes de toxicidade são ensaios laboratoriais, realizados sob condições experimentais específicas e controladas, utilizados para estimar a toxicidade de substâncias, efluentes industriais e amostras ambientais (água ou sedimentos). Nesses ensaios, organismos-testes são expostos a diferentes concentrações de amostra e os efeitos tóxicos produzidos sobre eles são observados e quantificados.

Costa et al. (2008), também comentam que os testes de toxicidade não permitem obter uma resposta absoluta sobre o risco que uma determinada amostra apresenta para a população humana, uma vez que é muito difícil extrapolar para os seres humanos os resultados de toxicidade obtidos para organismos em laboratório e até mesmo correlacionar os resultados de toxicidade entre organismos de diferentes espécies. Ainda, os testes de toxicidade não substituem as análises químicas tradicionais. Enquanto as análises químicas identificam e quantificam as concentrações das substâncias tóxicas, os testes de toxicidade avaliam o efeito dessas substâncias sobre sistemas biológicos, ou seja, ambos se completam a fim de se obter o diagnóstico da situação analisada.

Os testes de toxicidade podem ser classificados em agudos e crônicos, os quais se diferem quanto à duração e às respostas finais. A exposição a um agente tóxico pode ser aguda quando a dose letal do tóxico é liberada em um único evento e rapidamente absorvida, ou crônica quando o agente tóxico é liberado em eventos periodicamente repetidos, em doses subletais, durante um período de tempo (SCHVARTSMAN, 1991 *apud* FERREIRA, 2003).

Conforme Birge et al. (1986) *apud* Brossi (2008), o ensaio de toxicidade aguda avalia os efeitos severos e rápidos, sofridos pelos organismos expostos ao agente químico, em curto período de tempo (geralmente de 24 a 96 h).

Devido à facilidade de execução, curta duração e baixo custo, os ensaios de toxicidade aguda foram os primeiros a serem desenvolvidos e, portanto, constituem a base de dados ecotoxicológicos. O teste de toxicidade aguda permite o conhecimento de informações a respeito da letalidade relativa de um material, sendo esboçado a fim de determinar a concentração suficiente para dizimar 50% dos organismos-teste. Essa concentração é calculada a partir da exposição de organismos-teste a uma série de concentrações de uma solução, durante uma curta fase da vida e as respostas dos organismos são examinadas (JARDIM, 2004 *apud* BROSSI, 2008).

O teste de toxicidade crônica submete todos os organismos, exceto o controle, aos agentes tóxicos durante um período relevante do seu ciclo de vida e avalia os efeitos subletais sobre a reprodução, crescimento, comportamento, fisiologia e efeitos bioquímicos (ADAMS, 1995 *apud* BROSSI, 2008). Segundo Barros e Davino (1996) *apud* Ferreira (2003), os testes de toxicidade crônica dependem diretamente dos resultados dos testes de toxicidade aguda, uma vez que as concentrações subletais são calculadas a partir da CL50 (Concentração Letal Média, na qual metade dos indivíduos morre após determinado tempo de exposição ao agente tóxico).

4.3.2. Toxicologia

De acordo com Costa et al (2008), a toxicologia tem como principais objetivos identificar os riscos associados a uma determinada substância e determinar em quais condições de exposição esses riscos são induzidos.

Um dos ramos dessa ciência é a toxicologia ambiental, a qual se preocupa com o destino dos agentes tóxicos, seus metabólitos e produtos de degradação no ambiente e nas cadeias alimentares e com o efeito desses contaminantes sobre os organismos e as populações. Assim, a toxicologia ambiental se preocupa com a influência que os agentes tóxicos ambientais exercem sobre a saúde e o bem-estar de humanos, animais e plantas, por meio da interação desses organismos (COSTA et al., 2008).

Ainda conforme os autores, a ecotoxicologia é uma área especializada da toxicologia ambiental que centra seus estudos nos efeitos ocasionados por agentes químicos e físicos sobre a dinâmica de populações e comunidades integrantes de ecossistemas definidos. Quanto à ecotoxicologia aquática, esta tem como objetivo avaliar o efeito de substâncias tóxicas sobre organismos representativos do ecossistema aquático.

Os testes de toxicidade aquática são bastante utilizados porque os ecossistemas aquáticos constituem os principais receptáculos de contaminantes, sejam eles lançados diretamente nos corpos d'água por meio de descargas de efluentes, emitidos no ar ou depositados nos solos (COSTA et al., 2008).

4.3.3. Organismos-teste: *Daphnia*

Segundo Costa et al. (2008), em princípio, qualquer espécie aquática pode ser utilizada em testes de toxicidade. Entretanto, as espécies utilizadas nesses testes devem apresentar as seguintes características: seletividade constante e elevada aos contaminantes, elevadas disponibilidade e abundância, uniformidade e estabilidade genética nas populações, representatividade de seu nível trófico, significado ambiental em relação à área de estudo, ampla distribuição e importância comercial e facilidade de cultivo e de adaptação às condições de laboratório. Além disso, devem ser utilizadas espécies cuja fisiologia, genética e comportamento sejam bem conhecidos, o que pode facilitar a interpretação dos resultados.

Desse modo, dentre os organismos utilizados em testes de toxicidade destacam-se: algas, crustáceos e peixes, além das bactérias. Os crustáceos de água doce da ordem *Cladocera* e do gênero *Daphnia*, os quais são conhecidos como pulgas d'água, são bastante utilizados em testes de toxicidade porque são amplamente distribuídos nos corpos d'água doce, são importantes em muitas cadeias alimentares e são fonte significativa de alimento para peixes (COSTA et al., 2008).

A *Daphnia* compõem o zooplâncton como consumidores primários e secundários, os microcrustáceos fazem a ligação entre níveis inferiores e superiores da cadeia alimentar. São facilmente encontradas em lagos e represas de águas continentais (FRELLO, 1998 *apud* RODRIGUES, 2005). Também possuem um ciclo de vida relativamente curto, são facilmente cultivados em laboratório, são sensíveis a vários contaminantes do ambiente aquático e, devido ao seu pequeno tamanho, necessitam de menores volumes de amostras-teste de água de diluição do que os testes realizados com algas e peixes. Além disso, a reprodução assexuada desses crustáceos por partenogênese garante a produção de organismos geneticamente idênticos permitindo, assim, a obtenção de organismos-teste com sensibilidade constante (COSTA et al., 2008).

Várias espécies de *Daphnia* são utilizadas em testes de toxicidade, mas a mais utilizada é a *Daphnia magna*, para a qual existe um grande número de informação sobre as técnicas de cultivo, os requisitos de temperatura, luz e nutrientes e sobre sua resposta a muitas substâncias tóxicas. As espécies de *Daphnia* são basicamente diferenciadas pelo seu tamanho e essa característica tem influência sobre a toxicidade das substâncias. No Brasil, *Daphnia similis* vem sendo bastante utilizada em testes de toxicidade. Apesar de não ser uma espécie nativa, é facilmente cultivada em laboratório e atende aos critérios estabelecidos pelos procedimentos padrões para a seleção de espécies alternativas (COSTA et al, 2008).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de rejeito foram obtidas por meio de sondagem a trado manual de duas polegadas de diâmetro (modelo Holandês), em campanha de amostragem realizada antes da cobertura dos rejeitos (agosto de 2007). Foram realizadas nove sondagens, compreendendo toda a área de deposição do rejeito de mineração descartado pela empresa Plumbum.

Para a presente pesquisa, optou-se por analisar o perfil de sondagem RP-7, por estar mais próximo do rio Ribeira de Iguape. Tal sondagem atingiu uma profundidade de 2,80 m.

Estas amostras (logo após a coleta) foram submetidas à secagem a 40°C. Após obterem peso constante foram destorroadas, homogeneizadas e quarteadas (pelo método de pilhas alongadas) para fornecimento de alíquotas necessárias às diversas caracterizações e análises laboratoriais, e foram armazenadas de forma segura para posteriores análises (sem comprometer a qualidade química e física das mesmas).

Nas amostras coletadas em diferentes profundidades no perfil RP-7 (0,00 - 0,40 m; 0,40 - 0,60 m; 1,20 - 1,40 m; 1,40 - 1,60 m e 2,60 - 2,80 m), foram realizadas as seguintes análises: a) granulométrica; b) difração de raios X (DRX); c) fluorescência de raios X (FRX); d) microscopia eletrônica de varredura com espectrômetro de dispersão de energia de raios X (MEV/EDS); e) ensaios de lixiviação; f) ensaios de solubilização; g) ensaios de toxicidade; h) absorção atômica; i) parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE) e j) ensaio de liberação de metais com pH de 2 a 8 (tempo de coleta dos extratos e medidas dos parâmetros físico-químicos: 0, 20, 40, 60 e 80 minutos).

5.1. Análise Granulométrica

O ensaio granulométrico foi realizado segundo as recomendações da norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) – MB 32 (NBR 7181). Este ensaio foi realizado no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da USP.

5.2. Difratometria de raios-X (DRX)

A análise por DRX foi realizada conforme procedimento adotado por Guimarães (2007), onde foram preparadas lâminas com a fração passante pela peneira 400 # (abertura de 0,037 mm). Estas lâminas foram analisadas em *Difratômetro de Raios X Rigaku Ultima IV*, modelo Ultima IV. O ensaio foi realizado no Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP).

5.3. Fluorescência de raios-X (FRX)

O procedimento adotado para esta pesquisa foi o mesmo que o empregado por Guimarães (2007). Foram preparadas pastilhas prensadas com a fração passante na peneira 325 # (pó, obtido da moagem da amostra). As pastilhas foram analisadas em Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X modelo *Axios Advantage da Panalytical*. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da POLI-USP.

5.4. Microscopia de Varredura Eletrônica/Espectrômetro de Dispersão de Energia de raios-X (MEV/EDS)

Esse ensaio foi realizado conforme a metodologia adotada por Guimarães (2007). As amostras de rejeito foram preparadas em “stubs” e foram recobertas com carbono em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC Liechtenstein). As fotomicrografias foram obtidas em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD, operando com feixes de elétrons de 20 kV.

A análise com EDS foi realizada em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL (Isis System Series 200), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Windows), de resolução de 133 eV a 5,9 keV, acoplado a um Microscópio Eletrônico. Este ensaio foi realizado na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP).

5.5. Absorção Atômica

As soluções resultantes do processo de lixiviação, solubilização, liberação de pH e as amostras de rejeito (digestão total) foram analisadas em Espectrofotômetro de Absorção

Atômica de Sequência Rápida Varian modelo 240FS, conforme método 3111B do Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater. As amostras de rejeito foram digeridas conforme método 3030F do Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater, sendo que tal digestão foi realizada com HNO₃ e HCl 50% (relação 3:1). Esses procedimentos foram realizados no Laboratório de Saneamento e Hidráulica do Departamento de Hidráulica da EESC – USP.

Os metais analisados foram Zn, Pb, Cd, Ni, Cu e Cr, sendo apresentados a seguir os limites de detecção de cada um dos metais, exceto para o Ni: Zn (0,002 mg L⁻¹); Pb (0,1 mg L⁻¹); Cd (0,0006 mg L⁻¹); Cu (0,003 mg L⁻¹) e Cr (0,005 mg L⁻¹).

5.6. Ensaios de Lixiviação

Este ensaio foi conduzido segundo os procedimentos contidos na norma ABNT – NBR 10.005:2004 (análises em triplicatas), com a amostra superficial do perfil (0,0-0,4 m). Neste ensaio a solução extratora empregada foi uma mistura de ácido acético glacial e água ultra-pura (Milli-Q). Essa solução foi agitada juntamente com a amostra de rejeito em 30 rpm por 18 horas. Após o tempo de agitação, a solução foi filtrada em membrana de acetato de celulose (0,45 µm) em um equipamento filtrante a vácuo Nalgene. O extrato lixiviado foi analisado por espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama (anteriormente descrito). Este ensaio foi realizado no Laboratório de Geotecnia da EESC-USP.

5.7. Ensaios de Solubilização

O ensaio de solubilização foi conduzido segundo os procedimentos contidos na norma ABNT – NBR 10.006:2004. Este ensaio foi realizado apenas com a amostra superficial do perfil (0,0-0,40 m), análises em triplicatas. A amostra de rejeito foi misturada, sob agitação, com água desionizada, por cinco minutos. Após a agitação, seguiu-se período de descanso de sete dias. A solução foi filtrada em membrana de acetato de celulose (0,45 µm) em um equipamento filtrante a vácuo Nalgene.

O extrato solubilizado foi dividido em duas porções, sendo que uma parte foi empregada na determinação dos metais (analisado por espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama) e a outra nos ensaios de toxicidade.

O ensaio de solubilização foi realizado no Laboratório de Geotecnia da EESC-USP.

5.8. Ensaios de Toxicidade

O ensaio de toxicidade aguda foi realizado com *Daphnia similis* (Cladocera, Crustácea) conforme os procedimentos contidos na norma ABNT – NBR 12.713:2004. Este ensaio foi realizado com o extrato resultante do ensaio de solubilização. Tal ensaio consistiu na exposição de organismos jovens (neonatos com idade entre 6 e 24 horas) a várias diluições da amostra, por 48 horas. As diluições empregadas foram: 100% (amostra total); 50% (50% de amostra total e 50% de água do cultivo); 25% (25% de amostra total e 75% de água do cultivo); 12,50% (12,50% de amostra total e 87,50% de água do cultivo) e 6,50% (6,50% da amostra total e 93,50% de água do cultivo). A amostra controle empregada foi à própria água do cultivo. Em cada diluição foram distribuídos cinco neonatos, em cada uma das 4 réplicas. Após o período de 48 horas de exposição verificou-se o número de organismos imóveis. Para verificar a qualidade da água do cultivo e a resistência dos organismos testes, foram realizadas validações e ensaios de sensibilidade conforme os procedimentos contidos na norma da ABNT 12.713:2004, antes da realização dos ensaios de toxicidade.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Recursos Hídricos e Ecologia (CHREA) da EESC-USP.

5.9. Determinação de parâmetros físico-químicos (pH, Eh, CE)

O pH foi obtido com pHmetro Digimed DH 21. Para a obtenção deste parâmetro foi empregado 20 g de rejeito e 50 mL de água destilada (razão 1:2,5). Esse material ficou em agitação por 30 minutos e em repouso por 1 hora. A seguir, com o emprego do eletrodo de vidro foi determinado o pH do meio.

A condutividade elétrica (CE) e o potencial de oxi-redução (Eh) foram determinados na mesma solução que foi usada para o pH. A condutividade foi obtida com condutivímetro Analyser 650 e célula condutimétrica Analyser 7A04. O Eh foi obtido a partir de um eletrodo de anel de platina conectado em um pHmetro Micronal B374, sendo o eletrodo de referência combinado Ag/ClAg.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC - USP.

5.10. Ensaio de Liberação de Metais com variação de pH

Neste ensaio, verificou-se a liberação de metais simulando diversas condições de pH (pH variando de 2 a 8). Prepararam-se soluções com ácido clorídrico (HCl) a 25% e com hidróxido de sódio (NaOH) a 25%, variando a dosagem de cada reagente de acordo com o pH desejado. O ensaio foi realizado com 250 mL desta solução e 50 g de rejeito (amostra superficial do perfil - coletada na profundidade de 0,0 a 0,40 m). Foram coletados extratos de 10 mL, de 20 em 20 minutos, durante 80 minutos. Nos extratos coletados foram realizadas medidas dos três parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE), sendo que as primeiras medições e coletas ocorreram logo após o contato da amostra com a solução ($t = 0$ min). Entre os intervalos das coletas os ensaios foram submetidos à agitação manual.

Posteriormente às medições, as soluções de 10 mL foram armazenadas em geladeira até sua análise. Essas soluções foram analisadas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica no Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica da EESC – USP, como descrito anteriormente.

6. RESULTADOS

Abaixo, seguem os resultados dos ensaios realizados conforme a metodologia apresentada anteriormente.

6.1. Caracterização dos Rejeitos

6.1.1. Análise Granulométrica

Nas amostras de rejeito coletadas ao longo do perfil analisado (RP-7), observou-se que a fração granulométrica predominante era areia fina a muito fina (Tabela 1). Ainda de acordo com a Tabela 1, a porcentagem de areia muito grossa, areia grossa e argila foi inferior a 5%.

Tabela 1 – Análise granulométrica das amostras coletadas ao longo do perfil (RP-7)

Profundidade (m)	Granulometria					SILTE (%)	ARGILA (%)
	AREIA (%)			Areia Fina	Areia Muito Fina		
	Areia Muito Grossa	Areia Grossa	Areia Média				
0,2 - 0,4	0,0	0,7	24,1	35,5	26,0	10,6	3,0
0,4 - 0,6	0,0	0,7	29,9	31,7	23,7	10,0	4,0
1,2 - 1,4	0,1	0,8	10,1	32,5	44,8	11,8	0,0
1,4 - 1,6	0,0	0,5	10,8	32,3	51,3	4,1	1,0
2,6 - 2,8	0,1	1,0	14,3	27,7	36,9	19,1	1,0

A Figura 5 exibe a variação granulométrica com a profundidade, sendo possível observar que as concentrações mais elevadas de areia muito fina, areia fina e silte estão na porção mais basal do perfil (amostras coletadas na profundidade 1,2-1,4 m; 1,4-1,6 m e 2,6-2,8 m). Nas porções mais superficiais do perfil (profundidades de 0,2-0,4 m e 0,4-0,6 m) ocorreu o predomínio de areia fina, areia média e areia muito fina. Dessa forma, notou-se para a porção basal do perfil granulometria um pouco mais fina que a detectada na superfície.

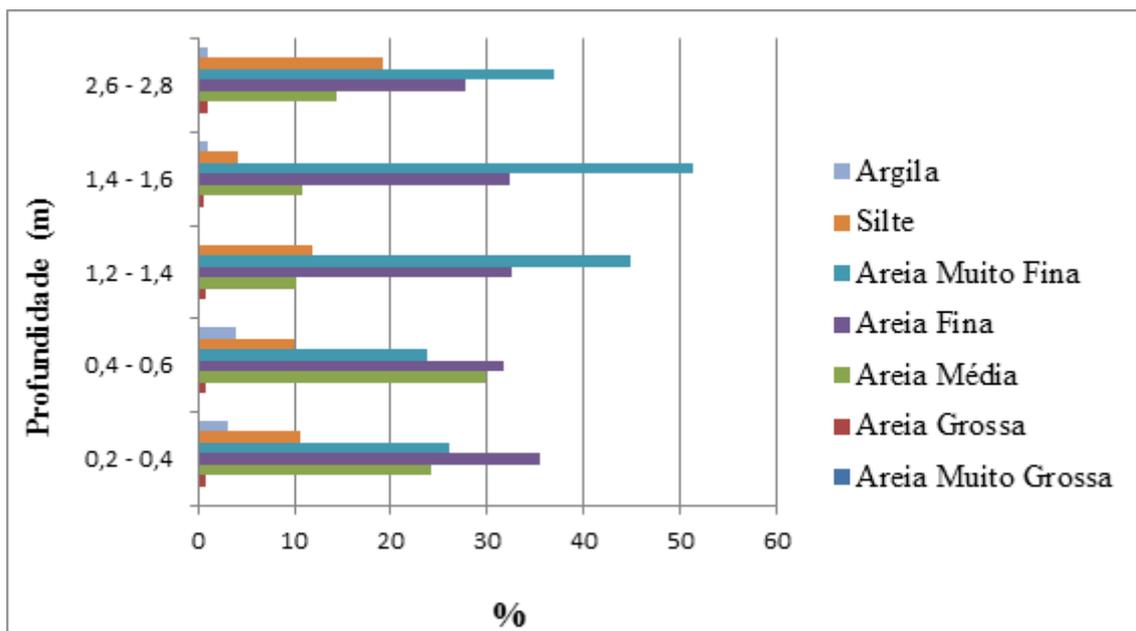


Figura 5 – Variação granulométrica com a profundidade - perfil (RP-7)

6.1.2. Difratomia de raios-X (DRX)

Na DRX foram analisadas todas as amostras (diferentes profundidades), como os resultados foram os mesmos para todas as profundidades, optou-se por apresentar apenas os difratogramas da amostra superficial do perfil.

De acordo com os resultados obtidos na DRX, verificou-se que a composição mineralógica é a mesma ao longo de todo perfil, com predomínio de barita (BaSO_4), calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e quartzo (SiO_2). Há presença de sulfetos de chumbo, cobre e arsênio, além de hematita e magnetita (óxidos de ferro), conforme Figuras 6, 7 e 8.

Observou-se para o rejeito os seguintes minerais: arsenopirita (FeAsS), barita (BaSO_4) e cromita (FeCr_2O_4). De acordo com as Figuras 7 e 8, essa mesma amostra também apresenta: calcita ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), hematita (Fe_2O_3), galena (PbS) e magnetita (Fe_3O_4) (Figura 6).

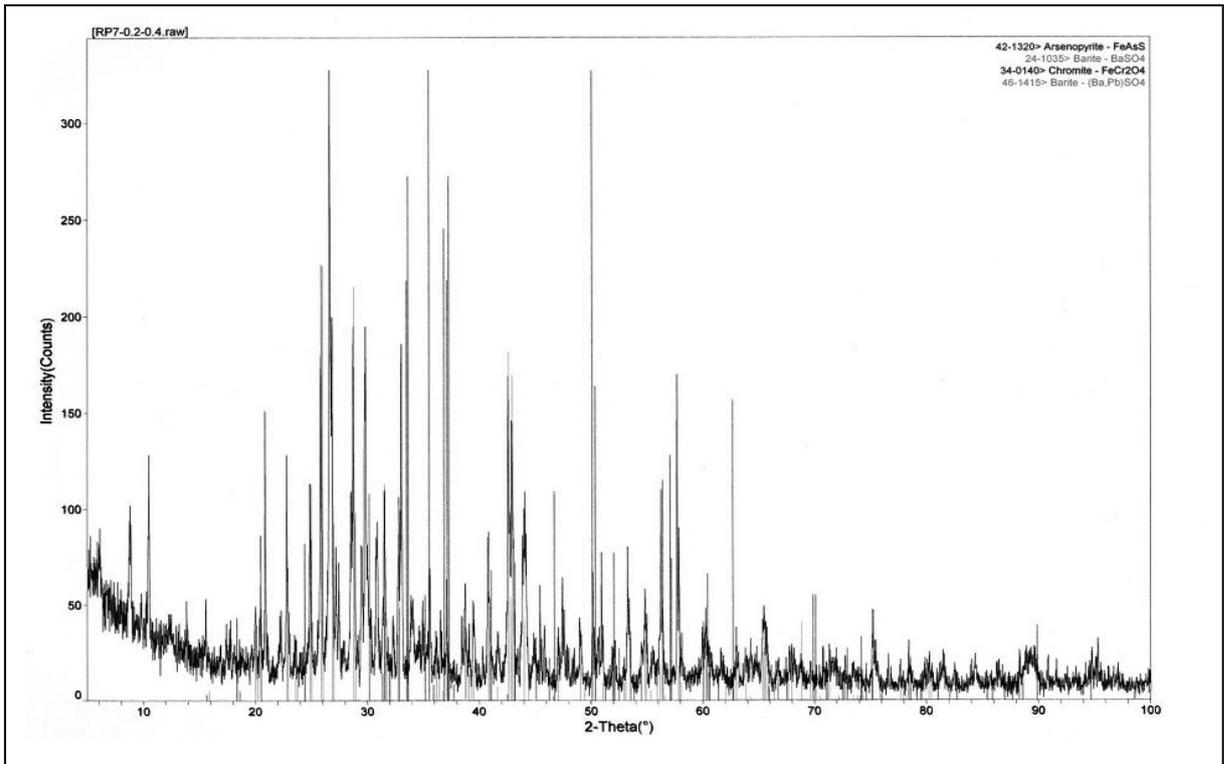


Figura 6 - DRX da amostra de rejeito coletada em profundidade 0,0-0,4 m. Detecção de arsenopirita, barita e cromita

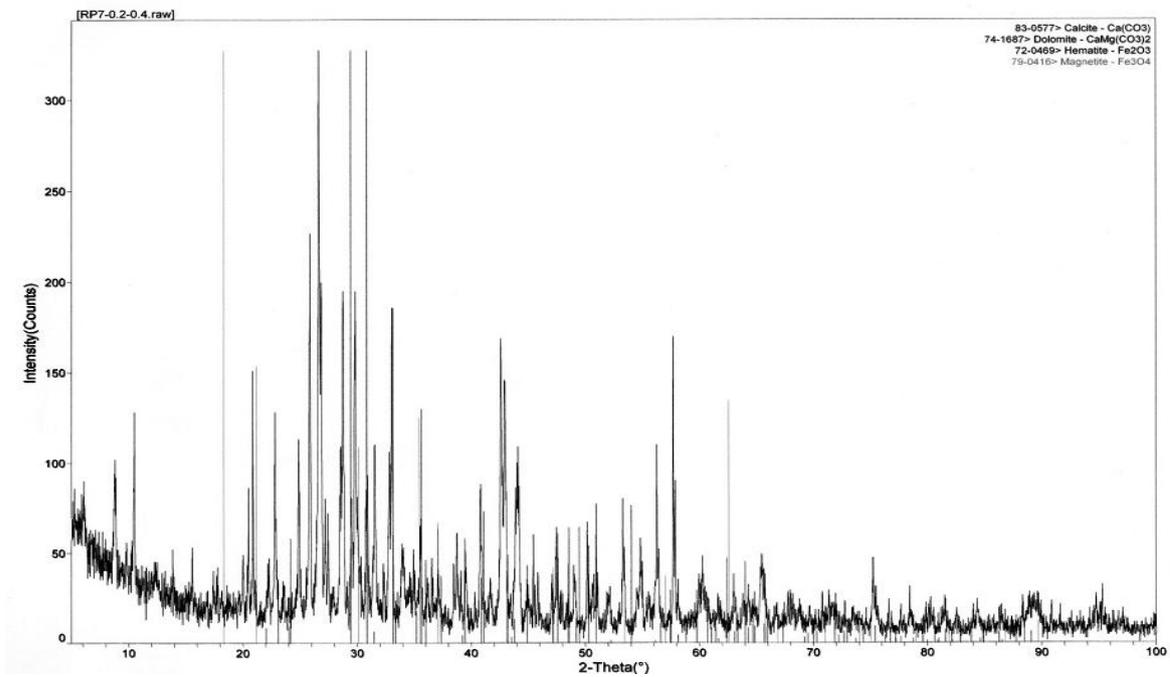


Figura 7 - DRX da amostra de rejeito coletada em profundidade 0,0-0,4 m. Detecção de calcita, dolomita, hematita e magnetita

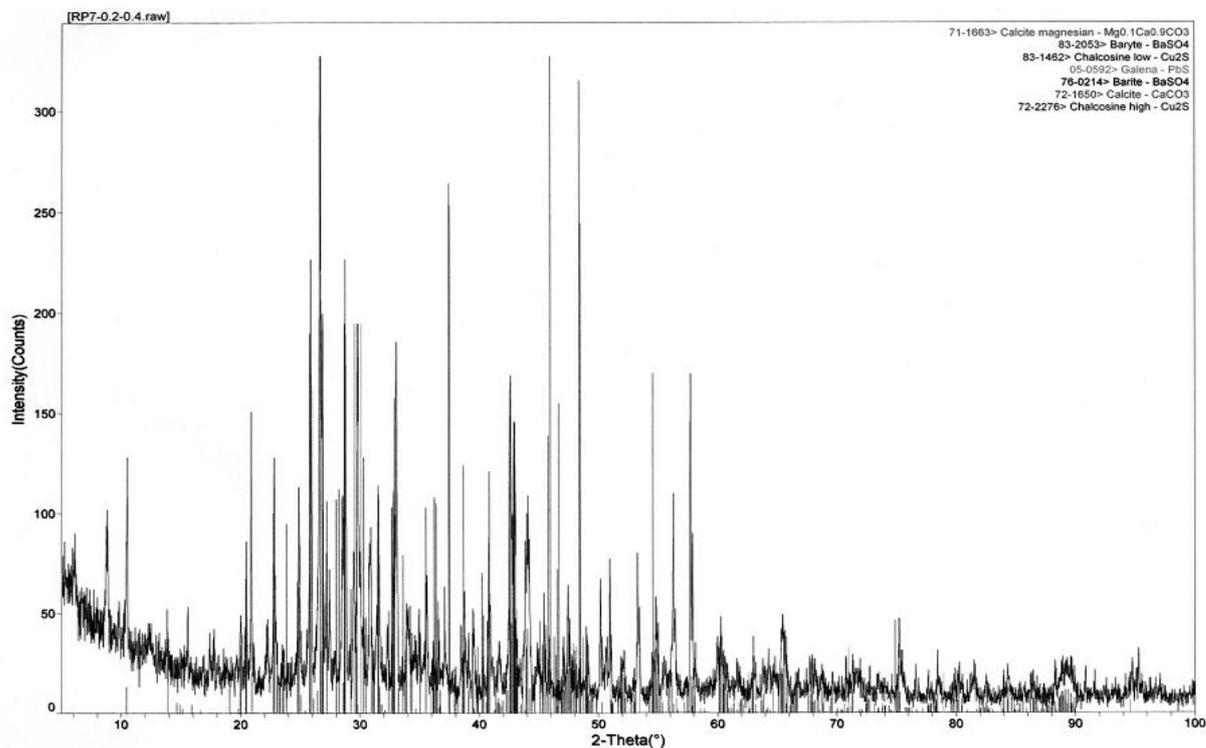


Figura 8 - DRX da amostra de rejeito coletada em profundidade 0,0-0,4 m. Detecção de calcita, barita, galena e sulfeto de Cu

A composição do rejeito obtida na DRX é reflexo da litologia da região do Vale do Ribeira, com predomínio de rochas carbonáticas, veios de barita e diversos sulfetos associados à matriz carbonática.

6.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura/Espetrômetro de Dispersão de Energia de Raios-X (MEV/EDS)

Para a detecção dos metais, em MEV/EDS, optou-se por utilizar imagens com elétrons retro-espalhados, onde as porções claras indicam, provavelmente, metais. Nessas porções mais claras foram realizadas análises pontuais semi-quantitativas. A seguir, serão apresentadas as imagens e os seus respectivos EDS para as profundidades 0,0-0,4 m; 1,4-1,6 m e 2,6-2,8 m, visando verificar diferenças composicionais e morfológicas ao longo do perfil.

○ Profundidade de 0,0-0,4 m

Nas amostras coletadas na profundidade de 0,0-0,4 m, foram realizadas análises pontuais (EDS) em cinco grãos (Figura 9), com diferenças de tonalidade (claros e escuros). O

grão representado pelo número 1 era composto por Si, Al, S e Ba, conforme EDS (Figura 10). A ampliação desse grão mostrou que o mesmo corresponde a uma barita (Figura 11).

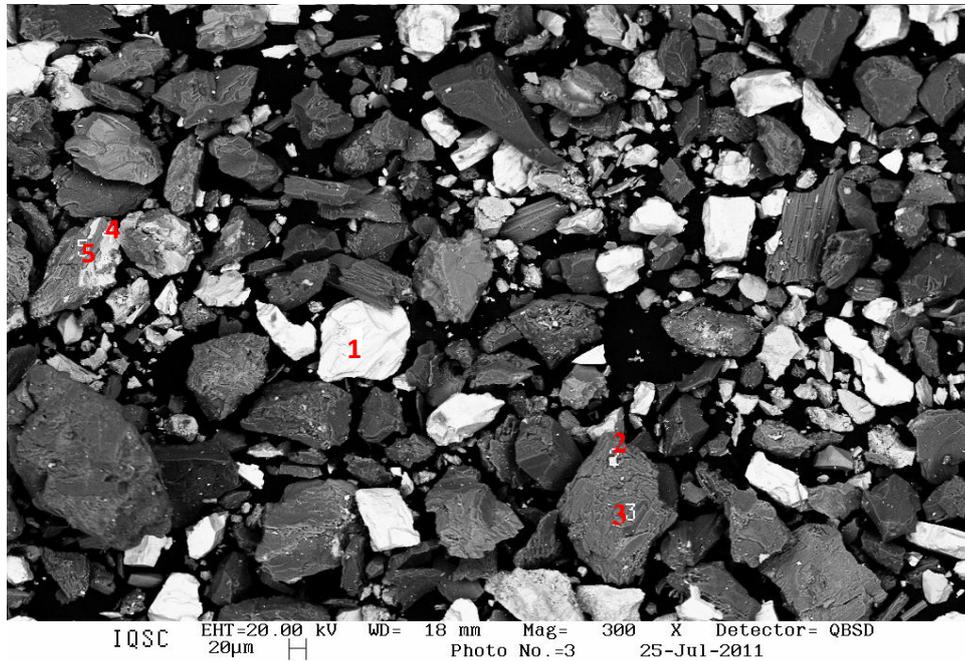


Figura 9 – Imagem do rejeito coletado na profundidade 0,0-0,4 m. Nessa imagem, foram selecionados 5 pontos para realização de análise pontual (EDS)

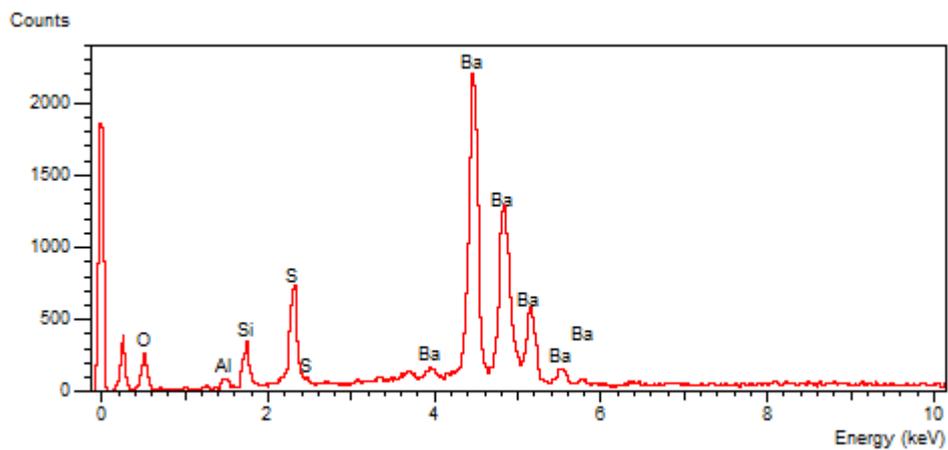


Figura 10 – EDS da composição do ponto 1 da amostra coletada na profundidade 0,0-0,4 m. Grão composto por Ba, Si, Al e S.

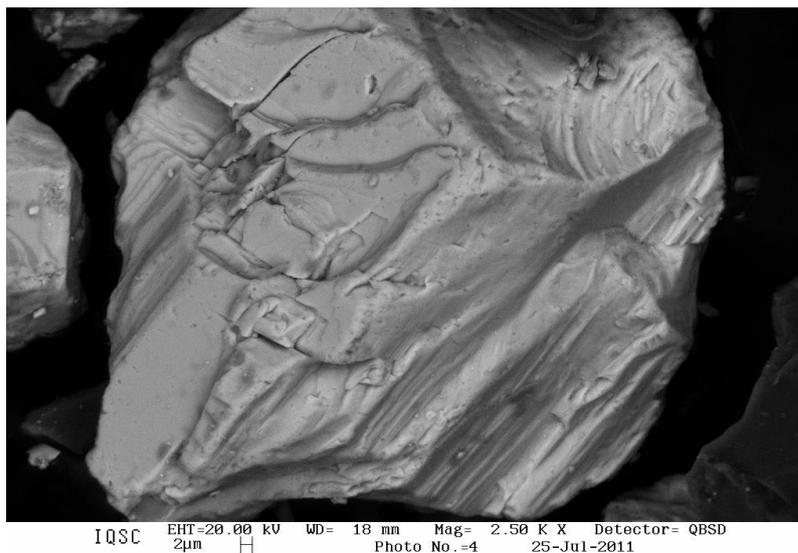


Figura 11 - Ampliação do Ponto 1, grão de barita.

O ponto 2 da Figura 9 era composto por Fe, S, Si, Ca, Pb e Zn, conforme resultado exibido no EDS da Figura 12.

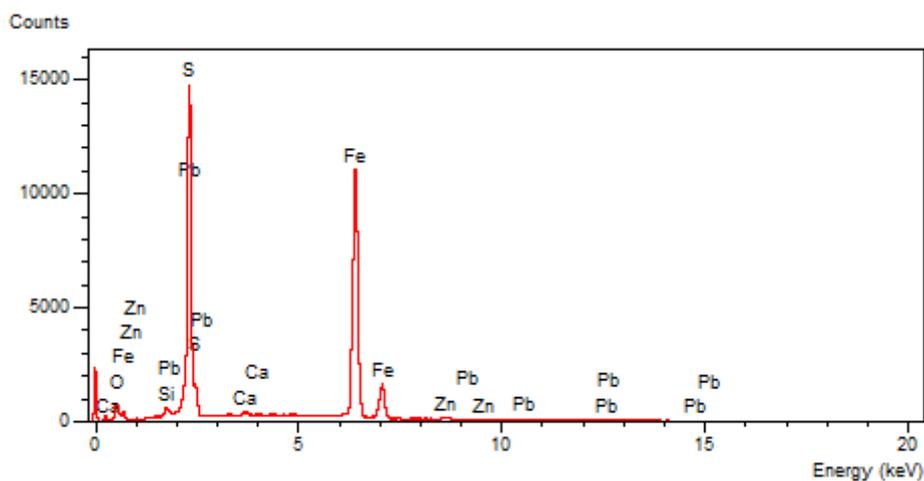


Figura 12 – EDS da composição do ponto 2 da amostra da profundidade 0,0-0,4 m. Grão composto por Pb, Zn, Fe, Ca, Si e S.

O EDS do ponto 3 da Figura 9, indicou a presença de Si, Ca, Mg, Zn, Fe, Mn e O (Figura 13).

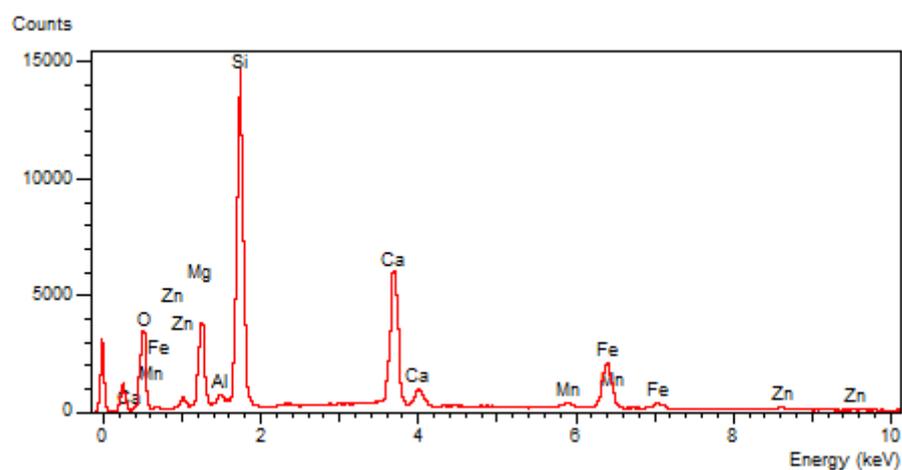


Figura 13 – EDS da composição do ponto 3 da amostra da profundidade 0,0-0,4 m. Grão composto por Zn, Fe, Mn, Ca, Mg, Al e O.

O EDS do ponto 4 da Figura 9, indicou a presença de Fe, Si, Mg, Zn, Al, Pb, Ca e O, conforme Figura 14.

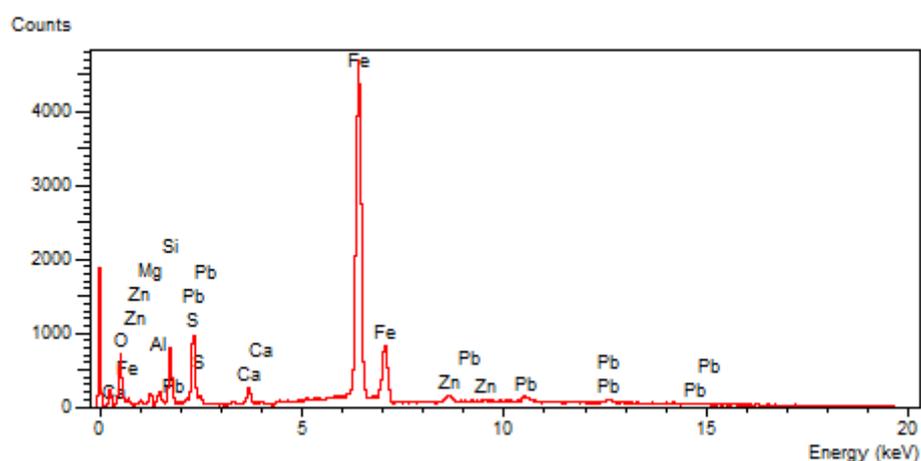


Figura 14 – EDS da composição do ponto 4 da amostra da profundidade 0,0-0,4 m. Grão composto por Pb, Zn, Fe, Ca, Al, Mg, Si e O.

Quanto ao EDS do ponto 5 da Figura 9, obteve-se a presença de Si, Ca, Zn, Mg, Fe, Mn e O (Figura 15).

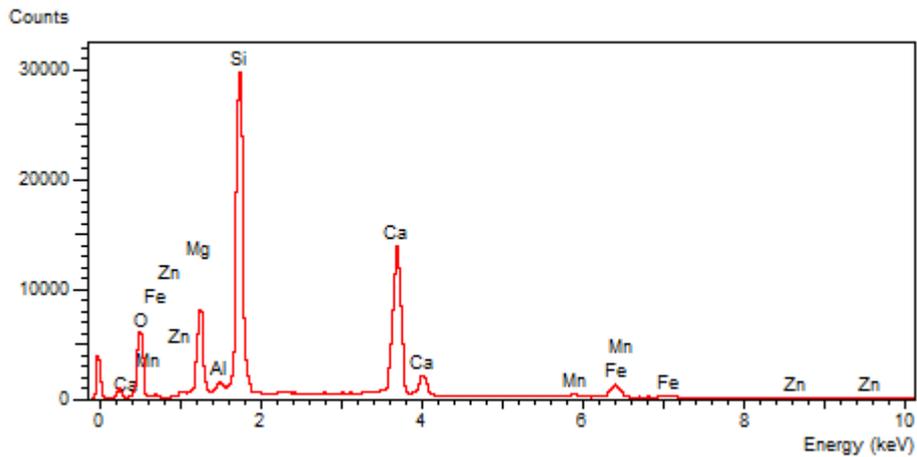


Figura 15 – EDS da composição do ponto 5 da amostra da profundidade 0,0-0,4 m. Grão composto por Zn, Fe, Mn, Ca, Si, Al, Mg e O

○ **Profundidade de 1,4 – 1,6 m**

Notou-se que os grãos detectados no rejeito, tanto na profundidade 0,0-0,4 m como na profundidade 1,4-1,6 m, eram semelhantes, alguns grãos claros (predominando a barita, e secundariamente grãos compostos por sulfetos metálicos) e outros mais escuros (ricos em Fe, Mg e Mn) (Figura 16). A Figura 17 exhibe a composição dos grãos claros da Figura 16.

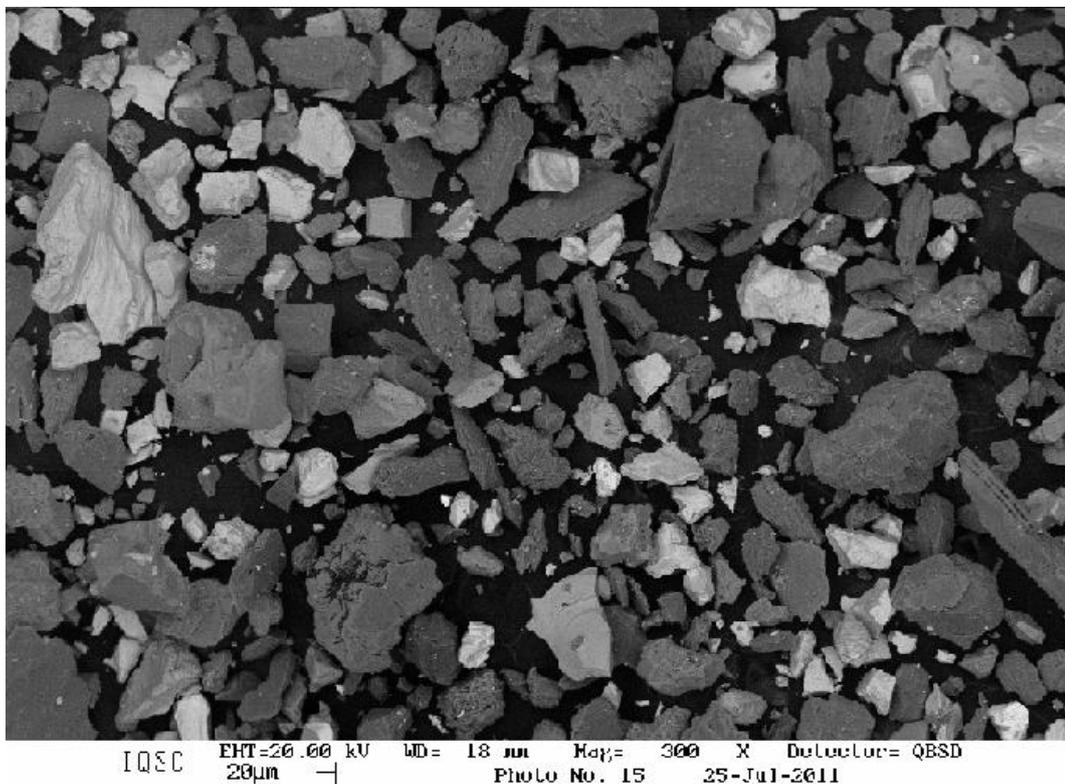


Figura 16 - Amostra de rejeito correspondente à profundidade de 1,4 – 1,6 m.

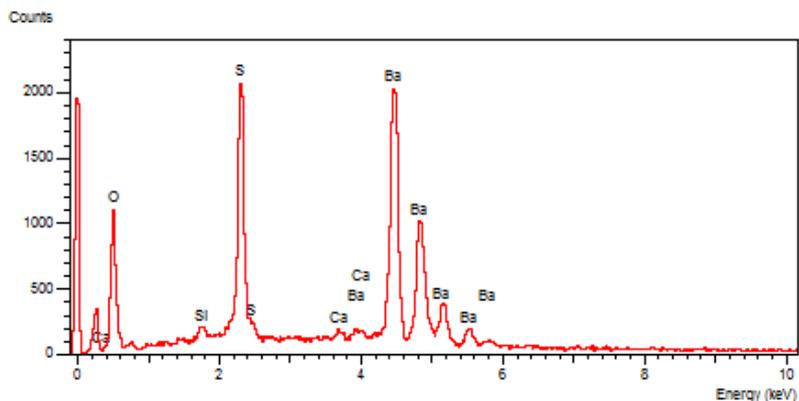


Figura 17 – EDS da composição dos grãos claros da amostra da profundidade 1,4-1,6 m. Grão composto por: Ba, Ca, S, Si e O

A Figura 18 exibe a ampliação do grão claro da Figura 16. A partir do EDS desse grão, foi possível notar que se tratava da barita.

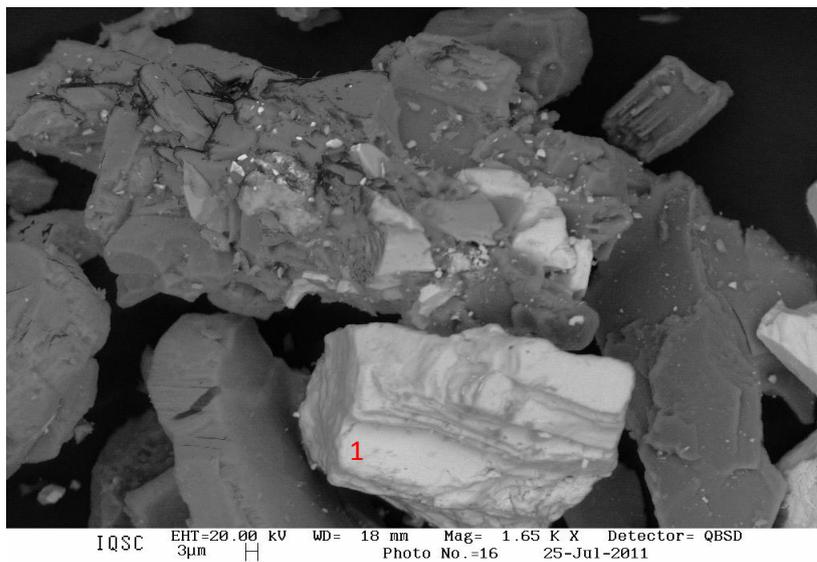


Figura 18 - Ampliação do ponto referente a um grão claro da amostra da profundidade 1,4-1,6 m. Grão de barita.

○ **Profundidade de 2,6 – 2,8 m**

Na Figura 19, tem-se a seleção dos pontos da amostra referente à profundidade de 2,6 – 2,8 m. Tal imagem é semelhante às obtidas para as profundidades 0,0 – 0,4 m e 1,4 - 1,6 m.

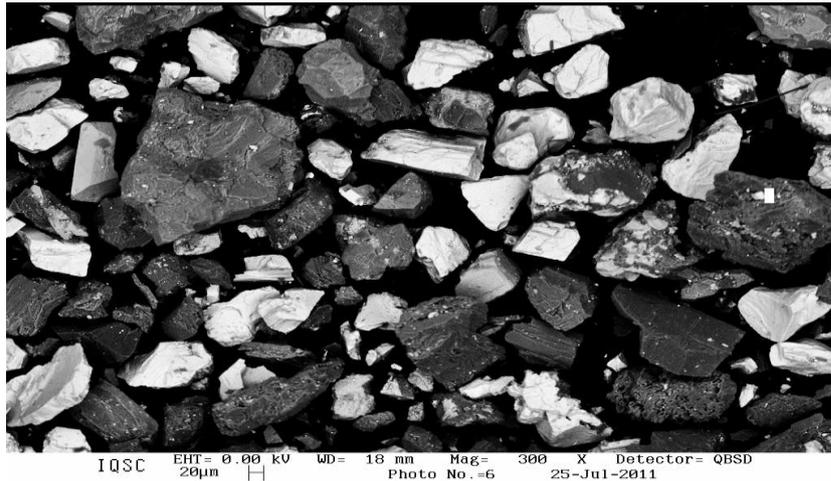


Figura 19 - Amostra de rejeito coletada na profundidade de 2,6 – 2,8m

Alguns grãos detectados na profundidade de 2,6–2,8 m apresentaram morfologia distinta (Figura 20). Os pontos brancos contidos no grão maior da Figura 20 eram compostos por Pb, Fe, S e O, conforme EDS (Figura 21), possivelmente sulfetos de Pb e Fe (galena e pirita).

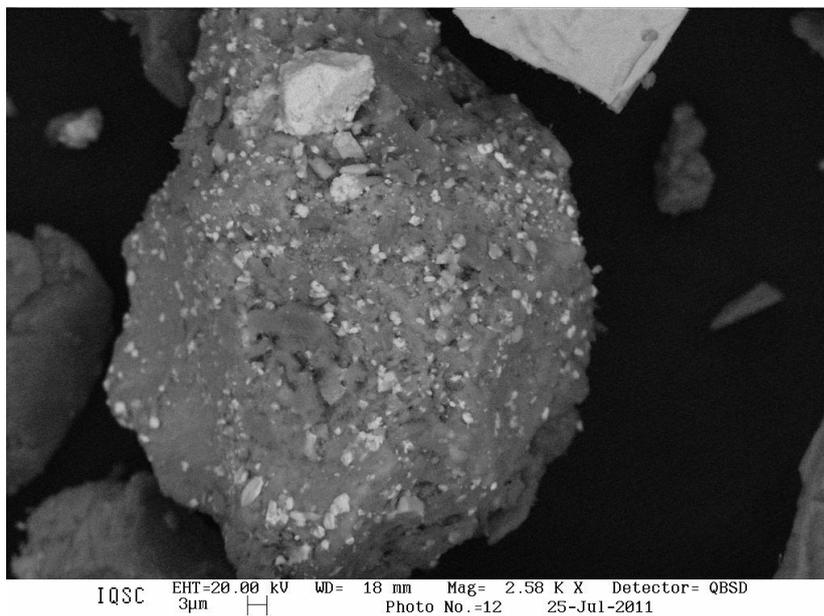


Figura 20 - Ampliação do grão detectado na profundidade 2,6 – 2,8 m. Grãos brancos no interior de uma matriz mais escura

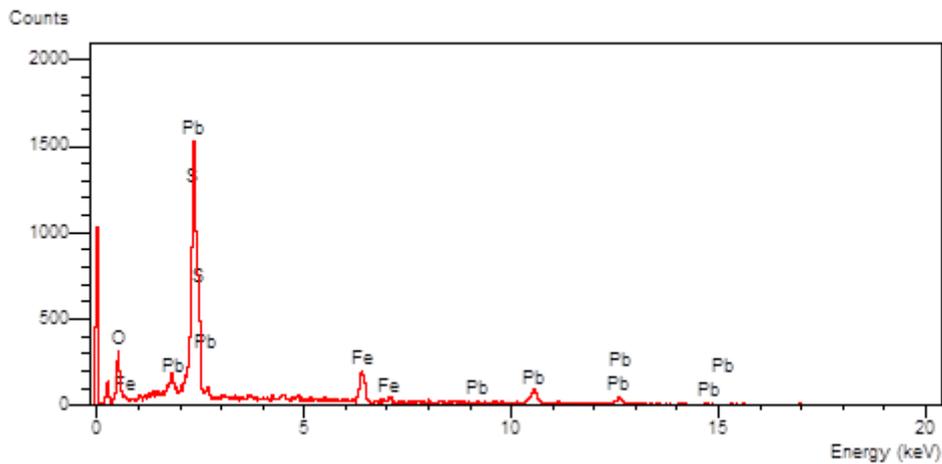


Figura 21 – EDS da composição dos grãos brancos da amostra da profundidade 2,6-2,8 m. Grãos compostos por Fe, Pb, S e O

A porção escura do grão exibido na Figura 20, apresentou a seguinte composição: Mg, Ca, Fe, Si, Al e O (Figura 22). Indicando que a porção escura corresponde a dolomita e quartzo (rocha matriz) e a clara aos sulfetos.

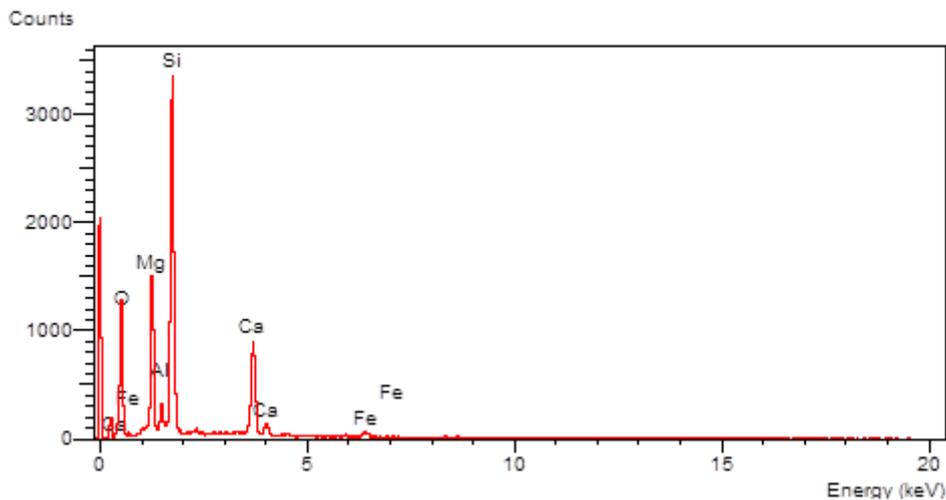


Figura 22 – EDS da composição da porção escura do grão referente à amostra da profundidade 2,6-2,8 m. Grão composto por Fe, Al, Mg, Si, Ca e O

A Figura 23 exibe a ampliação de um grão encontrado na amostra correspondente a profundidade 2,6 - 2,8 m, no interior deste grão são observados minerais com geometria bem definida, tratando-se da barita, conforme o resultado obtido no EDS (Figura 24).

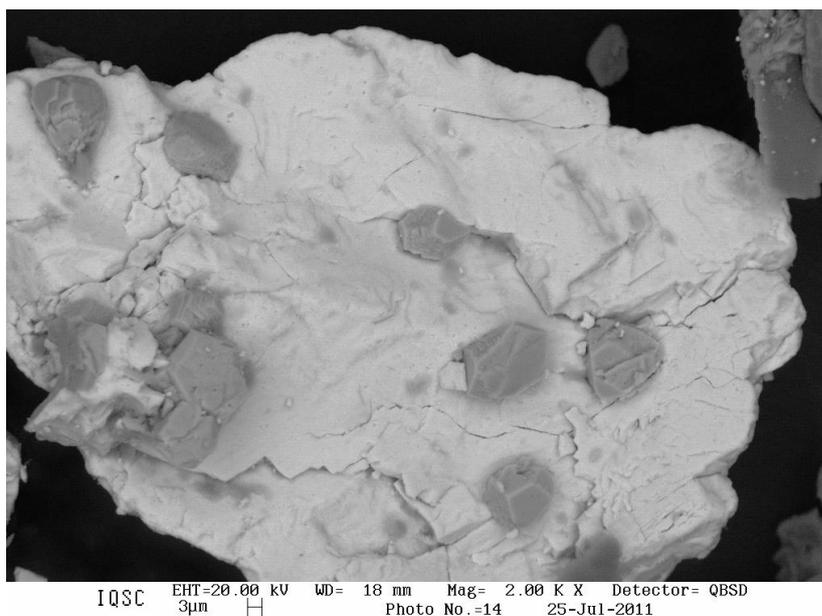


Figura 23 – Minerais de barita com geometria definida (grãos escuros)

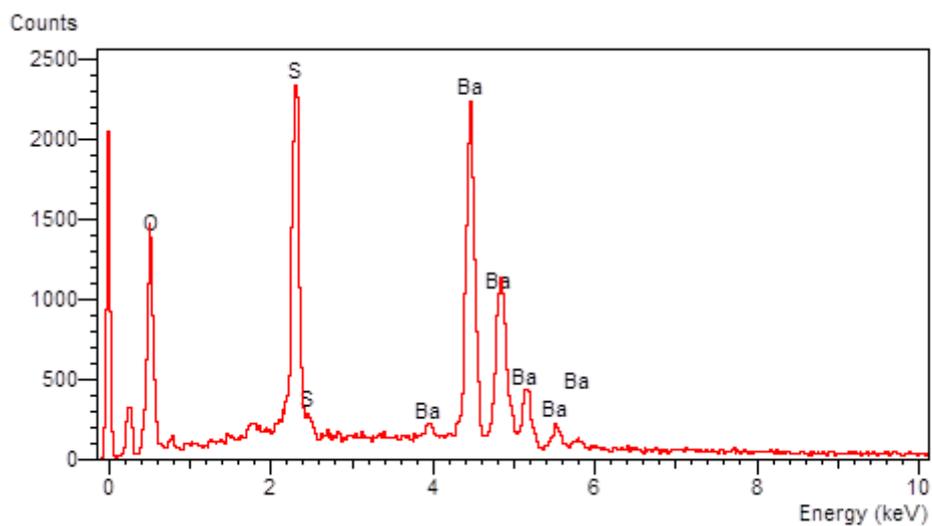


Figura 24 – EDS da composição dos minerais com geometria definida referente à amostra da profundidade 2,6-2,8 m. Grãos compostos por Ba, S e O

Assim, de maneira geral, os rejeitos analisados nas diferentes profundidades eram compostos por Ba, Ca, Fe, Si, S, Pb, Zn, Al, Mn e Mg. Como já mencionado, tal composição é reflexo da litologia do Vale do Ribeira, onde ocorre o predomínio de barita, dolomita, calcita e sulfetos metálicos.

6.1.4. Fluorescência de raios-X (FRX)

Nas análises realizadas em FRX, observou-se que os minerais mais abundantes na pilha de rejeitos eram: SiO₂, BaO, SO₃, Fe₂O₃ e CaO, respectivamente (Tabela 2).

O SiO₂ apresentou maior porcentagem (33,96%) na profundidade de 0,4 - 0,6 m e a menor porcentagem (21,14%) na profundidade de 1,4 - 1,6 m (Tabela 2). Já o BaO apresentou maior porcentagem (23,21%) na profundidade de 1,4 - 1,6 m e a menor porcentagem (15,42%) na profundidade de 0,4 - 0,6 m, ou seja, comportamento diferente daquele verificado para SiO₂ (Tabela 2).

O SO₃ apresentou maior porcentagem (22,08%) na profundidade de 1,4 - 1,6 m e a menor porcentagem (12,44%) na profundidade de 0,4 - 0,6 m, isto é, esse mineral refletiu um comportamento similar ao BaO (Tabela 2). Na profundidade 1,4 - 1,6 m, nota-se que o pH foi o mais baixo (Figura 32, página 68), possivelmente devido a maior concentração de SO₃.

O Fe₂O₃ apresentou maior porcentagem (14,55%) na profundidade de 0,0 - 0,4 m e a menor porcentagem (8,95%) na profundidade de 2,6 - 2,8 m, indicando comportamento diferenciado dos demais minerais acima citados (Tabela 2).

A maior porcentagem de CaO foi verificada na profundidade 2,6 - 2,8 m (8,55%), mesma profundidade na qual foi observado valor mais elevado de pH (Figura 32, página 68). O pH nessa profundidade deve estar associado com a concentração de CaO.

Tabela 2 – Análise realizada em FRX nas amostras coletadas em diferentes profundidades no perfil RP-7

Minerais	Porcentagem de Óxido				
	Profundidade (m)				
	0,0 - 0,4	0,4 - 0,6	1,2 - 1,4	1,4 - 1,6	2,6 - 2,8
SiO ₂	31,33	33,96	26,31	21,14	26,48
Al ₂ O ₃	6,17	7,28	4,51	3,78	5,08
MnO	0,24	0,24	0,17	0,15	0,17
MgO	5,32	5,67	4,27	4,06	5,03
CaO	7,20	7,69	6,74	5,92	8,55
Na ₂ O	0,57	0,48	0,33	0,37	0,33
K ₂ O	2,22	2,62	1,89	1,42	2,16
TiO ₂	0,30	0,34	0,24	0,22	0,27
P ₂ O ₅	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12
Fe ₂ O ₃	14,55	10,41	9,32	12,27	8,95
BaO	17,01	15,42	21,94	23,21	21,56
PbO	0,81	0,71	0,68	0,80	0,63
SO ₃	15,11	12,44	15,56	22,08	14,64
ZnO	1,42	1,24	0,75	0,63	0,63

6.1.5. Absorção Atômica

Além da FRX, foram realizadas nas amostras de rejeito análises de Absorção Atômica, sendo possível detectar os metais potencialmente tóxicos: Zn, Pb, Cd, Ni, Cu e Cr (Tabela 3).

Tabela 3 – Concentrações de metais ao longo do perfil de rejeito. Absorção Atômica – mg kg⁻¹

Metais (mg kg ⁻¹)	Profundidades (m)				
	(0,2 - 0,4)	(0,4 - 0,6)	(1,2 - 1,4)	(1,4 - 1,6)	(2,6 - 2,8)
Zinco	8346,0	7920,0	6502,0	7420,0	4928,0
Chumbo	6558,0	6132,0	6145,0	6280,0	3823,0
Cádmio	34,4	30,8	26,8	27,7	22,4
Níquel	51,7	54,2	54,2	59,5	53,9
Cobre	72,2	112,9	99,4	109,2	243,5
Cromo total	30,5	32,4	26,1	23,6	21,7

A partir dos resultados apresentados na Tabela 3, observou-se que o Zn, Pb e Cd apresentam a mesma assinatura geoquímica, uma vez que as maiores concentrações desses metais foram detectadas na porção mais superficial do perfil e as menores concentrações na porção basal (Figuras 25 a 27).

Para o Zn, Pb e Cd, verificou-se que na profundidade de 1,4 - 1,6 m há um comportamento atípico, pois ocorre aumento de concentração, contrapondo-se à tendência de diminuição conforme o aumento da profundidade (Figuras 25 a 27).

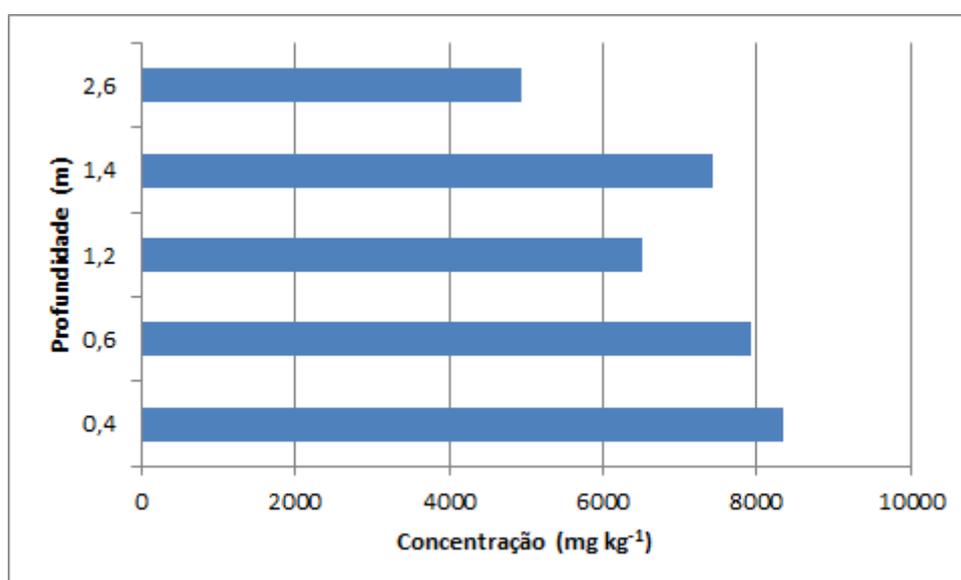


Figura 25 – Variação da concentração de Zn ao longo do perfil de rejeito

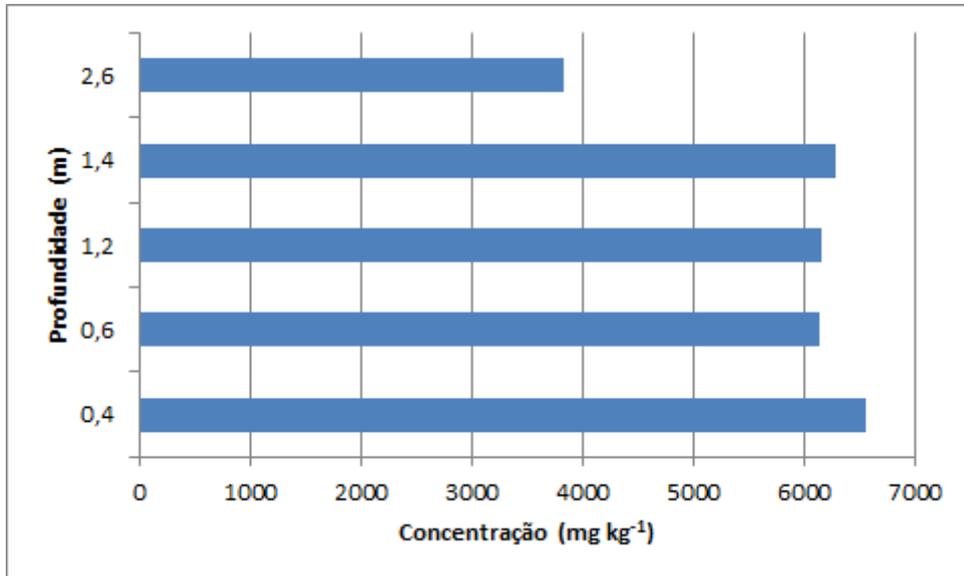


Figura 26 – Variação da concentração de Pb ao longo do perfil de rejeito

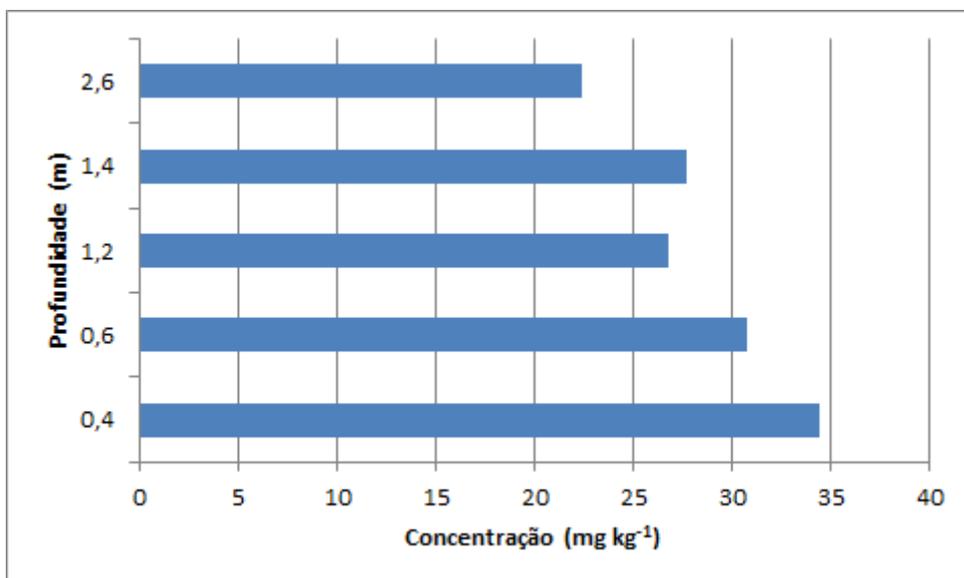


Figura 27 – Variação da concentração de Cd ao longo do perfil de rejeito

O Ni apresentou menor concentração no topo do perfil e maior concentração na profundidade de 1,4 - 1,6 m (Figura 28).

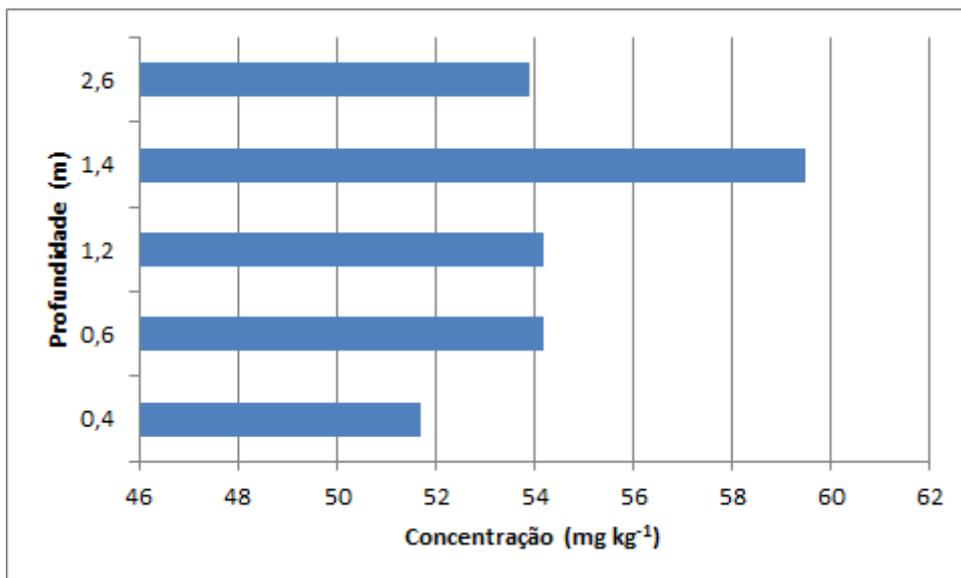


Figura 28 – Variação da concentração de Ni ao longo do perfil de rejeito

De acordo com a Figura 29, o Cu apresentou maior concentração na base e menor concentração no topo do perfil de rejeito.

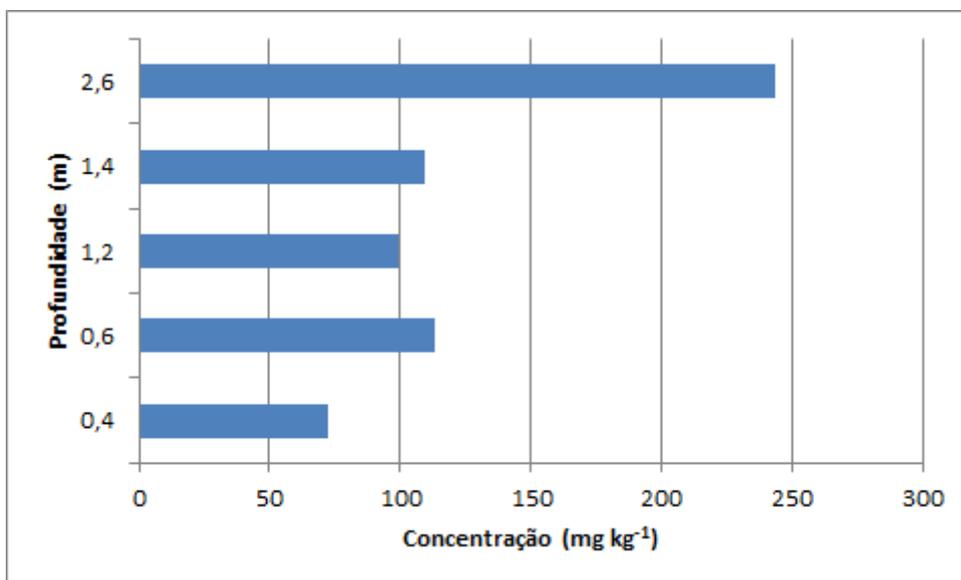


Figura 29 – Variação da concentração de Cu ao longo do perfil de rejeito

Quanto à análise do Cr total, verificou-se que a maior concentração ocorreu na profundidade de 0,4 - 0,6 m e houve tendência de queda de concentração para a base do perfil (Figura 30).

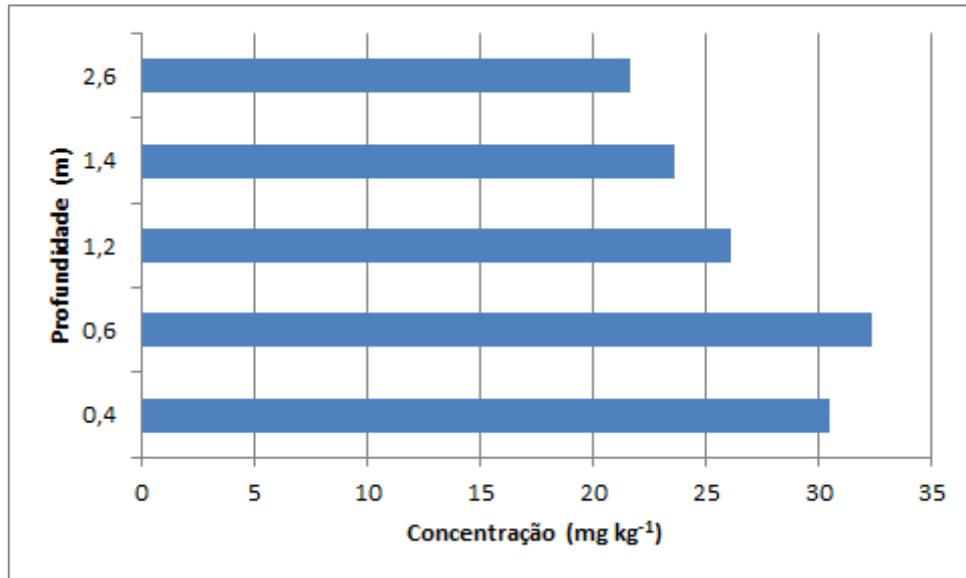


Figura 30 – Variação da concentração de Cr total ao longo do perfil de rejeito

Como mencionado anteriormente, o Zn e Pb apresentam mesma assinatura geoquímica, como pode ser visualizado na Figura 31. As maiores concentrações de Pb e Zn ocorrem nas porções superficiais do perfil e as menores na porção basal.

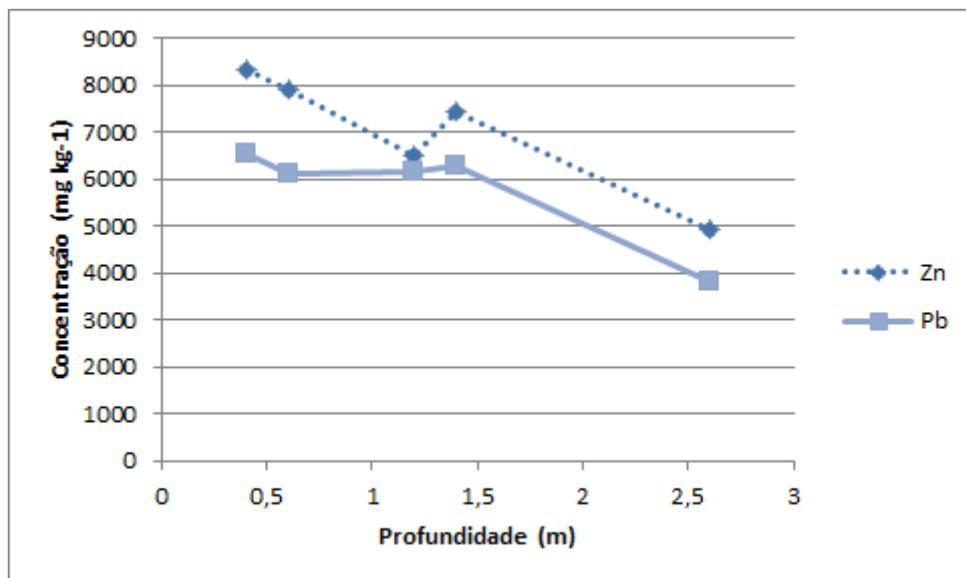


Figura 31 – Variação da concentração de Zn e Pb com a profundidade

6.2. Ensaio de Lixiviação

Comparando-se os resultados obtidos no ensaio de lixiviação com os valores de referência da ABNT 10.004, verificou-se que Cd e Cr estão sendo pouco lixiviado, ao passo que Pb apresenta concentração vinte e três vezes maior do que a Norma 10.004 no extrato solubilizado (Tabela 4). Dessa forma, o resíduo analisado está lixiviando, principalmente Pb e Zn, e portanto, não se pode enquadrá-lo como não inerte.

Tabela 4 – Concentração de metais no extrato lixiviado e comparação com a ABNT 10.004

Metais	Concentração no extrato lixiviado (mg L ⁻¹)	Valores de referência da ABNT NBR 10.004 (mg L ⁻¹)
Zinco	21,260	-
Chumbo	23,200	1
Cádmio	0,175	0,5
Níquel	0,131	-
Cobre	0,150	-
Cromo total	0,038	5

Símbolo “-“: não estabelecido na ABNT NBR 10.004

Conforme a Tabela 4, notou-se que o Zn, mesmo não tendo valor de referência para comparação, também está sendo lixiviado. Dessa forma, conforme norma ABNT 10.004, o rejeito analisado pode ser classificado como resíduo Classe I (perigoso).

6.3. Ensaio de Solubilização

Comparando-se os resultados obtidos no ensaio de solubilização com os valores de referência da norma ABNT 10.004, verificou-se que a concentração de Pb no extrato solubilizado estava muito elevada, estando 38 vezes acima do valor de referência para este metal (Tabela 5). Ainda de acordo com a Tabela 5, Cd também apresentou concentração elevada no extrato solubilizado, ultrapassando em 29 vezes o valor de referência da norma NBR 10.004 para esse metal. Vale ressaltar que no ensaio de lixiviação, o Cd não ultrapassou o limite máximo permitido pela norma NBR 10.004 no extrato lixiviado.

Tabela 5 – Comparação da concentração de metais obtida no ensaio de solubilização com os valores de referência da norma NBR 10.004

Metais	Concentração no extrato solubilizado (mg L ⁻¹)	Valores de referência - ABNT NBR 10.004 (mg L ⁻¹)
Zn	5,250	5
Pb	0,380	0,01
Cd	0,149	0,005
Ni	0,158	-
Cu	< 0,003	2
Cr total	< 0,005	0,05

Símbolo “-”: não estabelecido na ABNT NBR 10.004

Quanto ao Zn, a concentração deste metal no extrato solubilizado foi próxima ao valor de referência da norma NBR 10.004 (Tabela 5), sendo que no extrato solubilizado foi detectada concentração de 5,25 mg L⁻¹, enquanto, o limite máximo permitido no extrato solubilizado foi de 5,00 mg kg⁻¹. As concentrações de Cu e Cr total no extrato solubilizado foram abaixo do limite de detecção do aparelho (Tabela 5).

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

6.4. Ensaio de Toxicidade

O ensaio de toxicidade aguda foi realizado empregando-se a espécie *Daphnia similis* como organismo-teste, conforme a Norma da ABNT - NBR 12.713. As medidas exibidas na Tabela 6 indicam os parâmetros físico-químicos do controle (água de cultivo) e da amostra analisada (extrato solubilizado) em diferentes diluições (100%, 50%, 25%, 12,5% e 6,2%, sendo: 100% a amostra total (extrato solubilizado), 50% amostra total e água do cultivo, 25% amostra total e 75% água do cultivo, 12,5% amostra total e 87,5% água do cultivo, 6,20% amostra total e 93,80% água do cultivo).

Tabela 6 – Parâmetros físico-químicos do controle e das diluições (extrato solubilizado) empregados no ensaio de toxicidade

Parâmetros	Amostra controle (água de cultivo)	Extrato Solubilizado				
		Diluições (%)				
		100	50	25	12,5	6,2
pH	7,4	7,2	7,3	7,4	7,4	7,4
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	148,7	1294,0	810,00	489,0	355,0	258,0
Salinidade (%)	0,1	0,6	0,4	0,2	0,2	0,1
OD (mg L^{-1})	7,23	8,02	7,71	7,74	7,76	7,56
Dureza ($\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$)	40	800	450	222	130	94

O pH do controle (água do cultivo) e da amostra (solução 100%) não exibiram grandes variações (Tabela 6), podendo classificá-los como neutros em ambas as soluções. Em relação à condutividade, o valor obtido na amostra foi superior ao do controle (Tabela 6), isto ocorreu devido à quantidade de sais dissolvidos no extrato solubilizado (solução 100%).

Quanto ao oxigênio dissolvido, os valores obtidos na amostra controle (água de cultivo) e na solução 100% (extrato solubilizado) estão próximos (Tabela 6). Em relação à dureza, verificou-se que o valor obtido na amostra (solução 100%) foi superior ao valor da água de cultivo (Tabela 6).

De maneira geral, a amostra controle (água de cultivo) foi considerada apropriada para o ensaio, conforme os resultados obtidos para o pH, CE, dureza, OD e salinidade (Tabela 6).

Após verificar os parâmetros físico-químicos na amostra controle e nas diferentes diluições, foram adicionados cinco neonatos (organismos-teste) vivos em cada réplica (total de quatro réplicas “A₁ até A₄” por diluição), algumas amostras ficaram com seis neonatos, conforme exposto na Tabela 7.

Tabela 7 – Número de neonatos vivos (em movimento) no início do ensaio de toxicidade

Réplicas	Neonatos na amostra controle (água de cultivo)	Neonatos no extrato solubilizado				
		Diluições (%)				
		100	50	25	12,5	6,2
A ₁	5	5	5	5	5	5
A ₂	5	6	5	5	5	5
A ₃	5	5	5	5	5	6
A ₄	5	5	5	5	5	5

Após 48 horas de ensaio, foram verificadas as quantidades de organismos imobilizados em cada réplica (Tabela 8).

Tabela 8 – Número de neonatos mortos (imóveis) em relação ao total de neonatos adicionados no início do ensaio de toxicidade em cada uma das réplicas

Réplicas	Amostra controle (água de cultivo)	Extrato solubilizado				
		Diluições (%)				
		100	50	25	12,5	6,2
A ₁	0/5	5/5	5/5	4/5	4/5	3/5
A ₂	0/5	6/6	5/5	3/5	2/5	5/5
A ₃	0/5	5/5	5/5	4/5	4/5	3/6
A ₄	0/5	5/5	5/5	3/5	4/5	3/5
TOTAL	0/20	21/21	20/20	14/20	14/20	14/21

A Tabela 9 exhibe a classificação toxicológica (confeccionada a partir da Tabela 8) das soluções analisadas em cada diluição, sendo que a amostra é considerada tóxica quando a relação de organismos mortos por total de organismos é igual ou superior a 50%.

Tabela 9 – Classificação toxicológica de cada diluição quanto ao percentual de organismos mortos. Ensaio de toxicidade no extrato solubilizado (rejeito da mineração)

Diluições (%)	Organismos mortos (%)	Classificação Toxicológica
100	100	Tóxico
50	100	Tóxico
25	70	Tóxico
12,5	70	Tóxico
6,2	66,7	Tóxico
Controle	0	Não tóxico

Conforme dados da Tabela 9, nota-se que a amostra de rejeito é considerada tóxica, uma vez que em todas as diluições o total de organismos mortos estava acima de 50%, nas soluções 100% e 50% (100% de extrato solubilizado; 50% extrato solubilizado e 50% de água do cultivo) ocorreu 100% de mortalidade dos neonatos em todas as réplicas. Nas outras diluições (25%, 12,5%, e 6,20%), o total de organismos testes imóveis foi de aproximadamente 70%.

Ressalta-se que as condições do ensaio foram adequadas, pois, no controle (0% da amostra, apenas água de cultivo), todos os neonatos permaneceram vivos após 40 horas de ensaio. Assim, o efeito tóxico é decorrente da amostra e não da água de cultivo ou de fatores externos.

6.5. Parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE) do perfil do rejeito

Os parâmetros físico-químicos obtidos no perfil de rejeito foram: pH, Potencial Redox (Eh) e Condutividade Elétrica (CE), conforme Tabela 10.

Tabela 10 – Variação de pH, Eh e CE em diferentes profundidades - perfil de rejeito da mineração

Profundidades (m)	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
0,2 - 0,4	7,6	+ 329	1674
0,4 - 0,6	7,8	+ 300	2080
1,2 - 1,4	7,5	+ 309	2000
1,4 - 1,6	7,1	+ 315	2020
2,6 - 2,8	8,1	+ 249	830

De acordo com a Tabela 10, o valor mais elevado de pH foi detectado na base do perfil (profundidade 2,60 – 2,80 m), sendo que o menor valor foi determinado na profundidade de 1,40 – 1,60 m. Não há um padrão quanto à distribuição dos valores de pH ao longo do perfil (Tabela 10 e Figura 32).

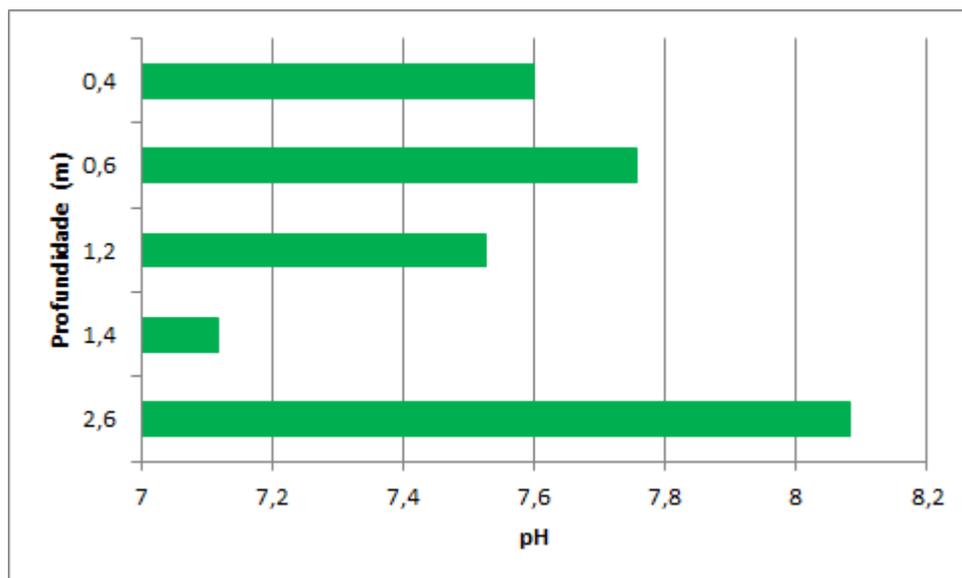


Figura 32 – Variação de pH com a profundidade (perfil de rejeito)

Quanto ao Eh, o maior valor observado ocorreu no topo do perfil (profundidade 0,00 – 0,40 m). O menor valor ocorreu na base da pilha (profundidade 2,60 – 2,80 m). A distribuição do Eh ao longo do perfil foi irregular uma vez que houve diminuição do topo para a profundidade 0,40 – 0,60 m, nas profundidades intermediárias houve acréscimo do Eh, porém, da profundidade 1,40 – 1,60 m até a base, ocorreu diminuição do valor do Eh (Tabela 10 e Figura 33).

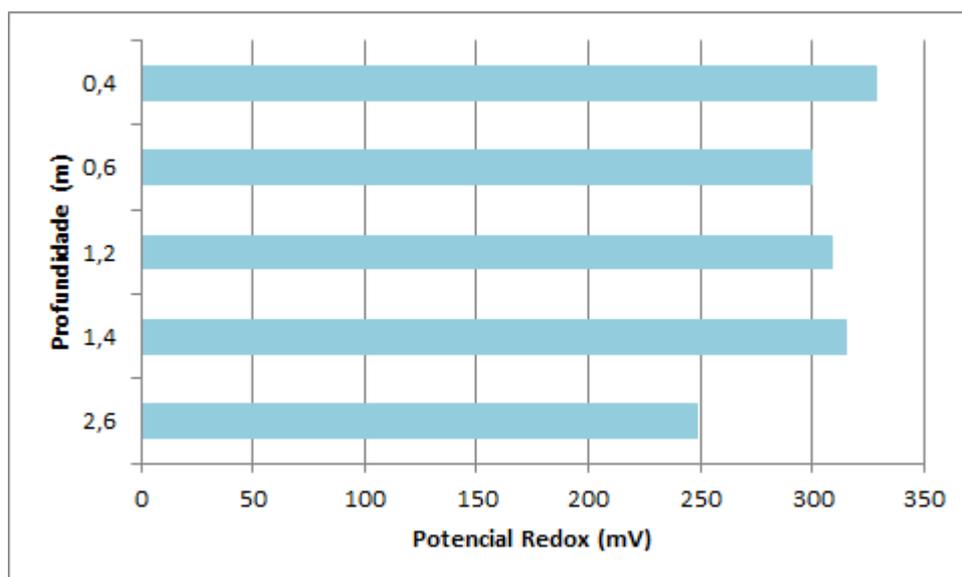


Figura 33 – Variação de Potencial Redox (Eh) com a profundidade (perfil de rejeito)

O maior valor de CE foi observado na profundidade de 0,40 – 0,60 m. O menor valor foi verificado na base da pilha (Tabela 10). A distribuição dos valores de CE ao longo do perfil também foi bastante irregular, sem apresentar um padrão específico (Tabela 10 e Figura 34).

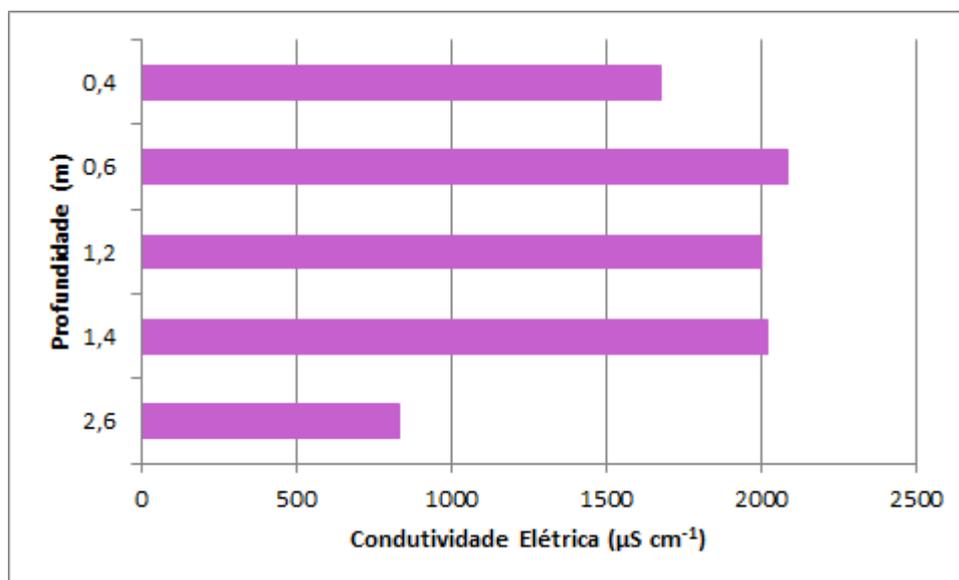


Figura 34 – Variação de Condutividade Elétrica (CE) com a profundidade (perfil de rejeito)

Resumidamente, ao longo do perfil analisado, notou-se que o valor de pH aumentou na base (pH 8,1), enquanto que o Eh e CE diminuíram nessa porção do perfil.

Os pH elevado obtido no rejeito é resultado da elevada concentração de minerais carbonáticos existentes nesse material.

6.6. Ensaios de Liberação de Metais com variação de pH

Primeiramente, foram obtidos os parâmetros físico-químicos dos extratos do ensaio de liberação de metais com variação de pH, como se seguem nas Tabelas 11 e 12:

Tabela 11 – Resultados dos parâmetros físico-químicos para pH de 2 a 5. Ensaio de liberação de metais

Tempo (min)	pH 2			pH 3			pH 4			pH 5		
	pH	Eh (mV)	CE (μS cm ⁻¹)	pH	Eh (mV)	CE (μS cm ⁻¹)	pH	Eh (mV)	CE (μS cm ⁻¹)	pH	Eh (mV)	CE (μS cm ⁻¹)
0	3,6	+461	2990	6,2	+272	384	7,1	+359	223	7	+405	217

20	5,1	+283	2880	6,6	+360	514	7,3	+350	390	7,2	+383	326
40	5,7	+233	2930	6,8	+378	579	7,4	+336	492	7,3	+368	395
60	6	+204	2960	6,9	+385	655	7,4	+336	549	7,4	+353	462
80	6,1	+193	2990	6,9	+385	655	7,5	+333	613	7,4	+350	521

Tabela 12 – Resultados dos parâmetros físico-químicos para pH de 6 a 8. Ensaio de liberação de metais

Tempo (min)	pH 6			pH 7			pH 8*		
	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
0	7,8	+360	653	7,5	+369	526	7,2	+331	433
20	7,9	+322	803	7,5	+325	693	7,3	+330	492
40	7,9	+296	943	7,6	+306	803	7,3	+319	582
60	7,9	+294	1034	7,7	+242	906	7,3	+309	654
80	7,9	+286	1133	7,7	+241	1003	7,4	+306	702

*O pH 8 é também referente ao ensaio da “água pura”, cujo pH foi igual a 8,0

Na Tabela 13, estão registrados os valores de pH iniciais da solução (sem amostra), obtidos após o ajuste com os reagentes.

Tabela 13 – Resultados dos parâmetros físico-químicos para as soluções (sem amostra)

Solução (sem amostra)	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
pH 2	2	+ 564	7040
pH 3	3	+ 535	538
pH 4	4	+ 407	28,9
pH 5	5	+ 353	12,6
pH 6	6	+ 413	49
pH 7	7	+ 332	267
pH 8	8	+ 218	7,3

Seguem abaixo os gráficos confeccionados a partir das Tabelas 11 e 12 para melhor visualização dos resultados.

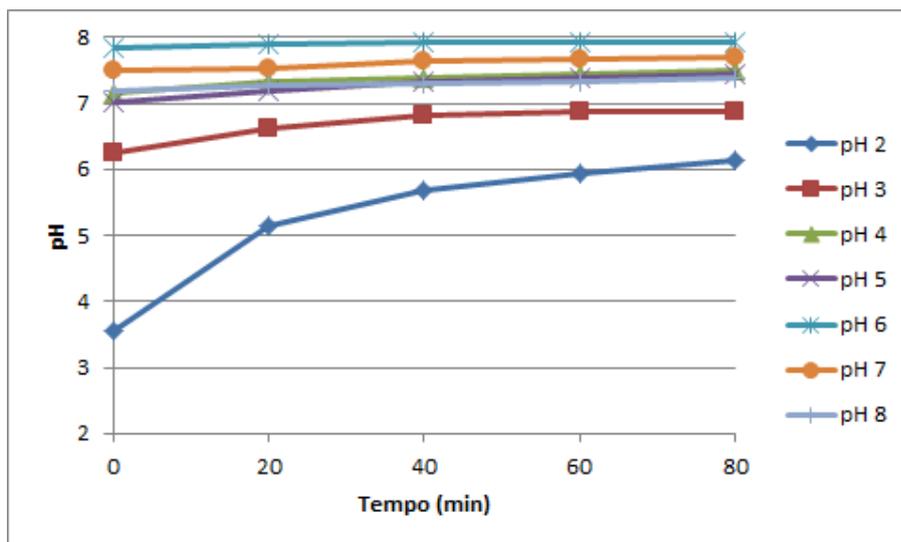


Figura 35 - Variação de pH com o tempo. Ensaio de lixiviação com variação de pH

De acordo com a Figura 35, verificou-se que quanto menor o pH (maior acidez), maior é a variação de pH com o tempo. Para o pH igual a 2, no tempo inicial ($t = 0$ min), ao se adicionar a amostra, o pH elevou-se a 3,6 (Tabela 11) e atingiu valores maiores até começar a se estabilizar por volta do pH igual a 6. Comportamento semelhante foi observado para o pH igual a 3, pois com a adição da amostra, o pH elevou-se a 6,2 no tempo igual a zero (Tabela 11) e tendeu à estabilidade por volta do pH 6,9. Os demais valores de pH iniciais (pH entre 4 a 8), após o contato com a amostra, variaram pouco, tendendo também à estabilidade.

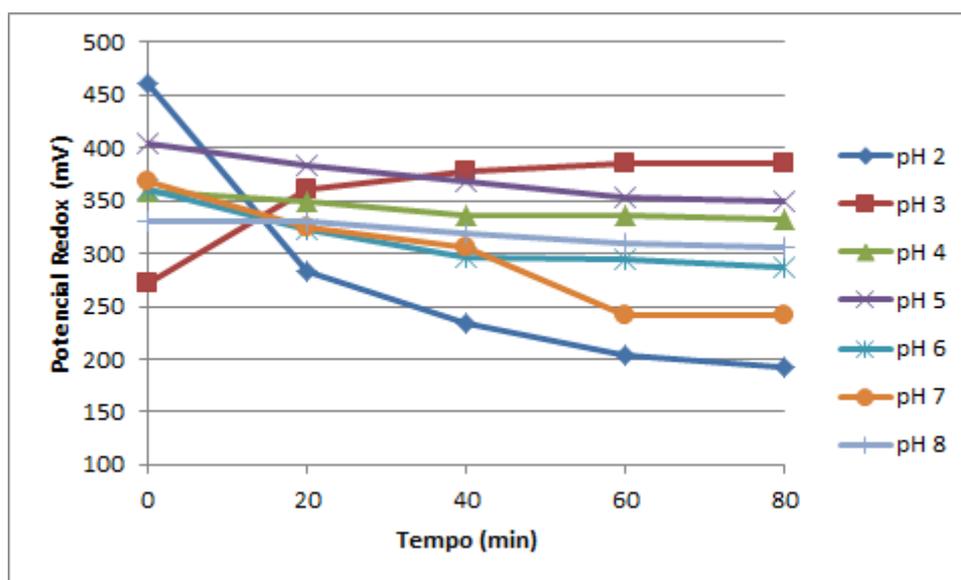


Figura 36 – Variação do Potencial Redox com o tempo. Ensaio de lixiviação com variação de pH

De maneira geral, o potencial redox apresentou tendência ao decréscimo e posterior estabilização com o passar do tempo, exceto quando o pH inicial era igual a 3, para o qual se observou tendência ao crescimento. O pH igual a 2 apresentou decréscimo mais acentuado.

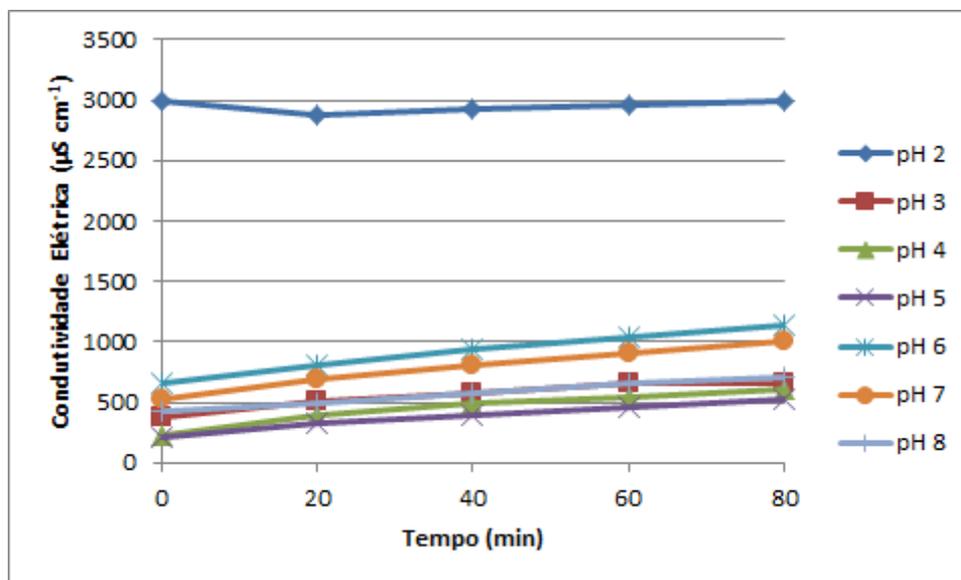


Figura 37 – Variação da Condutividade Elétrica com o tempo. Ensaio de lixiviação com variação de pH

De maneira geral, a condutividade elétrica variou pouco e se manteve entre 217 e 1133 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para os valores de pH entre 3 e 8. A tendência observada corresponde ao crescimento e estabilização ao longo do tempo. No entanto, para o pH igual a 2, verificou-se que os valores de CE foram mais altos (em torno de 3000 $\mu\text{S cm}^{-1}$) e houve pouca variação com o tempo (a curva referente ao pH 2 foi praticamente uma reta).

A Tabela 14 exhibe as concentrações de metais obtidas no ensaio com pH 2.

Tabela 14 – Concentração de metais nos extratos coletados em tempos distintos. Ensaio com pH 2

Tempo (min)	Metais (mg L^{-1})						
	Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr	
pH = 2	0	613,50	282,50	4,92	3,68	1,52	< 0,005
	20	263,75	171,00	5,72	4,75	1,62	< 0,005
	40	544,75	44,00	6,20	5,05	< 0,003	< 0,005
	60	515,25	37,00	6,30	4,12	< 0,003	< 0,005
	80	529,75	34,00	6,32	5,30	< 0,003	< 0,005

Nesse ensaio, notou-se concentrações mais elevadas de Pb e Zn, se comparadas com as soluções resultantes dos ensaios de lixiviação e solubilização (Tabelas 4 e 5,

respectivamente). A maior liberação de Pb e Zn foi obtida no tempo zero (Tabela 14). Devido ao pH extremamente ácido, assim que a amostra entra em contato com a solução, ocorre liberação destes metais, em concentrações elevadas (respectivamente, 613,50 mg L⁻¹ de Zn e 282,50 mg L⁻¹ de Pb).

Conforme Tabela 14, a concentração de Pb começa a apresentar valores bem mais baixos a partir de 40 minutos de ensaio, indicando que a partir deste tempo ocorre um equilíbrio químico na solução. Quanto ao Zn, as concentrações são elevadas ao longo de todo tempo de ensaio, 80 minutos, sendo que a menor concentração foi obtida no extrato correspondente ao tempo de 20 minutos.

O Cd apresentou pequena variação ao longo do ensaio, sendo que a maior concentração foi obtida no tempo referente aos 80 minutos (Tabela 14).

A partir dos resultados obtidos nesse ensaio, notou-se que em condições muito extremas de pH, o Pb e Zn são facilmente liberados para o meio em concentrações elevadas.

A Tabela 15 exhibe as concentrações de metais obtidas no ensaio com pH 3.

Tabela 15 – Concentração de metais nos extratos coletados em tempos distintos. Ensaio com pH 3

		Metais (mg L ⁻¹)					
		Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr
pH = 3	0	27,12	2,85	0,78	0,94	< 0,003	< 0,005
	20	29,30	2,70	0,84	0,90	0,04	< 0,005
	40	28,68	2,35	0,82	0,99	< 0,003	< 0,005
	60	29,93	2,10	0,92	0,98	< 0,003	< 0,005
	80	29,34	2,15	0,82	1,03	< 0,003	< 0,005

Na Tabela 15, verifica-se que, de maneira geral, os valores dos metais nos extratos coletados nesse ensaio são semelhantes àqueles do ensaio de solubilização para todos os metais analisados. Em relação ao ensaio de lixiviação, há maiores valores para Pb (23,20 mg L⁻¹) no extrato lixiviado, conforme foi apresentado na Tabela 4.

Nesse ensaio, observou-se que as concentrações de metais liberados foram bem menores do que se verificou no ensaio com pH igual a 2. Em comparação a todos os metais analisados, há maior liberação de Zn, principalmente após 60 minutos de ensaio. Pb, Cd e Ni apresentaram pouca variação de liberação ao longo do tempo e Cu e Cr apresentaram liberação inferior à leitura do aparelho.

A Tabela 16 exhibe as concentrações de metais obtidas no ensaio com pH 4.

Tabela 16 – Concentração de metais nos extratos coletados em tempos distintos. Ensaio com pH 4

		Metais (mg L ⁻¹)					
		Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr
pH = 4	0	8,54	3,50	0,44	0,68	0,015	< 0,005
	20	11,18	2,40	0,51	0,73	< 0,003	< 0,005
	40	10,67	2,05	0,52	0,75	< 0,003	< 0,005
	60	12,10	2,50	0,51	0,76	< 0,003	< 0,005
	80	11,32	2,10	0,42	0,80	< 0,003	< 0,005

Da Tabela 16, tem-se que as concentrações de metais liberados também foram inferiores às registradas para os pH 2 e 3. Verificou-se que houve menor liberação de Zn nesse ensaio do que nos ensaios de lixiviação e solubilização. Quanto ao Pb, houve maior liberação em relação ao ensaio de solubilização e menor liberação em relação ao ensaio de lixiviação.

Observou-se que a liberação de Zn aumentou ao longo do tempo, atingindo o maior valor (12,10 mg L⁻¹) após 60 minutos de ensaio. A liberação do Pb não segue um comportamento definido, mas o maior valor (3,50 mg L⁻¹) ocorreu no início do ensaio. Ni e Cd também apresentaram tendência de aumento de liberação, no entanto, para Cd, no final do ensaio, ocorreu o menor valor (0,42 mg L⁻¹). Cu e Cr novamente apresentaram concentrações inferiores ao limite de detecção do aparelho.

A Tabela 17 exibe as concentrações de metais obtidas no ensaio com pH 5.

Tabela 17 – Concentração de metais nos extratos coletados em tempos distintos. Ensaio com pH 5

		Metais (mg L ⁻¹)					
		Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr
pH = 5	0	7,16	2,7	0,42	0,62	0,055	< 0,005
	20	8,32	2,65	0,50	0,67	0,015	< 0,005
	40	9,56	1,30	0,38	0,71	< 0,003	< 0,005
	60	10,00	2,40	0,39	0,73	< 0,003	< 0,005
	80	8,92	1,55	0,38	0,76	< 0,003	< 0,005

Conforme os dados da Tabela 17, nota-se que o Zn manteve a tendência de aumento da liberação ao longo do ensaio, embora haja diminuição da concentração ao final do ensaio. O menor valor registrado ocorreu no tempo zero (7,16 mg L⁻¹) e o maior valor ocorreu em 60 minutos (10,00 mg L⁻¹). Quanto ao Pb, não se detectou um padrão de liberação ao longo do

ensaio, sendo que o menor valor ocorreu em 40 minutos ($1,30 \text{ mg L}^{-1}$) e o maior valor ocorreu no tempo zero ($2,70 \text{ mg L}^{-1}$).

A Tabela 18 exibe as concentrações de metais obtidas no ensaio com pH 6.

Tabela 18 – Concentração de metais nos extratos coletados em tempos distintos. Ensaio com pH 6

		Metais (mg L^{-1})					
		Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr
pH = 6	0	2,26	1,65	0,14	3,75	0,18	0,18
	20	1,84	2,30	0,18	0,43	0,25	0,20
	40	2,12	2,00	0,15	0,43	0,21	0,19
	60	1,64	2,35	0,15	0,44	0,25	0,20
	80	1,91	2,30	0,14	0,36	0,23	0,23

Nesse ensaio, o maior valor de Zn ($2,26 \text{ mg L}^{-1}$) ocorreu no tempo zero e o menor valor ($1,64 \text{ mg L}^{-1}$) ocorreu em 60 minutos (Tabela 18). Em relação ao Pb, observa-se um comportamento oposto, pois o maior valor ($2,35 \text{ mg L}^{-1}$) ocorreu em 60 minutos e o menor valor ($1,65 \text{ mg L}^{-1}$) ocorreu no início do ensaio, conforme Tabela 18. Ainda de acordo com a Tabela 18, verifica-se que houve detecção de Cu e Cr em todos os extratos referentes a cada tempo, diferentemente dos ensaios anteriores.

A Tabela 19 exibe as concentrações de metais obtidas no ensaio com pH 7.

Tabela 19 – Concentração de metais nos extratos coletados em tempos distintos. Ensaio com pH 7

		Metais (mg L^{-1})					
		Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr
pH = 7	0	7,75	2,70	0,24	0,59	0,28	0,19
	20	5,94	2,20	0,18	0,38	0,21	0,28
	40	5,63	2,95	0,20	0,53	0,32	0,26
	60	6,43	2,85	0,21	0,56	0,30	0,24
	80	3,93	3,05	0,20	0,53	0,32	0,28

Da Tabela 19, observa-se que o comportamento quanto à liberação de Zn foi variável ao longo do ensaio, embora o maior valor ($7,75 \text{ mg L}^{-1}$) tenha ocorrido no início e o menor valor ($3,93 \text{ mg L}^{-1}$), ao final. Em relação ao Pb, o maior valor ($3,05 \text{ mg L}^{-1}$) ocorreu em 80 minutos e o menor valor ($2,20 \text{ mg L}^{-1}$) ocorreu em 20 minutos. Nesse ensaio, também foram detectadas concentrações de Cu e Cr.

A Tabela 20 exhibe as concentrações de metais obtidas no ensaio com pH 8, “pH da água”.

Tabela 20 – Concentração de metais nos extratos coletados em tempos distintos. Ensaio com água

		Metais (mg L ⁻¹)					
		Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr
Água	0	9,51	3,20	0,34	0,71	0,02	< 0,005
	20	8,74	3,55	0,42	0,70	< 0,003	< 0,005
	40	9,36	2,40	0,34	0,72	< 0,003	< 0,005
	60	9,26	2,45	0,48	0,74	< 0,003	< 0,005
	80	9,11	1,75	0,46	0,76	< 0,003	< 0,005

Nesse ensaio, verifica-se que a maior concentração de Zn (9,51 mg L⁻¹) ocorreu no tempo zero e a menor concentração (8,74 mg L⁻¹) ocorreu em 20 minutos, conforme Tabela 20. Quanto ao Pb, o maior valor (3,55 mg L⁻¹) ocorreu em 20 minutos e o menor valor (1,75 mg L⁻¹), ao final do ensaio. As concentrações de Cu e Cr foram bem pequenas, praticamente em todos os tempos os valores foram inferiores ao limite de detecção do aparelho.

Abaixo, seguem as Figuras 38 e 39, as quais exibem, em detalhe, a variação das concentrações de Zn e Pb com o tempo, respectivamente, em cada pH.

Na Figura 38, verificou-se que as maiores concentrações de Zn ocorreram nos pH mais ácidos, principalmente no pH igual a 2. Metais potencialmente tóxicos, em geral, estão móveis em condições ácidas. Nesse caso, verifica-se que a liberação foi diminuindo conforme o pH aumentava, sendo que no pH igual a 6 ocorreram as menores concentrações. A partir do pH igual a 7, as concentrações de metais aumentaram um pouco em relação ao pH 6. Quanto ao tempo de contato entre a solução e a amostra, no caso do Zn, a maior liberação ocorreu em t = 0 min.

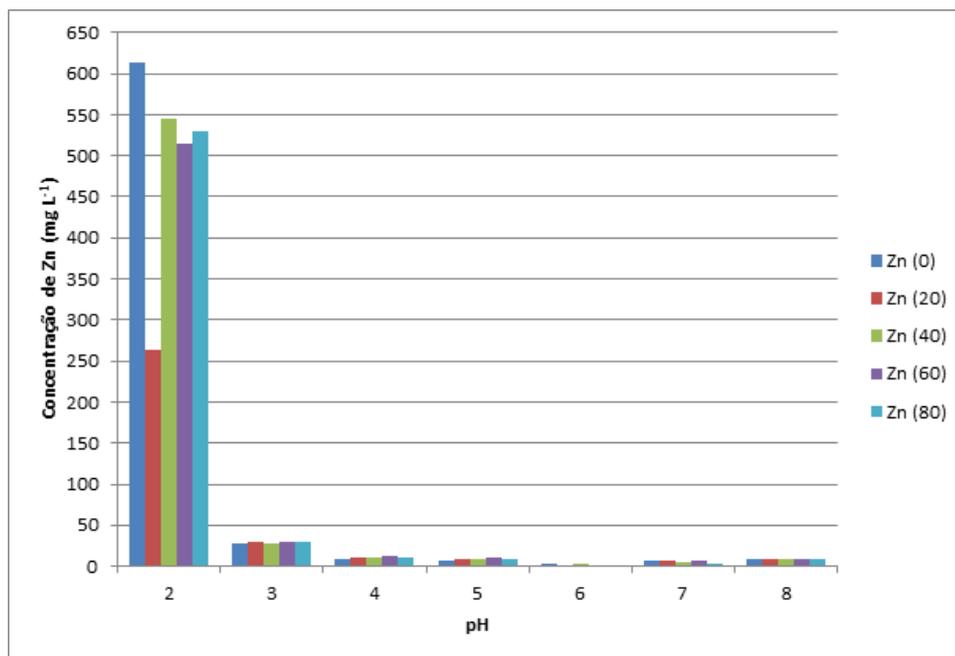


Figura 38 – Liberação de Zn em diferentes pH

Verificou-se que houve significativa liberação de Pb no pH igual a 2, logo após o contato da solução com a amostra de rejeito e, gradativamente, a liberação foi se reduzindo com o tempo. Para os demais valores de pH, houve pequena liberação desse metal (Figura 39).

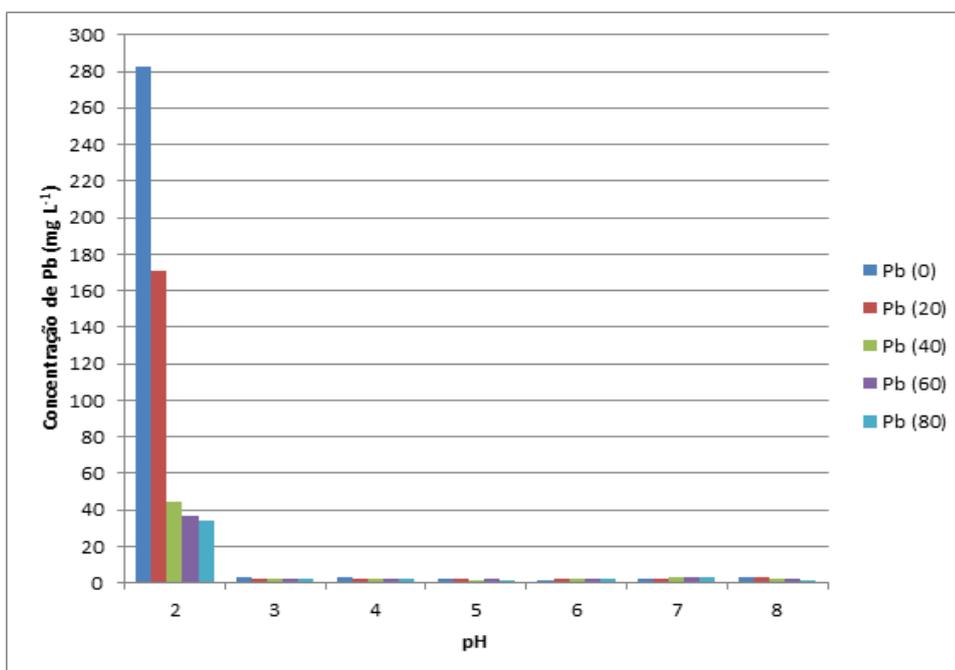


Figura 39 – Liberação de Pb em diferentes pH

7. DISCUSSÃO

De acordo com a análise granulométrica, a composição na fração areia foi, em média, de 87,1% (ao longo de todo o perfil). As frações silte e argila representaram, respectivamente, 11,12% e 1,8% (ao longo de todo o perfil), conforme Tabela 1. Em amostras compostas deste mesmo rejeito, foi verificado que a fração granulométrica predominante foi a areia, com média da ordem de 86,66%. As frações silte e argila perfazem, respectivamente, 11,24% e 2,10% (GUIMARÃES, 2007). Assim, observou-se que as porcentagens de areia, silte e argila foram bastante semelhantes em ambos os trabalhos, tanto para as amostras individualizadas por profundidade (aqui apresentadas) como para a amostra composta. Tais resultados refletem o processo de cominuição.

Quanto à composição mineralógica, a análise realizada nesse estudo em MEV/EDS revelou que os rejeitos eram compostos por Ba, Si, Ca, S, Fe, Pb, Zn, Al, Mg, Mn e O. Nos estudos realizados com amostras compostas deste rejeito (CAPELLOZZA, 2006) notou-se concentrações predominantes de Ca e Si, concentrações significativas de O, Ba, Fe, S e Zn e concentrações subordinadas de As, Pb, Mn, Mg, Al e Cu. Comparando-se ambos os trabalhos (análise ao longo do perfil e amostra composta), verificou-se que houve similaridade em relação à composição mineralógica, embora As e Cu não tenham sido detectados na análise de MEV/EDS realizado no presente trabalho, principalmente devido ao equipamento empregado, o qual não estava calibrado para a detecção de tais elementos.

As concentrações médias dos metais obtidas no presente trabalho foram: Zn (7.023,2 mg kg⁻¹), Pb (5.787,6 mg kg⁻¹), Cu (127,44 mg kg⁻¹) e Cr (26,86 mg kg⁻¹), de acordo com a Tabela 3. Segundo os dados obtidos por Guimarães (2007), tem-se que, dos metais investigados, o Zn exibiu a maior média de concentração química (8.817 mg kg⁻¹), seguido do Pb (média de 6.366,70 mg kg⁻¹), na amostra composta. A concentração média de Cu foi da ordem de 110,90 mg kg⁻¹ e o de Cr foi de 42,10 mg kg⁻¹ (amostra composta). De maneira geral, notou-se que as concentrações obtidas na amostra composta foram mais elevadas que as obtidas nas diferentes profundidades ao longo do perfil RP-7, tal fato pode estar ligado ao equipamento empregado na detecção dos metais em ambas as pesquisas.

Na análise de DRX realizada ao longo do perfil RP-7, detectou-se o predomínio de barita, além de calcita, dolomita, quartzo, sulfetos (PbS, Cu₂S, FeAsS) e óxidos de ferro (hematita e magnetita). No trabalho realizado por Guimarães (2007), as identificações mineralógicas por DRX evidenciaram a presença de quartzo, barita, calcita/dolomita, e galena. Secundariamente, também foram identificadas muscovita, biotita e flogopita. Dessa

forma, nota-se que no presente estudo foi possível identificar um número maior de sulfetos, ao longo de todo o perfil, o que não foi verificado na amostra composta.

Na análise de FRX realizada no presente trabalho verificou-se que há significativas concentrações médias de SiO₂ (27,84%), BaO (19,83%), SO₃ (15,97%), Fe₂O₃ (11,1%), CaO (7,22%), MgO (4,87%) e K₂O (2,06%), segundo a Tabela 2. Segundo a composição química, em % de óxidos, realizada por Guimarães (2007), verifica-se o predomínio de SiO₂ (média de 32,47%), SO₃ (média de 22,60%), Ba (média de 12,50%), Fe (média de 7,01%) e Ca (média de 6,74%), nas amostras compostas. Desse modo, comparando-se os resultados obtidos em ambos os trabalhos, verifica-se variações nas concentrações médias. Possivelmente, tais diferenças estejam relacionadas ao emprego de amostras simples e compostas, e também em decorrência das técnicas analíticas empregadas.

Em relação ao pH, no presente trabalho constatou-se que há variação entre 7,1 e 8,1 (neutro - alcalino), conforme a Tabela 10. A alta concentração de Ca e Mg na pilha de rejeitos, esta interferindo no pH, tornando o mesmo neutro à alcalino. Capellozza (2006) identificou o mesmo comportamento na pilha composta, sendo que este autor observou que devido ao pH a sílica se torna mais móvel, aumentando a sua solubilidade. Dessa maneira, a sílica assume a tendência de se concentrar nos horizontes inferiores (mesma tendência observada neste estudo), produto de iluviação, onde juntamente com o alumínio e algum cálcio formam oxi-hidróxidos de alumínio, composto básico para a neoformação de argilominerais, no caso possivelmente esmectita.

O composto SO₃ indica a existência tanto de sulfetos quanto de sulfatos na pilha; os sulfetos seguramente representam os minerais primários de enxofre que ali estão presentes; já os sulfatos representam tanto minerais primários como a barita (BaSO₄), quanto minerais secundários, produto da alteração dos sulfetos por hidrólise. A determinação de sulfeto e sulfato na pilha de rejeito é muito importante, pois esses minerais em elevadas concentrações podem gerar drenagem ácida, facilitando a mobilidade dos metais presentes na pilha. Tal fato não foi observado para o perfil de sondagem do presente trabalho, pois a concentração de carbonato é maior que a de sulfato e sulfeto, apresentando pH de neutro a alcalino ao longo da pilha. A mesma tendência foi observada por Guimarães (2007) e Capellozza (2006).

De acordo com o ensaio de lixiviação, a concentração de Pb (23,20 mg L⁻¹) no extrato lixiviado ultrapassou em vinte e três vezes o valor de referência estabelecido para esse metal na norma da ABNT NBR 10.004 (Tabela 4). O valor de referência para Zn não consta na norma, mas os valores obtidos no ensaio são elevados. A concentração de Cd (0,18 mg L⁻¹) é menor do que àquela referenciada pela NBR 10.004 (0,5 mg L⁻¹), de acordo com a Tabela 4.

A norma NBR 10.004 define e estabelece a classificação dos resíduos sólidos (exceto os radioativos), quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, e estabelece valores limites de toxicidade para inúmeros compostos químicos, orgânicos e inorgânicos, em várias listas. Qualquer composto identificado em análise química da amostra bruta do resíduo que ocorra em concentração superior às listas é considerado como Classe I. Se a análise química do extrato lixiviado apresentar algum elemento em concentração superior ao estipulado em alguma lista específica (valor de referência), constante na NBR 10.004, o resíduo será considerado como Classe I. Dessa forma, conforme essa norma pode-se classificar o rejeito como Classe I, ou seja, não inerte (perigoso) e, assim, verifica-se que está ocorrendo lixiviação.

No ensaio de solubilização realizado no presente estudo, as concentrações de metais obtidas no extrato solubilizado foram: Zn ($5,25 \text{ mg L}^{-1}$), Pb ($0,38 \text{ mg L}^{-1}$), Cd ($0,15 \text{ mg L}^{-1}$), Ni ($0,16 \text{ mg L}^{-1}$), Cu ($< 0,003 \text{ mg L}^{-1}$) e Cr ($< 0,005 \text{ mg L}^{-1}$), segundo a Tabela 5. De acordo com a norma da ABNT NBR 10.004, tem-se que as concentrações de Zn, Pb e Cd estão acima dos valores de referência (5 mg L^{-1} , $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,005 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente), sendo que a solubilização do Pb ultrapassou 38 vezes o valor limite deste metal. Por outro lado, a concentração de Cu está dentro dos valores de referência (2 mg L^{-1}) da norma citada.

Conforme norma ABNT NBR 10.004, os rejeitos foram classificados como resíduos sólidos Classe I – perigosos, pois as concentrações, principalmente de Pb, nos extratos lixiviados e solubilizados ultrapassam consideravelmente os valores de referência contidos na norma ABNT NBR 10.004.

No ensaio de toxicidade aguda realizado na presente pesquisa, verificou-se que o extrato solubilizado, de maneira geral, é tóxico, apresentando mortalidade percentual de 100, 100, 70, 70 e 66,7% nas respectivas diluições 100, 50, 25, 12,5 e 6,2%. Tem-se que o comportamento esperado é quanto maior a diluição (menor % de amostra), menor a porcentagem de neonatos mortos, conforme Tabela 9. Dessa forma, os ensaios de toxicidade indicaram que mesmo os metais estando em concentrações baixas no extrato solubilizado, o mesmo está causando toxicidade à biota.

No ensaio de liberação de metais com variação de pH, quanto aos parâmetros físico-químicos medidos, verificou-se que, logo após o contato da solução com a amostra de rejeito, os valores de pH se elevaram rapidamente, principalmente em condições mais ácidas. No ensaio do pH 2, o pH inicial era de 2; após o contato com a amostra, $t = 0 \text{ min}$, o pH se elevou a 3,6 e, após 20 minutos, era igual a 5,2. A mesma tendência foi observada para os pH 3 e 4,

uma vez que o valor inicial era de 3,0 e, em $t = 0$ min, o pH se elevou a 6,2; quando o pH era de 4,0, em $t = 0$ min, passou a 7,2 (Tabela 11).

Para os demais pH (5, 6, 7 e 8), o aumento registrado foi moderado, uma vez que, para todos os valores de pH simulados, verificou-se a tendência de estabilização ao final do ensaio ($t = 80$ min) em valores próximos à alcalinidade (entre 6,1 e 7,9), conforme Tabelas 11 e 12.

Em comparação com o trabalho de Sampaio (2011), notou-se que houve variação mais rápida no pH 2 no rejeito do que na escória logo após o contato da solução com a amostra (rejeito: pH = 2,0 passou a 3,6; escória: pH = 2 passou a 2,23, em $t = 0$ min). Possivelmente, a composição heterogênea do rejeito contribuiu para esse comportamento uma vez que o pH inicial era extremamente ácido e a presença de carbonatos favorece o aumento do pH e à tendência ao equilíbrio. Com exceção do pH 2, o rejeito apresentou maior estabilidade ao longo do tempo do que a escória, isto é, após o contato com a amostra ($t = 0$ min), para os mesmos intervalos de tempo, houve menor variação de pH no rejeito do que na escória (as curvas apresentaram aspectos lineares, como se nota na Figura 35).

Quanto à condutividade elétrica (CE), os valores encontrados para o rejeito são, de modo geral, maiores do que aqueles referentes à escória. No rejeito, o menor valor registrado foi igual a $217 \mu\text{S cm}^{-1}$ (pH = 5, $t = 0$ min) e o maior valor foi igual a $2990 \mu\text{S cm}^{-1}$ (pH = 2, $t = 0$ e $t = 80$ min). Em relação aos resultados encontrados por Sampaio (2011), o menor valor foi de $10,70 \mu\text{S cm}^{-1}$ (pH = 5, $t = 0$ min) e o maior valor foi de $2280 \mu\text{S cm}^{-1}$ (pH = 2, $t = 0$ min).

A condutividade elétrica indica a presença de sais dissolvidos. Assim, tais resultados são decorrentes da composição heterogênea do rejeito, o qual contém mais sais do que a escória. Logo, há maior tendência de dissolução, principalmente em condições ácidas e, portanto, maiores valores de CE são registrados nos menores pH.

Em relação ao potencial redox (Eh), no rejeito, há tendência de rápida estabilização (atinge-se o equilíbrio em menores tempos do que na escória), exceto no pH igual a 7. Ressalta-se que o maior valor de Eh (+ 461 mV) ocorreu em pH igual a 2 e em $t = 0$ min., e o menor valor (+ 193 mV) também ocorreu nesse pH, em $t = 80$ min.

Quanto à liberação de metais com variação de pH, nas simulações de meios ácidos houve significativa liberação. Comparando-se com os resultados de Sampaio (2011), verifica-se que em pH 2, houve liberação de, aproximadamente, $8,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Zn ($t = 60$ min), enquanto no rejeito a maior liberação, para esse pH, foi igual a $613,50 \text{ mg L}^{-1}$ ($t = 0$ min). Em relação ao Pb, na escória foram liberadas 11 mg L^{-1} ($t = 40$ min) e, no rejeito, houve liberação de $282,50 \text{ mg L}^{-1}$ ($t = 0$ min).

Em pH 3, houve liberação de 1 mg L^{-1} de Zn ($t = 0 \text{ min}$), na escória e $27,12 \text{ mg L}^{-1}$ ($t = 60 \text{ min}$), no rejeito. Para o Pb, foram liberadas 2 mg L^{-1} ($t = 0 \text{ min}$), na escória e $2,85 \text{ mg L}^{-1}$ ($t = 0 \text{ min}$), no rejeito.

Conforme as condições se tornam menos ácidas (maiores valores de pH), há menor liberação de metais, tanto no rejeito como na escória. Verificou-se, em ambos os casos, que as maiores liberações de Zn e Pb ocorreram no pH igual a 2, não sendo observada uma correlação padrão com o tempo.

Em relação às condições de pH e de Eh, de acordo com o que foi apresentado na Revisão Bibliográfica, segundo Salomons & Förstner (1995), os ambientes de baixo pH e potencial redox moderado a alto são os mais favoráveis à solubilização por metais potencialmente tóxicos. Tal afirmação é corroborada no presente estudo uma vez que as maiores concentrações liberadas de Zn e Pb ocorreram em pH igual a 2, em $t = 0 \text{ min}$, cujo Eh era de $+ 461 \text{ mV}$, o maior valor de potencial redox registrado (Tabela 14).

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Verificou-se a importância do planejamento adequado das atividades mineradoras, uma vez que tais atividades e o processamento de minérios causam problemas, geralmente irreversíveis, nos sistemas terrestres e aquáticos. Os depósitos de rejeitos e pilhas de estéril são um dos principais responsáveis pela dispersão dos metais para o meio ambiente devido à exposição à ação de agentes intempéricos e por conterem tais elementos.

No caso do município de Adrianópolis, esses resíduos apresentaram a granulometria fina devido à cominuição do processo de beneficiamento. O pH era neutro a alcalino como resultado da litologia local (rochas carbonáticas com veios de barita, fazendo com que a concentração de Ca seja maior do que a concentração de sulfetos e sulfatos, elevando o pH do rejeito).

Além disso, os rejeitos continham Ca, Si, Ba, S, Pb, Zn, Fe, Al, Mg, Mn e O, também devido à litologia local, e foram depositados diretamente sobre o solo, sem qualquer tratamento prévio. Esses resíduos permaneceram expostos até o ano de 2008, quando foi aplicada camada fina de solo (não compactada), insuficiente para cobri-los. Atualmente, tais resíduos, em várias porções do depósito, permanecem visíveis e passíveis de lixiviação, estando expostos ao contato com animais.

Dessa forma, como não houve um planejamento consistente para gerenciar as atividades mineradoras no município, gerou-se o passivo ambiental, o qual foi objeto desta pesquisa.

Em trabalhos que visam à investigação da contaminação por metais potencialmente tóxicos, é importante o emprego de diversas análises (físicas: determinação de pH, potencial redox – Eh e condutividade elétrica – CE; químicas: FRX e Absorção Atômica; ensaios de lixiviação, de solubilização e toxicidade; MEV/EDS, entre outras), as quais se complementam e permitem elaborar um panorama mais preciso sobre a disponibilização desses metais.

Da comparação das análises realizadas com os rejeitos do perfil de sondagem RP-7 e com pesquisas de Capellozza (2006) e Guimarães (2007), verificou-se que amostras individualizadas por profundidade (análise ao longo do perfil) tendem a fornecer informações mais precisas sobre o local analisado do que as amostras compostas. Além disso, é importante analisar as diversas porções ao longo da área utilizada como depósito dos rejeitos, uma vez que esses resíduos foram dispostos em diferentes épocas, inferindo-se que possa haver diferenças de concentração de metais potencialmente tóxicos.

Detectou-se que no perfil RP-7, o qual está próximo ao rio Ribeira de Iguape, concentrações muito elevadas de Pb e Zn estão sendo lixiviadas e solubilizadas. A concentração de Pb ultrapassou em vinte e três vezes o valor de referência da norma NBR 10.004 para o extrato lixiviado. No extrato solubilizado, a concentração de Pb ultrapassou em 38 vezes o valor de referência da referida norma. Assim, ambos os ensaios possibilitaram a classificação desse resíduo como Classe I – não inerte, concluindo-se que os rejeitos originados no processo produtivo da Plumbum são perigosos e está ocorrendo lixiviação dos metais potencialmente tóxicos.

Ainda, o ensaio de toxicidade aguda indicou que o rejeito é tóxico para a biota. Em pH extremamente ácido, ocorre liberação de Pb e Zn, em elevadas concentrações, no rejeito (em maior quantidade) e na escória. Em condições neutras a alcalinas, também há liberação de metais, embora em menores quantidades. No entanto, nessas condições de pH, o ensaio de toxicidade revelou que a amostra é bastante tóxica. Assim, em condições naturais, mesmo em pequenas quantidades, há assimilação de metais pela biota, o que se comprova pela significativa mortalidade de neonatos observada durante o teste de toxicidade realizado na presente pesquisa, inclusive na menor diluição (6,2%).

Assim, a disposição inadequada desses resíduos ainda tem colocado em risco a saúde da população local e comprometido a biota da região. Portanto, é necessário um programa de recuperação da área, incluindo o monitoramento da qualidade dos sistemas terrestres e aquáticos, bem como o acompanhamento médico dos ex-funcionários da empresa e das pessoas que residiam nas proximidades.

9. CONCLUSÃO

A partir das caracterizações realizadas com os rejeitos coletados no perfil RP-7, pode-se concluir, que:

- A) O pH neutro a alcalino é resultado da litologia local (rochas carbonáticas);
- B) Os rejeitos apresentaram granulometria fina, sendo esta, resultante do processo de beneficiamento;
- C) As concentrações de metais potencialmente tóxicos são elevadas ao longo do perfil, principalmente de Pb e Zn;
- D) A concentração de Pb ultrapassou em vinte e três vezes o valor de referência da norma NBR 10.004, classificando este rejeito como resíduo Classe I (não inerte);
- E) Nos ensaios de solubilidade, as concentrações de Pb ultrapassaram em trinta e oito vezes o valor de referência da norma NBR 10.004, classificando este rejeito como perigoso (Classe I);
- F) Os metais contidos no rejeito, principalmente o Pb, são solubilizados e estes são considerados tóxicos para a biota, ocorrendo mortalidade dos neonatos em todas as réplicas e em todas as diluições;
- G) Em pH extremamente ácido ocorre liberação de Pb e Zn, em elevadas concentrações;
- H) Desta forma conclui-se que o Pb e Zn são móveis ao longo do perfil analisado e são considerados tóxicos à biota empregada no ensaio de toxicidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT-MB32 (NBR7181). Análise granulométrica. Rio de Janeiro. 1984. 13p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10004. Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro. 2004. 71p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10005. Procedimento para Obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos - Procedimentos. Rio de Janeiro. 2004. 16p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10006. Procedimento para Obtenção de Extrato Solubilizado de Resíduos Sólidos - Procedimentos. Rio de Janeiro. 2004. 3p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 12713. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia spp* (Cladocera, Crustacea). Rio de Janeiro. 2004. 21p.
- ADRIANO, D. C. *Trace Elements in the Territorial Environment*. New York, Springer-Verlag. 1986, 533p.
- ALLOWAY, B. J. (1995). *Heavy Metals in Soils*. 2ª ed. London, Blackie Academic & Professional. 368 p.
- BOSCOV, M. E. G. *Geotecnia Ambiental*. Oficina de Textos. São Paulo. 2008. 248 p.
- BRAGA, R. 1999. *Raízes da questão regional no estado de São Paulo: considerações sobre o Vale do Ribeira*, Geografia AGETEO. Rio Claro. v.24 (3), 1999, p.43-68.
- BROSSI, M. J. L. *Ecotoxicologia de um Sistema Florestal de Eucalipto tratado com Lodo de Esgoto*. 2008. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.
- CAPELLOZZA, A. N. *Estudo da decomposição mineral e evolução geoquímica de uma pilha de rejeitos de minério da mina de chumbo de Panelas, Vale do Ribeira – PR*. 2006.

Monografia de Trabalho de Formatura, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (USP). São Paulo. 2006.

CETEC – CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO. Situação dos recursos hídricos do Ribeira de Iguape e Litoral Sul. São Paulo: CETEC, 1999.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPÍNDOLA, E. L. G. *A Toxicidade em Ambientes Aquáticos: Discussão e Métodos de Avaliação*. In: *Quim. Nova*, Vol. 31, Nº 7, 1820 – 1830, 2008.

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

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

FERREIRA, C. M. *Avaliação da toxicidade do cobre e do uso de girinos de rã-touro (Rana catesbeiana Shaw, 1802) como animais sentinelas*. 2002. 109p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002.

FERREIRA, C. M. *Testes de Toxicidade Aquática para Monitoramento Ambiental*. In: *Biológico*, v.65, n.1/2, p.17-18, jan./dez., 2003.

FRANCHI, J. G. *A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados. O exemplo da contaminação da bacia do rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados*. Tese de Doutorado USP. Instituto de Geociências. São Paulo. Universidade de São Paulo, 2004. 187p.

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

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

- RODRIGUES, N. L. V. B. Testes de Toxicidade Aguda através de Bioensaios no Extrato Solubilizado dos Resíduos Classe II A – Não Inertes e Classe II B – Inertes. 2005.
- ROON, V. M. Availability, toxicity and uptake of heavy metals by marine invertebrates – a review with reference to the Manukau Harbour, New Zealand. 1999. Department of Planning Working Paper Series. Auckland, New Zealand. Disponível em: <http://www.planning.auckland.ac.nz>.
- RYBICKA, E. H. Impact of mining and metallurgical industries on the environment in Poland. *Applied Geochemistry*. Elsevier Science, Great Britain, v. 11, p.3-9. 1996.
- SALOMONS, W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, Elsevier Science, 52. p.5-23. 1995.
- SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. (1984). *Metals in the Hydrocycle*. Berlin, Springer Verlag. 349p.
- SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. (1995). *Heavy Metals – Problems and Solutions*. Berlin, Springer Verlag. 412p.
- SAMPAIO, L. F. *Avaliação da Liberação e Toxicidade de Metais em Escória de Fundição: O Caso do PLUMBUM S/A de Adrianópolis (PR)*. São Carlos. 2011. 60p. Monografia de Trabalho de Graduação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 2011.
- SMA – SECRETARIA DO ESTADO DO MEIO AMBIENTE – SÃO PAULO (ESTADO). Programa de educação ambiental do Vale do Ribeira. Secretaria do Meio Ambiente e Secretaria da Educação. 1992.
- SESA - SECRETARIA DE ESTADO DA SAÚDE DO PARANÁ. *Avaliação de risco à saúde humana por exposição aos resíduos da PLUMBUM no município de Adrianópolis – PR*. Paraná. 2008. Ministério da Saúde e Secretária do Estado de Curitiba. Disponível em: http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/avaliacao_risco_adrianopolis_parana_08.pdf. Acesso em: 05/03/11.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C. (1987). Partitioning of trace metals in sediments relationship with bioavailability. *Hydrobiologia*, v. 149, p.43-52.

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

TOMAZELLI, A. C. *Estudo comparativo das concentrações de Cd, Pb e Hg em seis bacias hidrográficas do estado de São Paulo*. 2003. 124p. Tese de Doutorado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo (USP). Ribeirão Preto. 2003.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1986. Environmental criteria and assessment office, U.S. Air quality criteria for lead, EPA 600/8-83-028.

WHO – World Health Organization. IPCS. *Environmental Health criteria 165 – inorganic lead*. Geneva, 1995. 300p. Publish under the joint sponsorship of the United Nations Environment Program, the International Labour Organization, and the World Health Organization.

