

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

**AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO E TOXICIDADE DE METAIS EM ESCÓRIA
DE FUNDIÇÃO: O CASO DA PLUMBUM S/A DE ADRIANÓPOLIS (PR)**

Aluna: Ligia de Freitas Sampaio

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Valéria G. S. Rodrigues

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

São Carlos, SP
2011

Dedico este trabalho aos meus pais, por todo o amor dedicado, pela paciência e pelo apoio em todas as decisões de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente.

Agradeço à minha família pelo amor, apoio, conselhos e compreensão. Muito obrigada por sempre estarem presentes em minha vida, ainda que um tanto distantes nos últimos anos.

Agradeço aos amigos e amigas que me acompanharam neste momento importante de minha jornada.

Agradeço ao Leandro pelo amor e companheirismo. Muito obrigada por você existir.

Agradeço à professora Valéria pela ótima orientação, pela paciência e pela grande amizade que cultivamos.

Agradeço ao professor Lázaro, por me auxiliar em minhas escolhas, pelas ótimas histórias e pela amizade.

Agradeço ao Seu Antônio, por me instruir e pela paciência no laboratório.

Agradeço ao professor Evaldo (CHREA – USP) por confiar em nosso trabalho e por nos auxiliar.

Agradeço ao Paulo e Júlio, do Laboratório de Saneamento, à Clarice e ao Amandio, do Laboratório de Ecotoxicologia do CHREA, ao Marcio, do IQSC e ao Laboratório do IGc da USP, que realizaram as análises aqui apresentadas.

RESUMO

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

O Vale do Ribeira possui uma longa história de atividades de mineração: foram instaladas nove minas e uma indústria metalúrgica nesta região. Por aproximadamente 40 anos, o rio Ribeira de Iguape recebeu escória de fundição (enriquecida em Cu, Zn, Cr, Fe, Pb e As) produzida e descartada pela Plumbum S/A, localizada em Adrianópolis (Paraná – Brasil). De 1991 a 1995 a escória foi disposta diretamente no solo próximo ao rio. O restante da escória foi empregada na pavimentação de ruas no município de Adrianópolis. Ainda hoje, esse material continua interagindo com o meio ambiente (processos de alteração e transporte). Para verificar a contribuição da escória na contaminação do solo e da água, foram realizadas as seguintes análises: granulometria, química total, MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura, ensaios de lixiviação, solubilização e toxicidade. Os resultados obtidos mostraram que o resíduo é magnético e que a fração granulométrica predominante é a areia. A concentração média de Zn foi de 118.004,33 ppm e a de Pb foi de 34.018,00 ppm. O teste de lixiviação foi realizado de acordo com a norma ABNT - NBR 10.005 e teve como resultado a concentração de 1,67 mg L⁻¹ de Pb no extrato lixiviado. O teste de solubilização foi realizado de acordo com a norma ABNT - NBR 10.006 e o extrato solubilizado exibiu uma concentração de 0,23 mg L⁻¹ de Pb. De acordo com a norma ABNT – NBR 10.004, a escória foi classificada como resíduo sólido Classe I- Perigoso, em decorrência dos resultados obtidos para o Pb nos ensaios de lixiviação e de solubilização. De acordo com a norma ABNT-NBR 12.713, foi realizado um teste de ecotoxicologia aquática (com a espécie *Daphnia similis*), no extrato resultante do ensaio de solubilização, no qual foi verificada a mortalidade de 50% dos organismos em todas as diluições (12,5, 25, 50 e 100%). Os resultados do ensaio de ecotoxicologia mostraram que a concentração dos metais no extrato solubilizado é capaz de afetar os organismos. A partir dos resultados obtidos, nota-se que uma opção para mitigação deste passivo ambiental é a cobertura adequada da escória para evitar o contato de animais e pessoas que vivem perto do rio.

Palavras-chave: Metalúrgica, Escória, Chumbo, Contaminação, Toxicidade, Adrianópolis

ABSTRACT

SAMPAIO, L. F. **Metal leachate and toxicity evaluation of metallurgical slag of Plumbum S/A – Adrianópolis (PR)**. 2011. 60p. Monografia. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

The Ribeira de Iguape River Valley has a long history of mining activities. Nine mines and one metallurgic industry were installed around Ribeira Valley. For approximately 40 years, Ribeira de Iguape River received metallurgical slag (enriched in Cu, Zn, Cr, Fe, Pb and As) produced and discharged by Plumbum S/A, company with an office in Adrianópolis (Paraná – Brazil). From 1991 to 1995 the remaining slag was disposed of directly on the ground near the river; besides, the remaining slag was used to paving streets. Nowadays they are transported and interact with the environment (weathering processes). In order to verify the contribution of these mining wastes in the soil and water contaminations the slags were evaluated: grain size evaluation, chemical analyses, SEM - Scanning Electron Microscope, leaching tests, solubilization tests and toxicity tests. The results showed that the residues are magnetic, with a predominant sand fraction and have high Zn (average of 118004.33 ppm) and Pb (average of 34018.00 ppm). Leaching test was done according to the Brazilian Norm ABNT-NBR 10.005 and the concentration of extracted Pb was 1.67 mg/L. Solubilization test was done according to the Brazilian Norm ABNT-NBR 10.006 and the extracted solution exhibited 0.23 mg/L of Pb. The results showed high Pb levels (recommended value – 0,01 mg/L), being classified as Class I – dangerous by Brazilian Norm (ABNT-NBR 10.004). Toxicology test, in accordance with the Brazilian Norm (ABNT-NBR 12713) showed a mortality of 50% (*Daphnia similis*) in every dilutions (12.5, 25, 50 e 100%). The results show that these concentrations (extracted solution) are capable to affect the organisms (ecosystems). The conclusion is that one option to help solving this environmental liability is to cover adequately the slag to avoid any contact with animals or people who live near the river.

Keywords: Metallurgic, Slag, Lead, Contamination, Toxicity, Adrianópolis.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Localização de Adrianópolis (PR) e área de estudo. Modificado de Moraes (1997).</i>	13
<i>Figura 2 - Fluxograma simplificado dos processos que geram a escória.</i>	17
<i>Figura 3 - Caminhos de perturbações físicas e químicas dos contaminantes, causando alterações nos ecossistemas (danos severos e danos funcionais). Extraído de Weinstein e Birk (1989).</i>	24
<i>Figura 4 - Pilha de escória coletada em Adrianópolis (PR).</i>	25
<i>Figura 5 - Escória com fina camada de solo, permanecendo visível e passível de lixiviação.</i>	25
<i>Figura 6 - pHmetro: Digimed DH 21.</i>	27
<i>Figura 7 - Condutivímetro Analyser 650.</i>	28
<i>Figura 8 – pHmetro Micronal B374 (eletrodo de Eh).</i>	28
<i>Figura 9 - Alíquotas obtidas no ensaio com variação do pH.</i>	30
<i>Figura 10 - Imagem com elétron retro-espalhado exibindo grãos de escória (porção magnética).</i>	32
<i>Figura 11 - Espectro EDS da imagem anterior</i>	33
<i>Figura 12 - Análise de área de um grão magnético de escória - grão da esquerda da figura 9.</i>	33
<i>Figura 13 - Espectro EDS da área do grão exibido na figura anterior.</i>	34
<i>Figura 14 - Imagem retro-espalhada de grão de amostra de escória – morfologias distintas.</i>	34
<i>Figura 15 - Imagem com elétron retro-espalhado de grãos de escória não-magnética.</i>	35
<i>Figura 16 - Espectro EDS realizado em grão de escória não-magnética.</i>	35
<i>Figura 17 - Imagem com elétron retro-espalhado de amostra de escória não-magnética - grão da direita da figura 15.</i>	36
<i>Figura 18 - Espectro EDS do ponto A exibido na figura 17.</i>	36
<i>Figura 19 - Espectro EDS do ponto B da amostra de escória da figura 17.</i>	37
<i>Figura 20 – Detalhe de uma porção com morfologia distinta em grão de escória não-magnética.</i>	37

LISTA DE GRÁFICOS

<i>Gráfico 1 - Condutividade Elétrica ao longo do tempo em diferentes condições de pH.</i>	42
<i>Gráfico 2 - Potencial redox ao longo do tempo em diferentes condições de pH. _____</i>	43
<i>Gráfico 3 - Variação do pH ao longo do tempo em diferentes amostras. _____</i>	44
<i>Gráfico 4 - Lixiviação de Zn em diferentes condições de pH. _____</i>	45
<i>Gráfico 5 - Lixiviação de Pb em diferentes condições de pH. _____</i>	46
<i>Gráfico 6 - Lixiviação de Cd em diferentes condições de pH. _____</i>	47

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Matéria - prima consumida pela Plumbum S/A no processo de fundição.</i>	19
<i>Tabela 2 - Porcentagem de óxidos detectados em fluorescência de raio X - amostras de escória.</i>	38
<i>Tabela 3 - Espectrometria de absorção atômica da amostra de escória.</i>	39
<i>Tabela 4 - Análise granulométrica da escória.</i>	39
<i>Tabela 5 - Resultados dos parâmetros obtidos nos ensaios de lixiviação: pH 2 a 4.</i>	40
<i>Tabela 6 - Resultados dos parâmetros obtidos nos ensaios de lixiviação: pH 5 a 7.</i>	41
<i>Tabela 7 - Resultados parâmetros obtidos nos ensaios de lixiviação: pH 8 a 10.</i>	41
<i>Tabela 8 - Resultados dos parâmetros obtidos no ensaio de lixiviação com água: água “pura”.</i>	41
<i>Tabela 9 - Lixiviação segundo a norma ABNT NBR 10.005.</i>	49
<i>Tabela 10 - Média e desvio padrão dos resultados obtidos no ensaio de lixiviação ABNT 10.005. Comparação com os valores preconizados na norma ABNT 10.004.</i>	50
<i>Tabela 11 - Metais encontrados no extrato solubilizado. Limite de detecção do aparelho e comparação com os valores estabelecidos na norma ABNT 10.004.</i>	50
<i>Tabela 12 – Parâmetros físico-químicos obtidos no extrato solubilizado de 4 dias.</i>	51
<i>Tabela 13 - Parâmetros físico-químicos obtidos no extrato solubilizado de 7dias.</i>	51
<i>Tabela 14 - Organismos imóveis/mortos no bioensaio com extrato solubilizado de 4 dias - 48h.</i>	52
<i>Tabela 15 - Organismos imóveis/mortos no bioensaio com extrato solubilizado de 7 dias - 48h.</i>	52

SUMÁRIO

1. Introdução.....	11
2. Objetivos	13
3. Caracterização da Área.....	13
3.1 Localização	13
3.2 Geologia.....	14
3.3 Bioma.....	15
3.4 Clima.....	15
3.5 Hidrologia	15
4. Revisão Bibliográfica.....	16
4.1 Histórico da contaminação no Vale do Ribeira.....	16
5. Materiais e Métodos.....	24
5.1 Amostragem e pré-tratamento das amostras	24
5.2 Caracterização físico-química	26
5.2.1 Densidade Real	26
5.2.2 Granulometria	26
5.2.3 Microsonda eletrônica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	26
5.2.4 Parâmetros físico-químicos	27
5.2.5 Fluorescência de raios X	28
5.2.6 Espectrofotômetro de absorção atômica.....	29
5.3 Ensaio de liberação de metais com variação de pH.....	29

5.3.1 Ensaio com agitação manual e variação de tempo e pH	29
5.4 Ensaio de lixiviação, solubilização e toxicidades	31
5.4.1 Lixiviação	31
5.4.2 Solubilidade	31
5.4.3 Toxicidade	31
6. Resultados e Discussão	32
6.1 Caracterização físico-química	32
6.2 Ensaio de liberação de metais com variação de pH.....	40
6.3 Lixiviação, solubilização e ecotoxicologia aquática – ABNT NBR	49
7. Conclusão	53
8. Recomendações	54
9. Referências Bibliográficas.....	55

1. INTRODUÇÃO

É indubitável que o planeta em que habitamos possui todos os recursos para nossa sobrevivência. Da mesma forma, não existem mais dúvidas de que as formas como estamos explorando estes mesmos recursos vem prejudicando a dinâmica de sobrevivência do próprio planeta Terra.

Segundo Tucci (2008) apesar de muitos países demonstrarem esforços para enquadrarem-se no chamado “desenvolvimento sustentável”, o Brasil ainda está vivenciando a fase higienista. Esta fase caracteriza-se por medidas corretivas para atenuar impactos causados pela exploração desenfreada dos recursos e evitar a proliferação de doenças originadas pela explosão do crescimento populacional. Sendo assim, segundo o mesmo autor, a qualidade de nossas vidas depende da harmonia entre homem e natureza.

A indústria de base, também denominada de bens de produção ou pesada, tem por finalidade fornecer a matéria-prima para os processos de outras indústrias. O tipo de intervenção que esta atividade produz traz consigo impactos que torna extremamente frágil a recuperação do ambiente, e, na maioria dos casos, a contaminação perdura por anos e afeta até gerações que sequer acompanharam seu auge.

Principalmente em países em desenvolvimento, como o Brasil, ainda se vêem casos de negligência ou ineficiência por parte dos gestores públicos e de empresas privadas com relação às medidas preventivas e mitigadoras e ao monitoramento destas contaminações (ANJOS, 2003).

Um dos casos brasileiros mais conhecidos é o da região próxima às instalações da indústria metalúrgica Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda., localizada em Santo Amaro da Purificação, na Bahia, no Recôncavo Baiano, às margens do rio Subaé. Nesta cidade, o início das atividades de fundição do minério ocorreu em 1960, finalizando-se em 1993. O principal passivo ambiental gerado foi a escória contaminada por metais que foi utilizada pela população de Santo Amaro para pavimentar ruas, aterros, jardins, pátios de casas, praças e áreas escolares (ANJOS, 1998).

Várias pesquisas foram realizadas na região de Santo Amaro da Purificação enfocando a contaminação, seus efeitos e medidas de mitigação dos impactos causados pela deposição inadequada da escória. Na década de 90 foi realizada uma avaliação sobre a exposição de populações humanas a metais no Recôncavo Baiano (TAVARES & CARVALHO, 1992); Anjos & Sánchez (2001) fizeram um Plano de Gestão para sítios contaminados, utilizando o caso da Plumbum S/A do mesmo município; Carvalho et al. (2003) realizaram importante avaliação do chumbo presente no sangue de crianças e sobre o passivo ambiental; outro estudo da avaliação de risco à saúde humana foi realizado por Silva (2003); Alcântara (2010) produziu vídeo para divulgar a contaminação; Rabelo (2010) estudou a contaminação remanescente de chumbo e cádmio do solo superficial do sítio urbano e do entorno de Santo Amaro, buscando avaliar e separar as contribuições provenientes da utilização de escória e da deposição das antigas emissões atmosféricas geradas pela Plumbum. Diante destes fatos, considera-se de suma importância a pesquisa e divulgação das atividades humanas e suas conseqüências negativas ao ambiente e à própria espécie.

A mesma empresa Plumbum S/A, instalada em Adrianópolis, no Paraná, depositou no rio Ribeira de Iguape, por aproximadamente 40 anos, o rejeito de beneficiamento do minério de chumbo e a escória de fundição. Vários trabalhos foram realizados na região com o objetivo de verificar o grau de contaminação produzida por estas atividades (EYSINK ET AL., 1990; COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB, 1991; MORAES, 1997; CORSI, 1999; CASSIANO, 2001; SÍGOLO ET AL., 2003; FIGUEIREDO, 2005; LOPES JR., 2005; GUIMARÃES, 2007; GUIMARÃES & SÍGOLO, 2008a, b; SESA, 2008; KUMMER, 2008; SOUSA, 2011; MOREIRA, 2011; RODRIGUES ET AL., *no prelo*).

Neste contexto, esta pesquisa tem como proposta a avaliação da contaminação e toxicidade das escórias coletadas em um depósito (volume aproximado de 200.000 m³), na região do Vale do Ribeira.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a liberação e toxicidade de metais provenientes da escória de fundição da metalúrgica Plumbum S/A inserida na região do Vale do rio Ribeira de Iguape, em Adrianópolis (Paraná).

3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

3.1 Localização

A bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape está localizada nos estados do Paraná e São Paulo. As coordenadas geográficas da área são: latitudes $24^{\circ} 00' S$ e $24^{\circ} 45' S$ e longitudes $47^{\circ} 30' W$ e $49^{\circ} 30' W$. A figura 1 exibe o mapa de localização desta bacia e da Plumbum.

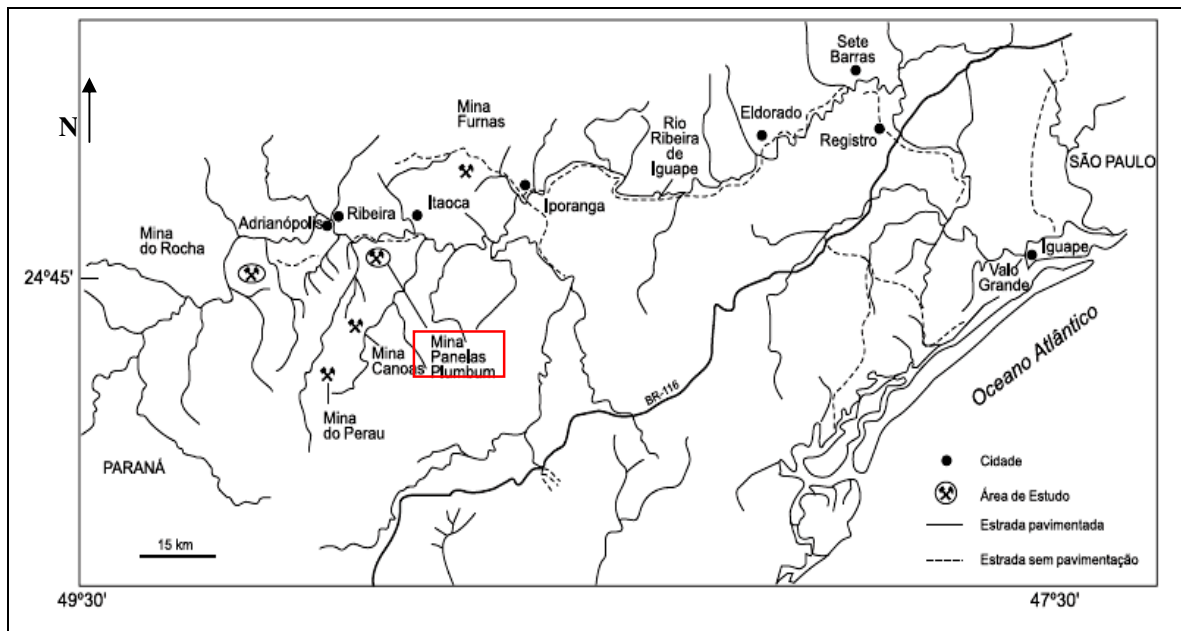


Figura 1 - Localização de Adrianópolis (PR) e área de estudo. Modificado de Moraes (1997).

3.2 Geologia

Esta bacia é caracterizada por possuir uma grande variedade litológica. Segundo Theodorovicz & Theodorovicz (2007), ocorrem os seguintes domínios na região:

- **Domínio 1:** planícies aluviais, conhecidas como várzeas (terrenos geologicamente novos), sustentadas por sedimentos quaternários relacionados ao atual ciclo de erosão;
- **Domínio 2:** sedimentos terciários e quaternários de deposição fluvial, correlacionados à Formação Pariquera-Açu;
- **Domínio 3:** sedimentos terciários – Bacia Sedimentar de Curitiba;
- **Domínio 4:** intrusivas básico-alcálicas mesozóicas;
- **Domínio 5:** diques de rochas básicas mesozóicas;
- **Domínio 6:** seqüências sedimentares devonianas (formações Furnas e Ponta Grossa), associadas à Bacia do Paraná;
- **Domínio 7:** sedimentos cambrianos da Formação Camarinha;
- **Domínio 8:** rochas graníticas proterozóicas tardi e pós-tectônicas;
- **Domínio 9:** seqüências metavulcanossedimentares proterozóicas correlacionadas aos grupos Açungui e Setuva;
- **Domínio 10:** rochas graníticas proterozóicas sintectônicas;
- **Domínio 11:** rochas granito-gnaiss-migmatíticas proterozóicas e arqueanas.

Ainda segundo este Atlas, a região de Adrianópolis pode ser considerada como potencial para exploração de mineralizações metálicas do grupo dos sulfetos (Cu, Pb, Zn, Au e Ag).

Segundo Daitx (1996) a região do Vale do Ribeira insere-se no domínio de duas grandes unidades geotectônicas, denominadas faixa de dobramentos Apiaí (que contém, basicamente, todo o minério de chumbo) e maciço de Joinville. Ainda segundo este autor, a geologia do Vale é caracterizada pela presença de faixas com estruturação geral NE-SW, alternando conjuntos de metamorfitos de baixo e/ou médio grau, complexos granitóides e complexos gnáissico-granitóides.

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

3.3 Bioma

Conforme o Decreto 750/93 e mapa do IBGE dos biomas brasileiros, a região da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos em que está inserido o rio Ribeira de Iguape possui predominância de Mata Atlântica.

3.4 Clima

Em geral pode-se classificar o clima da região da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape como sendo tropical úmido com pouca variação entre a área costeira e o alto da serra de Paranapiacaba (SÃO PAULO, 1992 apud GUIMARÃES, 2007).

Segundo a classificação de Köppen, a maior parte da Bacia está inserida no clima subtropical úmido, com verão quente e úmido (CETEC, 1999). Este clima pode ser associado ao bioma típico da região, em que se tem alta umidade, verão chuvoso e inverno seco.

3.5 Hidrologia

Segundo CETEC (1999) a Bacia Hidrográfica do rio Ribeira de Iguape tem por limites ao norte a Bacia Hidrográfica do rio Tietê, ao sul a do rio Iguazu, a leste pequenos cursos d'água da vertente atlântica e a oeste a Bacia do Paranapanema; o exutório desta bacia se encontra no Oceano Atlântico.

O período de maior vazão é verificado de janeiro a fevereiro, período de elevada pluviosidade, e de abril a agosto inicia-se o período de estiagem (baixa pluviosidade), tendo como consequência menores vazões no rio (GUIMARÃES, 2007).

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 *Histórico da contaminação no Vale do Ribeira*

Esta área vem sendo alvo de exploração de minérios desde o século XVII, com o início do “ciclo do ouro” (BRAGA, 1999 apud SESA, 2008). Segundo Morgental et al. (1975) apud SESA (2008) o potencial da região para a mineração de chumbo foi descoberto e documentado próximo ao século XIX, sendo que nesta época foram reconhecidas as galenas argentíferas por Luiz D’Orbam.

Conforme Corsi (1999), a produção de chumbo, zinco e prata atingiu por volta de 3.000 t/ano no período de 1919 a 1995, procedentes de 9 minas, das quais 6 estão localizadas no estado do Paraná (Panelas, Rocha, Barrinha, Perau, Canoas e Paqueiro) e 3 no estado de São Paulo (Furnas, Lageado e Espírito Santo).

A metalúrgica Plumbum S/A iniciou sua operação em 1945 na região de Adrianópolis; possuía, em suas instalações, bateria fixa de sinterização ustulante, forno de redução (1 m²) e bateria de panelões aquecidos à lenha. Em 1950 houve uma modernização da metalúrgica, que adquiriu, na época, uma máquina de sinterização e novos panelões a *fuel oil* na refinaria. Com este aporte a metalúrgica produzia nos primeiros anos de funcionamento aproximadamente 3000 t/ano de chumbo (SESA, 2008).

Os processos realizados pela Plumbum dos quais se sabe que a escória era gerada podem ser melhor visualizados no fluxograma a seguir.

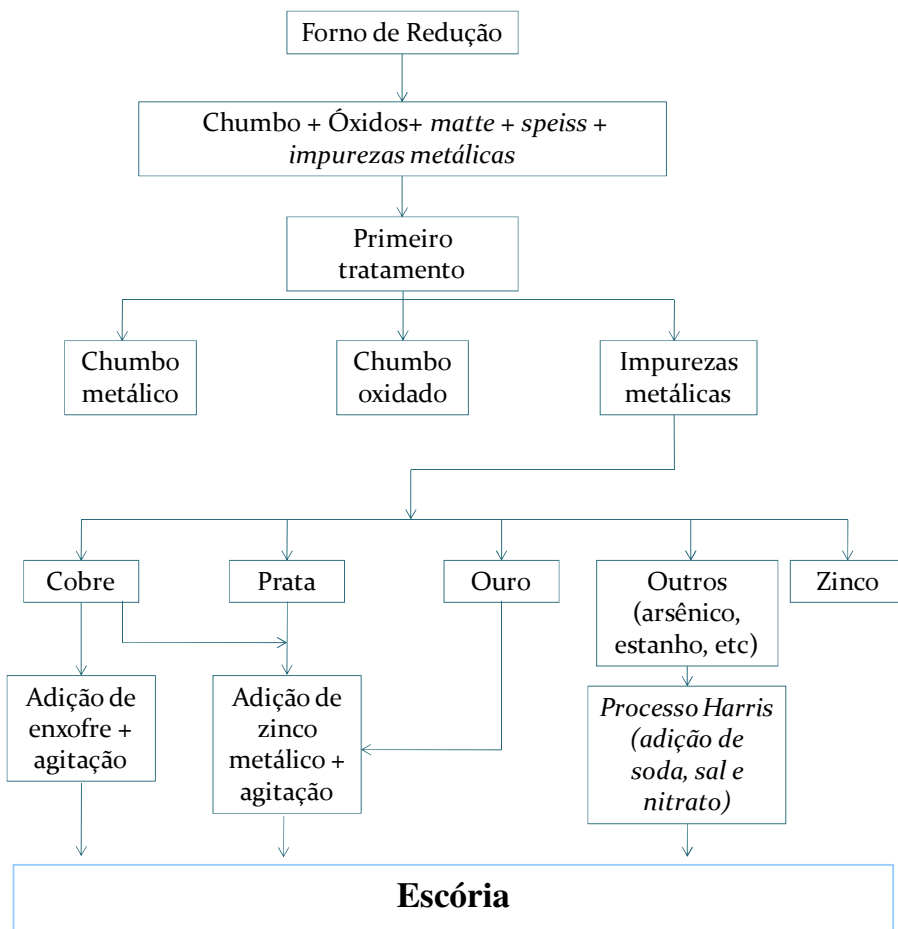
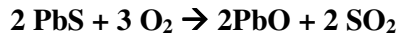


Figura 2 - Fluxograma simplificado dos processos que geram a escória.
Modificado de SESA, 2008.

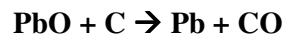
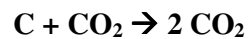
Após passar pelo forno de redução o chumbo continha muita impureza; o primeiro tratamento consistia em deixar o chumbo a baixas temperaturas, para que as impurezas flotassem; a espuma resultante juntamente com o óxido de chumbo e o chumbo metálico eram, então, arrastados mecanicamente. Para obter o chumbo refinado era necessário retirar ainda as impurezas metálicas (Cu, Ag, Zn, Au, entre outros), como mostra a figura 2. A separação do cobre era realizada com a adição de enxofre e agitação; para separar a prata era adicionado zinco metálico e também necessitava de agitação, porém, o cobre e o ouro também eram separados, pois possuíam afinidade por este processo. Outras impurezas, como o arsênico e o estanho eram separados pelo processo Harris, em que se adicionava soda, sal e nitrato para que fosse completo (SESA, 2008).

De acordo com Santos (1993) apud Anjos (1998), a sinterização consiste, basicamente na ustulação da galena:



Estes processos são realizados para remover o enxofre na forma de SO_2 e SO_3 e eliminar, por volatilização, as impurezas indesejáveis.

A redução do sínter consiste na redução de óxido de chumbo pelo monóxido de carbono. Basicamente:



A partir da Tabela 1 pode-se verificar quais matérias-primas eram utilizadas nos processos da metalúrgica.

Tabela 1 – Matéria - prima consumida pela Plumbum S/A no processo de fundição.

Natureza	Unidade	Quantidade/ano Década de 70	Quantidade/ano Década de 90
NaCl	Kg	6.000	
Salitre	Kg	9.000	
Concentrado (EUA)	Ton	15.000	88
Minérios brutos - Mina de Panela	Ton	41.000	6
Minérios brutos - Mina de Rocha	Ton	25.000	
Coque	Ton	3.600	13
Enxofre	Ton	12	
NaOH	Ton	84	
Zinco	Ton	120	0,37
Metil isobutil carbinol	Kg	2.100	
Amil xantato	Kg	6.800	
Cianeto de sódio	Kg	1.800	
Cal e bissulfito de sódio		Usado esporadicamente	
Carbonato de sódio	Kg	1.300	
Sulfeto de sódio	Kg	55.000	
Silicato de sódio	Kg	24.000	
Soda cáustica	Kg		63
Nitrato de sódio	Kg		51
Cloreto de cálcio	Kg		6
Cloreto de sódio	Kg		3

Fonte: Processo de licenciamento IAP, 1974; extraído de SESA (2008).

O relatório apresentado pela metalúrgica à Superintendência de Recursos Hídricos e Meio Ambiente (SUREHMA), atual Instituto Ambiental do Paraná (IAP), explica que a escória era, inicialmente, solidificada em potes de ferro fundido e disposta nas vizinhanças da companhia; posteriormente, esta solidificação foi substituída pela granulação, processo no qual as escórias em estado líquido (perto de 1200°C) entravam em contato com jato de água. Após passarem por este processo, as escórias eram lançadas diretamente no rio (THEODOROVICZ & THEODOROVICZ, 2007).

Este lançamento ocorreu por aproximadamente 40 anos. A partir da década de 90 a escória passou a ser disposta diretamente sobre o solo nas imediações das áreas de beneficiamento e fundição, sem que um planejamento fosse realizado para tal (FRANCHI, 2004). Esta escória é resultado da deposição de 1991 a 1995, permanecendo exposta até o ano de 2006. A partir desta data, a escória foi removida para o aterro de resíduos construído pela Plumbum, sendo este mantido sem nenhuma identificação e com livre acesso, localizando-se próximo ao rejeito (a 50 m, aproximadamente, rio Ribeira de Iguape). A escória foi recoberta por solo argiloso e vegetação rasteira (SESA, 2008).

Eysink et al. (1988) já apontavam que a concentração de chumbo era maior no Alto Vale do Ribeira, região de Adrianópolis, a qual se localiza à jusante da mineradora Rocha e da Plumbum S/A. Os mesmos também afirmavam a existência de 20 aglomerados urbanos na região que utilizavam a água do próprio rio como abastecimento (o que ainda deve ocorrer atualmente).

Outro local que se encontra em situação semelhante é a região do município de Santo Amaro da Purificação, no Recôncavo Baiano. Neste município, a empresa Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda. (mesmos donos da Plumbum S/A) também gerou um passivo ambiental pelo depósito de escória, sendo esta abandonada em 1993; estima-se que tenha produzido e depositado 490.000 t de escória indiscriminadamente (ANJOS & SÁNCHEZ, 2001).

Ainda segundo estes autores, entre os anos de 1994 e 1995 foi solicitado à Plumbum que fizesse um teste para caracterizar a toxicidade da escória; o resultado foi a classificação deste resíduo como tóxico de classe I – Perigoso.

A contaminação proveniente deste resíduo perigoso foi verificada por algumas pesquisas realizadas na região, como a de Carvalho et al (2003), os quais concluíram em seu artigo que o passivo ambiental deixado pela fundição do chumbo nesta região é um fator de risco para a elevação dos níveis de chumbo no sangue de crianças. Rabelo (2010) ressalta a presença da escória em residências e no sítio urbano de Santo Amaro da Purificação, e ainda que poluição gerada pela deposição das emissões atmosféricas também contribui para a contaminação.

Diante disto, algumas ações para remediação desta área foram propostas e estudadas. Anjos (2003) concluiu que a utilização de wetlands (zonas alagadiças) em Santo Amaro da Purificação, Bahia, mostrou-se eficiente para o controle sobre a escória contaminada por metais. A utilização de fósforo para remediação de solos contaminados por chumbo, segundo Kede et al. (2008), mostrou que é provocada alteração na forma geoquímica do metal, o que reduziu sua solubilidade; entretanto, esta capacidade de imobilizar o chumbo é dependente de fatores como tipo da fonte e da aplicação do fósforo, tipo de solo, concentração do metal e do tempo após aplicação dos fosfatos.

Neste contexto, compreende-se a necessidade de conhecer o comportamento de metais no ambiente, a contaminação gerada e suas dimensões, para que se torne possível o planejamento e a aplicação de medidas mitigadoras.

O relatório técnico da International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC (2002) apresenta importante discussão acerca do termo “metal pesado” utilizado por décadas para definir metais ou semimetais (metalóides) associados à contaminação e potencial toxicidade e ecotoxicidade. Alguns termos mais comuns e suas designações, segundo este mesmo relatório, são apresentados a seguir:

Metal pesado: termo impreciso utilizado para se referir tanto ao elemento como para seus compostos. Basicamente caracterizado por sua densidade, porém, este parâmetro não auxilia na compreensão de suas propriedades biológicas;

Metal essencial: aquele necessário para um ciclo de vida completo de um organismo, sendo que sua ausência provoca sintomas de deficiência;

Metal tóxico: termo ligado à toxicidade, também utilizado para se referir ao elemento e seus respectivos compostos. Entretanto, impreciso, pois esta característica varia de organismo a organismo, e deveria ser definida por uma curva de dose-resposta;

Metal disponível (biodisponível): encontrado em uma forma facilmente assimilável pelos organismos;

Metal traço: encontrado em baixas concentrações (ppm ou menos).

No presente trabalho, será utilizado apenas o termo metal.

A seguir uma breve explanação sobre os metais estudados no presente trabalho:

- **Chumbo:** um membro do grupo IV A, pode formar derivados orgânicos, utilizado em indústrias de tinta, baterias, tubulações e como aditivo em derivados de petróleo. Podem estar no ambiente em formas inorgânicas, como Pb(II), e orgânicas, como Pb (IV) (MARTYN, 1988). Uma variedade de organismos aquáticos podem assimilar o chumbo no organismo e acumular altas concentrações, o tempo de residência parece estar associado à rota de absorção. Compostos orgânicos de chumbo (sobretudo formas metiladas) são mais

lipofílicos (associam-se com lipídeos), sendo absorvidos e acumulados prontamente (PAIN, 1995). O zinco e o chumbo estão freqüentemente associados em campo. Os minerais mais comuns destes metais são a esfalerita e a galena (MARTYN, 1988);

- Zinco: apenas um estado de oxidação é estável, o zinco (II), sendo o intermediário entre ácidos fracos e fortes. O uso generalizado do zinco faz com que a contaminação seja um sério problema, principalmente em estudos com baixas concentrações (MARTIN et al. apud MARTYN, 1988);

- Cádmiio: usualmente utilizado em galvanoplastias e como constituinte de pigmentos e estabilizantes de plástico. Outras fontes de cádmio podem ser fertilizantes fosfatados e drenagens de minas. Como mostram alguns estudos, o cádmio se acumula nos tecidos dos organismos, porém, dificilmente será “transportado” pela cadeia alimentar (ZAGATTO & BERTOLETTI, 2006);

- Cobre: o cobre pode ter compostos estáveis em mais de um nível de oxidação. O cobre (II) é o nível mais comum de oxidação, encontrado como complexos aquosos; complexos insolúveis de cobre (I) também são estáveis. Já complexos de cobre (III) são relativamente instáveis em ambientes aquáticos e, por isso, encontrados em menor quantidade. (MARTYN, 1988). Nos ecossistemas aquáticos, a concentração, a biodisponibilidade e o potencial para a bioacumulação dependem de alguns parâmetros, como a dureza, a alcalinidade, a força iônica, pH, potencial redox, presença de ligantes para complexação, teor de carbono orgânico e interação entre sedimento e água (ZAGATTO & BERTOLETTI, 2006).

A especiação de metais é a chave para compreender seu comportamento no ambiente e seus efeitos na biota, e pode ser definida como a distinção de diferentes espécies de metais em baixas concentrações. Uma das formas de realizar esta distinção é

através da separação entre o que é a fração filtrável do que é particulado (o que passa por poros de 0,45 μm). A partir desta definição, material particulado pode ser entendido como aqueles adsorvidos em substâncias húmicas ou outras superfícies e os acumulados em organismos. Informações detalhadas da especiação podem ser adquiridas por técnicas, como métodos eletroquímicos e a espectrometria de absorção atômica (MARTYN, 1988).

Alguns fatores são determinantes para a especiação, como o (pH) o qual mensura os efeitos de acidez ou alcalinidade provocados pela liberação e combinação de íons H^+ e/ou OH^- com outros elementos (ROSENBERG & EPSTEIN, 1997); potencial redox (Eh), o qual procura medir o potencial de oxidação ou redução dos elementos e compostos, comparando-os a um eletrodo de hidrogênio (APPELO & POSTMA, 1994) e Condutividade Elétrica (CE), que baseia-se na condução de eletricidade causada pela movimentação independente dos íons em solução.

Além da especiação, é importante compreender os mecanismos de transporte: difusão, que pode ser entendida como o transporte químico por diferença de concentração; advecção, a qual compreende a parte física, ou seja, apenas o movimento do solvente simultaneamente ao soluto; a dispersão, que ocorre quando o soluto encontra um meio aquoso; e a atenuação ou retardo, sendo o principal fenômeno não biológico que retarda o transporte de metais no solo a sorção (adsorção, precipitação e intrusão (SOARES et al., 2008).

Devido a sua tendência em formar ligações reversíveis com grande número de compostos, os metais participam do ciclo geobiológico global no qual a água tem papel principal (TOMAZELLI, 2003). Dependendo de sua concentração, estes elementos podem gerar alterações no ambiente, devido, principalmente, às propriedades de persistência e bioacumulação, sendo esta causa de sérios problemas toxicológicos para os organismos vivos (GUIMARÃES, 2007). A figura abaixo ilustra esse ponto.

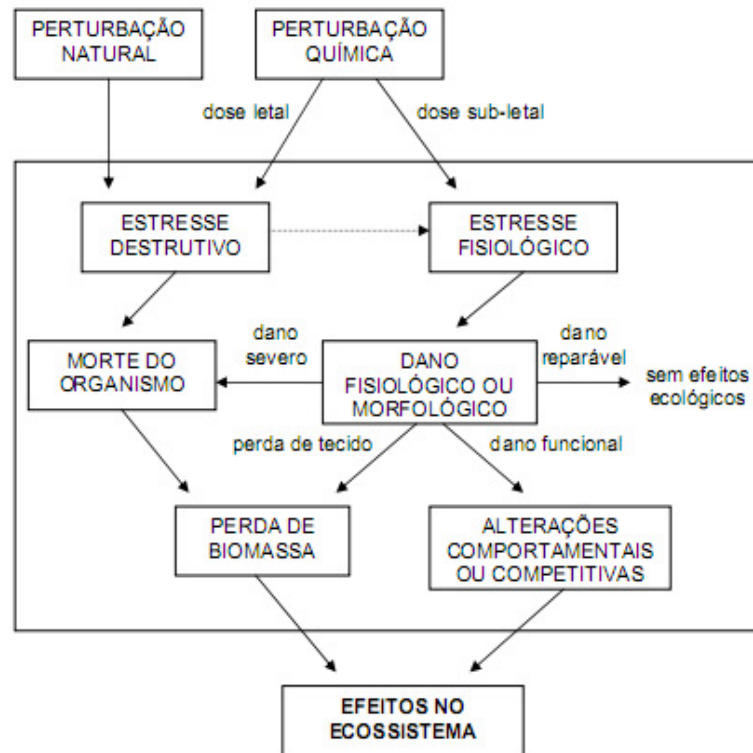


Figura 3 - Caminhos de perturbações físicas e químicas dos contaminantes, causando alterações nos ecossistemas (danos severos e danos funcionais). Extraído de Weinstein e Birk (1989).

A toxicidade é uma propriedade relativa de uma substância química que consiste em seu potencial de causar danos aos organismos vivos. É função da concentração da substância química e da duração da exposição do organismo a esta concentração (RAND & PETROCELLI, 1985).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Amostragem e pré-tratamento das amostras

De 1991 a 1995, os resíduos derivados da fundição do minério de chumbo (escórias), foram depositados na forma de pilha, diretamente sobre o solo, sem qualquer tratamento prévio, no terreno pertencente à antiga usina Plumbum S/A, município de Adrianópolis – Paraná (Figura 3).



Figura 4 - Pilha de escória coletada em Adrianópolis (PR).
Fonte: Guimarães (2007); Guimarães e Sígolo (2008).

Atualmente, essa escória foi transferida para o outro lado da estrada, mesmo local de deposição dos rejeitos provenientes do beneficiamento do minério (rejeito do beneficiamento), distando 50 m do antigo depósito e 50 m do rio Ribeira de Iguape. Sobre a escória foi aplicada camada fina de solo, insuficiente para cobrir a mesma, que permanece visível e passível de lixiviação (Figura 4).



Figura 5 - Escória com fina camada de solo, permanecendo visível e passível de lixiviação.

O material empregado nessa pesquisa foi coletado superficialmente por uma pá e foi armazenado em saco de polietileno, sendo descartado o solo usado na cobertura. Tal coleta foi realizada em agosto de 2010, no novo local de deposição da escória.

O pré-tratamento das amostras consistiu em secagem (temperatura ambiente, por aproximadamente uma semana) e quarteamento para fornecimento de alíquotas necessárias às diversas caracterizações e análises laboratoriais (granulometria,

densidade real, microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios-X (FRX), ensaio de lixiviação e testes da ABNT-NBR 10.005, 10.006 e 12.713).

5.2 Caracterização físico-química

A caracterização físico-química da escória consistiu da determinação de sua densidade, ensaios granulométricos, análises em microscópio eletrônico de varredura e microsonda (visando verificar a morfologia e a composição dos grãos de escória), determinação dos parâmetros físico-químicos (pH, Eh e Condutividade Elétrica) e determinação da composição química desse material.

5.2.1 Densidade Real

A determinação da densidade real foi realizada utilizando-se o método de ensaio previsto na norma DNER – ME 093/94 do Departamento Nacional de Estradas de Rodagem.

Este método foi realizado no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP).

5.2.2 Granulometria

A análise granulométrica foi realizada segundo a norma da ABNT – MB 32 (NBR 7181). Esse procedimento foi realizado no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC - USP.

5.2.3 Microsonda eletrônica e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fotomicrografias (MEV) foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD, operando

com feixe de elétrons de 20 kV. As amostras foram recobertas com 10 nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC Liechtenstein).

A análise com EDS (Energy Dispersive Spectrometry) 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. Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20kV e distância focal de 25mm.

5.2.4 Parâmetros físico-químicos

O pH das soluções (extrato lixiviado, solubilizado e ensaio com variação de pH) foi obtido com pHmetro Digimed DH 21 (Figura 5).



Figura 6 - pHmetro: Digimed DH 21.

A condutividade elétrica (CE) foi obtida com condutivímetro Analyser 650 e o potencial de oxi-redução (Eh) com pHmetro Micronal B374 (figuras 6 e 7).



Figura 7 - Condutivímetro Analyser 650.

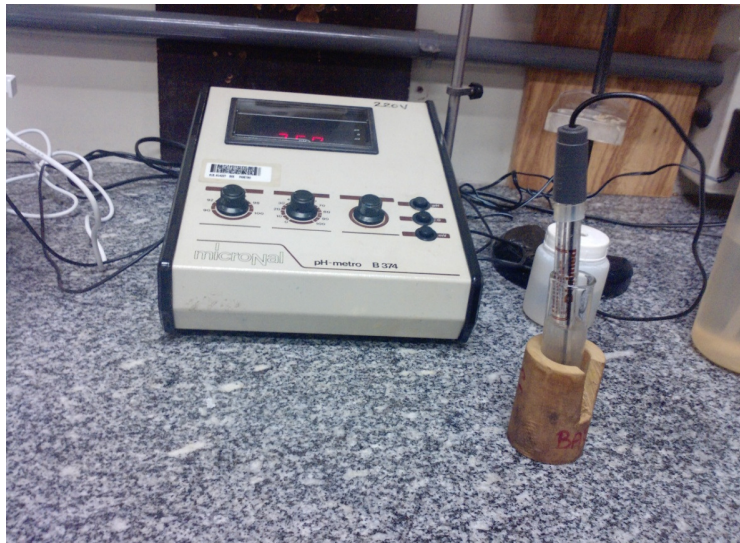


Figura 8 – pHmetro Micronal B374 (eletrodo de Eh).

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

5.2.5 Fluorescência de raios X

Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo – POLI – USP. O tratamento da

amostra envolveu: moagem em panela de ágata e preparo do pó em pastilha prensada. As pastilhas foram analisadas em Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X modelo Axios Advantage da Panalytical.

5.2.6 Espectrofotômetro de absorção atômica

As soluções resultantes dos ensaios de lixiviação e solubilização foram analisadas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Seqüência Rápida Varian modelo 240FS. A digestão das amostras foi realizada com o emprego de ácidos nítrico e clorídrico. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Saneamento e Hidráulica do Departamento de Hidráulica da EESC - USP.

5.3 Ensaios de liberação de metais com variação de pH

Este procedimento teve por objetivo simular o comportamento da escória (lixiviação dos metais com a variação do pH), quando submetida a condições extremas de acidez e alcalinidade. Além de simular seu comportamento em condições naturais (pH equivalente às condições naturais – pH da chuva).

5.3.1 Ensaio com agitação manual e variação de tempo e pH

Foram realizados 9 ensaios, com variações de pH de 2 a 10. Para tal, foram preparadas soluções com ácido clorídrico (HCl) diluído a 25% e hidróxido de sódio (NaOH) diluído a 25%, variando a dosagem de cada um dos reagentes conforme o pH desejado.

Para a realização desse ensaio, utilizou-se 250 mL de solução (com HCl e/ou NaOH, anteriormente descrita) e 50 g de amostra. Foram coletadas alíquotas de 10 mL (9 ensaios), de 20 em 20 minutos, durante 120 minutos (2 horas). Nas alíquotas coletadas foram realizadas medidas dos três parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE), sendo que as primeiras medições e coletas ocorreram logo após o contato da amostra com a solução (t=0 min).

Após esse período, as alíquotas foram coletadas de 40 em 40 minutos, até completarem-se 120 minutos (2 horas), sendo que a próxima e última coleta e obtenção de parâmetros foram obtidos após 120 minutos. Entre os intervalos das coletas os ensaios foram submetidos à agitação manual.

A exposição das amostras às soluções nos 9 ensaios com diferentes pH totalizaram 5 horas e 20 minutos de ensaio.

Posteriormente às medições, as soluções de 10 mL foram armazenadas em geladeira até sua análise (figura 8).



Figura 9 - Alíquotas obtidas no ensaio com variação do pH.

As amostras resultantes da última coleta (em cada ensaio) foram filtradas e armazenadas, também, em geladeira, para posterior análise. Essas soluções foram analisadas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica no Laboratório de Saneamento e Hidráulica do Departamento de Hidráulica da EESC – USP, como descrito anteriormente.

Todo o ensaio de liberação de metais com variação de pH foi realizado no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC - USP.

5.4 Ensaios de lixiviação, solubilização e toxicidades

5.4.1 Lixiviação

Para a obtenção do extrato lixiviado nos resíduos de mineração foram empregados os procedimentos contidos na norma da ABNT – NBR 10.005. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC- USP. A solução resultante da lixiviação foi analisada a partir da técnica de Absorção Atômica (anteriormente descrita).

5.4.2 Solubilidade

Para esse ensaio foi empregada a norma ABNT NBR 10.006, onde a escória fica em contato com água destilada por um período de 7 dias. Para acompanhamento da evolução da solubilização dos metais, testou-se intervalo mais curto de contato (4 dias).

Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC- USP. A solução resultante da solubilização foi analisada a partir da técnica de Absorção Atômica (anteriormente descrita) e foi empregada no ensaio de toxicidade.

5.4.3 Toxicidade

Para a determinação da toxicidade foi utilizada solução resultante do ensaio de solubilização (7 e 4 dias de repouso). O ensaio foi realizado conforme a norma técnica da ABNT- NBR 12.713 (Análise da toxicidade aguda a partir do método de ensaio com *Daphnia SSP.*).

Os procedimentos foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Recursos Hídricos e Estudos Ambientais (CRHEA) da EESC – USP.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização físico-química

Verificou-se, a partir do emprego de um ímã, que a escória no geral é magnética com algumas porções não-magnéticas. Desta forma, buscou-se avaliar se havia diferenças físicas e químicas entre esses dois materiais (magnético e não-magnético).

Para tanto, foram realizados ensaios de densidade real com amostras magnéticas e não-magnéticas. Os resultados obtidos nesses ensaios foram de 3,90 para amostra magnética e de 3,75 para não-magnética (relativas à água a 20°C).

Além dos ensaios de densidade, para determinar se havia diferença morfológica e composicional, foi realizada microscopia eletrônica de varredura com Energy Dispersive Spectrum (EDS) em amostras magnéticas e não-magnéticas. A figura 9 exibe grãos magnéticos, os quais apresentaram em sua composição: Fe, Zn, Pb, As e Ca (figura 10).

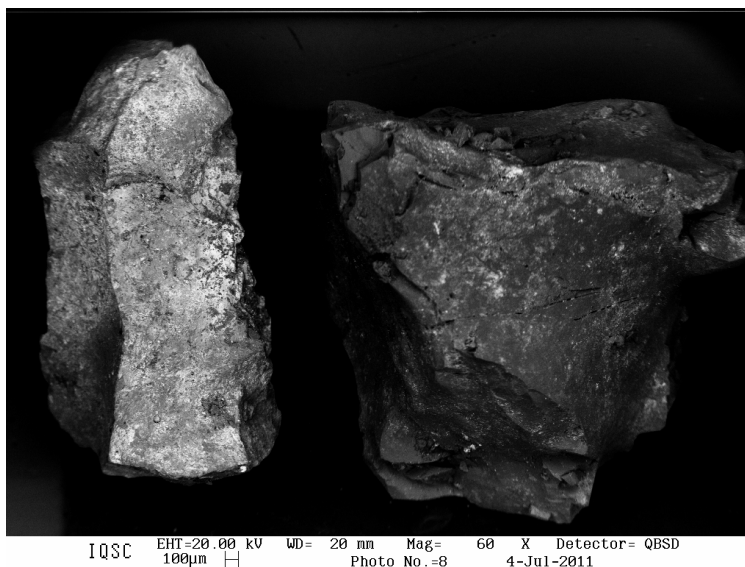


Figura 10 - Imagem com elétron retro-espalhado exibindo grãos de escória (porção magnética).

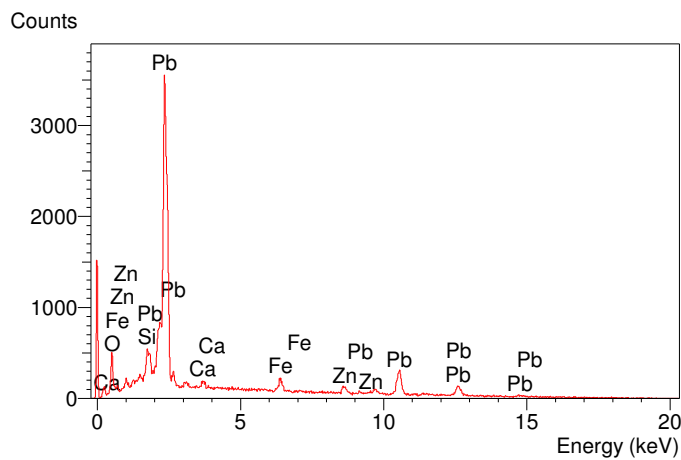


Figura 11 - Espectro EDS da imagem anterior

Na figura 9, no grão localizado à esquerda, foi realizado detalhamento em MEV, através de estudo da composição por área conforme exibido na figura abaixo, resultando no espectro EDS apresentado na figura 12.

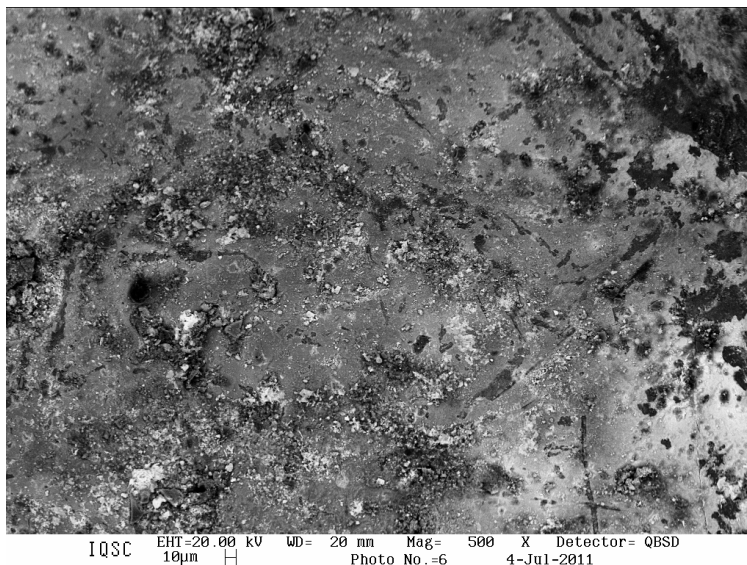


Figura 12 - Análise de área de um grão magnético de escória - grão da esquerda da figura 9.

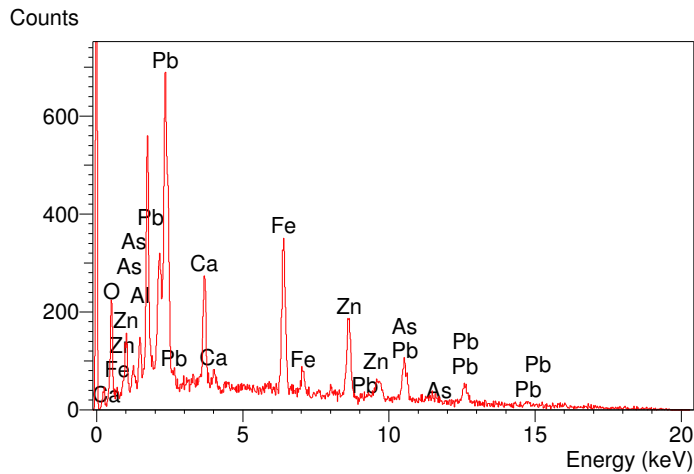


Figura 13 - Espectro EDS da área do grão exibido na figura anterior.

As fotomicrografias apresentaram morfologias distintas (área com rugosidade) para os diferentes grãos magnéticos, como pode ser observado na figura 14. A análise da composição desse material é idêntica à análise das outras feições (áreas lisas) observadas em diferentes grãos da escória.

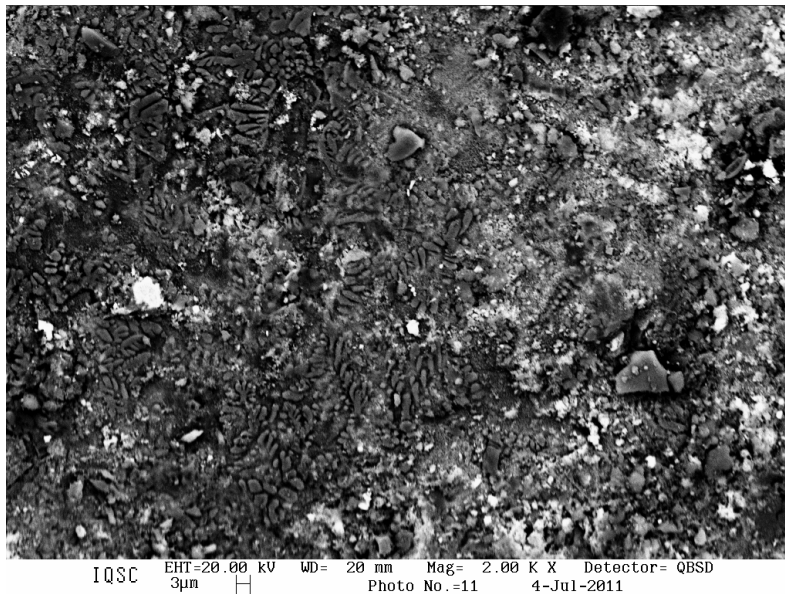


Figura 14 - Imagem retro-espalhada de grão de amostra de escória – morfologias distintas.

Conforme anteriormente citado, além dos grãos magnéticos, foram analisadas amostras de escória consideradas não-magnéticas, conforme a figura 14. Os espectros EDS (Figuras 15, 17 e 18) exibiram composição similar ao magnético, com pequena diferença quanto à concentração de Ca e Fe, no caso os grãos não-magnéticos são mais ricos em Ca e mais pobres em Fe.

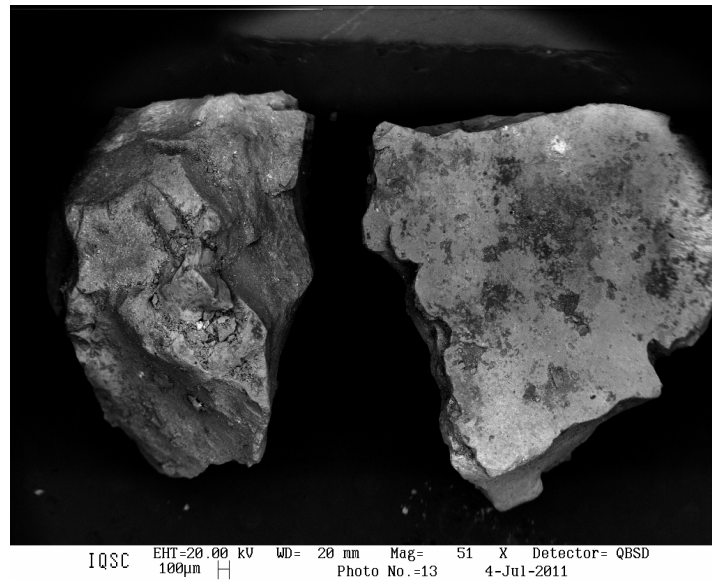


Figura 15 - Imagem com elétron retro-espalhado de grãos de escória não-magnética.

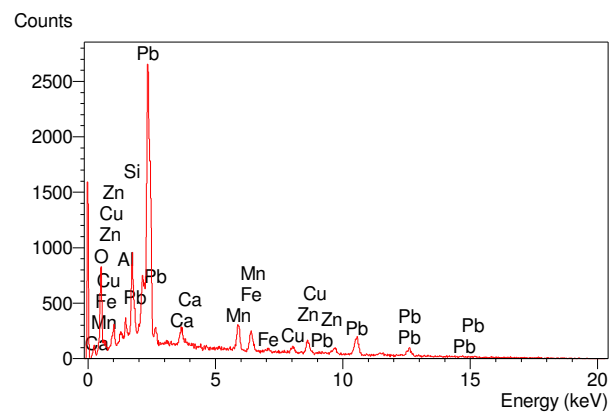


Figura 16 - Espectro EDS realizado em grão de escória não-magnética.

A imagem com elétron retro-espalhado facilita a identificação de metais, pois os locais com a presença desses aparecem mais claros, enquanto o restante é mais escuro. Isto pode ser observado pelas figuras a seguir e seus respectivos espectros EDS.

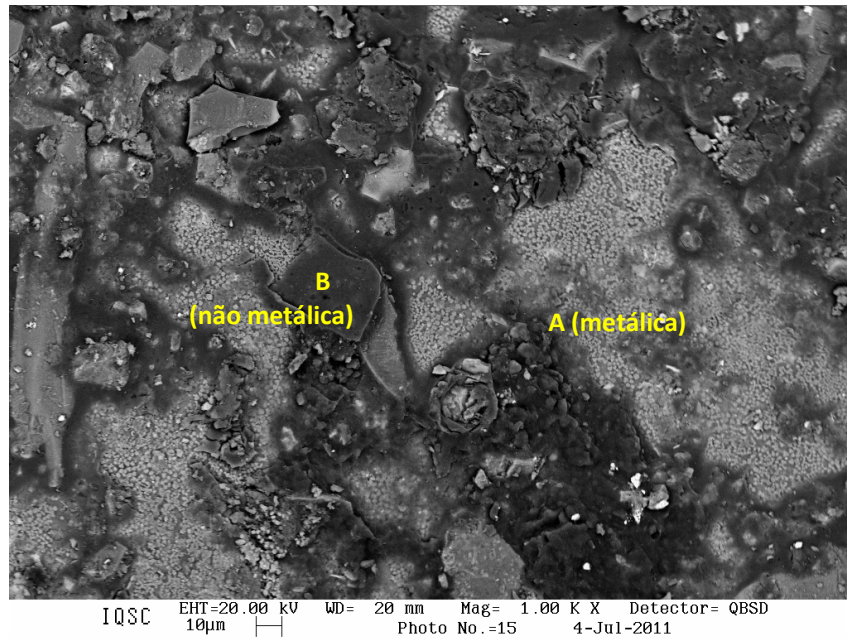


Figura 17 - Imagem com elétron retro-espalhado de amostra de escória não-magnética - grão da direita da figura 15.

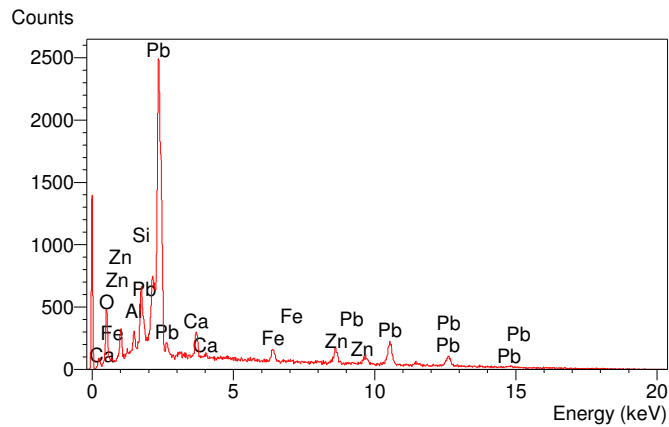


Figura 18 - Espectro EDS do ponto A exibido na figura 17.

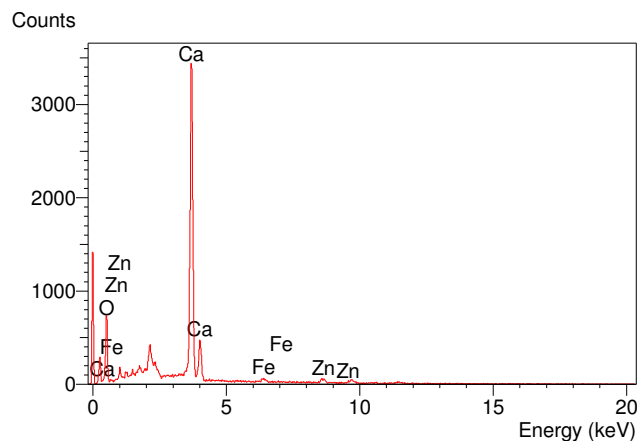


Figura 19 - Espectro EDS do ponto B da amostra de escória da figura 17.

Também na amostra de escória não-magnética foram observadas estruturas com morfologias diferenciadas, porém, com a mesma composição observada na maioria dos grãos.

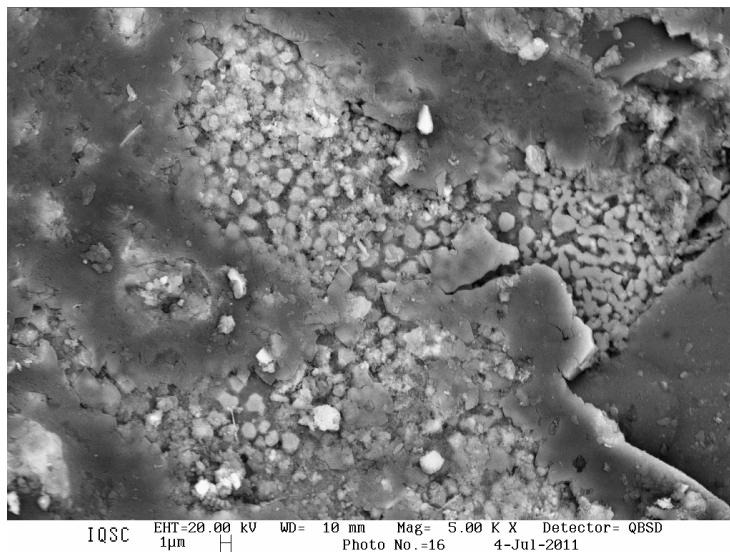


Figura 20 – Detalhe de uma porção com morfologia distinta em grão de escória não-magnética.

Além das análises anteriores, foram realizadas análises em fluorescência de raios X, visando determinar a composição desse material. Notou-se que este é composto

principalmente por Fe, Si e Ca, e secundariamente por Mg, Zn, Pb, S, Na, K, Mn, Ba, Ti e P (tabela 2).

Tabela 2 - Porcentagem de óxidos detectados em fluorescência de raio X - amostras de escória.

Óxidos	Amostras (%)				Média	Desvio Padrão
	A 1	A 2	A 3	A 4		
SiO ₂	21,65	21,94	22,10	21,94	21,91	0,19
Al ₂ O ₃	5,26	5,24	5,22	5,23	5,24	0,02
Fe ₂ O ₃	26,03	25,82	26,61	26,43	26,22	0,36
MgO	4,15	4,07	5,05	4,09	4,34	0,47
CaO	19,86	19,69	19,65	19,23	19,61	0,27
Na ₂ O	0,79	0,78	0,76	0,78	0,78	0,01
K ₂ O	0,65	0,66	0,65	0,64	0,65	0,01
P ₂ O ₅	0,17	0,16	0,17	0,16	0,17	0,01
MnO	0,36	0,36	0,36	0,34	0,36	0,01
TiO ₂	0,53	0,53	0,54	0,52	0,53	0,01
BaO	0,41	0,41	0,41	0,4	0,41	0,00
PbO	3,63	3,83	3,67	3,73	3,72	0,09
SO ₃	1,90	1,93	1,82	1,95	1,90	0,06
ZnO	12,90	12,76	12,89	12,95	12,88	0,08

Para obtenção de valores mais precisos quanto às concentrações de Pb, Zn, Cd, Fe, Cu e Cr, foram realizadas análises em espectrofotômetro de absorção atômica. Nestas análises, foi possível observar concentrações elevadas de Zn (154.200 ppm), Pb (66.900 ppm), Fe (140.400 ppm) e Cu (3.547 ppm), conforme tabela 3. Ainda conforme a mesma tabela pode-se verificar que as concentrações de Cd e Cr são as mais baixas dentre os elementos detectados.

Tabela 3 - Espectrometria de absorção atômica da amostra de escória.

Metais	Amostra de escória (ppm)
Zn	154200,00
Pb	66900,00
Cd	56,80
Fe	140400,00
Cu	3547,00
Cr (total)	30,80

Para complementar a caracterização, também foi realizado ensaio granulométrico, onde foi constatado que estes materiais pertencem à fração areia (muito grossa a grossa) conforme a tabela 4.

Tabela 4 - Análise granulométrica da escória.

Areia (%)						Argila (%)	Silte (%)
Total	MG	G	M	F	MF		
97,4	40,9	40,9	11,8	2,4	1,2	0,0	2,6

MG: muito grossa;

G: grossa;

M: média;

F: fina;

MF: muito fina.

Considerações sobre a caracterização físico-química

Conforme comentado nos resultados, o fato de alguns grãos não serem magnéticos pode estar associado a estes serem mais ricos em Ca e mais pobres em Fe, como apresentado anteriormente. Tanto os realizados nas amostras magnéticas quanto nas não-magnéticas apresentaram resultados similares, e disto prosseguiu-se a não necessidade de dividir as amostras nestas duas categorias nos outros ensaios.

Foi confirmada a presença dos metais provenientes dos minérios tratados na metalúrgica Plumbum S/A (Zn, Pb, Cu, Cd, As e Cr), tanto com o emprego de MEV/EDS como nas análises químicas (Fluorescência de Raio X e Absorção Atômica).

No geral, foi possível determinar que esta escória é magnética com granulometria predominante na fração areia e com elevadas concentrações de Pb e Zn. A variedade de elementos na composição da escória é reflexo tanto do minério e da rocha encaixante beneficiados pela Plumbum como dos materiais que foram utilizados no processo de fundição e separação das impurezas (Tabela 1).

É importante observar que as altas concentrações de cálcio encontradas podem influenciar na retenção dos metais, devido ao pH.

6.2 Ensaios de liberação de metais com variação de pH

Para avaliar a possível mobilidade ou não dos metais presentes na escória, em diferentes condições de pH, foram realizados ensaios de lixiviação com pH variando de 2 a 10. As tabelas abaixo apresentam os resultados dos parâmetros (pH, Eh e CE) obtidos em cada um dos ensaios.

Tabela 5 - Resultados dos parâmetros obtidos nos ensaios de lixiviação: pH 2 a 4.

Tempo (min)	pH 2			pH 3			pH 4		
	CE (μ S)	Eh (mV)	pH	CE (μ S)	Eh (mV)	pH	CE (μ S)	Eh (mV)	pH
0	2280,00	500,00	2,23	125,50	266,00	5,00	29,20	251,00	6,81
20	1447,00	468,00	2,62	123,70	217,00	5,58	32,90	245,00	7,06
40	948,00	370,00	3,71	124,50	206,00	5,86	41,10	228,00	7,38
60	923,00	300,00	4,42	130,20	214,00	6,32	46,60	180,00	8,09
80	921,00	256,00	4,76	134,40	269,00	6,57	51,50	212,00	8,19

Tabela 6 - Resultados dos parâmetros obtidos nos ensaios de lixiviação: pH 5 a 7.

Tempo (min)	pH 5			pH 6			pH 7		
	CE (μ S)	Eh (mV)	pH	CE (μ S)	Eh (mV)	pH	CE (μ S)	Eh (mV)	pH
0	10,70	277,00	7,60	18,50	219,00	8,60	18,60	276,00	8,93
20	21,30	231,00	8,63	22,30	230,00	8,89	27,60	260,00	9,02
40	25,60	210,00	8,82	26,90	225,00	8,92	36,90	252,00	9,10
60	29,40	242,00	9,06	27,50	213,00	8,97	38,20	245,00	8,90
80	31,90	233,00	8,98	30,20	216,00	9,01	42,50	240,00	9,01

Tabela 7 - Resultados parâmetros obtidos nos ensaios de lixiviação: pH 8 a 10.

Tempo (min)	pH 8			pH 9			pH 10		
	CE (μ S)	Eh (mV)	pH	CE (μ S)	Eh (mV)	pH	CE (μ S)	Eh (mV)	pH
0	23,10	266,00	9,03	19,20	213,00	9,12	31,30	293,00	9,60
20	32,40	256,00	8,85	26,50	288,00	9,16	36,10	216,00	9,36
40	37,10	248,00	8,94	31,40	175,00	8,99	37,70	155,00	9,54
60	41,10	242,00	8,97	31,30	156,00	9,19	39,40	156,00	9,58
80	43,50	232,00	9,02	35,10	153,00	9,19	42,20	172,00	9,42

Realizou-se também o mesmo ensaio com água deionizada, denominada neste estudo de “pura” por não se ter adicionado nenhum reagente (nem ácido, nem base).

Tabela 8 - Resultados dos parâmetros obtidos no ensaio de lixiviação com água: água “pura”.

Tempo (min)	Água pura		
	CE (μ S)	Eh (mV)	pH
0	0,88	319,00	7,27
20	20,60	271,00	9,10
40	27,50	256,00	9,19
60	32,50	248,00	9,24
80	34,40	244,00	9,28

A partir destes resultados, foram construídos gráficos para melhor visualização de sua evolução, e estes são apresentados a seguir.

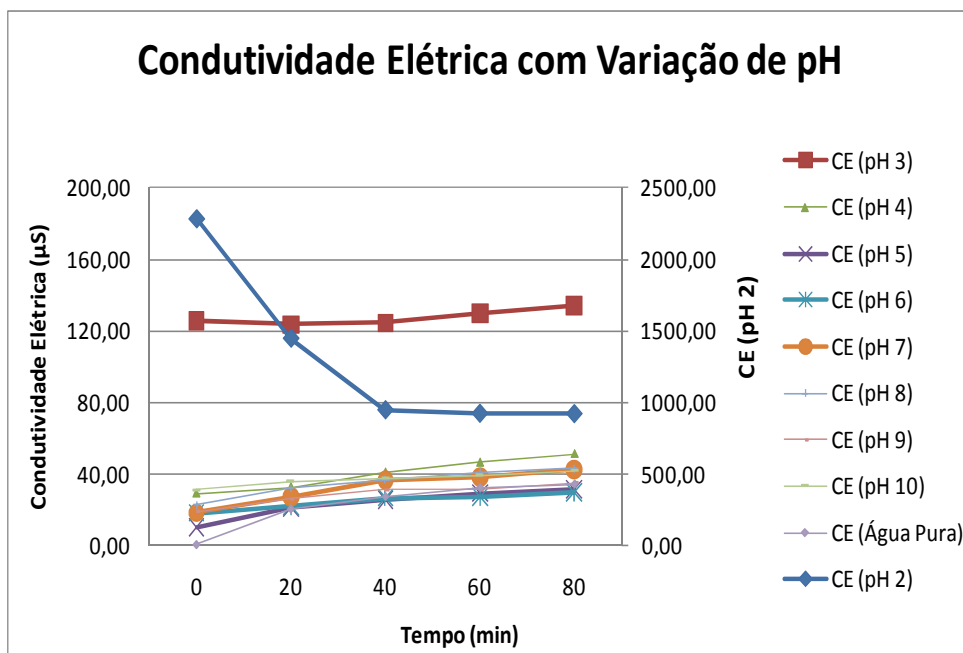


Gráfico 1 - Condutividade Elétrica ao longo do tempo em diferentes condições de pH.

Conforme exibido no gráfico 1, os valores de condutividade elétrica (CE) apresentaram a maior variação, em geral, nos primeiros momentos de contato entre a escória e as soluções (de 0 a 40 minutos, aproximadamente), praticamente estabilizando-se após esse tempo, ocorrendo o mesmo com a água. Os maiores valores de CE ocorreram em pH próximo a 2 (2.280,00 μS) e 3 (125,50 μS).

Em pH 2 foi possível observar uma tendência de queda da CE com o tempo, estabilizando-se após 40 minutos, aproximadamente. Isto pode ter ocorrido devido à solubilização dos íons em pH extremamente ácido, decorrentes tanto dos reagentes acrescidos como da liberação de elementos da escória no início do ensaio. A estabilização da CE, a partir de 40 minutos, pode estar relacionada às condições de equilíbrio do meio.

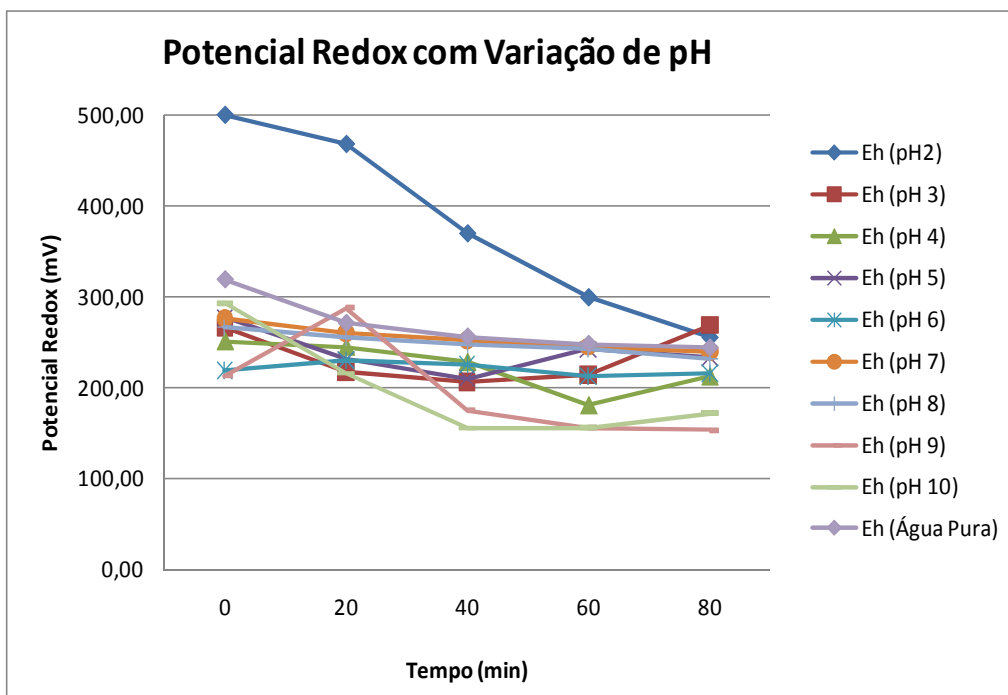


Gráfico 2 - Potencial redox ao longo do tempo em diferentes condições de pH.

O gráfico 2 foi elaborado com os valores de potencial redox (Eh) obtidos durante o ensaio. Neste, pôde-se observar que em pH 2 houve uma grande variação com tendência à diminuição do Eh com o tempo. Em outros pH, ocorreu certa tendência à diminuição do Eh e à estabilidade destes valores após 40 minutos, aproximadamente. Mesmo assim, foram verificadas pequenas oscilações nestes valores.

Para a análise da evolução do pH em cada amostra, foi elaborado o gráfico 3.

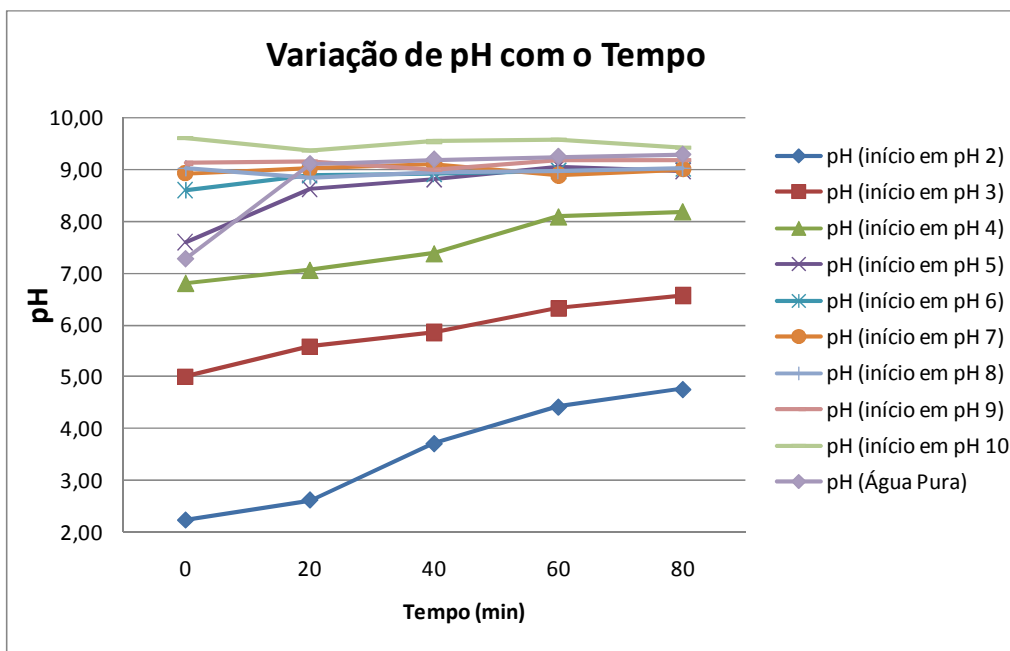


Gráfico 3 - Variação do pH ao longo do tempo em diferentes amostras.

Como exibido na tabela 4 e ilustrado no gráfico acima, nota-se, para o pH 2 a 4, um aumento considerável desse parâmetro ao longo do tempo de exposição. Porém, somente nos valores de pH 3 e 4 esse aumento foi mais brusco, ou seja, a solução que iniciou em pH 3, por exemplo, apenas por entrar em contato com a escória (t=0) já apresentou alteração para pH próximo de 5, e similarmente ocorreu com pH inicial em 4.

A partir do pH inicial 5, o aumento do pH apresentou tendência a estabilizar-se entre 8,5 e 9,0, já após os primeiros 20 minutos. A água “pura” também demonstrou este mesmo comportamento. Mesmo a solução com pH inicial em 10 apresentou redução do pH até atingir os valores entre 8,5 e 9,0.

Após estes ensaios, as soluções foram analisadas em espectrofotômetro de absorção atômica para detecção das concentrações dos metais liberados no ensaio. Os resultados para cada elemento analisado são apresentados a seguir.

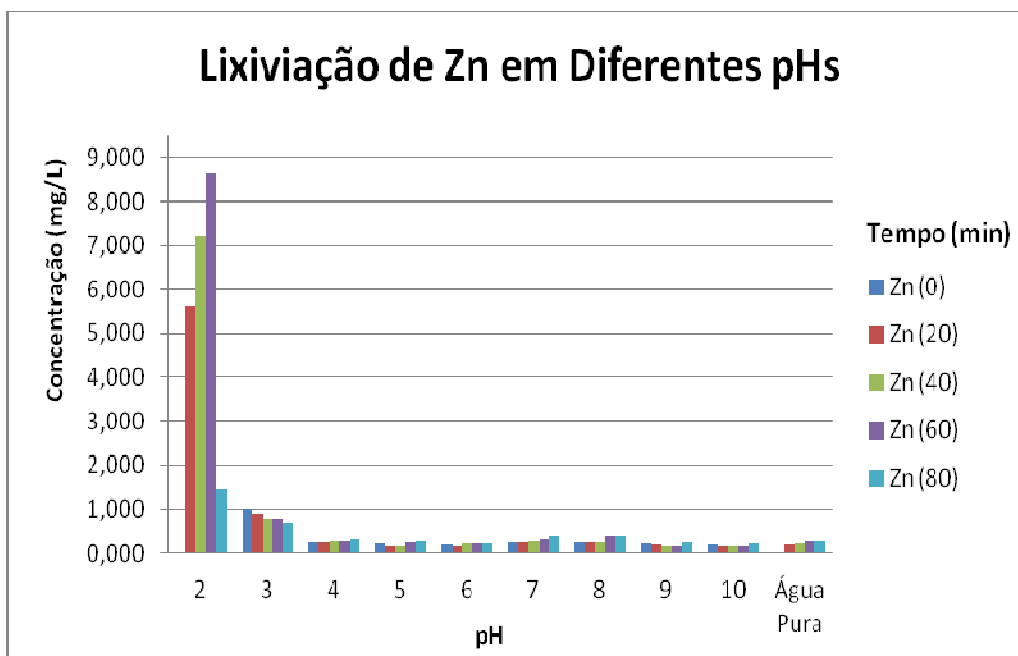


Gráfico 4 - Lixiviação de Zn em diferentes condições de pH.

É possível observar que as maiores concentrações de Zn estão associadas a valores de pH 2, decrescendo conforme ocorre aumento do pH com o tempo, alcançando estabilização a partir do pH 4. Conforme o pH passa de ácido à básico, com o tempo, é provável que esteja ocorrendo a precipitação de Zn, e sua concentração na solução diminui, atingindo equilíbrio.

Observa-se que em água “pura”, a concentração de Zn aumenta de forma suave, e no tempo final (t=80 minutos), atinge concentração próxima às demais observadas nas diferentes condições de pH, neste mesmo período.

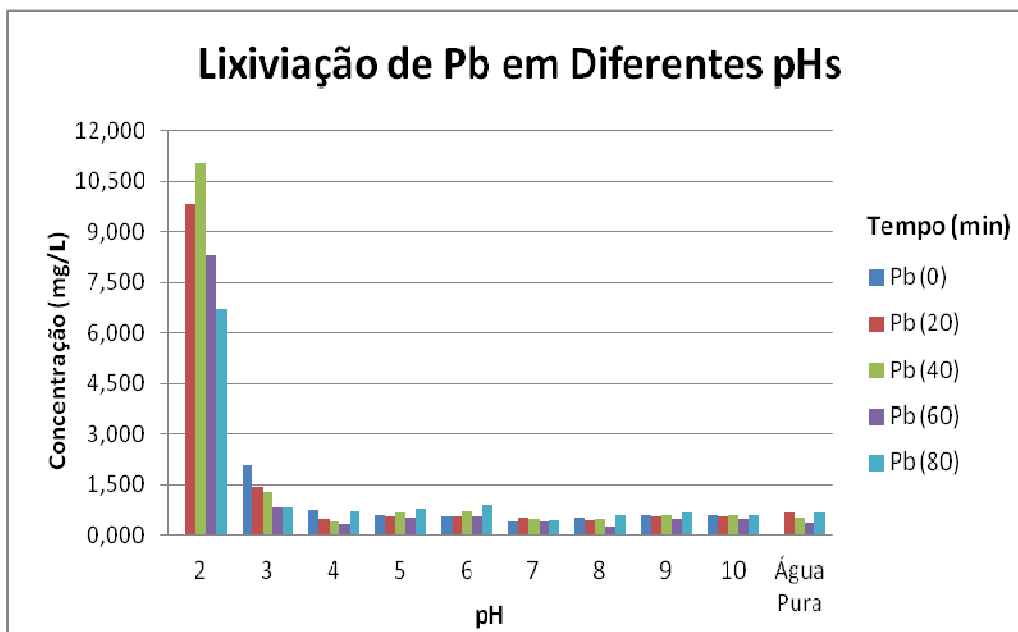


Gráfico 5 - Lixiviação de Pb em diferentes condições de pH.

Em relação ao Pb, pode-se depreender do gráfico 5 que as concentrações mais altas estão relacionadas ao pH 2; observando-se que em pH 3 há um decréscimo nas concentrações de Pb, e a partir do pH 4 é possível afirmar que houve certa estabilidade nos valores das concentrações. Observa-se, também, que a partir do pH 4 a concentração de chumbo se mostra sempre maior em 80 minutos, a não ser pela avaliação em pH 7, em que a concentração mais alta observada ocorreu em 20 minutos.

As análises com a água “pura” mostram a mesma tendência das outras análises: decréscimo da concentração de Pb com o tempo, na solução, e após 80 minutos de contato, essa concentração aumenta. Isso pode estar relacionado a um equilíbrio dinâmico entre a precipitação e a liberação deste elemento para a solução.

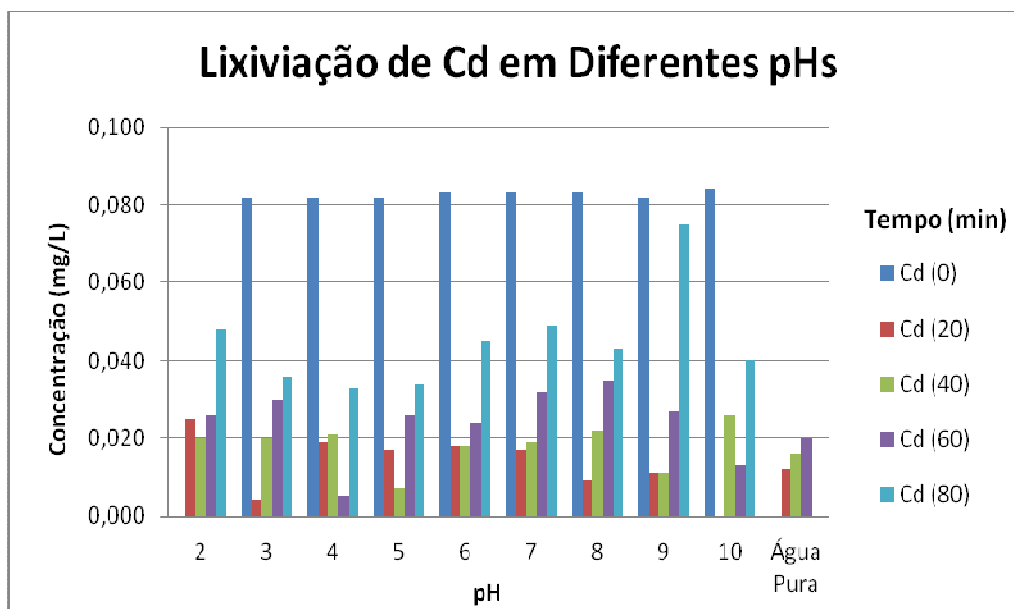


Gráfico 6 - Lixiviação de Cd em diferentes condições de pH.

O Cd apresentou comportamento diferenciado em relação aos outros elementos até este momento abordados. Verifica-se que as maiores concentrações se apresentaram de forma semelhante ao longo da variação do pH: observa-se a ocorrência de picos no primeiro momento de contato, e queda brusca após 20 minutos (para todas as amostras) com posterior tendência à ascensão das concentrações até o final do ensaio. Em pH 4, 5 e 10 ocorrem variações pouco diferenciadas. Pode-se observar, também, que as maiores concentrações de Cd estão próximas à $0,080 \text{ mg L}^{-1}$, o que, em comparação com as concentrações de Zn e Pb (respectivamente, $9,000$ e $10,000 \text{ mg L}^{-1}$) são consideradas baixas.

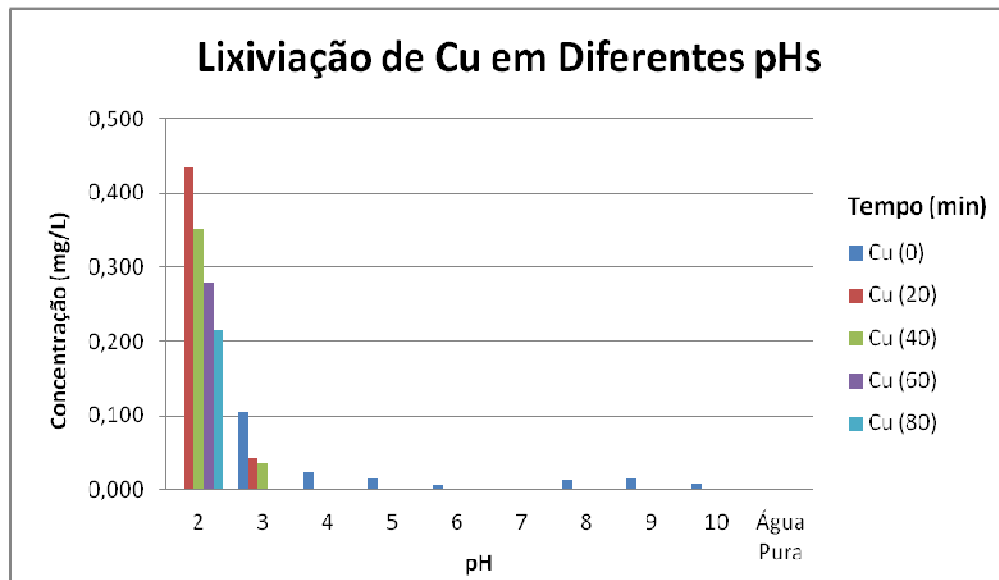


Gráfico 7 - Lixiviação de Cu em diferentes condições de pH.

Com relação ao gráfico 7 é possível verificar que o Cu é liberado primeiramente em pH 2 e 3 com concentração decrescente com o tempo de exposição. A partir do pH 4, as concentrações em solução se apresentam muito próximas a zero somente no momento inicial do contato (para todos os ensaios), sendo que não são detectadas após esse período. Pode-se concluir que o Cu somente é liberado em pHs extremos, ou seja, próximos a 2 e 3.

Considerações sobre os ensaios de lixiviação

Estes ensaios foram realizados com o intuito de simular condições naturais de exposição da escória no ambiente e condições extremas (tanto extremamente ácidas como básicas).

Nestes ensaios, os resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos analisados bem como para determinação das concentrações de metais, mostraram tendência de liberação em pH extremamente ácido e nos primeiros momentos de contato. Os resultados apontaram que para os metais Zn, Pb e Cu as concentrações em solução estão mais elevadas entre o pH 2 e 3, nos primeiros 40 minutos de contato, aproximadamente, decrescendo em seguida. A partir de pH 4 inicia-se certa estabilidade das concentrações com o tempo.

O Cd apresentou comportamento diferenciado, como já descrito acima, apresentando concentrações muito baixas em solução para todos os tempos de contato e pH.

De modo geral observa-se que após este período inicial extremo (pH muito ácido e tempo entre 0 e 40 minutos), estão ocorrendo reações de precipitação devido ao aumento do pH ao longo do tempo, comprovado pela diminuição da concentração desses elementos em solução. Dessa forma, os outros parâmetros se alteram (diminuição de CE e Eh, e aumento de pH), e a certo ponto, estabelece-se o equilíbrio.

Ao considerar-se como condição de um ambiente “natural” (pH de 6 a 8) observa-se que os metais estão pouco disponíveis em solução.

Os resultados provenientes desse ensaio mostraram que para todos os metais investigados as concentrações lixiviadas em qualquer condição são baixas em comparação com o valor total desses elementos detectado na escória.

6.3 Lixiviação, solubilização e ecotoxicologia aquática – ABNT NBR

Foram realizados ensaios conforme as normas da ABNT, de lixiviação, solubilização e toxicidade, visando verificar se as escórias liberam metais em água e com reagente (de acordo com a norma). A partir disto, foi possível classificar o resíduo sólido de acordo com a norma ABNT NBR 10.004.

A tabela 8 exibe os resultados obtidos no extrato lixiviado de acordo com a norma anteriormente citada. Para confirmação do método o ensaio foi realizado em duplicata (L1 e L2).

Tabela 9 - Lixiviação segundo a norma ABNT NBR 10.005.

Metais	Lixiviação (mg L ⁻¹)		
	L 1	L 2	Limite de Detecção do Aparelho
Zn	142,25	171,08	0,002
Pb	1,67	1,67	0,1
Cd	0,029	0,028	0,0006
Fe	71,80	68,06	0,005
Cu	< 0,003	< 0,003	0,003

Foram feitos a média e o desvio padrão para a análise e comparação dos dados com a norma ABNT NBR 10.004.

Tabela 10 - Média e desvio padrão dos resultados obtidos no ensaio de lixiviação ABNT 10.005. Comparação com os valores preconizados na norma ABNT 10.004.

Metais	Lixiviação (mg L ⁻¹)		
	Média	Desvio Padrão	ABNT NBR 10.004
Zn	156,67	20,39	-
Pb	1,67	0	1,0
Cd	0,029	0,001	0,5
Fe	69,93	2,64	-
Cu	ND	-	-

ND: não detectado.

-: não constam na norma.

Pode-se observar que o Zn, Pb e Fe apresentaram os maiores valores para o extrato lixiviado, porém, somente o Pb está acima do valor de referência para o extrato lixiviado, segundo a norma 10.004.

O Cd apresentou concentrações muito abaixo do valor de referência da norma 10.004 (tabela 9).

Os ensaios de solubilização foram realizados de acordo com a norma (ABNT NBR 10.006 - 7 dias de contato) e também com o tempo de contato menor (4 dias) para verificar se a solubilização pode ocorrer em curto espaço de tempo (tabela 10).

Tabela 11 - Metais encontrados no extrato solubilizado. Limite de detecção do aparelho e comparação com os valores estabelecidos na norma ABNT 10.004.

Metais	Solubilização (mg L ⁻¹)			
	E 4	E 7	Limite de Detecção	ABNT NBR 10.004
Zn	0,027	0,047	0,002	5,0
Pb	0,21	0,23	0,1	0,01
Cd	0,035	0,025	0,0006	0,005
Fe	0,029	0,036	0,005	0,3
Cu	ND	ND	0,003	2,0

E 4: amostra deixada 4 dias em solução.

E 7: amostra deixada 7 dias em solução

ND: não detectado.

Nos ensaios de solubilização, tanto para o tempo de repouso de 4 dias, como para 7 dias, nota-se que as concentrações de Pb e Cd obtidas no extrato estão acima do valor da norma ABNT (0,01 e 0,005 mg L⁻¹, respectivamente), tabela 10. Para os outros elementos analisados, as concentrações obtidas no extrato não estão acima do valor de referência da norma 10.004 da ABNT.

O extrato solubilizado foi empregado na avaliação da toxicidade aguda, a partir do emprego da norma 12.713. As diluições foram realizadas conforme essa norma, onde 100% representam a totalidade da solução como sendo o extrato solubilizado, 50% corresponde à metade da solução como sendo o extrato solubilizado e a outra metade como sendo a água utilizada para cultivo dos organismos, e assim sucessivamente, até a condição controle, em que 100% da solução é de água para cultivo (lote 21.02) dos organismos teste. Os organismos empregados nos ensaios são da espécie *Daphnia similis*. A tabela abaixo exhibe as condições ambientais empregadas em cada um dos ensaios (diferentes diluições), tanto para o extrato solubilizado obtido em 4 dias (tabela 11) como para o obtido em 7 dias (tabela 12).

Tabela 12 – Parâmetros físico-químicos obtidos no extrato solubilizado de 4 dias.

Diluição	pH	OD (mg L ⁻¹)	Condutividade [μS (cm ²) ⁻¹]
Controle 1	7,16	7,1	153,8
6,5%	7,32	7,12	148,8
50%	7,49	7,31	109,2
100%	8,39	7,37	65,3

Tabela 13 - Parâmetros físico-químicos obtidos no extrato solubilizado de 7 dias.

Diluição	pH	OD (mg L ⁻¹)	Condutividade [μS (cm ²) ⁻¹]
Controle 2	7,16	7,1	153,8
6,125%	7,33	7,18	147,9
50%	7,52	7,58	114,2
100%	7,96	8,61	147,9

Pode-se observar que as condições ambientais para os dois ensaios se encontravam boas (pH próximo a 7, OD entre 7 e 8) para a sobrevivência dos organismos.

Após a verificação das condições ambientais, iniciou-se o ensaio de exposição dos organismos a cada uma das diluições (tabelas 13 e 14).

Tabela 14 - Organismos imóveis/mortos no bioensaio com extrato solubilizado de 4 dias - 48h.

Amostras	A 1	A 2	A 3	A 4	Média	Desvio	Conclusão
Controle 1	0	0	0	1	0,25	0,5	-
6,5%	1	1	1	1	1	0	NT
12,5%	0	2	0	0	0,5	1	NT
25%	5	5	5	5	5	0	Tóxica
50%	5	5	4	5	4,75	0,5	Tóxica
100%	5	5	5	5	5	0	Tóxica

NT: não tóxica.

Tabela 15 - Organismos imóveis/mortos no bioensaio com extrato solubilizado de 7 dias - 48h.

Amostras	A 1	A 2	A 3	A 4	Média	Desvio	Conclusão
Controle 2	0	0	0	0	0	0	-
6,125%	0	0	0	0	0	0	NT
12,5%	1	2	4	4	2,75	1,5	Tóxica
25%	3	3	3	3	3	0	Tóxica
50%	5	5	5	5	5	0,00	Tóxica
100%	5	5	5	5	5	0	Tóxica

NT: não tóxica

De maneira geral, os ensaios de toxicidade indicaram que mesmo com concentrações baixas de metais na solução (extrato solubilizado), estas são consideradas tóxicas à biota, para as diluições 100, 50 e 25%. Nos ensaios de 4 e 7 dias, observa-se diferença apenas para a diluição de 12,5%, que, para o ensaio de 7 dias, esta foi considerada tóxica (tabelas 13 e 14).

Considerações sobre os ensaios segundo normas ABNT NBR

Comparando-se os resultados de lixiviação e solubilização com a norma ABNT NBR 10.004 pode-se verificar que os valores de Pb estão acima do valor de referência, o que classifica a escória como resíduo sólido de Classe I – perigoso.

Os ensaios de solubilização com tempos de repouso distintos (4 e 7 dias), indicaram que ocorrem concentrações mais elevadas de Zn, Pb e Fe nos extratos solubilizados com o tempo de repouso de 7 dias. Tal resultado demonstra que, para esses metais, a solubilização aumenta com o tempo de exposição.

Antes dos ensaios de toxicidade, para verificar se a água de cultivo utilizada e se os próprios organismos estavam em condições adequadas de realização de tais ensaios, foram realizados testes de validação; estes testes seguiram as normas da ABNT 12.713. Assim sendo, as mortalidades observadas em ambos os ensaios (4 e 7 dias) é decorrente das concentrações de metais presentes no extrato solubilizado. Mesma tendência foi observada em Guimarães (2007), que verificou que a escória lançada por 40 anos no rio Ribeira de Iguape estava sendo incorporada no material particulado em suspensão e, conseqüentemente, absorvida pelos organismos bioindicadores deste sistema fluvial.

7. CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos pôde-se concluir que a escória é magnética, com granulometria na fração areia, apresentando concentrações elevadas, principalmente de Pb e Zn.

Nos ensaios de lixiviação e solubilização foi possível verificar que esses metais, mesmo em concentrações mais baixas que o detectado na análise química total da escória, são liberados para o meio, tanto em contato com reagentes como somente com a água, podendo ser tóxicos aos seres vivos, como comprovado nos ensaios de ecotoxicologia aquática.

Com os resultados obtidos para o Pb nos ensaios de lixiviação ($1,67 \text{ mg L}^{-1}$) e solubilização ($0,23 \text{ mg L}^{-1}$), pôde-se classificar esse resíduo como perigoso – Classe I (norma ABNT NBR 10.004).

Em relação às diferentes condições de pH, conclui-se que existe liberação de metais em meio extremamente ácido (pH 2) e nos primeiros momentos de contato (até 40 minutos), ocorrendo posteriormente um equilíbrio das reações.

Em condições de pH próximo ao natural (de 6 a 8), nota-se pequena concentração de metais nos extratos lixiviados, podendo indicar que as escórias depositadas diretamente sobre o solo e usadas na pavimentação de ruas em Adrianópolis podem estar liberando estes metais.

Desta forma, conclui-se que este resíduo sólido não foi disposto de forma correta e esta situação ainda persiste, pois é evidente que nenhum estudo geotécnico foi feito para a cobertura adequada da escória e a exposição desta ao ambiente ainda pode ser observada no local. Sendo assim, pelos resultados aqui obtidos esta escória é considerada não-inerte e passível de causar contaminação tanto do meio físico como dos seres que ali habitam.

8. RECOMENDAÇÕES

É recomendado que a escória utilizada para pavimentação de ruas seja retirada e descartada em local adequado (controlado).

Recomenda-se, também, que a gestão deste resíduo seja realizada de forma correta e urgente para evitar o prolongamento da contaminação e toxicidade. A princípio, a cobertura realizada com solo apropriado e analisado geotecnicamente de forma a impermeabilizar a superfície da pilha da escória seria uma opção viável até que se tenha um planejamento. Uma opção a longo prazo é o estudo do reaproveitamento dos metais presentes na escória; para tal é de suma importância o conhecimento sobre as principais ligações entre os metais e os outros compostos, pois para cada tipo de ligação pode existir um tipo de tratamento ou separação mais viável econômica e tecnologicamente.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCÂNTARA, M. M. Cidade de chumbo: uma experiência de divulgação em vídeo sobre a contaminação ambiental na cidade de Santo Amaro da Purificação. 2010. Diálogos & Ciência – Revista da Rede de Ensino FTC. Ano IV. nº12. 12p.
- ANJOS, J. A. S. A. dos. Estratégias para Remediação de um Sítio Contaminado por Metais Pesados – Estudo de Caso. São Paulo, Brasil. 1998. 157p. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. São Paulo.
- ANJOS, J. A. S. A. dos; SÁNCHEZ, L. E. Plano de Gestão Ambiental para Sítios Contaminados por Resíduos Industriais – o Caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA. Salvador, Brasil. 2001. SEI v.10 n.4 p. 306-309.
- ANJOS, J. A. S. A. dos. Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (wetland) no controle da poluição por metais pesados: o caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA. São Paulo, Brasil. 2003. 327p. Tese de Doutorado. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. São Paulo.
- APPELO, C. A. J.; POSTMA, D. **Geochemistry, groundwater and pollution.** Rotterdam, Netherlands. Balkema. 1994. 535p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT-MB 32 (NBR 7181). Análise granulométrica. Rio de Janeiro, Brasil. 1984. 13p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT NBR 10006. Procedimento para Obtenção de Extrato Solubilizado de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, Brasil. 2004. 3p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT NBR 10005. Procedimento para Obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, Brasil. 2004. 16p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT NBR 12713. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp (Cladocera, Crustacea). Rio de Janeiro, Brasil. 2004. 21p.

- CARVALHO, F. M.; NETO, A. M. S.; TAVARES, T. M.; COSTA, A. C. A.; CHAVES, C. d'El R.; NASCIMENTO, L. D.; REIS, M. A. Chumbo no sangue de crianças e passivo ambiental de uma fundição de chumbo no Brasil. 2003. Revista Panam Salud Publica/Pan Am J Public Health 13 (1).
- CASSIANO, A. M. Estudo da Contaminação por Metais na Bacia do Rio Ribeira do Iguape (SP-PR): Estratégias para Remediação da Área de Disposição de Rejeitos da Mina do Rocha. São Carlos, Brasil. 2001. 148p. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Carlos.
- CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO (CETEC). Situação dos recursos hídricos do Ribeira de Iguape e Litoral Sul. São Paulo. CETEC. 1999. 213p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. Indicadores da qualidade ambiental do rio Ribeira de Iguape: Considerações preliminares. São Paulo. CETESB. 33p. 1991.
- CORSI, A. C. Estudo da dispersão de metais pesados nas águas e sedimentos de corrente a partir de mineralizações de chumbo-zinco-prata: O exemplo das jazidas Canoas, Perau e Barrinha (Vale do Ribeira, PR). 1999. 139p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.
- DAITX, E. C. Origem e evolução dos depósitos sulfetados Tipo-Perau (Pb-Zn-Ag), com base nas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR). 1996. 453p. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM – MT- DNER – ME 093/94. Solos – Determinação da densidade real: Método de Ensaio. 1994. 4p.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM. Economia Mineral do Brasil – 2009. Disponível em <http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=1461> Acesso em fevereiro de 2011.

- EYSINK, G. G.; COIMBRA-MARTINS, M.; VARGAS-BOLDRINI, C.; NAVAS-PEREIRA, D. Metais pesados em organismos aquáticos do rio Ribeira de Iguape e do complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia: Avaliação preliminar. In: Simpósio de Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira: Estrutura, Função e Manejo. Águas de Lindóia. Anais. Águas de Lindóia: ACIESP. v.2. p.417-443. 1990.
- FIGUEIREDO, B. R. (2005) Contaminação ambiental e humana por chumbo no Vale do Ribeira (SP-PR). Disponível em: <http://www.comciencia.br/reportagem/2005/11/09.shtml> Acesso em 05 de agosto de 2006.
- FRACNHI, 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). São Paulo. 2004. 187p. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo. São Paulo.
- GUIMARÃES, V. Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécie biomonitora – rio Ribeira de Iguape – SP. São Paulo, Brasil. 2007. 160p. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo. São Paulo.
- 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, 2008.
- GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (*Corbicula fluminea*) – rio Ribeira de Iguape – SP. Revista: Química Nova. V.31(7), p.1696-1698, 2008.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Site <http://www.ibge.gov.br> acessado em 16/08/2011.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY – IUPAC. Heavy metals – a meaningless term? IUPAC Technical Report. Pure Appl. Chem. v.74 (5), p.793-807. 2002.

- KEDE, M. L. F. M.; MOREIRA, J. C.; MAVROPOULOS E.; ROSSI, A. M.; BERTOLINO, L. C.; PEREZ, D. V.; ROCHA, N. C. C. da. Estudo do comportamento do chumbo em latossolos brasileiros tratados com fosfatos: contribuições para a remediação de sítios contaminados. 2008. Química Nova, vol. 31, nº 3, 579-584p.
- KUMMER, L. Mineralogia e fracionamento de metais pesados em solos de área de mineração e processamento de chumbo, Adrianópolis – PR. 2008. 77p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Paraná.
- LOPES Jr. I. Atlas geoquímico do Vale do Ribeira: geoquímica dos sedimentos ativos de corrente. São Paulo. CPRM. 77p. 2005.
- MARTYN, K. Mining and the freshwater environment. Elsevier Science Publishers. England.1988.
- MORAES, R. P. Transporte de chumbo e metais associados no rio Ribeira de Iguape, São Paulo. 1997. 94p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- MOREIRA, A. F. Estudo da biodisponibilidade de metais tóxicos no rio Ribeira de Iguape, utilizando como monitor biológico o bivalve límico *Anodontites tenebricosus* (Lea, 1834). 2011. 54p. Monografia (Pós-graduação “Lato Sensu” em Gestão Ambiental). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus Experimental do Litoral Paulista, São Vicente.
- PAIN, D. J. Lead in the environment. In: Hoffman, D. J.; Rattner, B. A.; Burtin, G. A., Jr.; Cairns, J., Jr. (Eds), Handbook of Ecotoxicology. CRC Press Inc., Boca Raton, p. 356-391. 1995.
- RABELO, T. S. Estudo da Contaminação Remanescente de Chumbo e Cádmio no Município de Santo Amaro – BA. Salvador, Brasil. 2010. 115p. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica. Universidade Federal da Bahia. Bahia.
- RAND, G. M.; PETROCELLI, S. R. Fundamentals of aquatic toxicology: Methods and applications. Hemisphere Publishing. Washigton. USA. 666p. 1985.

- RODRIGUES, V. G. S.; FUJIKAWA, A.; ABESSA, D. M. S.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; SÍGOLO, J. B. Uso do bivalve límico *Anodontites tenebricosus* (LEA, 1834) no biomonitoramento de metais do rio Ribeira de Iguape. *No prelo*. Química Nova.
- ROSENBERG, J. L.; EPSTEIN, M. E. Schaum's outline of theory and problems of College chemistry. Eighth edition. 399p. 1997
- SECRETARIA DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE E MINISTÉRIO DA SAÚDE (SESA). GOVERNO DO PARANÁ; SECRETARIA DO ESTADO DA SAÚDE DO PARANÁ. Avaliação de risco à saúde humana por exposição aos resíduos da Plumbum no município de Adrianópolis – PR. Ministério da Saúde e Secretária do Estado. Curitiba – PR, 2008. p. 196.
- SÍGOLO, J. B.; GUIMARÃES, V.; FRANCHI, J. G.; CEREGATTI, A. R. O. Metais pesados em sedimentos ativos de corrente do rio Ribeira de Iguape (SP). Implicações ambientais. In: IX Congresso Brasileiro de Geoquímica – Belém/PA. Livro de Resumos. p.548-550. 2003.
- SOUSA, K. V. C. Avaliação da concentração de metais tóxicos no sedimento de fundo e em suspensão do rio Ribeira de Iguape. 2011. 67p. Monografia (Pós-graduação “Lato Sensu” em Gestão Ambiental). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus Experimental do Litoral Paulista, São Vicente.
- TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. 1992. Química Nova, 15 (2). 8p.
- THEODOROVICZ, A.; THEODOROVICZ, A. M. de G. Atlas geoambiental: subsídios ao planejamento territorial e à gestão ambiental da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape. São Paulo, Brasil. 2007. CPRM. 2ª ed. rev. 91p.
- TOMAZELLI, A. C. Estudo comparativo das concentrações de Cd, Pb e Hg em seis bacias hidrográficas do estado de São Paulo. 2003. 124p. Tese de Doutorado. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2003.

TUCCI, C. E. M. Águas Urbanas. Estudos Avançados, vol. 22, nº 63. São Paulo, Brasil. 2008. 97-112p.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações. RiMA. São Carlos. 2006. 478p.

WEINSTEIN, D. A.; BIRK, E. M. The effects of chemicals on the structure of terrestrial ecosystems: mechanisms and patterns of change. In: LEVIN, S. A.; HARWELL, M. A. KELLY, J. R.; KIMBALL, K. D. Ecotoxicology: problems and approaches. Springer-Verlag. New York. 547p. 1989.