

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

CAROLINE CRISTINE BOTTA

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS POTENCIALMENTE
TÓXICOS EM UM PERFIL DE SOLO COLETADO EM ANTIGA ÁREA
DE DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS DE MINERAÇÃO – VALE DO RIBEIRA
(PR)**

São Carlos, SP
2016

CAROLINE CRISTINE BOTTA

Avaliação da Contaminação por Metais Potencialmente Tóxicos em um Perfil de Solo Coletado em Antiga Área de Disposição de Resíduos de Mineração – Vale do Ribeira (PR)

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

Orientadora: Profa. Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues

Co-orientadora: Ms. Mariana Consiglio Kasemodel

São Carlos, SP

2016

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

B748a Botta, Caroline Cristine
 AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS POTENCIALMENTE
 TÓXICOS EM UM PERFIL DE SOLO COLETADO EM ANTIGA ÁREA DE
 DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS DE MINERAÇÃO: VALE DO RIBEIRA
 (PR) / Caroline Cristine Botta; orientadora Profa. Dra.
 Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues; coorientadora
 Ms. Mariana Consiglio Kasemodel. São Carlos, 2016.

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

 1. Escória. 2. Chumbo. 3. Zinco. 4. Cádmio. 5.
 Contaminação. 6. Mineração. 7. Adrianópolis. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Caroline Cristine Botta**

Data da Defesa: 27/10/2016

Comissão Julgadora:

Resultado:

Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues (Orientador(a))

Aprovada

Mariana Consiglio Kasemodel (Co-orientadora)


Aprovada

Eny Maria Vieira

Aprovada

Claudia Marisse dos Santos Rotta

Aprovada


Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus pela vida e por iluminar meu caminho, me fortalecendo nos momentos de maior dificuldade.

Aos meus pais, Sandra e Aloisio, pela dedicação, amor, resiliência e esforços que me permitiram alcançar todos os objetivos almejados. Às minhas irmãs, Ana Elisa e Karen, pelo amor, paciência, carinho e amparo de todos os dias e pelos momentos de alegria compartilhados. Minha família foi e é a base do amor, da sabedoria e motivação das minhas conquistas.

Aos meus amigos, por serem pacientes e conselheiros nos momentos mais difíceis e pelo apoio e presença nas etapas mais marcantes da minha vida. Todo carinho proporcionado por eles me motiva, diariamente, a crescer como pessoa e profissional.

Aos professores da vida, pela transmissão de conhecimento, amor pelo ensino e aprendizado, que me inspiraram na escolha acadêmica e me permitiram alavancar a vida profissional. Gostaria de agradecer em especial, a professora Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues, pela disponibilidade, paciência e grande auxílio nas disciplinas da graduação e neste trabalho, e, sobretudo, pela motivação e pelo exemplo de dedicação e determinação. A Ms. Mariana Consiglio Kasemodel pela coorientação.

Agradeço aos profissionais que trabalham no Departamento de Geotecnia, em especial ao Sr. Antônio, que me auxiliou na realização das análises laboratoriais, com paciência e integridade.

E a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP – pela concessão da bolsa de iniciação científica, que me deu embasamento para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para o meu sucesso durante os anos de graduação.

RESUMO

BOTTA, C. C. Avaliação da Contaminação por Metais Potencialmente Tóxicos em um Perfil de Solo Coletado em uma Antiga Área de Disposição de Resíduo de Mineração – Vale do Ribeira (PR). 2016. 82 p. Monografia (Trabalho de Graduação em Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

A disposição inadequada de resíduos de mineração de minerais metálicos pode causar a contaminação da área pela presença de metais potencialmente tóxicos. Neste contexto, as escórias de fundição são os resíduos gerados no processo de fundição do minério. No caso do Vale do Ribeira, município de Adrianópolis (PR), as escórias resultantes da fundição do minério de chumbo (Pb), foram dispostas na forma de pilha diretamente sobre o solo, sem camada impermeabilizante de base e sem cobertura. No ano de 2007, parte destas escórias foram transferidas para o depósito de rejeito (50 m do antigo depósito) e parte foi espalhada na antiga área de disposição, recebendo uma cobertura fina de solo residual não compactado. Visando avaliar a contaminação atual (solo de cobertura) e a contaminação pretérita na antiga área de disposição da escória de fundição (escória e solo basal), coletou-se um perfil de aproximadamente 3,00 m. Assim, o objetivo desta pesquisa foi de avaliar a contaminação por metais potencialmente tóxicos em diferentes profundidades no perfil amostrado, a partir de estudos geológicos e geotécnicos. Para tanto, foram realizados os seguintes ensaios: análise granulométrica, difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva (MEV/EDS), parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE), massa específica dos sólidos, absorção atômica, limites de consistência, capacidade de troca catiônica (CTC) e superfície específica (SE). Ao longo do perfil analisado, notou-se que o pH do solo é neutro a alcalino, sendo que os valores basais são mais elevados que os do topo do perfil (o que auxilia na menor mobilidade dos metais para a zona saturada). Nas cinco profundidades analisadas foram detectados Pb, Zn, Cd, Cr, Ni e Cu, metais potencialmente tóxicos provenientes do resíduo de mineração, sendo que as concentrações destes metais são mais elevadas na porção mais superficial do perfil. O Pb, Ni e Cd estavam acima do valor de referência da CETESB em todas as profundidades, já o Zn e Cu estavam abaixo do valor de referência CETESB. A base do perfil é composta de solo com LP superior ao recomendado para solos argilosos empregados como barreira selante em aterros sanitários. Assim, conclui-se, a partir do estudo de um perfil coletado na antiga área de disposição de resíduo de mineração, que a porção superficial do perfil apresenta maior risco de contaminação por metais potencialmente tóxicos.

Palavras-chave: Escória, Chumbo, Zinco, Cádmiio, Contaminação, Mineração, Adrianópolis.

ABSTRACT

BOTTA, C. C. Evaluation of contamination by potentially toxic metals in a soil profile collected in an old area of mining waste disposal – Ribeira Valley (PR). 2016. 82 p. Monografia (Trabalho de Graduação em Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

The improper disposal of metallic mineral mining wastes can cause contamination of the area by the presence of potentially toxic metals. In this context, smelting slags are wastes generated in the ore smelting process. In the case of the Ribeira Valley, the city of Adrianópolis (PR), the slags resulting from the smelting of lead ore (Pb) were arranged in stacks directly on the ground without waterproofing layer and without cover. In 2007, part of these slags were transferred to the waste disposal site (50 m from the old site) and the other part was spread on the old disposal area, getting a thin covering of uncompressed residual soil. To evaluate the current contamination (soil cover) and preterit contamination in the old disposal area of smelting slag (the slag and basal soil), was collected a sample in a profile of approximately 3.00 m. The objective of this study was assessing contamination by potentially toxic metals at different depths in the sampled profile, from geological and geotechnical studies. Therefore, the following tests were performed: granulometric analysis, DRX, MEV/EDS, physical and chemical parameters (pH, Eh and CE), specific mass of solids, atomic absorption, consistency limits, CEC and SS. Over the analyzed soil profile, it was noticed that the soil pH is neutral to alkaline, being the baseline values higher than the top of the profile (which helps to lower the mobility of metals for the saturated zone). In the five analyzed layers were detected Pb, Zn, Cd, Cr, Ni, Cu, potentially toxic metals from mining waste, whose the concentrations of these metals are higher in the superficial layer of the profile. Pb, Cd and Ni were above the reference value of CETESB at all depths, but Zn and Cu were below the reference value of CETESB. The profile base is made up of soil with PL (plastic limit) greater than recommended for clay soils used as sealant barrier in landfills. Thus, it is concluded from the study of a collected profile in the old area of mining waste disposal, that the surface of the profile has a higher risk of contamination by potentially toxic metals.

Keywords: Slag, Lead, Zinc, Cadmium, Contamination, Mining, Adrianópolis.

Lista de Figuras

Figura 1 – Mapa de localização da área de estudo. Google (2016).....	21
Figura 2 - Mapa geológico do Vale do Ribeira. Fonte: DALMAS (2008) apud GUIMARÃES (2012).	Erro! Indicador não definido.
Figura 3 - Curva de distribuição granulométrica do solo coletado no Vale do Ribeira (profundidade 0,0 - 0,2 m).....	41
Figura 4 - Curva de distribuição granulométrica do solo coletado no Vale do Ribeira (profundidade 0,6 – 0,8 m).	42
Figura 5 - Curva de distribuição granulométrica do solo coletado no Vale do Ribeira (profundidade 1,2 - 2,2 m).....	42
Figura 6 - Curva de distribuição granulométrica do solo coletado no Vale do Ribeira (profundidade 2,2 - 3,2 m).....	43
Figura 7 - Curva de distribuição granulométrica do solo coletado no Vale do Ribeira (profundidade 3,2 - 3,6 m).....	43
Figura 8 - Difratoograma representativo do solo coletado na profundidade 0,0 m a 0,2 m (fração fina - amostra passante na peneira 400 #).....	45
Figura 9 - Difratoograma representativo do solo coletado abaixo do resíduo de mineração (fração fina - amostra passante na peneira 400 #).....	45
Figura 10 – Imagem do solo coletado na profundidade 1,2 – 2,2 m. Nesta imagem foram selecionados 3 pontos para realização de análise pontual (EDS).....	47
Figura 11 – Imagem contendo os pontos 4 e 5 que foram analisados em EDS. Profundidade 1,2 m a 2,2 m (material composto por Ba).	51
Figura 12 - Variação do pH com a profundidade (perfil do solo). Solo coletado no local de deposição de resíduo de mineração.	57

Figura 13 - Variação do Eh com a profundidade (perfil do solo). Solo coletado no local de deposição de resíduo de mineração.	58
Figura 14 - Variação do CE com a profundidade (perfil do solo). Solo coletado abaixo do local de deposição de resíduo de mineração.	59
Figura 15 – Distribuição do teor de matéria orgânica ao longo do perfil analisado. Solo coletado no local de deposição de resíduo de mineração.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 16 - Concentração de Pb nas diferentes profundidades do perfil de solo analisado. A linha vermelha corresponde ao valor de referência (valor de prevenção) da CETESB para o Pb (17 mg/kg).....	61
Figura 17 - Concentração de Zn nas diferentes profundidades do perfil de solo analisado. A linha vermelha corresponde ao valor de referência (valor de prevenção) da CETESB para o Zn (60 mg/kg).....	62
Figura 18 - Concentração de Cd nas diferentes profundidades do perfil de solo analisado. A linha vermelha corresponde ao valor de referência (valor de prevenção) da CETESB para o Cd (menor que 0,5 mg/kg).....	63
Figura 19 - Concentração de Cu nas diferentes profundidades do perfil de solo analisado. A linha vermelha corresponde ao valor de referência (valor de prevenção) da CETESB para o Cu (35 mg/kg).....	64
Figura 20 - Concentração de Cr nas diferentes profundidades do perfil de solo analisado. A linha vermelha corresponde ao valor de referência (valor de prevenção) da CETESB para o Cr (40 mg/kg).....	65
Figura 21 - Concentração de Ni nas diferentes profundidades do perfil de solo analisado. A linha vermelha corresponde ao valor de referência (valor de prevenção) da CETESB para o Ni (13 mg/kg).....	66
Figura 22 - Variação da CTC com a profundidade do solo.....	67
Figura 23 - Variação da SE com a profundidade do solo.....	68
Figura 24 - Variação do limite de liquidez (LL) ao longo do perfil de solo.	70

Figura 25 - Variação do limite de plasticidade (LP) ao longo do perfil de solo.	71
Figura 26 - Variação do índice de plasticidade ao longo do perfil de solo.	71

Lista de Tabelas e Quadros

Tabela 1 - Concentração de metais potencialmente tóxicos ao longo do perfil do solo (Pb, Zn, Cd, Cu, Cr e Ni).	60
Tabela 2 – Valores de CTC e SE obtidos ao longo do perfil de solo analisado.	67
Tabela 3 - Limites de Consistência e Índice de Plasticidade, obtidos em diferentes profundidades do solo.	70
Quadro 1 - <i>Classificação dos argilominerais em termos de CTC.</i>	68

Lista de Símbolos e Siglas

AA	Absorção Atômica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Ag	Prata
Al	Alumínio
As	Arsênio
Ba	Bário
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
CE	Condutividade Elétrica
CETEC	Centro Tecnológico da Fundação Paulista de Tecnologia e Educação
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Cr	Cromo
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
Cu	Cobre
DRX	Difratometria de Raios-X
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
Eh	Potencial de Oxi-redução
Fe	Ferro
H₂O	Água
IP	Índice de Plasticidade
IQSC	Instituto de Química de São Carlos

K	Potássio
LC	Limite de Consistência
LL	Limite de Liquidez
LP	Limite de Plasticidade
MEV/EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectômetro de Dispersão de Energia de Raios-X
Mn	Manganês
mV	Milivolts
NBR	Norma Brasileira
Nd	Não Determinado
Ni	Níquel
NRCC	National Research Council Canada
O	Oxigênio
Pb	Chumbo
pH	Potencial Hidrogeniônico
S	Enxofre
SE	Superfície Específica
Si	Silício
USP	Universidade de São Paulo
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	20
3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA	21
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
4.1 <i>Resíduos de Mineração.....</i>	23
4.1.1. <i>Resíduos de Mineração no Vale do Ribeira.....</i>	25
4.2 <i>Metais Potencialmente Tóxicos e Mineração</i>	26
4.2.1 <i>Chumbo (Pb).....</i>	27
4.2.2 <i>Cobre (Cu).....</i>	28
4.2.3 <i>Cromo (Cr).....</i>	30
4.2.4 <i>Zinco (Zn).....</i>	31
4.2.5 <i>Cádmio (Cd).....</i>	31
4.3 <i>Contaminação.....</i>	32
4.3.1 <i>Transporte de Contaminantes.....</i>	33
4.4 <i>Atenuação Natural.....</i>	34
4.4.1 <i>Argilominerais.....</i>	35
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
5.1 <i>Análise Granulométrica Conjunta.....</i>	37
5.2 <i>Difratometria de Raios-X (DRX).....</i>	38
5.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrômetro de Dispersão de Energia de Raios X (MEV/EDS)</i>	38
5.4 <i>Parâmetros Físico-Químicos.....</i>	39
5.5 <i>Ensaio de Massa Específica dos Sólidos.....</i>	39
5.6 <i>Absorção Atômica.....</i>	39
5.7 <i>Limites de Consistência.....</i>	40

5.8 Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Superfície Específica (SE)	40
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
6.1 Ensaio Granulométrico	41
6.2 Massa Específica dos Sólidos	44
6.3 Difractometria de Raios X (DRX)	44
6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrômetro de Dispersão de Energia de Raios X (MEV/EDS)	46
6.5 Parâmetros Físico-Químicos (pH, Eh e CE)	56
6.6 Concentração dos Metais Potencialmente Tóxicos – Ensaio de Absorção Atômica	60
6.7 CTC e SE	66
6.8 Limites de Consistência (LL e LP) e Índice de Plasticidade	69
7. CONCLUSÃO	72
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

1. INTRODUÇÃO

As atividades de mineração contribuíram e contribuem fortemente para a alteração do meio físico. Tais atividades geram modificações no relevo (retirada e acréscimo de material), nas águas superficiais e subterrâneas (rebaixamento do nível d'água, contaminação, presença de material particulado, entre outros), no material geológico (retirada das camadas superficiais do solo, contaminação, etc.) e na vegetação (retirada da vegetação). Essas alterações geralmente estão diretamente ligadas com a degradação da área, tal degradação pode ocorrer só na área da mina, como pode ser propagada por grandes extensões.

Para minimização de tais degradações, a mineração deve ser planejada desde o início e deve ser realizada de forma adequada, respeitando as condições do meio físico, biótico e antrópico.

A mineração envolve duas etapas principais, a de lavra (retirada do minério da jazida) e a do beneficiamento do minério (concentração ou purificação do minério). Essas duas etapas geram dois tipos de resíduos, os estéreis e rejeitos, respectivamente (BOSCOV, 2008). Os estéreis compreendem o material escavado para atingir os veios do minério. Esses resíduos, resultantes da atividade de lavra, não têm valor econômico e geralmente são dispostos na forma de pilha (são compostos pelo solo de cobertura, pela rocha encaixante e pelos minerais de ganga). Já os rejeitos resultam do processo de beneficiamento do minério e são compostos por partículas de rochas, água e outras substâncias empregadas nessa etapa (BOSCOV, 2008).

Tanto o estéril como os rejeitos podem conter concentrações significativas de metais potencialmente tóxicos. Neste caso, o minério explorado e as associações de minerais são metais potencialmente tóxicos (um exemplo, seria a extração da galena, tendo como associações minerais a esfalerita, arsenopirita, calcopirita, entre outros). Esses metais, dependendo da concentração e forma química, podem vir a contaminar as águas superficiais e subterrâneas, os solos e a biota (CUNHA, 2003).

Em relação à saúde pública, os metais potencialmente tóxicos são aqueles que causam malefícios à saúde humana. O chumbo (Pb), cádmio (Cd), arsênio (As) são alguns exemplos de elementos não essenciais e que em baixas concentrações podem vir a causar efeitos negativos à biota. A presença desses elementos pode estar associada à poluição e toxicidade (GUIMARÃES, 2007).

No caso do Vale do Ribeira, as atividades de mineração para extração da galena e minérios associados foram bastante intensas, tendo sido exploradas nove minas, cujo foco de interesse principal era a obtenção de Pb, e subsidiariamente, Ag e Zn (RAIMONDI, 2014). Até o ano de 1991, o tratamento e a disposição dos resíduos de mineração foram realizados de forma inadequada (GUIMARÃES, 2007). Tanto o rejeito gerado pela atividade de beneficiamento do minério como a escória gerada pelo processo de fundição do minério foram lançados diretamente no rio Ribeira de Iguape por aproximadamente 50 anos (esses resíduos são enriquecidos em Pb, zinco (Zn), As, Cd, entre outros metais potencialmente tóxicos).

A partir do ano de 1991, devido ao maior rigor das leis ambientais, os resíduos de mineração não foram mais lançados no rio Ribeira de Iguape. No período de 1991 a 1995, o rejeito do beneficiamento 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 responsável pelo beneficiamento do minério (FRANCHI, 2004). Ainda, conforme esse autor, na mesma década, as escórias de fundição também foram dispostas na forma de pilha, diretamente sobre o solo, sem qualquer tratamento prévio, do outro lado da estrada onde estavam dispostos os rejeitos, no município de Adrianópolis (PR).

Segundo Raimondi (2014), atualmente parte da escória foi transferida para o mesmo local de disposição dos rejeitos. A outra parte da escória permaneceu no antigo local de disposição, sendo que a mesma foi espalhada na área (apresentando profundidade de 40 cm) e coberta com camada fina de solo não compactado (10 cm de profundidade). De acordo com Sampaio (2011), a escória coletada no Vale do Ribeira é magnética, com granulometria correspondente à fração areia, apresentando concentrações elevadas, principalmente de Pb e Zn. Ainda conforme Sampaio (2011), os metais potencialmente tóxicos são liberados para o meio, tanto em contato com reagentes (ensaios de lixiviação)

como somente com a água (ensaios de solubilização), podendo ser tóxicos aos seres vivos, como comprovado nos ensaios de ecotoxicologia aquática (média de 50% de indivíduos mortos ou imóveis) com *Daphnia similis*.

Portanto, dada a gravidade da situação nessa região, esta pesquisa teve por objetivo avaliar a contaminação por metais potencialmente tóxicos, tanto atual (solo de cobertura) como pretérita (solo que ficou em contato com a escória), na antiga área de disposição de escória, para tanto foi coletado um perfil de aproximadamente 3,0 m de profundidade. Ensaios geológicos, geoquímicos e geotécnicos foram realizados nos solos coletados em diferentes profundidades. Essa pesquisa está inserida em um projeto maior desenvolvido pela presente orientadora, que envolve a aluna de Doutorado Mariana Consiglio Kasemodel (co-orientadora).

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar a contaminação por metais potencialmente tóxicos (principalmente, Zn, Cd, cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni) e Pb) ao longo de um perfil de aproximadamente 3,0 m de profundidade na antiga área de disposição de escória de fundição, no município de Adrianópolis (PR), Vale do Ribeira.

2.1. Objetivos específicos

- I. Caracterização geológica e geotécnica do perfil de solo;
- II. Avaliar se o solo apresenta características naturais que atuam na retenção dos metais potencialmente tóxicos e o potencial de migração desses contaminantes para base do perfil;
- III. Avaliar a concentração de metais ao longo do perfil de solo e como os parâmetros físico-químicos interferem em sua mobilidade.

3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

Segundo Jardim (2013), a área de estudo localiza-se no município de Adrianópolis, distrito de Pannels de Brejauva, na região do Vale do Ribeira (no Estado do Paraná – Alto Vale do Ribeira), 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' (Figuras 1 e 2).

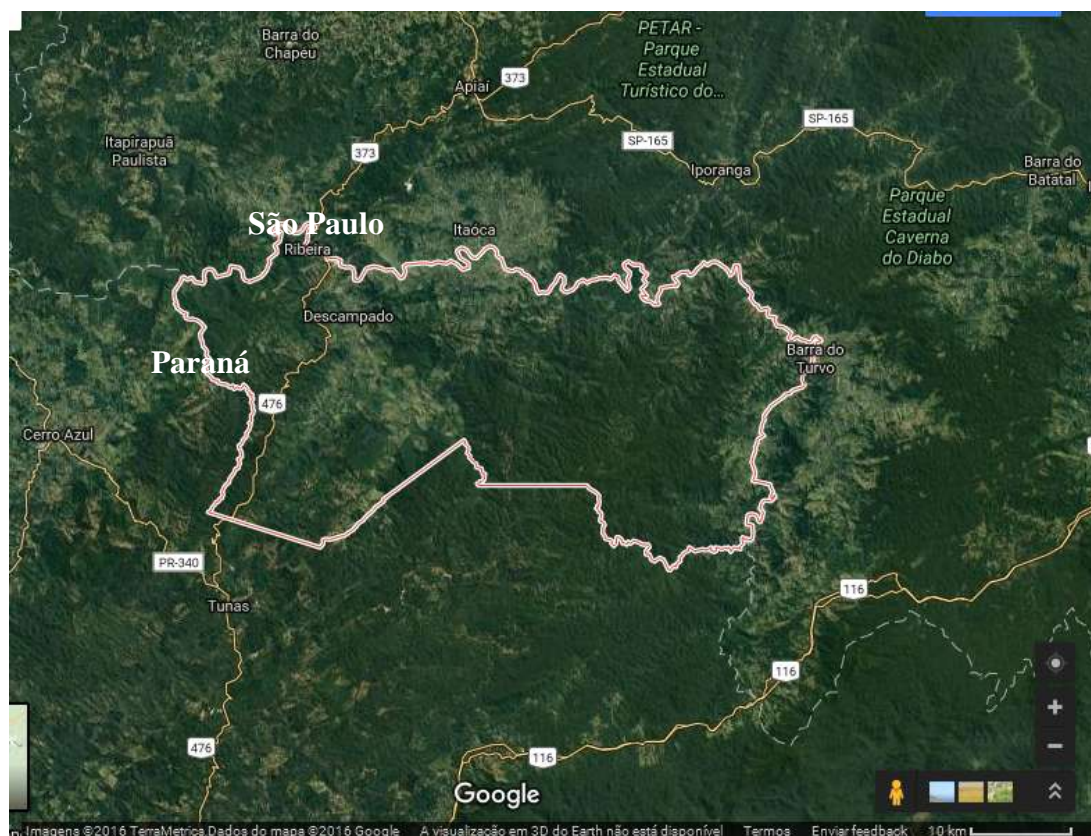


Figura 1– Mapa de localização (Adrianópolis-PR). Google (2016).



Figura 2– Mapa de localização da região do Vale do Ribeira. Extraído de (<http://www.valedoribeira.ufpr.br/principal.htm>).

De acordo com Campanha e Sadowski (1998) apud Cassiano (2001), a região do Vale do Ribeira é composta por rochas vulcano-sedimentares e sedimentares oriundas do período Paleozóico e Mesoproterozóico. Essa região, conforme Guimarães (2007) é predominantemente estruturada por terrenos cristalinos antigos, apresentando ampla variedade litológica, podendo ser agrupadas em três grandes domínios geológicos: A) Rochas metamórficas pré-cambrianas caracterizadas pela resistência e pela presença de estruturas orientadas (xistosas, migmatíticas e gnáissicas); B) Rochas cataclásticas predominantes na região, sobretudo em áreas acidentadas; C) Rochas magmáticas representadas por corpos intrusivos graníticos, básicos e alcalinos e coberturas sedimentares cenozóicas que constituem os sedimentos inconsolidados e as rochas brandas. Por ser uma província metalogenética, há uma ampla variedade de minerais metálicos na região de estudo, desde ferrosos, metálicos não ferrosos e preciosos, como Pb, Zn, Ag, Cu e Au, até minerais não metálicos industriais diversos, tais como calcário, granito, caulim, fosfato dolomítico, talco, feldspato, barita, fluorita, mica, mármore, areia e argila (CBA, 2005 apud SESA, 2008).

O clima da região do Vale do Ribeira é 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.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Resíduos de Mineração

A mineração, apesar da forte contribuição no desenvolvimento do Brasil, gera elevada quantidade de resíduos, que devem ser dispostos de forma adequada a fim de minimizar os impactos ambientais decorrentes de tal atividade (BOSCOV, 2008). Ainda conforme essa autora, os principais resíduos gerados pela mineração em termos

volumétricos são os estéreis e os rejeitos. Os processos de beneficiamento geram uma quantidade muito elevada de rejeitos, que geralmente são dispostos sobre a superfície do terreno, em bacias de disposição, denominadas de barragens de rejeito, formadas por barragens e diques (BOSCOV, 2008). Tais rejeitos podem ser classificados de acordo com as características geotécnicas, físico-químicas e mineralógicas, isso vai depender do tipo de minério e do processo de beneficiamento a que foi submetido. Em termos granulométricos, os rejeitos podem ser classificados como rejeitos finos, denominados lamas, quando possuem grãos com diâmetro menor ou igual a 0,074 mm ou rejeitos granulares, quando possuem textura mais grossa.

De acordo com a norma ABNT NBR 13028:2006, o rejeito de mineração é o material não aproveitável economicamente, e que foi gerado durante o processo de beneficiamento do minério. Os processos de beneficiamento, segundo PNRS (2012), têm a finalidade de regularizar o tamanho dos fragmentos, remover minerais associados sem valor econômico e aumentar a qualidade, pureza ou teor do produto final.

Os estéreis são compostos por fragmentos de rochas de diferentes tamanhos, com composição mineralógica distinta e com diferentes graus de alteração. Além de fragmentos de rocha, os estéreis podem ser compostos por materiais inconsolidados (solo de cobertura). As pilhas de estéril são, em geral, de granulometria bastante variada e, na ausência de compactação, apresentam elevada porosidade (BORMA e SOARES, 2002). Os estéreis são extraídos fisicamente através do uso de explosivos ou escavadeiras. Tais resíduos são compostos principalmente por rochas encaixantes (diretamente em contato com o minério) e por porções do corpo do minério que não contém o mineral de interesse (conhecido como ganga). Na mineração, bota-fora é o local de deposição de estéril.

Além destes resíduos, algumas minas de minerais metálicos, podem ter usinas de fundição em suas unidades. Nessas usinas são gerados resíduos resultantes do processo de fundição do minério (escórias de fundição).

4.1.1. Resíduos de Mineração no Vale do Ribeira

De acordo com Cassiano (2001), o Vale do Ribeira foi um dos maiores produtores de Pb do Brasil, com minas operando de 1920 a 1995 e usina metalúrgica atuando de 1945 a 1995. No Vale do Ribeira, destacaram-se como maiores minas produtoras de Pb, as minas de Furnas, Panelas, Barrinha, Rocha, Perau e Canoas. Ainda conforme Cassiano (2001), durante o período de atuação das minas e da empresa responsável pelo beneficiamento e fundição do minério, foram processadas aproximadamente 3 milhões de toneladas de minérios, gerando cerca de 2.780.000 toneladas de resíduos (rejeitos do beneficiamento e escória de fundição). No período de 1945 a 1991, os resíduos sólidos (rejeitos e escórias de fundição), contendo metais potencialmente tóxicos, foram lançados diretamente no rio Ribeira de Iguape, sendo que mais tarde passaram a ser dispostos na área pertencente à empresa responsável pelo beneficiamento do minério (FRANCHI, 2004; GUIMARÃES, 2007; JARDIM, 2013; RAIMONDI, 2014).

Devido a esse histórico, numerosos trabalhos foram desenvolvidos na bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape e no sistema estuarino Iguape-Cananéia (EYSINK et al., 1998; MORAES, 1997; TESSLER, 2001; CUNHA, 2003; FIGUEIREDO, 2005; LOPES JR., 2005; CUNHA et al., 2005; GUIMARÃES, 2007; GUIMARÃES E SÍGOLO, 2008a, b; MAHIQUES ET AL., 2009; GUIMARÃES, 2012; DI GIULIO et al., 2010; SOUSA, 2011; MOREIRA, 2011; RAIMONDI, 2011; RODRIGUES et al., 2012; JARDIM, 2013; SAMPAIO, 2014; LIMA, 2014; CAMPOS et al., 2016; TRAMONTE et al., 2016), com o intuito de avaliar os impactos ambientais negativos gerados no ambiente aquático.

Estudos realizados por Figueiredo (2005) e SESA (2008) revelaram que a população do Alto Vale do Ribeira ainda convive com várias fontes de contaminação, em especial a de Pb, mesmo com a paralisação das atividades de mineração e metalurgia em 1995. Além disso, os maiores níveis de exposição humana por Pb foram verificados nas comunidades próximas à empresa que realizou o beneficiamento e a fundição do minério, nos bairros de Vila Mota e Capelinha, ambos pertencentes ao município de Adrianópolis (PR), onde os níveis de Pb no sangue estavam acima dos valores de referência.

Segundo Kummer (2008), a contaminação gerada pelas emissões de particulados pela antiga empresa que realizou o beneficiamento e a fundição do minério de Pb atingiu os bairros de Vila Mota e Capelinha por meio do material particulado emitido pela chaminé. Atualmente a poeira levantada pelo tráfego de veículos deposita resíduos de metais nas paredes, pisos, telhados e forros das residências que ficam a margem da estrada e adere nos alimentos produzidos na região, como as folhas das hortaliças e na pastagem que alimenta o gado.

Trabalhos como os de SAMPAIO (2011), JARDIM (2013) e RAIMUNDI (2014), tiveram por finalidade a caracterização dos resíduos de mineração (rejeito e escória), visando principalmente avaliar o grau de liberação dos metais provenientes de tais resíduos.

4.2 Metais Potencialmente Tóxicos e Mineração

As atividades de mineração e o processamento de minério, conforme Rybicka (1996) causam problemas, geralmente irreversíveis, nos sistemas terrestres e aquáticos, sendo esses: a) mudanças nos sistemas hidrológicos; b) transformações ocorrentes nos solos e nos corpos d'água superficiais; c) contaminação dos solos e reservatórios de água superficiais e d) poluição atmosférica. Neste contexto, os metais potencialmente tóxicos podem ser liberados naturalmente dos minérios contidos nas rochas por processos intempéricos e/ou processos erosivos, contudo, a atividade de mineração potencializa esta liberação, uma vez que o equilíbrio geoquímico natural de tais elementos é rompido (SALOMONS, 1995), devido a maior exposição dos metais aos agentes intempéricos (fragmentos de rocha contendo metais e rejeitos ficam expostos, geralmente estes resíduos são dispostos na forma de pilha sem cobertura adequada). Ainda de acordo com esse autor, a dispersão dos metais potencialmente tóxicos segue a seguinte rota, a partir das áreas mineralizadas até seu destino final como poluente e/ou contaminante: *Crosta Terrestre → Mineração → Beneficiamento → Uso na Sociedade → Resíduos de Mineração.*

Assim, os depósitos de rejeitos e pilhas de estéril são considerados como sendo um dos principais responsáveis pela dispersão dos metais para o meio ambiente, por ficarem

expostos à ação de agentes intempéricos e por conterem tais elementos (JARDIM, 2013). Os metais potencialmente tóxicos diferenciam-se dos demais contaminantes, em decorrência da tendência em formar ligações reversíveis com grande número de compostos e por não serem biodegradáveis, participando do ciclo biogeoquímico global no qual a água tem papel principal (TOMAZELLI, 2003). A toxicidade destes metais depende muito de sua concentração e biodisponibilidade (JARDIM, 2013).

Segundo Roon (1999), a biodisponibilidade de um elemento químico pode ser entendida como sendo a medida do potencial que o mesmo tem para ser absorvido pelos seres vivos, estando essa diretamente relacionada com a forma química deste elemento no ambiente. Os metais na forma dissolvida são mais biodisponíveis para a biota que os na forma precipitada.

4.2.1 Chumbo (Pb)

O Pb é relativamente abundante na crosta terrestre, tendo uma concentração média entre 10 e 20 mg/kg. As maiores fontes naturais de Pb são as emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas (WHO, 1995). Esse metal ocorre naturalmente em plantas e resulta de processos de captação e incorporação. Segundo Davies, Thorton (1989) apud Who (1995), existe uma relação positiva linear entre as concentrações de Pb nas plantas e no solo. De acordo com 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 no solo, principalmente nas camadas mais superficiais, e muito pouco é transportado para águas superficiais ou profundas. Na literatura, o solo é definido como um sistema que atua como um filtro na retenção de metais potencialmente tóxicos. São vários os fatores que interferem no transporte de Pb no solo e na sua biodisponibilidade. Dentre esses fatores, tem-se: 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 desse metal no solo (ATSDR, 1993 e WHO, 1995 apud SESA, 2008).

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. A fase aquosa no solo proporciona um meio móvel de reações químicas, transferência de metais e circulação de metais 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.

Segundo Adriano (1986), a matéria orgânica e argila são os principais constituintes do solo que contribuem para adsorção do Pb. Outras substâncias, como o óxido de magnésio, interferem de forma insignificante em sua adsorção. No solo, reações de sorção/dessorção assim como reações de complexação química e reações redox, são de grande importância no controle da lixiviação, toxicidade e biodisponibilidade do Pb (VIOLANTE et al. 2010).

Conforme Plumlee et al. (2011), outros fatores como processos pedogenéticos, climáticos e efeitos topográficos, influenciam na distribuição de Pb no perfil de solo. Frequentemente, esse metal acumula-se na porção superficial do perfil de solo e sua concentração vai diminuindo com a profundidade, como anteriormente comentado.

4.2.2 Cobre (Cu)

O minério de cobre é comumente encontrado em rochas ígneas ácidas e depósitos sedimentares. Ele ocorre nos estados de oxidação I e II. Esse metal possui uma forte

afinidade com enxofre, portanto, seus principais minerais são: calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), calcocita (Cu_2S) e covelita (CuS) (KABATA-PENDIAS, 2010). Ainda segundo esse autor, o Cu é frequentemente associado com a esfalerita (ZnS), pirita (FeS_2) e com a galena (PbS). Calcopirita é o mineral mais abundante de Cu (COX, 1979 apud ADRIANO, 1986).

A aplicação do Cu é ampla, sendo o mesmo utilizado na produção de materiais condutores e fios e ligas de latão e bronze. No setor agrícola, o Cu também é utilizado como fertilizantes e pesticidas. Devido às suas propriedades bacteriostáticas, ele também é adicionado à ração animal (KABATA-PENDIAS, 2010).

Os principais fatores que influenciam na mobilidade e disponibilidade do Cu no solo são: pH; matéria orgânica, óxidos de Fe, Mn e Al; tipo de solo e mineralogia das argilas (ADRIANO, 1986). Dependendo do pH do solo, o Cu pode ocorrer em várias formas químicas. Segundo Kabata-Pendias (2010), a concentração de Cu está diretamente relacionada com a textura do solo, sendo menor em solos arenosos e maior em solos argilosos. Geralmente, o Cu é acumulado nas camadas superficiais do solo, o que reflete sua bioacumulação, bem como suas fontes antropogênicas. No entanto, devido à sua tendência para ser adsorvido pela matéria orgânica, carbonatos, minerais de argila, e óxidos de Mn e Fe, o Cu também pode ser acumulado nas camadas mais profundas do solo (KABATA-PENDIAS, 2010).

Conforme Adriano (1986), na maioria dos solos, há predominância de hidróxidos, carbonatos, sulfetos, sulfatos de Cu, sendo a calcopirita (sulfeto de ferro com cobre) a forma de Cu mais abundante. A maior parte do Cu adicionado é sorvido no solo, e apenas cerca de 1% da quantidade total permanece em solução (PONIZOVSKY et al., 2006 apud ADRIANO, 1986). A biodisponibilidade de formas solúveis de Cu depende do peso molecular de complexos de Cu e suas concentrações. Os compostos de baixo peso molecular liberados durante a decomposição de resíduos vegetais e animais, bem como os aplicados com lodo de esgoto podem aumentar a disponibilidade de Cu para plantas (KABATA-PENDIAS, 2010).

4.2.3 Cromo (Cr)

O cromo está associado às rochas ígneas e aos sedimentos argilosos. Devido a sua elevada gravidade específica, ele geralmente concentra-se em intrusões e depósitos (KABATA-PENDIAS, 2010). Os estados de oxidação do Cr são altamente variáveis, permitindo a formação de espécies aniônicas e catiônicas, bem como complexos orgânicos. Dentre estes, os que apresentam maior significância biológica, ambiental e de saúde pública são os estados de oxidação III e VI. O Cr III é ligeiramente móvel em meios muito ácidos, e a partir do pH 5,5 é quase completamente precipitado, sendo portanto mais estáveis em solos. Por outro lado, o Cr VI é muito instável e possui elevado potencial de mobilidade tanto em solos ácidos como alcalinos. Dessa forma, nota-se que a geoquímica do Cr é complexa, devido a sua fácil conversão de um estado de oxidação para outro (KABATA-PENDIAS, 2010).

O Cr foi bastante utilizado como pigmento devido a sua coloração amarelada (KABATA-PENDIAS, 2010). Atualmente, sua aplicação ocorre em indústrias metalúrgicas, de refratários e indústrias químicas (esse metal é comumente utilizado na fabricação de tintas, vernizes, esmaltes). Conforme Adriano (1986), os fatores que influenciam na mobilidade do Cr no solo são: pH do solo (influência no estado de oxidação), matéria orgânica, doadores e receptores de elétrons, óxidos de ferro e manganês e o potencial redox.

Segundo Kabata-Pendias (2010), a sorção de Cr no solo está principalmente associada com os teores de argila, e, em menor medida, com a presença de hidróxidos de Fe e matéria orgânica. Como dito anteriormente, o pH do solo tem uma influência sobre a especiação do Cr e sua solubilidade, sendo que em pH neutro o Cr é ligeiramente móvel (Cr III). Em condições naturais do solo, o potencial de oxidação do Cr está diretamente relacionado com o conteúdo de óxido de Mn (CHUNG e SA, 2001 apud KABATA-PENDIAS, 2010).

4.2.4 Zinco (Zn)

A maior parte do Zn produzido no mundo vem dos minérios sulfetados (principalmente, sulfetos de Zn) (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. Segundo Vinogradov (1959) apud Adriano (1986), a concentração de Zn depende da natureza da rocha matriz, do conteúdo de matéria orgânica, da textura e do pH do solo. Solos originados de rochas básicas são ricos em Zn, ao passo que solos de granitos e gnaisses, são mais pobres neste elemento. Ainda de acordo com 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.

Em pH acima de 7,0, a disponibilidade do Zn se torna muito baixa, no solo. Em relação ao potencial redox, tem-se que as condições redox, também influenciam na solubilidade do Zn e, portanto, na biodisponibilidade do mesmo (ADRIANO, 1986).

4.2.5 Cádmio (Cd)

Conforme Adriano (1986), o composto mais comum de Cd é o CdS. Este metal também forma hidróxidos e complexos iônicos com amônia e cianeto. 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, desde que em baixas concentrações. Entre as rochas sedimentares, os xistos carbonáceos, formados em 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 (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). No caso do Vale do Ribeira, este elemento está associado a galena. Os fatores que afetam a mobilidade e a disponibilidade do Cd no solo são a) pH; b) capacidade de troca catiônica; c) matéria orgânica; d) potencial redox e e) espécies de plantas e culturas.

O Cd é considerado mais biodisponível para a biota, pois uma grande parcela deste elemento está na fração trocável e carbonática (frações mais disponíveis) (SALOMONS, 1995).

4.3 Contaminação

A contaminação consiste na concentração de um determinado elemento ou composto acima de valores admitidos como normais (acima do valor de *background*), sendo que os mesmos não causam desequilíbrios ecológicos. *Background* é denominado como a concentração natural de determinada substância no meio, sem influência de atividades antrópicas. O *Background* é necessário para avaliar o potencial de impacto em uma determinada área. Segundo CETESB (2007), uma área contaminada pode ser definida como um local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de substâncias ou resíduos que ali foram depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural. A poluição refere-se aos casos onde as concentrações dos elementos já estão gerando desequilíbrio ecológico.

Como exposto anteriormente, os termos poluição e contaminação possuem significados distintos, embora muitas vezes sejam utilizados e considerados como sinônimos. A poluição é o termo mais grave, com relação à contaminação. De modo geral, os contaminantes podem ser classificados como orgânicos ou inorgânicos. No caso dos orgânicos, eles podem se apresentar como: gases, fase líquida livre, em solução na água subterrânea ou adsorvidos. Já os contaminantes inorgânicos representam os metais (BOSCOV, 2008).

No caso do Vale do Ribeira, o lançamento inadequado de resíduos de mineração diretamente no rio Ribeira de Iguape, gerou a contaminação do mesmo por metais potencialmente tóxicos (GUIMARÃES, 2007). Tal fato foi comprovado pelo emprego de organismos bioindicadores que confirmaram a biodisponibilidade, principalmente do Pb (GUIMARÃES, 2008^a; RODRIGUES et al., 2012).

4.3.1 Transporte de Contaminantes

A contaminação do solo é um processo lento, sem efeitos trágicos imediatos, mas que pode vir a gerar consequências severas em longo prazo (BOSCOV, 2008). Segundo Boscov (2008), o transporte de contaminantes pode ser definido como o movimento de determinado composto em meio a uma ou mais camadas de solo, em ambiente saturado ou não.

O movimento dos contaminantes no solo pode variar de acordo com o tipo de solo. Em solos pouco permeáveis, a percolação de contaminantes ocorre de forma lenta, sendo necessário um longo período de tempo para que ocorra a contaminação da zona saturada (BOSCOV, 2008). A migração dos contaminantes no solo envolve processos físicos e/ou químicos e/ou biológicos. Os principais mecanismos envolvidos nos processos físicos são: a advecção, a dispersão mecânica e a difusão.

A advecção é o processo no qual o soluto é carregado pela água em movimento, mantendo-se constante a concentração da solução. De maneira geral, a advecção pode ser considerada como sendo um fluxo químico, gerado por um gradiente hidráulico (BOSCOV, 2008). Já a dispersão mecânica, segundo esse mesmo autor, consiste na mistura mecânica que ocorre durante a advecção, sendo essa influenciada pela variação da velocidade em magnitude e direção nos espaços vazios entre as partículas de solo. Na superfície dos grãos, essa velocidade é nula. Alguns fatores influenciam a variação de velocidade nos espaços vazios, tais como: o diâmetro dos vazios, que variam ao longo das linhas de fluxo e a razão entre a área superficial e a rugosidade relativa ao volume de água no vazio. Quanto às

linhas de fluxo, elas podem variar por influencia da tortuosidade, ramificação e interpenetração de vazios.

A difusão é um processo que ocorre em razão de um gradiente de concentração, causando um fluxo de constituintes iônicos ou moleculares das regiões de maior para menor concentração. Diferentemente da dispersão mecânica, a difusão ocorre mesmo com a ausência de um gradiente hidráulico e cessa apenas quando os gradientes de concentração deixam de existir (BOSCOV, 2008).

Existem outros fenômenos que interferem no transporte de contaminantes no solo, sendo essas: adsorção-desadsorção, reações ácido-base, dissolução-precipitação, oxidação-redução, complexação, degradação ou síntese microbiana e o decaimento radioativo (BOSCOV, 2008).

Em relação aos problemas causados pela disposição de resíduos, a adsorção é o principal mecanismo envolvido no processo de retenção dos metais potencialmente tóxicos. Segundo BOSCOV (2008), esse fenômeno está normalmente vinculado à presença de argilominerais, que são os principais colóides presentes no solo. Essas partículas coloidais possuem elevada carga elétrica, decorrente das imperfeições, substituições iônicas no retículo cristalino ou de quebra de ligações nas estruturas moleculares. Com o desbalanceamento das cargas elétricas na estrutura cristalina, ocorre o acúmulo de íons de carga oposta na superfície.

4.4 Atenuação Natural

Conforme Boscov (2008), atenuação natural é a resposta natural de sistemas hidrológicos à contaminação, envolvendo processos químicos, físicos e hidrológicos, que em condições favoráveis, agem sem intervenção humana, auxiliando na redução de toxicidade, mobilidade, concentração ou volume de contaminantes no solo ou nas águas subterrâneas de acordo o tempo e a distância da fonte. A atenuação natural pode ser uma

alternativa de remediação. Segundo Yong e Mulligan (2003), os dois mecanismos de atenuação responsáveis pela redução da concentração de contaminantes no solo são:

- **Particionamento:** este processo é resultado da interação entre os contaminantes e os sólidos do solo. Ocorre uma transferência de massa química e física dos contaminantes presentes na água intersticial para a superfície dos sólidos do solo. Isso ocorre devido às superfícies dos sólidos serem reativas.
- **Impedimento físico:** a disponibilidade de vazios e canais para o fluxo dos solutos depende da estrutura da unidade de massa do solo. O arranjo das partículas do solo em agrupamentos devem permitir uma estrutura de vazios adequada e uma continuidade espacial dos vazios.

Os solos argilosos contribuem para a eficiência da atenuação natural, devido à presença de grãos finos, que possuem área superficial específica (área superficial por unidade de peso das partículas do solo) maior em relação aos solos de grãos grosseiros. A presença dos argilominerais, materiais amorfos e matéria orgânica contribuem significativamente para uma elevada área superficial específica nos solos (YONG e MULLIGAN, 2003).

Assim, a quantidade de área superficial presente nas partículas do solo ou nas frações de solo, influência diretamente na interação com solutos ou contaminantes dissolvidos na água intersticial. Assim, a existência de mais sítios reativos proporciona mais reações entre as partículas de solo e os contaminantes (YONG e MULLIGAN, 2003).

4.4.1 Argilominerais

Quimicamente, os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos (SOUZA SANTOS, 1989). Segundo Comité International pour l'Étude des Argiles – CIPEA (MACKENZIE, 1957 apud SOUZA SANTOS, 1989), recomenda-se a

seguinte subdivisão para os argilominerais cristalinos: a) silicatos cristalinos com reticulado em camadas ou lamelar, também chamados silicatos em folha ou filossilicatos (layer lattices) e b) silicatos cristalinos com reticulado de estrutura fibrosa (chain lattices). Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em três grupos: a) camadas 1:1 ou difórmicos, b) camadas 2:1 ou trifórmicos, e c) camadas 2:2 ou tetrafórmicos. A nomenclatura 1:1 e 2:2, está diretamente ligada ao número de camadas de tetraedros e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da célula unitária (unit cell) do retículo cristalino do argilomineral (SOUZA SANTOS, 1989).

Ainda segundo SOUZA SANTOS (1989), a maior parte dos argilominerais tem estrutura lamelar, sendo que os principais grupos são: a) grupo da caulinita ou de candita, b) grupo da montmorilonita ou dos montmorilonóide ou da esmectita, c) grupo da vermiculita, d) grupo das micas hidratadas ou hidrômicas, e) grupo das cloritas, f) grupo dos argilominerais de camadas mistas ou interestratificadas, e g) outros minerais de camada 2:1. Conforme Yong (2001), uma característica importante dos argilominerais é a grande área superficial específica, que consiste na razão entre a superfície total de um conjunto de partículas e a sua massa.

Ainda de acordo com Yong (2001), além da área superficial específica, outra propriedade importante dos argilominerais refere-se à troca de íons, ou seja, existem íons fixados na superfície, entre as camadas que podem ser trocados por reação química por outros íons em solução aquosa sem que isso venha trazer modificação de sua estrutura cristalina. Logo, a adsorção e a capacidade de troca iônica dos argilominerais são consideradas como sendo duas propriedades de elevada importância na retenção de contaminantes, principalmente de metais potencialmente tóxicos (VELDE, 1992).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de solo foram coletadas por meio de sondagem a trado manual (modelo Holandês), de duas polegadas de diâmetro, em campanha de amostragem realizada em maio

de 2012. Esses solos foram amostrados na antiga área de disposição da escória de fundição, no município de Adrianópolis (PR), Vale do Ribeira.

Para a presente pesquisa, optou-se por analisar um perfil de sondagem de 3,6 m, localizado no centro do antigo depósito de resíduo de mineração (escória). Visando ter um melhor entendimento sobre a contaminação do solo por metais provenientes da escória, optou-se por analisar as seguintes profundidades: 0 m a 0,20 m, 0,60 m a 0,80 m, 1,20 m a 2,2 m, 2,2 m a 3,2 m e de 3,2 a 3,6 m (sub-amostras). A amostra coletada na profundidade de 0,0 m a 0,20 m corresponde ao solo usado na cobertura da escória (solo residual não compactado), assim essa amostra pode vir a indicar a contaminação atual (já que este solo não estava no local na época que a escória estava exposta). A amostra coletada na profundidade de 0,60 m a 0,80 m corresponde à escória misturada com o solo original (que estava na base do depósito de escória). As amostras coletadas nas profundidades de 1,20 a 2,2 m, 2,2 a 3,2 m e 3,2 a 3,6m, são referentes ao solo original, sendo que a análise deste material pode vir a indicar se ocorreu contaminação pela disposição da escória diretamente neste solo.

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. Nestas amostras foram realizadas as seguintes análises: a) granulometria conjunta; b) difratometria de raios X (DRX); c) microscopia eletrônica de varredura com espectrômetro de dispersão de energia de raios X (MEV/EDS); d) parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE); e) ensaio de massa específica dos sólidos; f) CTC; g) SE; h) absorção atômica; i) limites de consistência (LL e LP) e j) índice de plasticidade.

5.1 Análise Granulométrica Conjunta

A determinação granulométrica foi realizada segundo as recomendações contidas na norma da ABNT – MB 32 (NBR7181). Esse 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 Difractometria de Raios-X (DRX)

A difratometria de raios X foi realizada no Instituto de Física da USP (São Carlos). As lâminas foram preparadas no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC - USP.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrômetro de Dispersão de Energia de Raios X (MEV/EDS)

Este ensaio foi realizado na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP). Para a realização deste ensaio utilizou-se os procedimentos descritos em Guimarães (2012). Assim, as amostras 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 133eV à 5,9keV, acoplado a um Microscópio Eletrônico.

A microscopia eletrônica de varredura tem por objetivo estudar a morfologia dos grãos, além de possibilitar a determinação de todos os constituintes das amostras de solo por uma análise química qualitativa (SAWHNEY in KLUTE, 1986).

5.4 Parâmetros Físico-Químicos

A obtenção destes parâmetros físico-químicos foi realizada no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC - USP.

O pH foi obtido com pHmetro Digimed DH 21 e com eletrodo de vidro. Para a obtenção do pH foi empregado 20 g de solo e 50 mL de água destilada (razão de 1:2,5). Este material ficou em agitação por 30 minutos e em repouso por 1 hora. Após o tempo em repouso, foi obtida a medida de pH com o eletrodo de vidro.

A condutividade elétrica (CE) e o potencial de oxi-redução (Eh) foram determinados na mesma solução que foi usada para obter 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.

5.5 Ensaio de Massa Específica dos Sólidos

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Geotecnia da EESC - USP. O ensaio para determinação da massa específica dos sólidos foi realizado segundo os procedimentos descritos em Nogueira (1998). Os resultados obtidos neste ensaio são utilizados na determinação da curva granulométrica.

5.6 Absorção Atômica

Esses procedimentos foram realizados no Laboratório de Saneamento e Hidráulica do Departamento de Hidráulica da EESC – USP.

Os solos foram digeridos 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). Após digestão as amostras foram analisadas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequencia Rápida Varian modelo 240FS, conforme método 3111B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater*.

5.7 Limites de Consistência

Os limites obtidos foram o de liquidez e o de plasticidade. Estes dois ensaios foram realizados no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Geotecnia da EESC-USP.

A determinação dos limites de liquidez (LL) e de plasticidade (LP) seguiram os procedimentos padronizados pela ABNT através das normas ABNT-MB 30 (NBR 6459) e ABNT-MB 31 (NBR 9180), respectivamente. O índice de plasticidade foi obtido a partir da subtração do LL por LP, conforme descrito em Nogueira (1998).

5.8 Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Superfície Específica (SE)

Essas determinações foram realizadas no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC – USP. A capacidade de troca catiônica e a superfície específica dos solos foram determinadas a partir do método de adsorção de azul de metileno proposto por Pejon (1992). Desta forma, os procedimentos adotados seguiram as recomendações propostas em Pejon (1992).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Ensaio Granulométrico

O ensaio granulométrico indicou que ao longo do perfil de solo analisado a fração granulométrica predominante é a silte. Para todas as profundidades o teor de silte variou de 53 a 70%, a amostra coletada na profundidade de 0,6 m a 0,8 m (referente à escória e solo) foi a que apresentou maior teor de silte (70%). As amostras de solo natural (a partir da profundidade de 1,2 m) apresentaram teor de silte variando de 53 a 59%.

Todas as amostras de solo natural (a partir da profundidade de 1,2 m) apresentaram teores de fino acima de 50%, esse fato é de extrema importância, pois a recomendação para o emprego de solos como barreiras impermeabilizantes em aterros é de que a fração de finos seja maior que 50% (SHARMA e LEWIS, 1994).

As Figuras 3 a 7 exibem as curvas granulométricas das diferentes amostras.

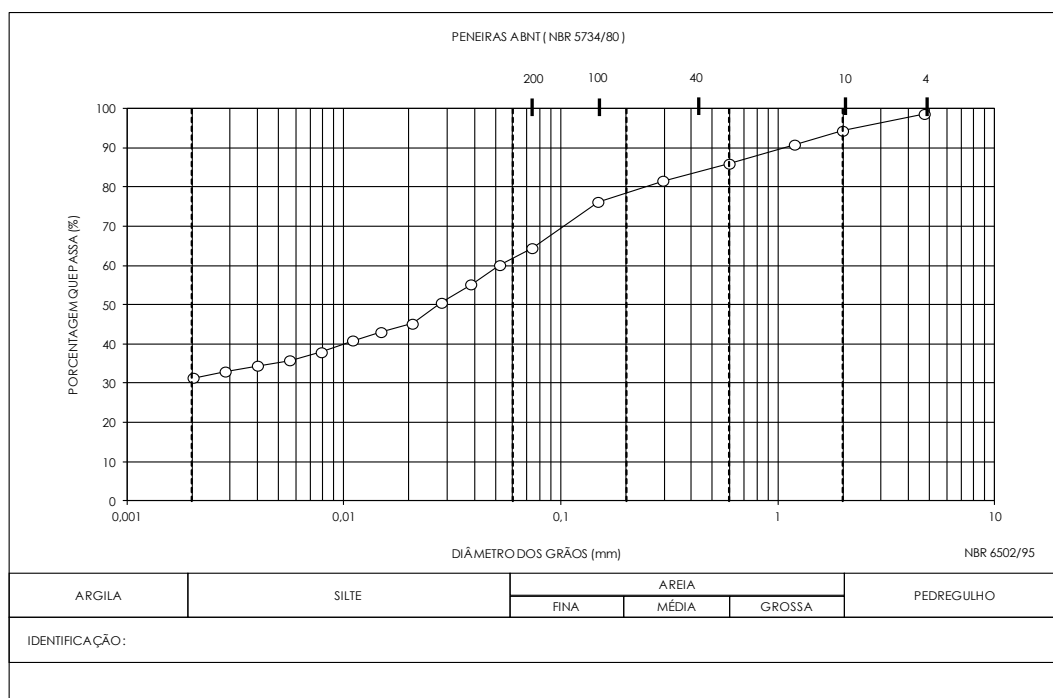


Figura 2 - Curva de distribuição granulométrica do solo coletado no Vale do Ribeira (profundidade 0,0 - 0,2 m).

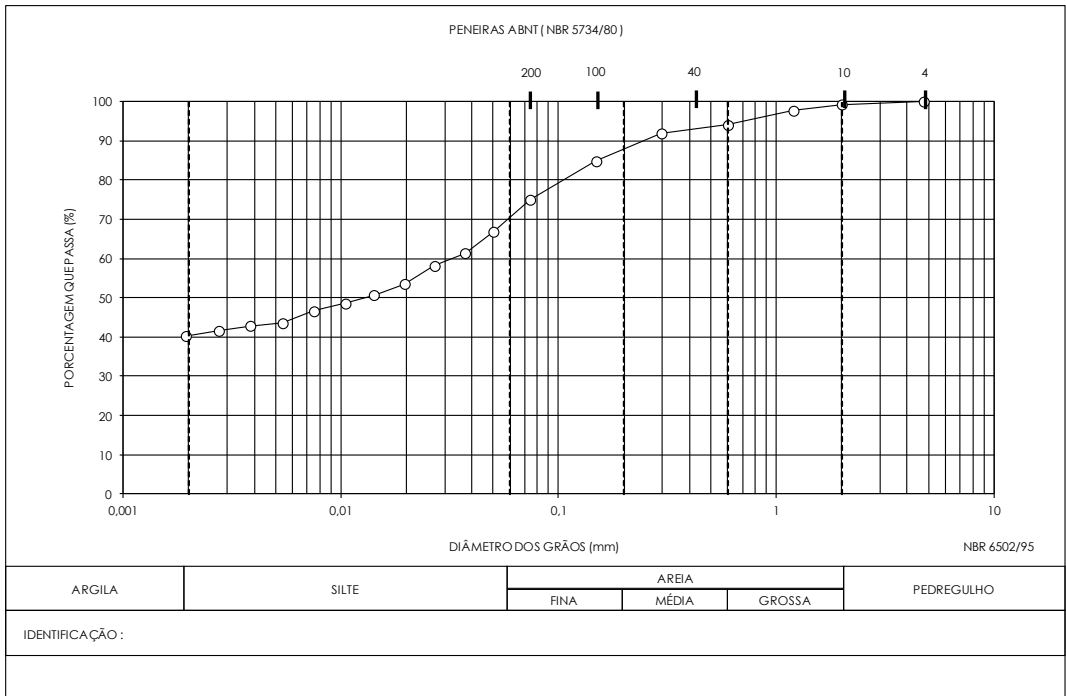


Figura 3 - Curva de distribuição granulométrica do solo coletado no Vale do Ribeira (profundidade 0,6 – 0,8 m).

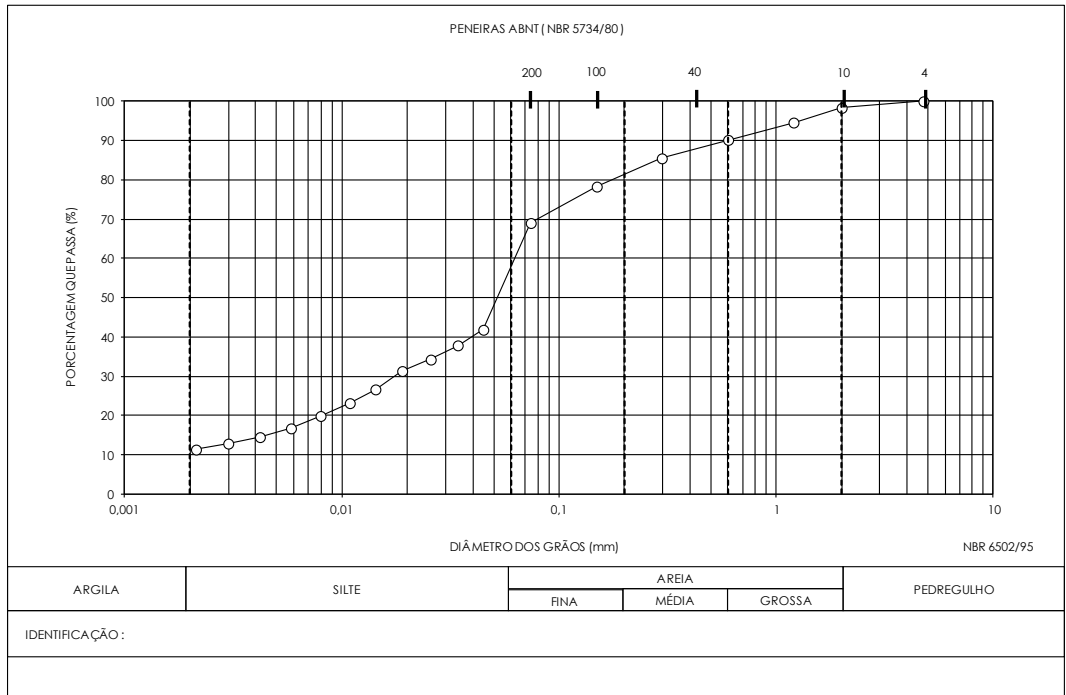


Figura 4 - Curva de distribuição granulométrica do solo coletado no Vale do Ribeira (profundidade 1,2 - 2,2 m).

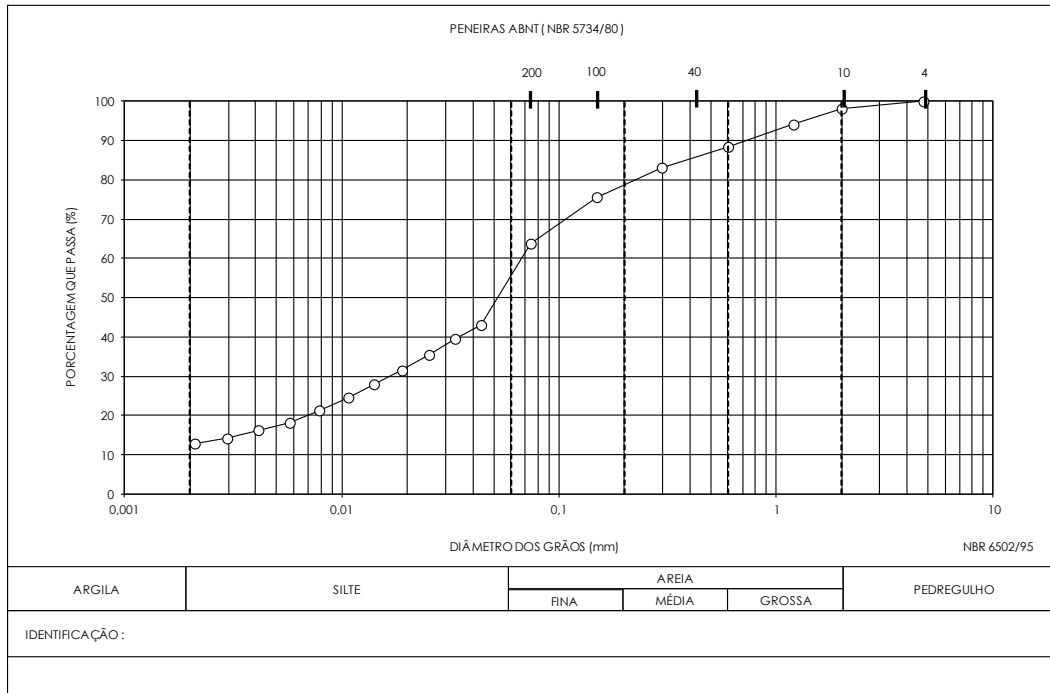


Figura 5 - Curva de distribuição granulométrica do solo coletado no Vale do Ribeira (profundidade 2,2 - 3,2 m).

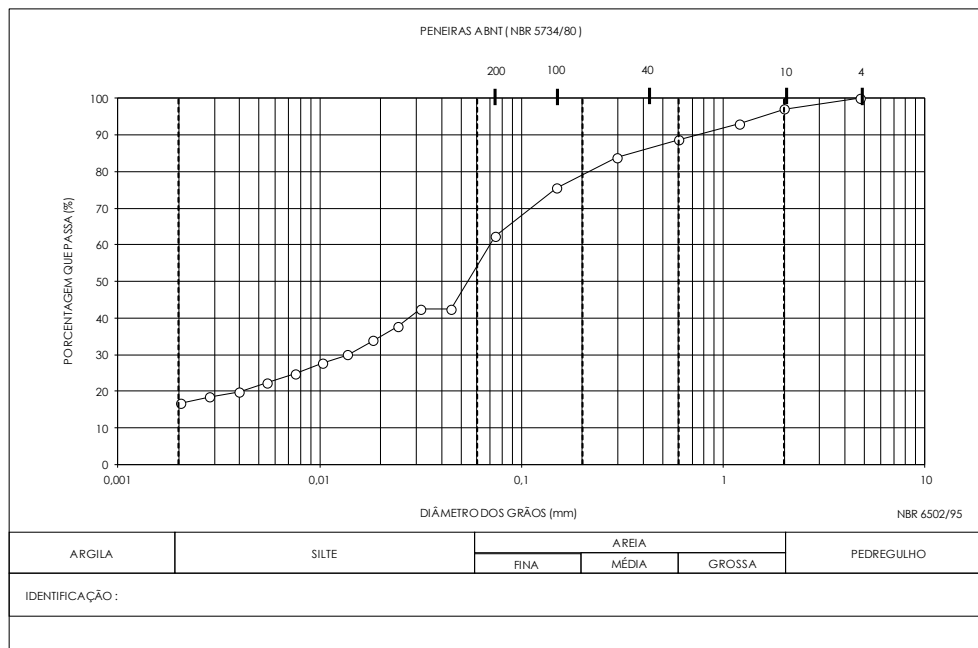


Figura 6 - Curva de distribuição granulométrica do solo coletado no Vale do Ribeira (profundidade 3,2 - 3,6 m).

6.2 Massa Específica dos Sólidos

Para a determinação das diferentes frações granulométricas foi necessário obter o valor da massa específica dos sólidos (ρ_s) nas diferentes profundidades, conforme Tabela 1.

A partir dos dados listados na Tabela 1, observa-se que a massa específica dos sólidos não variou muito ao longo do perfil (2,572 a 2,637 g/cm³). O valor mais elevado (2,637 g/cm³) foi obtido para a amostra de solo residual (0,0 m a 0,2 m). O valor mais baixo (2,572 g/cm³) foi obtido para a amostra de escória misturada com o solo (0,6 m a 0,8 m).

Tabela 1 – Massa específica dos sólidos nas diferentes profundidades do solo analisado (0,0 – 0,2 m; 0,6 – 0,8 m; 1,2-2,2 m; 2,2-3,2 m e 3,2-3,6 m).

Profundidades (m)	ρ_s (g/cm ³)
0,0 – 0,2	2,637
0,6 – 0,8	2,572
1,2 – 2,2	2,628
2,2 – 3,2	2,624
3,2 – 3,6	2,597

6.3 Difractometria de Raios X (DRX)

Quanto à composição mineralógica da fração fina desse solo (passante na peneira 400 #), notou-se que a amostra coletada na profundidade de 0,0 m a 0,2 m é composta principalmente de quartzo e muscovita (Figura 8). Já as amostras coletadas nas profundidades de 1,2 m a 2,2 m, 2,2 m a 2,6 m e 2,6 m a 3,2 m (solo natural) são compostas

principalmente por quartzo, muscovita, caulinita e hidróxido de ferro (Figura 9 – imagem representativa das três profundidades).

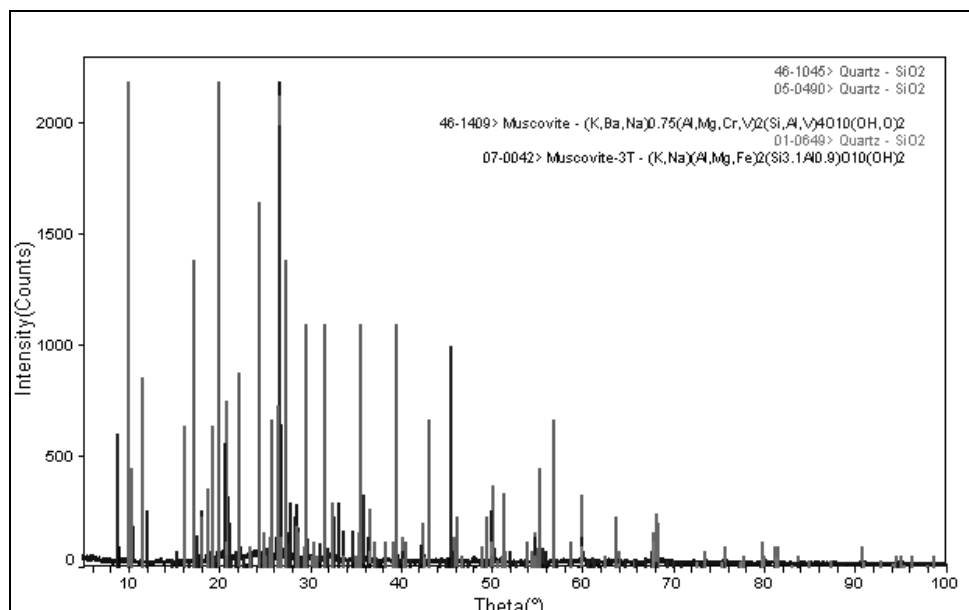


Figura 7 - Difratoograma representativo do solo coletado na profundidade 0,0 m a 0,2 m (fração fina - amostra passante na peneira 400 #).

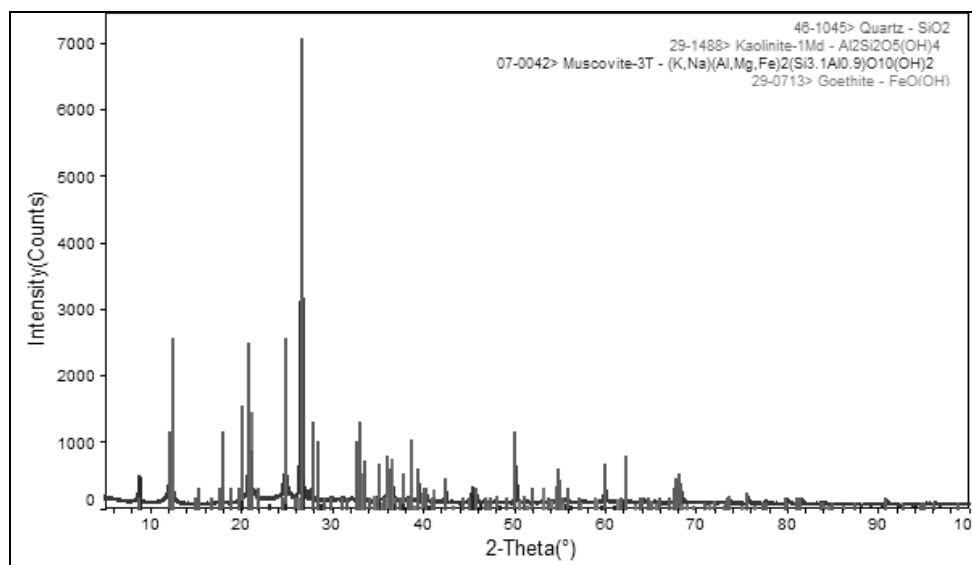


Figura 8 - Difratoograma representativo do solo coletado abaixo do resíduo de mineração (fração fina - amostra passante na peneira 400 #).

De acordo com o argilomineral presente no solo, a capacidade de troca catiônica (CTC) pode ser maior ou menor, conforme Sharma e Lewis (1994). A CTC representa a

capacidade que o solo tem de trocar cátions e assim reduzir sua perda na lixiviação, sendo esta uma propriedade importante na retenção e inativação de contaminantes (SOUZA SANTOS, 1989). Logo, o solo estudado, apresenta baixa CTC, uma vez que o argilomineral detectado na DRX é a caulinita, o que foi comprovado com os resultados obtidos nos ensaios de adsorção de azul de metileno (determinação do CTC e SE). De acordo com Souza Santos (1989) e Sharma e Lewis (1994), o CTC da caulinita varia de 3 a 15 meq/100g.

Além da caulinita, estes solos são compostos por hidróxidos de ferro, que são importantes na retenção dos metais potencialmente tóxicos, segundo Adriano (1986).

6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrômetro de Dispersão de Energia de Raios X (MEV/EDS)

Como complemento dos ensaios realizado em DRX, foram realizadas análises em MEV/EDS. Para a detecção dos metais potencialmente tóxicos, em MEV/EDS, optou-se por utilizar imagens com elétrons retro-espalhados. A Figura 10 exibe a imagem obtida em MEV da amostra de solo correspondente à profundidade de 1,2 – 2,2 m (solo natural que ficou diretamente em contato com a escória por um longo período de tempo). Na imagem obtida em MEV (Figura 10) foram selecionados três pontos para realização da análise pontual em EDS.

O ponto 1 da Figura 10 é composto por O, Mg, Al, Si e Ag, conforme o espectro EDS 1. Segundo Guimarães (2007), a Ag é um constituinte natural das rochas da região do Vale do Ribeira, tendo sido detectada, também em sedimentos do rio Ribeira de Iguape, conforme descrição realizada em Guimarães (2012).

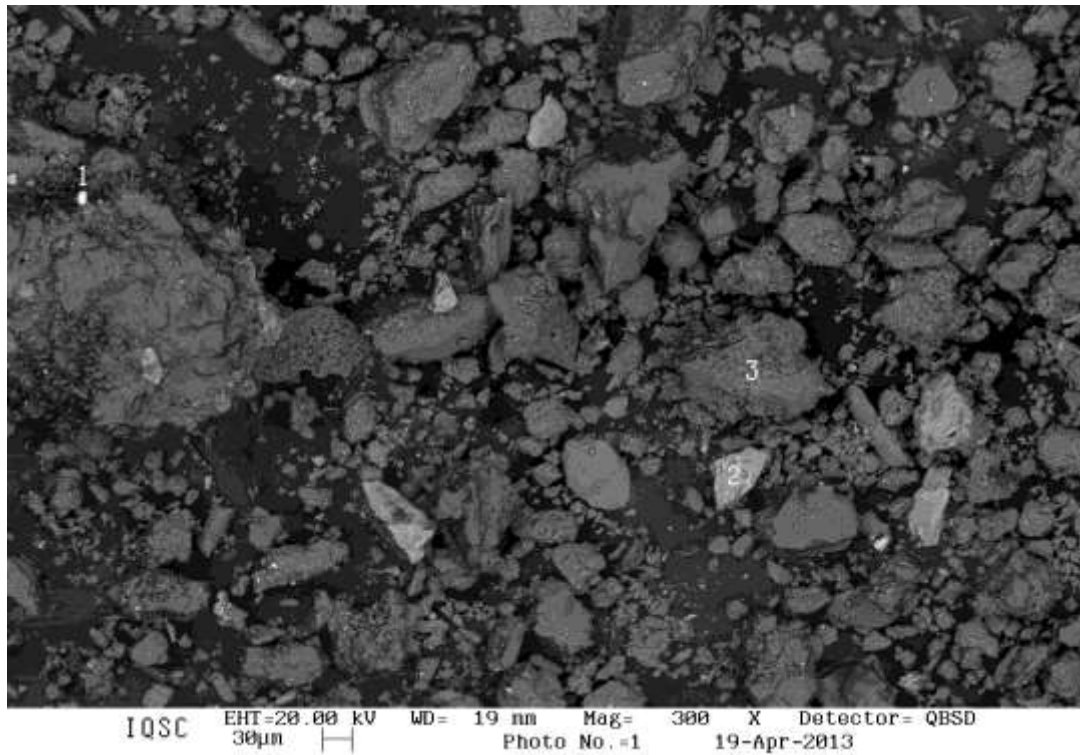
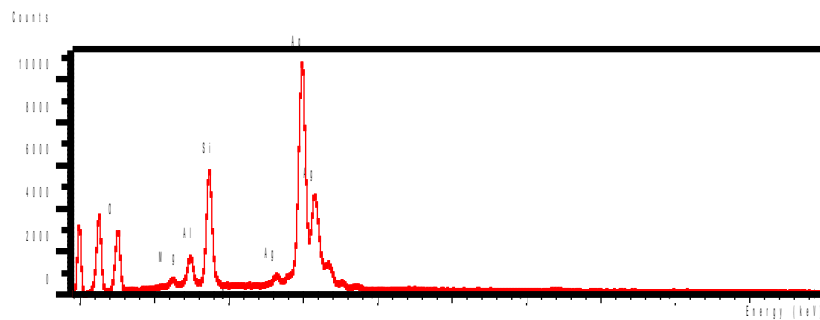


Figura 9 – Imagem do solo coletado na profundidade 1,2 – 2,2 m. Nesta imagem foram selecionados 3 pontos para realização de análise pontual (EDS).



EDS 1 - Composição do ponto 1 da Figura 10 (amostra coletada na profundidade 1,2 m a 2,2 m). Grão composto por O, Mg, Al, Si e Ag.

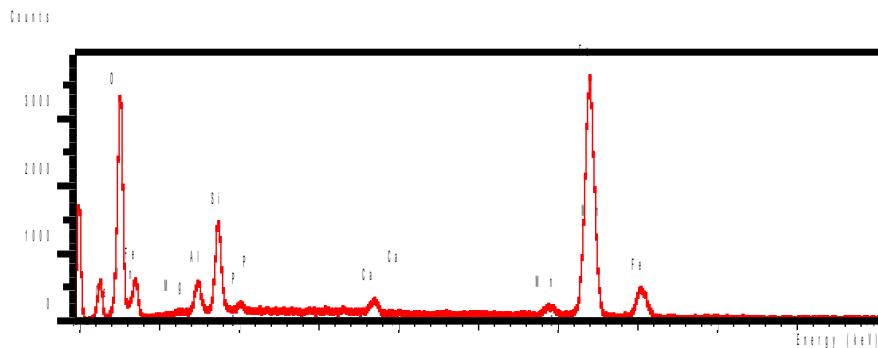
Na Tabela 2, nota-se o valor porcentual de cada elemento detectado no ponto 1 da Figura 10 (correspondente ao EDS 1).

Tabela 2 - Composição do ponto 1 da Figura 10 (EDS 1).

Elementos Químicos	%
O	39,86
Mg	0,3
Al	2,20
Si	8,45
Ag	49,19

Neste caso, observa-se que a porcentagem de Ag é de 49,19 % e a de Si é de 8,45 % (Tabela 2).

Por outro lado, o ponto 2 da Figura 10 é composto por O, Mg, Al, Si, P, Ca, Mn Fe e Ag, conforme resultado exibido no EDS 2 e na Tabela 3. Estes elementos são típicos das rochas encontradas no Vale do Ribeira, principalmente o Ca e Mg, que compõem os carbonatos (calcita e dolomita), que segundo Guimarães (2007), são predominantes nesta região (rochas encaixantes das mineralizações de Pb).



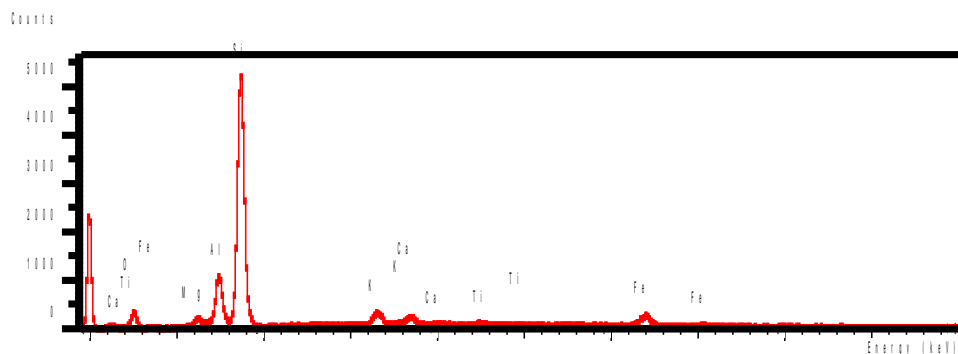
EDS 2 - Composição do ponto 2 da Figura 10 (amostra coletada na profundidade 1,2m a 2,2 m). Grão composto por O, Mg, Al, Si, P, Ca, Mn Fe e Ag.

Tabela 3 - Composição do ponto 2 da Figura 10 (EDS 2).

Elementos Químicos	%
O	35,38
Mg	0,16
Al	2,39
Si	6,24
P	0,54
Ca	1,12
Mn	1,79
Fe	52,58

De acordo com a Tabela 3, a porcentagem de Fe no grão do ponto 2 é de 52,58% e a de Si é de 6,24%.

O ponto 3 da Figura 10 é composto por O, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti e Fe, conforme resultado exibido no EDS 3 e na Tabela 4. Essa composição foi detectada em vários grãos da amostra de solo coletada na profundidade 1,2 m a 2,2 m. Os elementos detectados no ponto 3, também foram detectados com frequência nas amostras de sedimento de fundo do rio Ribeira de Iguape, conforme descrição obtida em Guimarães (2012). Ainda segundo o trabalho realizado por Guimarães (2012), a autora relata que esses elementos são frequentes na região do Vale do Ribeira, resultantes das rochas encaixantes dos corpos mineralizados.



EDS 3 - Composição do ponto 3 da Figura 10 (amostra coletada na profundidade 1,2 m a 2,2 m). Grão composto por O, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti e Fe.

Tabela 4 - Composição do ponto 3 da Figura 10 (EDS 3).

Elementos Químicos	%
O	19,92
Mg	1,28
Al	8,82
Si	52,14
K	4,59
Ca	2,68
Ti	1,17
Fe	9,41

O grão analisado no ponto 3 (Tabela 4), é composto principalmente por Si, e secundariamente por Al, K e Fe.

Além dos elementos anteriormente listados, na amostra referente à profundidade 1,2 m a 2,2 m, também foi detectado o Ba (Figura 11, EDS 4 e Tabela 5). Na Figura 12, o Ba é representado pelos grãos claros (pontos 4 e 5). Segundo Guimarães (2007) e Guimarães (2012), o Ba é encontrado com frequência nos sedimentos do rio Ribeira de Iguape, pois tal elemento é proveniente de veios baritíferos existentes nas mineralizações do tipo Perau.

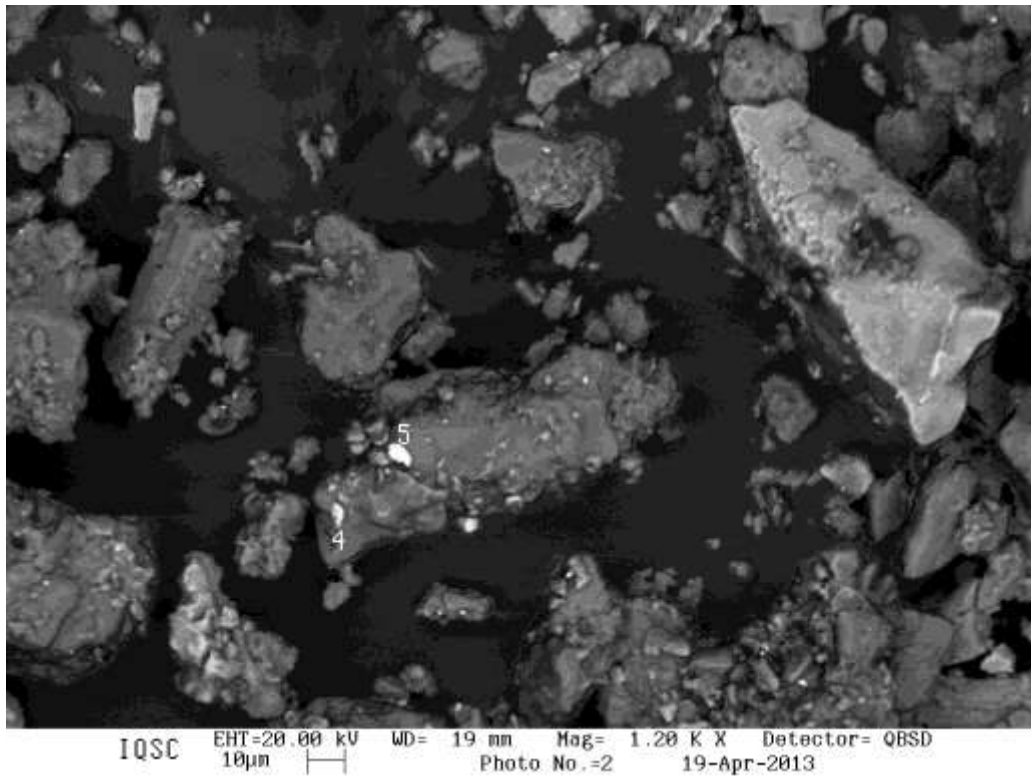
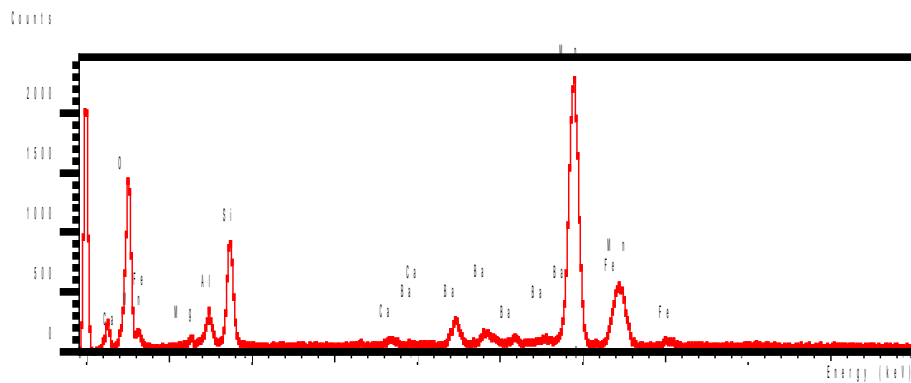


Figura 10 – Imagem contendo os pontos 4 e 5 que foram analisados em EDS. Profundidade 1,2 m a 2,2 m (material composto por Ba).



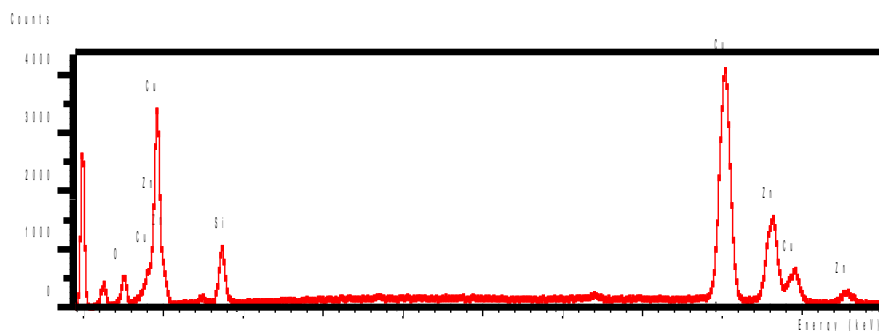
EDS 4 - Composição do ponto 4 da Figura 11 (amostra coletada na profundidade 1,2 m a 2,2 m). Grão composto por O, Al, Si, Ca, Mn, Fe e Ba.

Tabela 5 - Composição do ponto 4 da Figura 11 (EDS 4).

Elementos Químicos	%
O	23,26
Al	2,15
Si	7,13
Ca	0,46
Mn	51,46
Fe	8,40
Ba	7,14

De acordo com a Tabela 6, a porcentagem de Ba é de 7,14%. O grão 4 da Figura 11 é composto principalmente por (Mn e O), conforme dados obtidos na Tabela 5.

Na mesma profundidade de análise foram detectados também o Zn e o Cu (EDS 5 e Tabela 6). O Zn é encontrado com frequência nos resíduos de mineração (rejeitos do beneficiamento e escória de fundição) depositados no Vale do Ribeira, conforme dados publicados por Franchi (2004), Guimarães (2007) e Sampaio (2011). O Zn e o Cu foram detectados em mais de um ponto no solo subamostrado na profundidade de 1,2 m a 2,2 m.



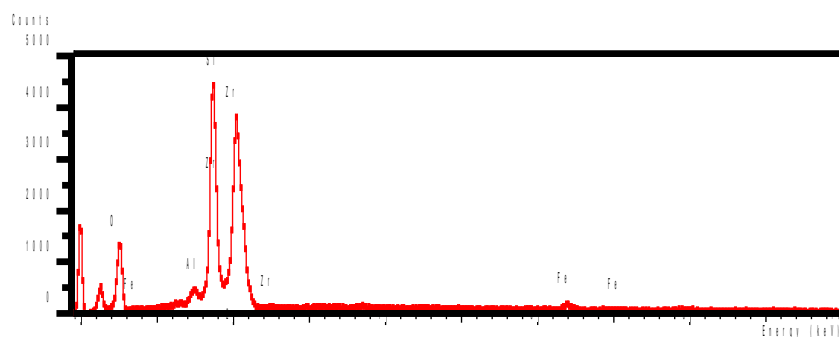
EDS 5 – Espectro da amostra de solo coletada na profundidade 1,2 m a 2,2 m.
Grão composto por Zn, Cu, Si e O.

Tabela 6 - Composição do ponto 5 da Figura 11 (EDS 5).

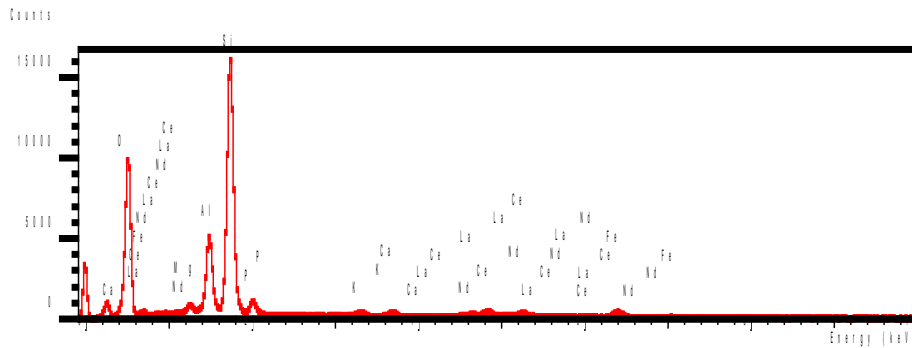
Elementos Químicos	%
O	3,98
Al	0,37
Si	3,22
Cu	62,65
Zn	29,78

A porcentagem de Zn presente no grão correspondente ao ponto 5 da Figura 11 é de 29,78% (Tabela 6). O Cu equivale a 62,65%, este metal também é um elemento comum das rochas da região e dos resíduos de mineração provenientes do Vale do Ribeira.

Além da composição geral do solo (elementos formadores das rochas), também foi possível identificar em alguns espectros a presença de Zr e terras raras (EDS 6 e 7; Tabela 7), no solo coletado na profundidade de 1,2 m a 2,2 m. Conforme Guimarães (2012), esses elementos também estão relacionados à litologia da região do Vale do Ribeira (elementos traços), sendo que os mesmos foram detectados nos sedimentos do rio Ribeira de Iguape.



EDS 6 – Espectro da amostra de solo coletada na profundidade 1,2 m a 2,2 m. Grão composto por Zr, Al, Fe, Si e O.



EDS 7 - Espectro da amostra de solo coletada na profundidade 1,2 m a 2,2 m. Grão composto por O, Ca, La, Ce, Fe, Nd, MG, Si e P.

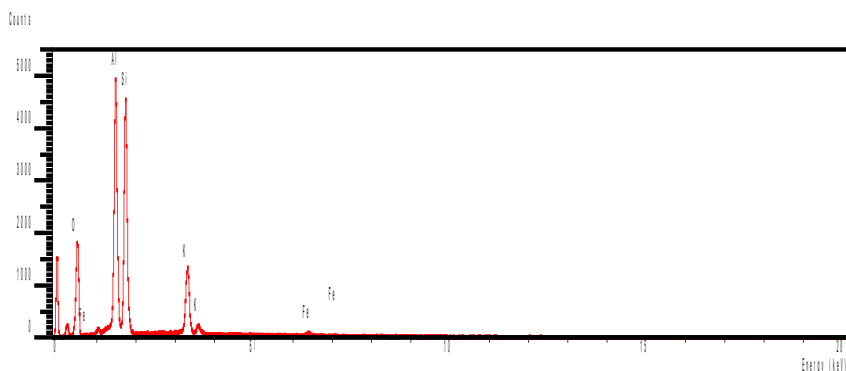
Tabela 7 - Composição do ponto 6 da Figura 11 (EDS 7).

Elementos Químicos	%
O	40,82
Si	15,93
Fe	1,80
Zr	41,46

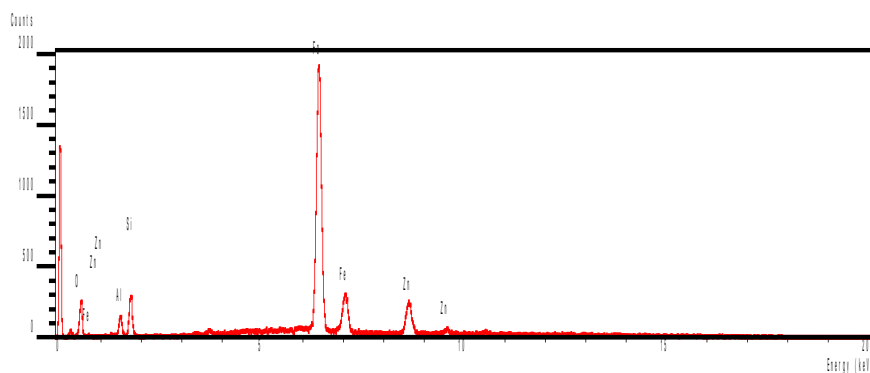
Os solos coletados nas profundidades 2,2 m a 3,2 m e 3,2 m a 3,6 m exibiram composição similar ao do solo coletado na profundidade de 1,2 m a 2,2 m. Nestes solos foram detectados os seguintes elementos: Si, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, Zr, Zn, Cu, K, Ba, Ti, P, Ag e terras raras. Como já comentando, a presença destes elementos reflete a litologia da região do Vale do Ribeira, que é composta por diversos tipos de rochas (tendo a presença de Ag, Au, Zr, terras raras, metais potencialmente tóxicos, carbonatos, sulfetos, barita, entre outros).

Na amostra mais superficial (solo residual que foi usado para cobrir os resíduos), profundidade 0,0 m a 0,2 m, foram selecionados três pontos para realização de análise pontual em EDS. Nos dois primeiros pontos de análise, EDS 8 e 9, foram detectados

basicamente os mesmo elementos da amostra referente a profundidade de 1,2 m a 2,2 m, sendo esses: Al, Si, K, Fe e Zn.



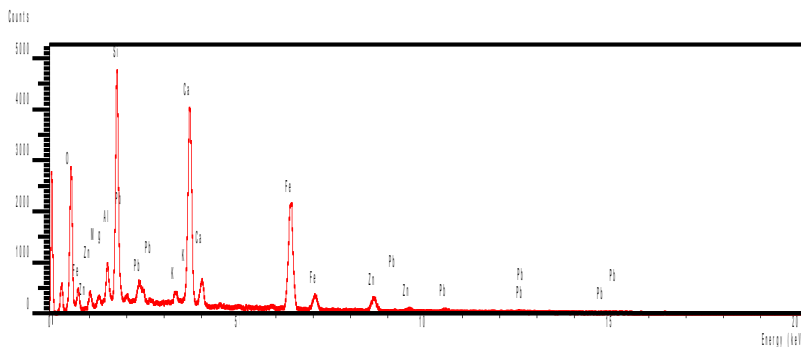
EDS 8 - Espectro da amostra de solo coletada na profundidade 0,0 m a 0,2 m. Grão composto por O, Fe, Zn, Si e Al.



EDS 9 - Espectro da amostra de solo coletada na profundidade 0,0 m a 0,2 m. Grão composto por O, Fe, Zn, Si e Al.

No EDS 10 foi possível identificar a presença de Pb, o que ressalta a existência de metais potencialmente tóxicos constituintes do resíduo de mineração na porção mais superficial do solo. Isso porque, a amostra analisada está situada na profundidade 0,0 m a 0,2m, composta por solo superficial (residual) usado na cobertura deste resíduo de mineração. Os elementos Cr e Cd não foram detectados em nenhuma das amostras analisadas.

A amostra coletada na profundidade de 0,6 m a 0,8 m apresentou os mesmos elementos que foram detectados nas outras profundidades.



EDS 10 - Espectro da amostra de solo coletada na profundidade 0,0 m a 0,2 m. Grão composto por O, Fe, Zn, Si, Al, Pb, K e Ca.

De maneira geral, os elementos detectados em MEV/EDS confirmam as análises mineralógicas realizadas em DRX.

6.5 Parâmetros Físico-Químicos (pH, Eh e CE)

Além destes ensaios foram determinados os parâmetros físico-químicos nas diferentes profundidades do perfil de solo investigado. Os parâmetros físico-químicos analisados foram pH, Eh e CE, conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 – Variação de pH, Eh e CE em diferentes profundidades - perfil de solo coletado no local de deposição do resíduo de mineração – Vale do Ribeira.

Amostras Profundidade (m)	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
0,0 – 0,2	6,65	+ 225,00	488,0
0,6 – 0,8	6,75	+ 173,00	253,0
1,2 – 2,2	7,54	+ 236,00	64,0
2,2 – 3,2	7,67	+ 233,00	43,9
3,2 – 3,6	7,77	+ 239,00	51,4

Conforme os dados apresentados na Tabela 8, observa-se que o pH do solo variou de 6,65 a 7,77, sendo que o maior valor foi obtido na amostra referente à profundidade de 3,2 m a 3,6 m (pH de 7,77) e o menor para a amostra coletada na profundidade de 0,0 m a 0,2 m (pH de 6,65), conforme Tabela 8 e Figura 12.

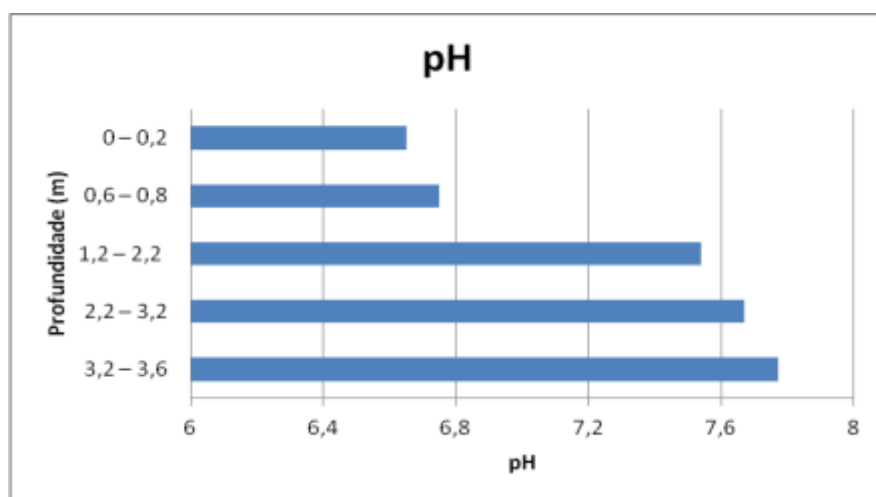


Figura 11 - Variação do pH com a profundidade (perfil do solo). Solo coletado no local de deposição de resíduo de mineração.

A variação do pH ao longo do perfil de solo analisado é relativamente pequena (6,6 a 7,8), sendo que o mesmo é considerado neutro a alcalino (Figura 12). Os valores de pH, identificados nas profundidades 1,2 m a 2,2 m, 2,2 m a 3,2 m e 3,2 m a 3,6 m são um reflexo direto da litologia da região, onde ocorre predomínio de rochas carbonáticas. Aqui cabe lembrar, que a partir da profundidade de 1,2 m, os solos são naturais. Segundo Guimarães (2007) as rochas da região são carbonáticas, o que confere ao solo e aos sedimentos pH neutro a alcalino.

Nas camadas mais superiores do solo (0,0 m a 0,2 m e 0,6 m a 0,8 m) observa-se que o pH é mais ácido (Figura 12), tal fato reflete diretamente a camada de solo residual e a camada de escória com solo. Assim, nota-se que a porção basal do depóstio, possivelmente atua mais na retenção que na mobilização dos metais.

Quanto ao Eh, observa-se pequena variação destes valores ao longo do perfil de solo analisado (Tabela 8). O maior valor observado foi de + 239 mV (profundidade de 3,2 m a 3,6 m) e o menor foi de + 173 mV (profundidade de 0,6 m a 0,8 m), como indicado na Figura 13. De acordo com os resultados de Eh, conclui-se que o solo coletado ao longo do perfil é oxidante. Valores parecidos de Eh foram detectados nos sedimentos de fundo coletados no rio Ribeira de Iguape, segundo Guimarães (2012).

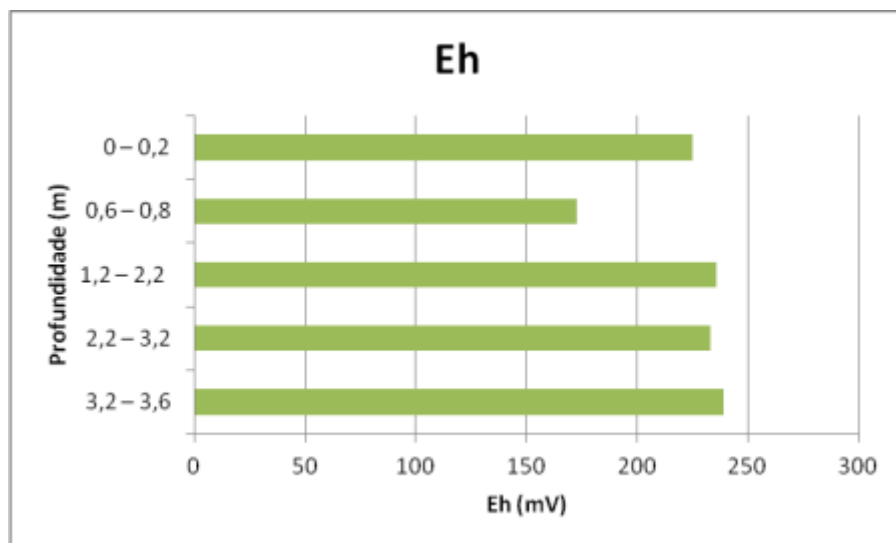


Figura 12 - Variação do Eh com a profundidade (perfil do solo). Solo coletado no local de deposição de resíduo de mineração.

O valor mais baixo de Eh foi obtido para a amostra de escória misturada com o solo (Figura 13).

A condutividade elétrica (CE) variou de 43,9 $\mu\text{S cm}^{-1}$ a 488 $\mu\text{S cm}^{-1}$ ao longo do perfil de solo analisado (Tabela 8). O menor valor de CE foi detectado na amostra referente à profundidade de 2,2 m a 3,2 m e o maior foi verificado no topo do perfil, profundidade de 0,0 m a 0,2 m, indicando maior concentração de sais dissolvidos (possivelmente os metais) nessa camada (Tabela 8 e Figura 14). A amostra referente a escória (profundidade de 0,6 m a 0,8 m) também apresentou um valor considerável de CE (possivelmente, pode estar refletindo a presença de metais associados com a escória).

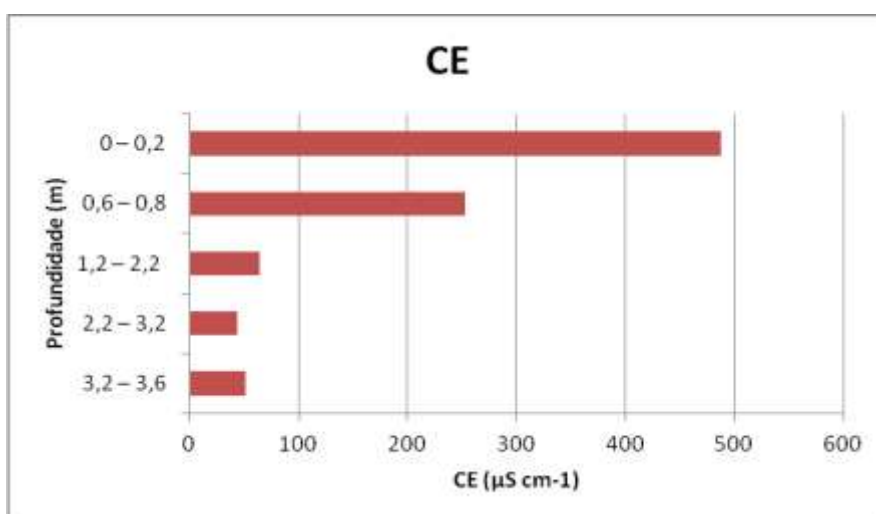


Figura 13 - Variação do CE com a profundidade (perfil do solo). Solo coletado abaixo do local de deposição de resíduo de mineração.

De forma geral, verifica-se que ao longo do perfil de solo analisado, os valores de pH e Eh aumentaram na base (pH= 7,77 e Eh= 239 mV), diferentemente do CE, que apresenta seu maior valor no topo do perfil. Segundo US EPA (1986) e Adriano (1986), os metais potencialmente tóxicos foco deste estudo (Pb, Zn, Cu, Cr e Cd), de maneira geral, são considerados praticamente imóveis em solos com pH acima de 7 e em condições oxidantes, o que foi verificado em praticamente todo o perfil analisado, principalmente nas camadas mais inferiores do perfil, localizadas abaixo do local onde foi depositado fina camada de escória.

6.6 Concentração dos Metais Potencialmente Tóxicos – Ensaio de Absorção Atômica

Através do ensaio de absorção atômica foi possível verificar a concentração de metais ao longo do perfil do solo, conforme Tabela 10.

Tabela 1 - Concentração de metais potencialmente tóxicos ao longo do perfil do solo (Pb, Zn, Cd, Cu, Cr e Ni).

Profundidades	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)
0,0 - 0,2 m	4530,00	119,00	11,00	172,00	61,00	54,00
0,6 - 0,8 m	84,00	79,00	8,00	26,00	44,00	31,00
1,2 - 2,2 m	73,00	49,00	6,00	13,00	36,00	22,00
2,2 - 3,2 m	81,00	54,00	7,00	15,00	43,00	30,00
3,2 - 3,6 m	81,00	54,00	7,50	16,50	44,00	32,00

A Figura 16 exibe o gráfico com a distribuição de Pb nas diferentes profundidades do perfil de solo analisado.

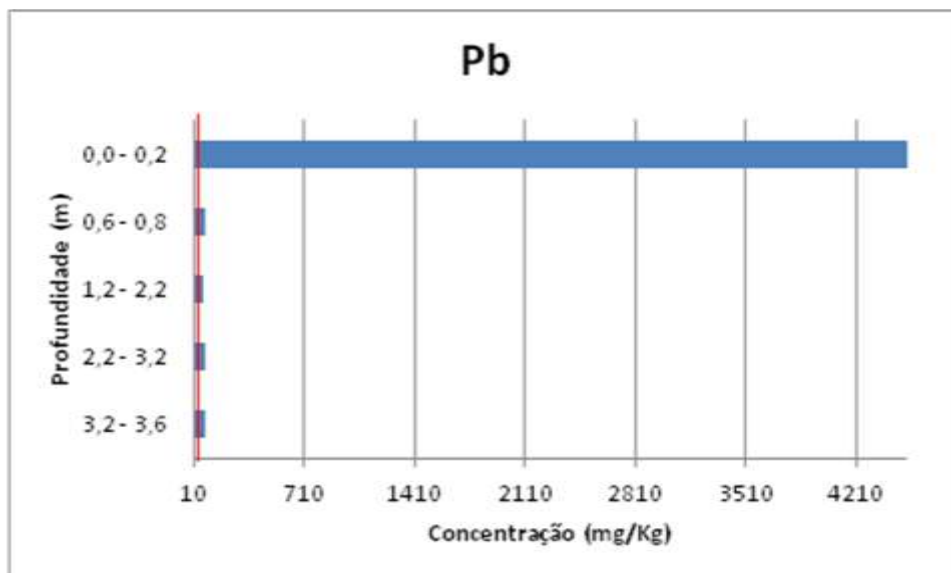


Figura 14 - Concentração de Pb nas diferentes profundidades do perfil de solo analisado. A linha vermelha corresponde ao valor de referência (valor de prevenção) da CETESB para o Pb (17 mg/kg).

As concentrações de Pb variaram de 73 mg/kg a 4530 mg/kg (Tabela 9 e Figura 16). Uma concentração bastante elevada foi detectada na amostra mais superficial (0,0 m a 0,2 m), solo que foi usado na cobertura da escória, isso indica, que provavelmente está ocorrendo contaminação por material particulado (que está sendo transportado e depositado neste solo, já que a estrada de terra localizada nas proximidades desta área tem partículas de escória e rejeito (muito finas), que podem estar sendo mobilizadas com a passagem dos veículos). Segundo a CETESB, o valor de referência de Pb no solo, valor de prevenção, é de 17 mg/kg. A partir dos dados apresentados na Figura 16, nota-se que em todas as profundidades, as amostras possuem concentrações acima do valor de referência da CETESB. A porção que ficou diretamente em contato com a escória (solo coletado a partir da profundidade de 1,2 m), não apresentaram concentrações de Pb muito elevadas (entre 73 mg/kg e 81 mg/kg).

A Figura 17 exibe o gráfico com a distribuição de Zn nas diferentes profundidades do perfil de solo analisado.

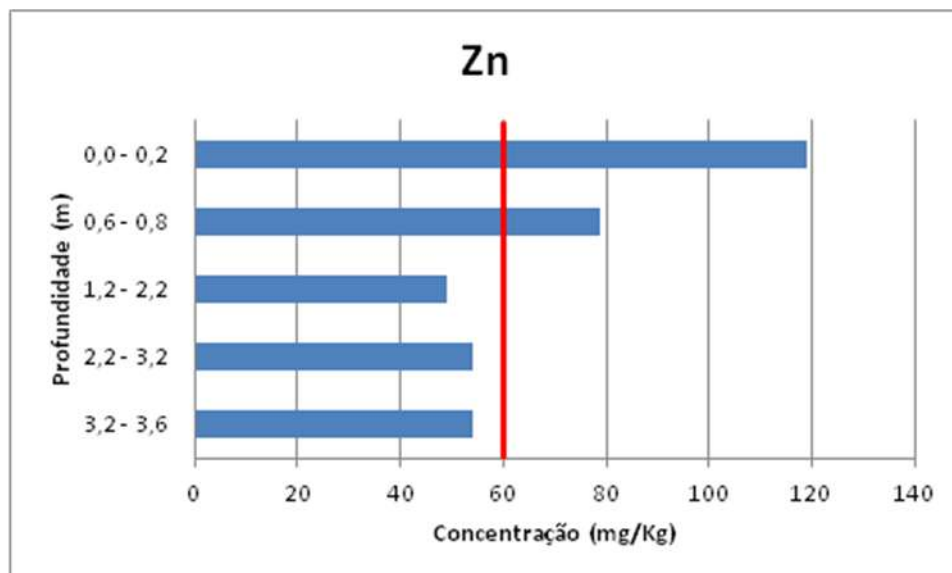


Figura 15 - Concentração de Zn nas diferentes profundidades do perfil de solo analisado. A linha vermelha corresponde ao valor de referência (valor de prevenção) da CETESB para o Zn (60 mg/kg).

Assim como foi observado para o Pb, as concentrações de Zn ao longo do perfil de solo foram bastante irregulares, sendo que as concentrações de Zn variaram de 49 a 119 mg/kg (Tabela 9 e Figura 14). As duas amostras coletadas na porção mais superficial apresentaram concentrações de Zn acima do limite estabelecido pela CETESB (2014), valor de prevenção (60 mg/kg), e as amostras coletadas a partir de 1,2 m encontram-se abaixo do valor estabelecido pela CETESB. Este resultado contribui para a afirmação anterior, ou seja, que a porção superficial de solo (solo que não é original da área), foi contaminado por materiais particulados contendo Pb e Zn. As amostras que ficaram em contato com a escória (solo basal), apresentaram concentrações baixas de Zn.

A Figura 18 exibe o gráfico com a distribuição de Cd nas diferentes profundidades do perfil de solo analisado.

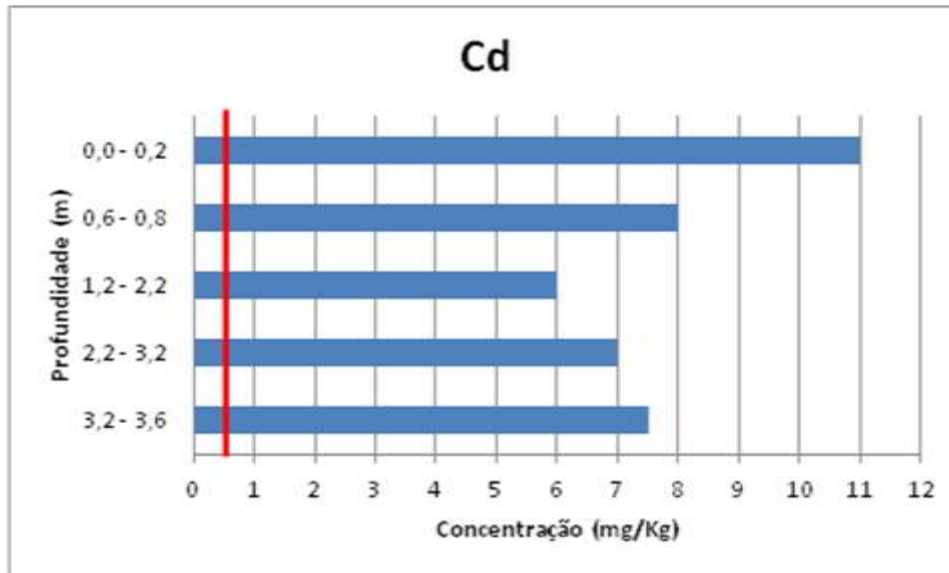


Figura 16 - Concentração de Cd nas diferentes profundidades do perfil de solo analisado. A linha vermelha corresponde ao valor de referência (valor de prevenção) da CETESB para o Cd (menor que 0,5 mg/kg).

A variação da concentração de Cd ao longo do perfil de solo é relativamente pequena (variou de 6 a 11 mg/kg). A maior concentração de Cd foi detectada na amostra de mais superficial, 0,0 m a 0,2 m (mesma tendência que foi observada para o Pb e Zn) com valor de 11 mg/kg. Como o valor de referência de Cd no solo (valor de prevenção), definido pela CETESB (2014), é menor que 0,5 mg/kg, todas as amostras analisadas apresentaram concentrações maiores que esse valor orientador (Figura 15). No caso do Cd, as amostras basais apresentaram valor preocupante para esse elemento, uma vez que esse, mesmo em baixas concentrações é extremamente tóxico.

A Figura 19 exibe o gráfico com a distribuição de Cu nas diferentes profundidades do perfil de solo analisado.

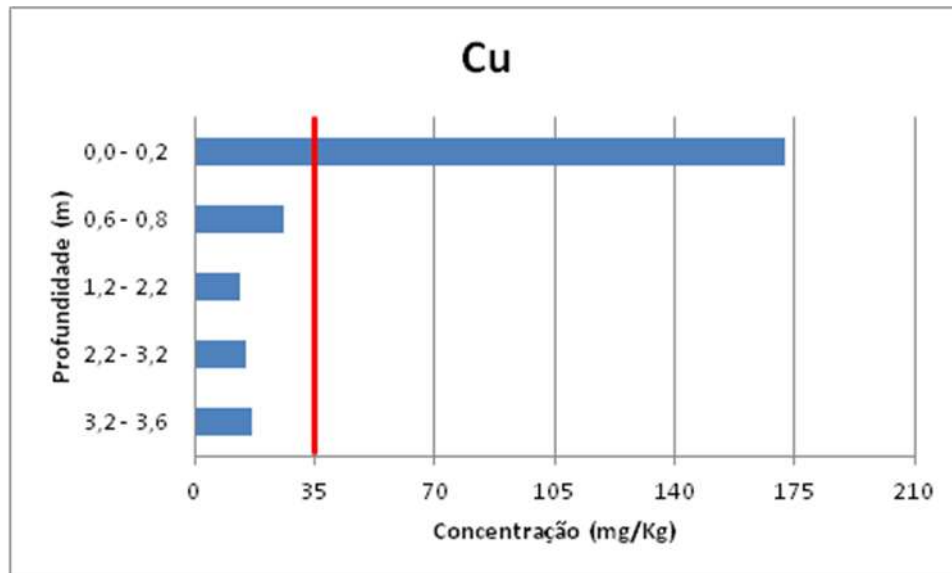


Figura 17 - Concentração de Cu nas diferentes profundidades do perfil de solo analisado. A linha vermelha corresponde ao valor de referência (valor de prevenção) da CETESB para o Cu (35 mg/kg).

O Cu apresentou a mesma tendência observada para o Pb, Cd e Zn ao longo do perfil, apresentando maior concentração na amostra coletada na profundidade 0,0 m a 0,2 m. As concentrações de Cu nas amostras com profundidades superiores a 0,6m são inferiores ao valor de referência estabelecido pela CETESB (2014), valor de prevenção, correspondente a 35 mg/kg (Figura 16).

A Figura 20 exibe o gráfico com a distribuição de Cr nas diferentes profundidades do perfil de solo analisado.

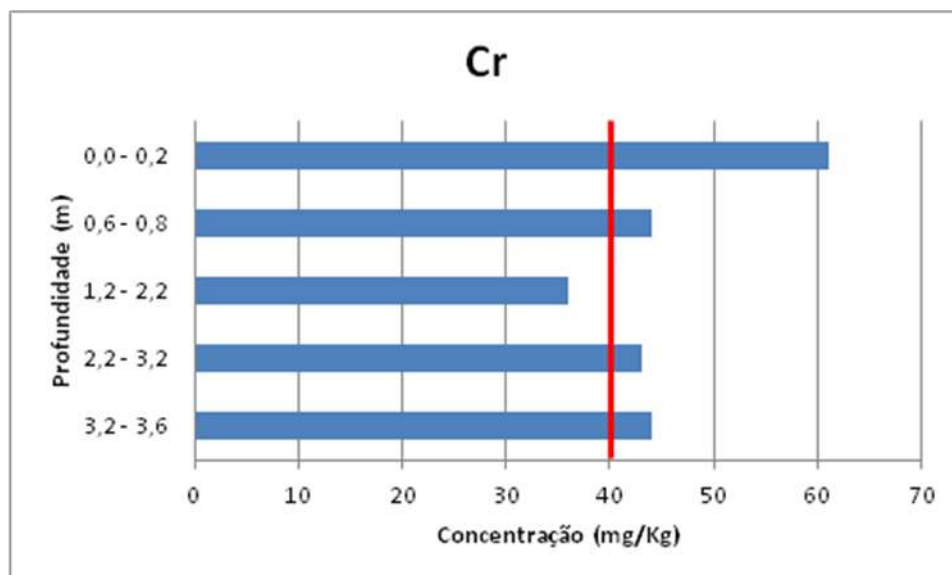


Figura 18 - Concentração de Cr nas diferentes profundidades do perfil de solo analisado. A linha vermelha corresponde ao valor de referência (valor de prevenção) da CETESB para o Cr (40 mg/kg).

Assim como nas situações anteriores, a maior concentração de Cr foi detectada na amostra coletada na menor profundidade, 0,0 m a 0,2 m. As amostras referentes às profundidades 0,0 m a 0,2, 0,6 m a 0,8 m, 2,2 m a 3,2 m e 3,2 m a 3,6 m, apresentaram concentrações de Cr superiores ao valor de referência da CETESB (2014), valor de prevenção, correspondente a 40 mg/kg. Já na camada de solo correspondente a profundidade de 1,20 m a 2,20 m, a concentração desse metal estava dentro do limite estabelecido pela norma da CETESB (Figura 20).

A Figura 21 exibe o gráfico com a distribuição de Ni nas diferentes profundidades do perfil de solo analisado.

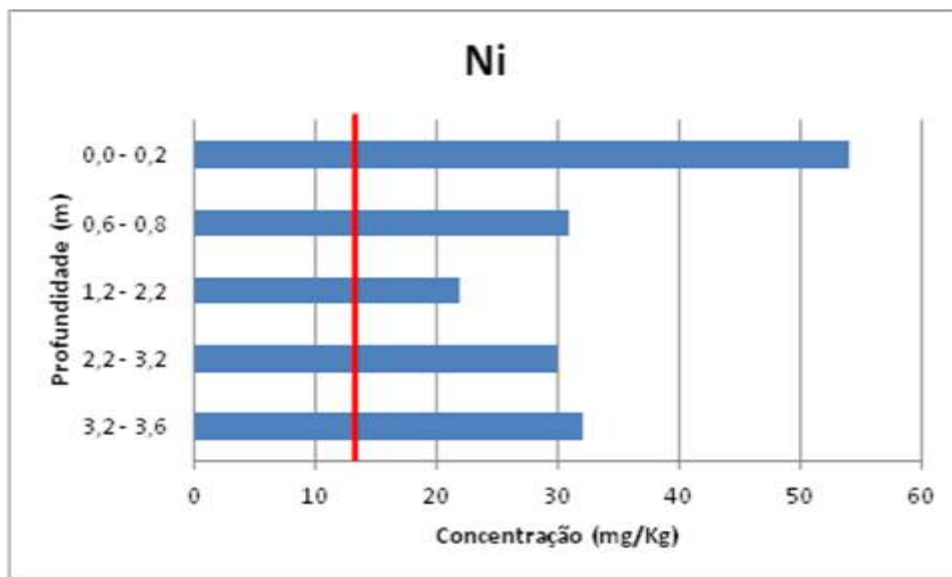


Figura 19 - Concentração de Ni nas diferentes profundidades do perfil de solo analisado. A linha vermelha corresponde ao valor de referência (valor de prevenção) da CETESB para o Ni (13 mg/kg).

As concentrações de Ni em todas as amostras analisadas são superiores ao valor de referência estabelecido pela CETESB (2014), valor de prevenção, limitado em 13mg/kg (Figura 21). O maior valor de Ni também foi observado para a amostra superficial (54 mg/kg) e o menor valor foi observado para a amostra coletada na profundidade de 1,2 m a 2,2 m (22 mg/kg).

De forma geral, as concentrações dos metais analisados foram decrescentes ao longo do perfil de solo. De todos os metais, observou-se que o Pb, Cd e Ni, apresentaram em todas as amostras analisadas valores acima do valor de prevenção da CETESB (2014).

6.7 CTC e SE

Como complemento dos estudos realizados, visando à caracterização do solo, foram realizados ensaios de CTC e SE (Tabela 11 e Figuras 22 e 23).

Tabela 2 – Valores de CTC e SE obtidos ao longo do perfil de solo analisado.

Profundidades	CTC (meq/100g)	SE (m ² /g)
0,0 – 0,2 m	7	60
0,6 – 0,8 m	10	140
1,2 - 2,2 m	14	110
2,2 - 3,2 m	6	48
3,2 - 3,6 m	4	32

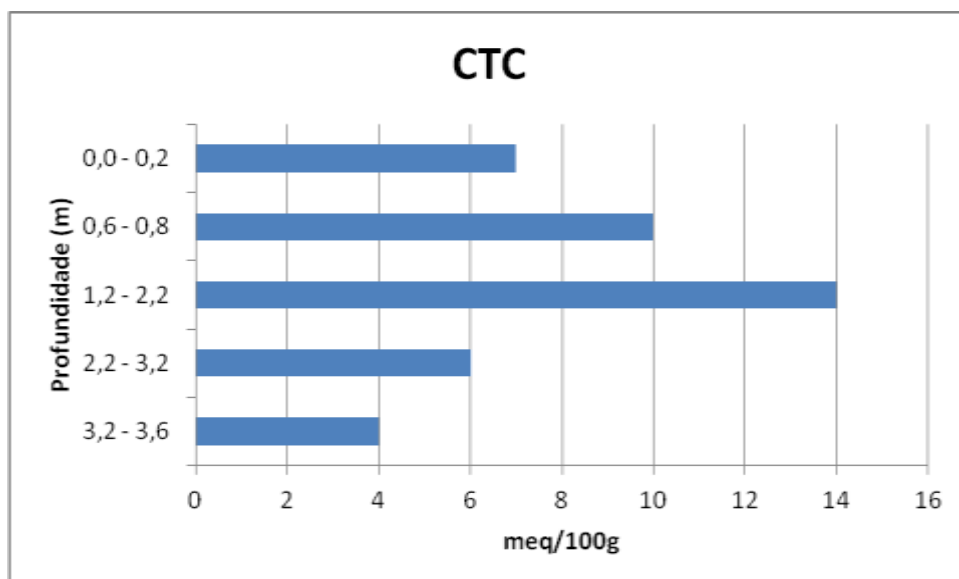


Figura 20 - Variação da CTC com a profundidade do solo.

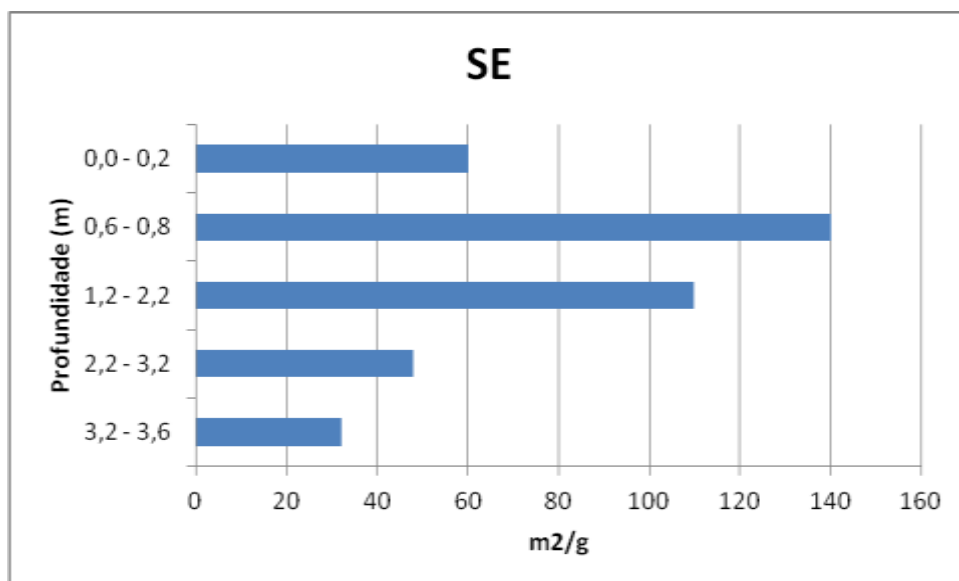


Figura 21 - Variação da SE com a profundidade do solo.

Tanto o CTC como a SE são menores nas amostras mais basais (a partir de 2,2 m) (Figuras 22 e 23). De acordo com no Quadro 1 (classificação dos argilominerais conforme a CTC), os valores de CTC obtidos nos solos investigados correspondem a caulinita, confirmando os resultados obtidos em DRX. A amostra que apresentou a maior CTC foi a do solo coletado na profundidade de 1,2 m a 2,2 m (amostra que ficou em contato direto com a escória).

Quadro 1 - Classificação dos argilominerais em termos de CTC.

Argilomineral	CTC (meq/100g)
Caulinitas	5 – 15
Ilitas	25
Cloritas	10 – 40
Vermiculitas	100 – 150
Montmorilonitas	80 – 100

Fonte: Yong, Mohamed e Warkentin (1992)

A SE está relacionada com a área superficial, ou seja, quanto maior a área superficial maior a tendência de retenção de contaminantes. O maior valor de SE foi encontrado na amostra de profundidade 0,6 – 0,8 m, com valor de 140 m²/g, e o menor valor na amostra de profundidade de 3,2 m a 3,6m, correspondente a 32 m²/g. Em termos de área específica, a parte basal do solo possui o menor valor de SE e, portanto, é menos favorável à adsorção. Avaliando todo o perfil do solo, os valores de SE obtidos para as amostras de solo foram consideradas de média a baixa (Figura 23), indicando possibilidade de retenção de metais.

6.8 Limites de Consistência (LL e LP) e Índice de Plasticidade

Através dos limites de consistência, definido pelo cientista sueco Atteberg, é possível definir os diferentes estados do solo em relação à quantidade de água presente, sendo eles definidos como: líquido, plástico, semi-sólido e sólido. No estado líquido, o solo adquire aparência como tal e não possui resistência ao cisalhamento. Já no estado plástico, o solo apresenta menor umidade e, portanto, pode deformar-se com a variação volumétrica. No estado semi-sólido, a umidade do solo é ainda menor, o que o torna mais susceptível ao cisalhamento. Por fim, no estado sólido, a variação volumétrica do solo é praticamente nula devido à quantidade baixa de água presente (NOGUEIRA, 1998).

Os limites de consistência, definidos de acordo com a quantidade de água presente no solo, são: Limite de Liquidez (LL), Limite de Plasticidade (LP) e Limite de Contração (LC), sendo os dois primeiros os mais utilizados. O LL consiste no teor de umidade que define a fronteira entre o estado líquido e plástico do solo. O LP define o estado plástico do semi-sólido e o LC o semi-sólido do sólido (NOGUEIRA, 1998).

Outro fator estudado foi o Índice de Plasticidade (IP), que mede a plasticidade do solo, indicando a quantidade de água necessária a acrescentar ao solo para que este passe do estado plástico para o líquido.

Assim, na Tabela 12 são apresentados os valores de LL, LP e IP obtidos ao longo do perfil de solo analisado. Os ensaios para amostras coletadas nas profundidades de 0,0 m a 0,2 m e 0,6 m a 0,8 m não foram realizados e, portanto os dados não foram determinados (Nd).

Tabela 3 - Limites de Consistência e Índice de Plasticidade, obtidos em diferentes profundidades do solo.

Profundidades	LL (%)	LP (%)	IP (%)
0,0 – 0,2 m	Nd	Nd	Nd
0,6 – 0,8 m	Nd	Nd	Nd
1,2-2,2 m	27	21	6
2,2-3,2 m	20	16	4
3,2-3,6 m	18	16	2

Nas Figuras 24, 25 e 26 são apresentados os gráficos de LL, LP e IP obtidos para os solos analisados, respectivamente.

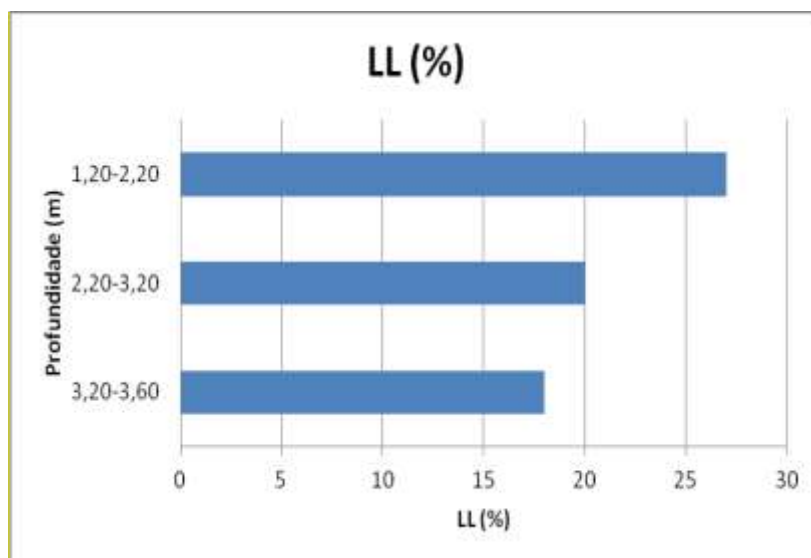


Figura 22 - Variação do limite de liquidez (LL) ao longo do perfil de solo.

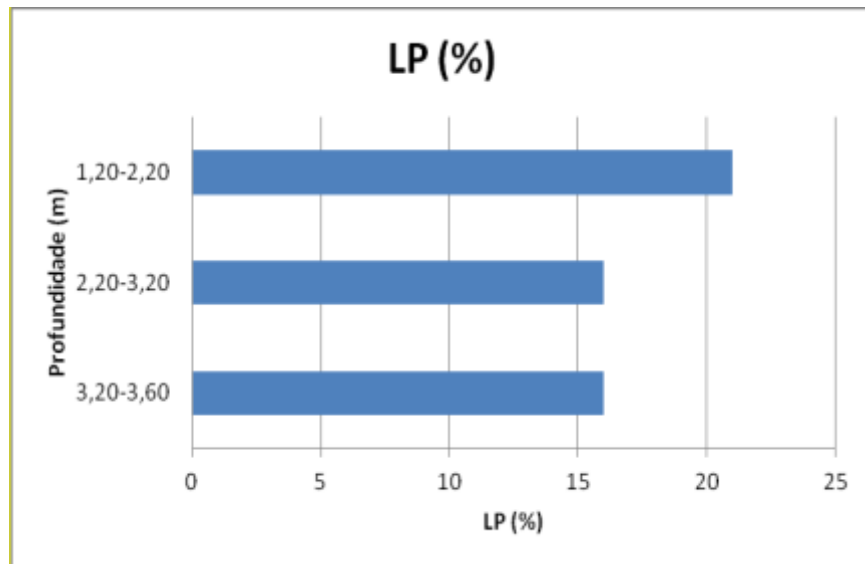


Figura 23 - Variação do limite de plasticidade (LP) ao longo do perfil de solo.

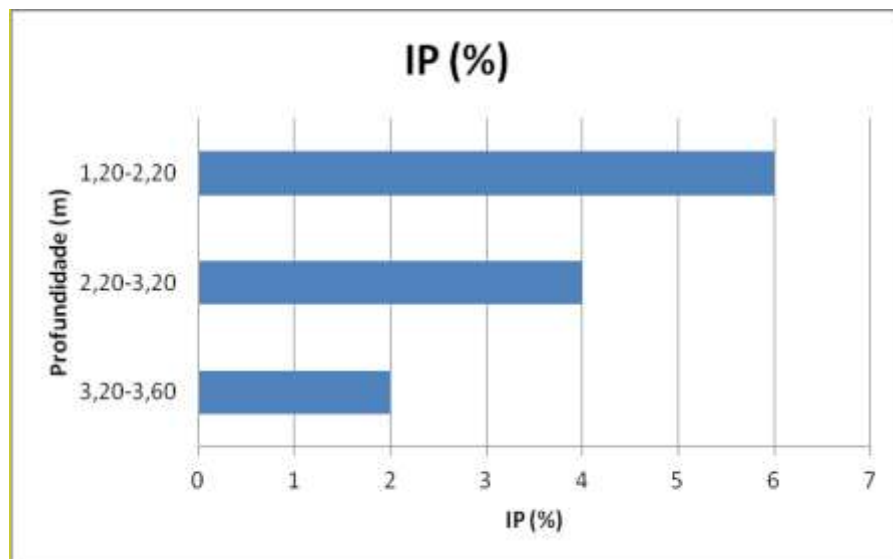


Figura 24 - Variação do índice de plasticidade ao longo do perfil de solo.

Os limites de liquidez e plasticidade, e o índice de plasticidade, foram mais elevados na amostra coletada na profundidade de 1,2 m a 2,2 m (solo natural que ficou em contato direto com a escória) (Tabela 12 e Figuras 24, 25 e 26).

O LL variou de 27 a 18 % no perfil de solo analisado (Tabela 12). O LP variou de 21 a 16 % no perfil (Tabela 12). O IP variou de 6 a 2 % no perfil. De acordo com Rowe et al. (1995), para um bom desempenho de uma barreira selante constituída de solo argiloso, o valor de LP deve ser maior que 7 %. Assim, todas as amostras analisadas estão de acordo com essa exigência técnica, indicando que, de acordo com esse parâmetro, o solo tem possibilidade de reter os metais.

7. CONCLUSÃO

De acordo com o exposto no item de resultados, pôde-se concluir que o perfil de solo analisado apresenta:

- Granulometria fina, sendo predominante a fração silte ao longo de todo o perfil;
- pH neutro a alcalino como resultado da litologia local (rochas carbonáticas), o que possivelmente contribui para a menor mobilidade dos metais;
- Estes solos apresentaram a seguinte composição ao longo de todo o perfil investigado: Si, Al, Mg, Ag, Mn, Fe, P, Ca, Ti, K, Ba, Zn, Cu, Zr, e elementos terras raras, sendo tais elementos derivados das rochas da região do Vale do Ribeira. Na porção superficial do solo identificou-se a presença de Pb. Na área de estudo ocorre predomínio de rochas carbonáticas, conferindo ao solo valores de pH entre neutro a alcalino;
- Nas cinco profundidades foram detectados Pb, Zn, Cd, Cr, Ni e Cu, metais potencialmente tóxicos provenientes do resíduo de mineração;
- O Pb, Ni e Cd detectados ao longo do perfil estavam todos acima do valor de referência (valor de prevenção) da CETESB;

- O Zn e Cu detectados estavam majoritariamente abaixo do valor de referência (valor de prevenção) da CETESB;
- Os minerais presentes no solo, caulinita e hidróxidos de ferro, favorecem retenção dos metais;
- A CTC do solo indicou e confirmou a presença de caulinita;
- A SE detectada no perfil de solo é de média a baixa;
- O LP detectado ao longo do perfil, é superior ao indicado para barreiras selantes de solo argiloso, indicando que a porção fina do solo pode vir a favorecer melhor retenção dos contaminantes.
- De modo geral, conclui-se que a porção do solo (profundidade de 1,2 m) que ficou em contato direto com a escória, apresenta propriedades que favorecem a retenção dos metais. Assim a porção superficial do perfil é mais problemática que a basal, pois as concentrações da maioria dos metais estão elevadas e esse material fica exposto ao contato dos animais (nessa área é comum a presença de cavalo e carneiro).

8. 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-MB30 (NBR6459). Determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro. 1984. 3p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT NBR 13028. 2006. Mineração – Elaboração e apresentação de projeto de barragens para disposição de rejeitos, contenção de sedimentos e reservação de água. Segunda edição. 6p.
- ADRIANO, D. C. Trace Elements in the Territorial Environment. New York, Springer-Verlag.1986, 533p.
- BORMA, L. S.; SOARES, P. S. M. 2002. Drenagem ácida e gestão de resíduos sólidos. In: Extração de Ouro: Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente. Coordenadores: Trindade, R. B. E.; Barbosa filho, O. CETEM/MCT. Rio de Janeiro. p.253-276.
- BOSCOV, M. E. G. Geotecnia Ambiental. Oficina de Textos. São Paulo. 248p. 2008.
- CAMPOS, B. G., CRUZ, A. C. F., BURUAEM, L. M., RODRIGUES, A. P. C., MACHADO, W. T. V., ABESSA, D. M. S. 2016. Using a tiered approach based on ecotoxicological techniques to assess the ecological risks of contamination in a subtropical estuarine protected area. *Science of the Total Environment*, 544, pp. 564-573.
- 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.
- CASSIANO, A. M. *Estudo da contaminação por metais na bacia do rio Ribeira de Iguape (SP-PR): estratégias para a remediação da área de disposição de rejeitos da mina do*

- Rocha. 2001. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 159p. 2001.
- 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.
- CHUNG, J. B.; SA, T. M. *Chromium oxidation potential and related soil characteristics in arable upland soils*. Communications In Soil Science And Plant Analysis Commun, p. 1719–1733. 2001.
- CUNHA, F. G. *Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná, Brasil*. Tese de Doutorado – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 111p. 2003.
- CUNHA, F. G.; FIGUEIREDO, B. R.; PAOLIELLO, M. B.; DE CAPITANI, E. M. ; SAKUMA, A. *Human and Environmental lead contamination in the Upper Ribeira Valley southeastern Brazil*. Artigo. Terrae. p.28-36.2005
- DI GIULIO, G. M.; FIGUEIREDO, B. R.; FERREIRA, L. C.; DOS ANJOS, J. A. S. A. *Experiências brasileiras e o debate sobre comunicação e governança do risco em áreas contaminadas por chumbo*. Artigo. Revista Ciencia& Saúde Coletiva.p.337-349. 2012.
- EYSINK, G. G. J.; PÁDUA, H. B.; BERTOLETTI, S. A. E. P.; COIMBRA-MARTINS, M; NAVAS-PEREIRA, D.; ROBERTO, S. *Metais pesados no Vale do Ribeira e em Iguape – Cananéia*. Revista CETESB de Tecnologia. v. 2. p. 417-443. 1998.
- FIGUEIREDO, B. R. *Contaminação ambiental e humana por chumbo no Vale do Ribeira (SP-PR)*. Disponível em: <http://www.comciencia.br/reportagens/2005/11/09.shtml>. Acesso em 21 de julho de 2011.
- 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 – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 160p. 2007.
- GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. *Associação de resíduos da metalurgia com sedimentos em suspensão – Rio Ribeira de Iguape*. Revista Geologia USP. Série Científica. São Paulo. v.8 (2), p.1-10, 2008a.
- GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. *Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (Corbiculafluminea) – rio Ribeira de Iguape – SP*. Revista: Química Nova. V.31(7), p.1696-1698, 2008b.
- GUIMARÃES, E. P. C. *Avaliação da disponibilidade e toxicidade de metais no rio Ribeira de Iguape: Comparação entre dois períodos pluviométricos distintos*. Trabalho de Graduação. Engenharia Ambiental. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 92p. 2012.
- 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 (USP), São Carlos, 2013.
- KABATA-PENDIAS, A. *Trace elements in soils and plants*. Fourth edition. 505p. 2010
- KLUTE, A. *Methods of soil analysis – Physical and mineralogical methods*. Second edition. American Society of Agronomy. 1986.
- KUMMER, L. *Mineralogia e fracionamento de metais pesados em solos de área de mineração e processamento de chumbo, Adrianópolis, PR, 2008* 77f. Dissertação de Mestrado (Ciência do Solo) Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, PR, 2008.
- LIMA, J. Z. *Avaliação Geológica Geoquímica da porção superficial do solo contaminado por resíduos de mineração*. Monografia. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 97p. 2014.

- LOPES, I. Jr. *Atlas geoquímico do Vale do Ribeira: geoquímica dos sedimentos ativos de corrente*. São Paulo: CPRM, 77p. 2005.
- MAHIQUES, M. M., BURONE, L., FIGUEIRA, R. C. L., LAVENÉRE-WANDERLEY, A. A. O., CAPELLARI, B., ROGACHESKI, C. E., BARROSO, C. P., DOS SANTOS, L. A. S., CORDERO, L. M., CUSSIOLI, M. C. 2009. Anthropogenic influences in a lagoon environment: A multiproxy approach at the Valo Grande Mouth, Cananéia-Iguape system (SE Brazil). *Brazilian Journal of Oceanography*, 57 (4), pp. 325-337.
- MORAES, R. P. *Transporte de chumbo e metais associados no rio Ribeira de Iguape, São Paulo*. Tese de Mestrado – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 94p. 1997.
- MOREIRA, A. F. *Estudo da biodisponibilidade de metais tóxicos no rio Ribeira de Iguape, utilizando como monitor biológico o bivalve límico *Anodontitenebricosus**. Tese de Especialização – Campus Experimental do Litoral Paulista, Universidade Estadual Paulista, São Vicente, 2011.
- NOGUEIRA, J. B. *Mecânica do solos. Ensaio de laboratório*. Universidade de São Paulo. São Carlos. 1998.
- PLUMLEE, G. S.; MORMAN, S. A. *Mine Wastes and Human Health*. U.S. Geological Survey. vol. 7. p. 399–404. 2011.
- PNRS – PLANO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS. 2012. Governo Federal – Ministério do Meio Ambiente. Brasília. 103p.
- RAIMONDI, I. M. *Estudo e caracterização geológica e geotécnica de rejeitos de mineração - Adrianópolis (PR)*. 2014. Tese de Mestrado, Departamento de Geotecnia, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP). São Carlos. 2014.
- RODRIGUES, V. G. S.; FUJIKAWA, A.; ABESSA, D. M. S.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; SÍGOLO, J. B. *Uso do bivalve límico *Anodontitenebricosus* (LEA, 1834) no biomonitoramento de metais do rio Ribeira de Iguape*. *Química Nova*. vol. 35. nº 03. p. 454-460. 2012.

- 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>.
- ROWE, R. K.; QUIGLEY, R. M.; BOOKER, J. R. *Clayey barrier systems for waste disposal facilities*. London: Chapman and Hall, 1995. 390p.x
- 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.
- 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.
- SHARMA, H. D. e LEWIS S. P. *Waste Containment Systems, Waste Stabilization, and Landfills: Design and Evaluation*. Wiley – Interscience. U.S.A. 1994. 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51p.
- 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.
- SOUZA SANTOS, P. *Ciência e tecnologia de argilas*. São Paulo. Edgar Blücher, 1989.

- SOUSA, K. V. C. *Avaliação da concentração de metais tóxicos no sedimento de fundo e em suspensão do rio Ribeira de Iguape*. Tese de Especialização – Campus Experimental do Litoral Paulista, Universidade Estadual Paulista, São Vicente, 2011.
- TESSLER, M. G. *Taxas de sedimentação holocênica na plataforma continental sul do estado de São Paulo*. Tese de Livre-Docência – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- TOMAZELLI, A. C. *Estudo comparativo das concentrações de Cd, Pb e Hg em seis bacias hidrográficas do estado de São Paulo*. 2003. Tese de Doutorado - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 124p. 2003.
- TRAMONTE, K. M., FIGUEIRA, R. C. L., FERREIRA, P. A. L., RIBEIRO, A. P., BATISTA, M. F., MAHIQUES, M. M. 2016. Environmental availability of potentially toxic elements in estuarine sediments of the Cananéia-Iguape coastal system, Shoutheastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 103 (1-2), 301-312.
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1986. Environmental criteria and assessment office, U.S. Air quality criteria for lead, EPA 600/8-83-028.
- VELDE, B. 1992. *Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance*. Chapman & Hall: Cambridge. 198 p.
- VIOLANTE, A.; COZZOLINO, V.; PERELOMOV, L.; CAPORALE, A. G.; PIGNA, M. *Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments*. p. 268-292. 2010.
- 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.
- YONG, R. N. *Geoenvironmental engineering: Contaminated soils, pollutant fate and mitigation*. Boca Raton. 320p. 2001.

YONG, R. N.; MULLIGAN, C. N. *Natural Attenuation of Contaminants in Soil*. Boca Raton. 319p. 2003.

YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. *Principles of Contamination Transport in soils*. 327p. 1992.