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

ISABELA MONICI RAIMONDI

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA E GEOTÉCNICA
DE REJEITOS DE MINERAÇÃO – ADRIANÓPOLIS (PR)**

**São Carlos, SP
2014**

ISABELA MONICI RAIMONDI

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA E GEOTÉCNICA
DE REJEITOS DE MINERAÇÃO – ADRIANÓPOLIS (PR)**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de Pós Graduação em Geotecnia

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

Versão Corrigida

Original se encontra disponível na Unidade que aloja o Programa

São Carlos, SP
2014

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.

M153e Monici Raimondi, Isabela
Estudo e caracterização geológica e geotécnica de
rejeitos de mineração - Adrianópolis (PR) / Isabela
Monici Raimondi; orientadora Profa. Dra. Valéria
Guimarães Silvestre Rodrigues. São Carlos, 2014.

- Programa de e Área de Concentração em --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2014.

1. Especiação química. 2. Lixiviação. 3.
Solubilização. 4. Metais potencialmente tóxicos. 5.
Adrianópolis (PR). 6. Rejeitos de mineração. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **ISABELA MONICI RAIMONDI**.

Título da dissertação: "Estudo e caracterização geológica e geotécnica de rejeitos de mineração – Adrianópolis (PR)".

Data da defesa: 16/07/2014

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. **Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues**
(Orientadora)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Dr. **Ronaldo Severiano Berton**
(Instituto Agronômico de Campinas/IAC)

Dra. **Sibele Ezaki**
(Instituto Geológico/IG)

Resultado:

Aprovado

Aprovado

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia:
Prof. Titular **Osni José Pejon**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

**Dedico este trabalho aos meus pais que me deram a vida
e me ensinaram a viver com dignidade; e que nunca
mediram esforços, afeto e dedicação para que eu trilhasse
meu caminho.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus.

À minha família, especialmente meus pais Marize e João, pelo apoio, carinho e amor incondicional e ao Raphael pela paciência, compreensão e encorajamento em todos os momentos. Vocês são muito importantes na minha vida!

Agradeço muito a minha orientadora Prof^a Valéria não só pela orientação realizada com carinho e dedicação, mas também pela amizade alcançada nesses poucos anos. Obrigada!

Ao prof. Joel B. Sígolo do Instituto de Geociências da USP, pelo auxílio na coleta das amostras.

Aos funcionários do Departamento de Geotecnia da EESC (em especial ao Seu Antônio) pelo auxílio e instrução no desenvolvimento dos ensaios.

Aos técnicos: Júlio (Laboratório de Hidráulica e Saneamento – SHS – EESC), Márcio (Centro de Análises Químicas e Instrumentais - IQSC), José Augusto (Grupo de Cristalografia - IFSC) e Amândio (Laboratório de Ecotoxicologia - CCEAMA) pela disposição de tempo e equipamento, além do bom humor, em diversos ensaios experimentais.

Agradeço a todos os amigos que conquistei, em especial Maria Paula, Lígia, Camila, Ynaê, Juliana. A companhia e encorajamento de vocês tornou tudo mais fácil e agradável.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudo.

RESUMO

RAIMONDI, I. M. **Estudo e caracterização geológica e geotécnica de rejeitos de mineração – Adrianópolis (PR)**. 2014. 193 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2014.

Os rejeitos de mineração provenientes do beneficiamento do minério, quando dispostos de maneira inadequada, podem causar a contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas. Dependendo do tipo de minério tratado, tais rejeitos podem conter elevadas concentrações de metais potencialmente tóxicos e passar a atuar como fontes persistentes de liberação de tais metais através dos ecossistemas. Assim sendo, a caracterização desses rejeitos é extremamente importante. Neste contexto, foram realizadas caracterizações geológicas e geotécnicas nos rejeitos de mineração provenientes da região do Vale do Ribeira (município de Adrianópolis-PR), visando avaliar o grau de mobilidade e toxicidade dos metais contidos na porção superficial deste depósito. Para tanto, foram realizadas caracterizações mineralógicas (DRX e MEV/EDS), granulométricas, determinação dos parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE), além de ensaios que verificaram a mobilidade, especiação química e toxicidade das amostras: ensaios de solubilização, lixiviação, ensaio de variação de pH, extração sequencial e ecotoxicidade aquática envolvendo o organismo teste *Daphnia similis*. Além dos rejeitos foram realizadas análises mineralógicas e determinação dos parâmetros físico-químicos em amostras de estéril. A partir destas caracterizações, foi possível verificar que a composição mineralógica predominantemente no rejeito e no estéril é o carbonato, reflexo da litologia local. Tal composição refletiu também nos elevados valores de pH, que variaram de 7,6 a 8,0. Esses rejeitos apresentaram granulometria fina (predominância de areia muito fina, fina e silte), além de altas concentrações de metais, principalmente Pb (concentração média de $5.236,67 \text{ mg.kg}^{-1}$) e Zn ($7.726,53 \text{ mg.kg}^{-1}$). Dos metais analisados, o Pb excedeu o valor preconizado na norma ABNT NBR 10.004:2004, tanto nos extratos lixiviados como nos solubilizados, para todas as amostras analisadas, o que permitiu classificar tais resíduos como Classe I - Perigoso. No ensaio de variação de pH, de forma geral, o Zn apresentou maior liberação na condição inicial mais ácida (pH 3), com média de liberação de $11,54 \text{ mg.L}^{-1}$ após sessenta minutos de ensaio; embora nas outras condições também tenha ocorrido liberação considerável. A partir da extração sequencial, foi possível verificar que todos os metais (com exceção do Cu) estavam associados à fase de óxidos/hidróxidos, porém as fases consideradas de maior mobilidade (trocável e carbonática) estavam presentes em concentrações significativas para todos os metais analisados. As cinco amostras analisadas mostraram-se heterogêneas sendo que a RP5 e a RP7, apresentaram maior mobilidade dos metais Pb e Zn, além de terem apresentado maior toxicidade nos ensaios de ecotoxicidade. Para o ensaio de ecotoxicidade aquática, tais amostras apresentaram imobilidade dos neonatos até mesmo nas diluições menos concentradas (diluições

contendo somente 6,2 e 3,1% de extrato solubilizado). Assim, concluiu-se que o rejeito pode ser considerado perigoso do ponto de vista ambiental, já que as altas concentrações de metais potencialmente tóxicos presentes estão passíveis de liberação e migração no ecossistema, podendo interagir com a biota aquática e terrestre.

Palavras-chave: Especiação Química; Lixiviação; Solubilização; Rejeitos de Mineração; Metais Potencialmente Tóxicos; *Daphnia similis*

ABSTRACT

RAIMONDI, I. M. **Geological and geotechnical study and characterization in tailing - Adrianópolis (PR)**. 2014. 193 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2014.

Tailings from the ore processing when improperly disposed, can cause contamination of soil, surface water and groundwater. Depending on the treated ore, the mining waste may contain high concentrations of toxic metals and start acting as persistent metals sources to surrounding ecosystems. Therefore, the characterization of this material is extremely important. In this context, geological and geotechnical characterization were performed on tailings from Ribeira Valley (Adrianópolis-PR), in order to evaluate the mobility and toxicity of metals present in the superficial portion of the deposit. For the current paper the following tests were performed: mineralogical characterization (XRD and SEM/EDS), particle size distribution, determination of physical and chemical properties (pH, Eh and EC), solubilization and leaching tests, pH variation, sequential extraction and aquatic ecotoxicity were carried out. Besides the tailings analyzes, mineralogical characterization and pH measurements were also performed in samples from Perau (waste rock). The results showed mineralogical compositions predominantly carbonate in both tailing and Perau samples, as a reflection of the local lithology. This composition also reflected in the higher pH values, which ranged from 7.6 to 8.0. The tailing had fine particle size (predominance of silt, very fine and fine sand), and high concentrations of metals, especially Pb (average concentration of 5236.67 mg.kg⁻¹) and Zn (7726.53 mg.kg⁻¹). The metal Pb was above of the recommended value in ABNT NBR 10.004:2004 in leaching tests, solubilization tests and for all samples. This fact allowed the classification of the waste as Class I-Dangerous. In testing of pH variation, the Zn showed higher release in initial acidic condition (pH 3), releasing average 11.54 mg.L⁻¹ after sixty minutes of test; although in others pH conditions have also been considerable release. In sequential extraction, the results found that all metals (except Cu) were associated with phase oxides/hydroxides, but the phases considered more mobile (exchangeable and carbonate) were also present in significant concentrations for all metals. The five samples were considered heterogeneous and two of them (RP5 and RP7) had greater mobility of Pb and Zn, besides a higher toxicity in ecotoxicity tests. In aquatic ecotoxicity test, the samples showed immobility of neonates organisms even in less concentrated dilutions (dilutions containing only 6.2 and 3.1% solubilized extract). In conclusion, the waste may be considered problematic for environment, because the high concentrations of toxic metals present in tailing can be released from it and migrate to the ecosystems, causing exposure to terrestrial and aquatic organisms.

Keywords: Chemical speciation; Leaching test; Solubilization test; Tailings; Potentially toxic metals; *Daphnia similis*

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1- Dispersão dos metais potencialmente tóxicos das áreas mineralizadas da crosta terrestre até seu destino final como poluentes difusos em solos, sedimentos e locais de deposição. Adaptado de Salomons (1995).</i>	21
<i>Figura 2- Especificação geoquímica dos metais potencialmente</i>	31
<i>Figura 3 - Tendência de solubilidade dos metais potencialmente tóxicos em relação ao pH e ao Eh</i>	35
<i>Figura 4 – Diagrama de solubilidade, precipitação e adsorção de Pb em ilita. Adaptado Yong e Mulligan (2004).</i>	39
<i>Figura 5 – Figura esquemática da relação entre as espécies de Pb, tamanho das partículas, morfologia e biodisponibilidade. Adaptado de Ruby et al. (1999).</i>	40
<i>Figura 6 – Precipitação dos metais Pb, Cu e Zn em solução aquosa de concentração inicial de 300 meq.L⁻¹. Adaptado de Youg e Mulligan (2004).</i>	43
<i>Figura 7 - Localização da área de estudo. Adaptado de Capellozza (2006) e Jardim (2013).</i>	51
<i>Figura 8 - Geologia e principais jazimentos do Vale do Ribeira. Modificado de DAITX (1996).</i>	54
<i>Figura 9 – Modelo digital do terreno - Área de disposição do rejeito da mineração (Adrianópolis-PR). Consiglio (2014).</i>	57
<i>Figura 10 - Planta esquemática do depósito de rejeitos e localização dos pontos de sondagens</i>	59
<i>Figura 11 - Cota da boca do furo e profundidades atingidas pelas sondagens no depósito de rejeito. Franchi (2004).</i>	60
<i>Figura 12 - Depósito de rejeito e distribuição das sondagens analisadas no presente estudo. Modificado de Capellozza (2006).</i>	61
<i>Figura 13 - Pilha de estéril – Mina do Perau. Adaptado de Guimarães (2007).</i>	62
<i>Figura 14 – Fluxograma das atividades realizadas com as amostras de rejeito e estéril.</i>	63
<i>Figura 15 – Dispersão de resíduo de mineração em agitador mecânico.</i>	65
<i>Figura 16 – Lâminas em processo de secagem.</i>	65
<i>Figura 17 – Equipamentos utilizados nas determinações dos parâmetros físico-químicos. (A) determinação do pH; (B) determinação do Eh; (C) determinação da CE.</i>	67
<i>Figura 18 – Representação esquemática da determinação da solução de extração empregada no ensaio de lixiviação.</i>	69
<i>Figura 19 –Dispensor rotativo empregado no ensaio de lixiviação.</i>	70
<i>Figura 20 – Ensaio de solubilização com as amostras de rejeito.</i>	70
<i>Figura 21- Agitação e aquecimento das amostras - ensaio de extração sequencial.</i>	72
<i>Figura 22 – Neonatos de Daphnia similis (pontos brancos).</i>	75
<i>Figura 23 – Ensaio de ecotoxicidade - Diluições e réplicas.</i>	75
<i>Figura 24 - DRX da amostra de estéril PE – 06.</i>	77
<i>Figura 25 - DRX da amostra de estéril PE – 09.</i>	77
<i>Figura 26 - DRX da amostra de estéril PE – 10.</i>	78
<i>Figura 27 - DRX da amostra de estéril PE – 12.</i>	78
<i>Figura 28 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS dos grãos da amostra PE-06.</i>	80
<i>Figura 29 – Imagem com elétron retro-espalhado (esquerda) e com elétron secundário (direita) do ponto 2 da amostra PE-06 (galena).</i>	81
<i>Figura 30 – Imagem em MEV e espectro EDS da amostra PE-06.</i>	81
<i>Figura 31 - Imagem em MEV e espectro EDS da amostra PE-06.</i>	82
<i>Figura 32 - Imagem em MEV e espectros EDS dos grãos presentes na amostra PE-09.</i>	83
<i>Figura 33 - Imagem em MEV e espectro EDS da amostra PE-09.</i>	83
<i>Figura 34 - Imagem em MEV e espectros EDS dos grãos presentes na amostra PE-10.</i>	84

<i>Figura 35 - Imagem em MEV e espectros EDS dos grãos do PE-12.</i>	85
<i>Figura 36 - Imagem com elétron retro-espalhado (esquerda) e com elétron secundário (direita) – ampliação do ponto 1 da Figura 35 (amostra PE-12).</i>	85
<i>Figura 37 - DRX da amostra de rejeito superficial coletada no perfil de sondagem RP4.</i>	88
<i>Figura 38 - DRX da amostra de rejeito superficial coletada no perfil de sondagem RP5.</i>	89
<i>Figura 39 - DRX da amostra de rejeito superficial coletada no perfil de sondagem RP6.</i>	89
<i>Figura 40 - DRX da amostra de rejeito superficial coletada no perfil de sondagem RP7.</i>	90
<i>Figura 41 - DRX da amostra de rejeito superficial coletada no perfil de sondagem RP8.</i>	90
<i>Figura 42 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra</i>	92
<i>Figura 43 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra RP5.</i>	93
<i>Figura 44 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV - Ampliação do ponto 1 da Figura 43</i>	94
<i>Figura 45 - Imagem em MEV e espectro EDS da amostra RP5.</i>	95
<i>Figura 46 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra RP6.</i>	96
<i>Figura 47 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra RP6.</i>	97
<i>Figura 48 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra RP7.</i>	98
<i>Figura 49 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra RP8.</i>	99
<i>Figura 50 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectro EDS de grãos presentes na amostra RP8.</i>	99
<i>Figura 51 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra RP8.</i>	100
<i>Figura 52 - Imagem em MEV e espectro EDS da amostra RP8.</i>	101
<i>Figura 53 - Valores de pH obtidos nas amostras de rejeito.</i>	104
<i>Figura 54 – Valores de Eh obtidos nas amostras de rejeito.</i>	104
<i>Figura 55 – Modelo de diagrama Eh-pH, adaptado de Krauscopf (1972 apud Leite, 2001): A figura cinza indica a localização dos resultados para os rejeitos gerados pela empresa Plumbum.</i>	105
<i>Figura 56 – Valores de CE obtidos nas amostras de rejeito.</i>	106
<i>Figura 57– Concentração total de Zn determinada nas amostras superficiais RP 4 a RP 8.</i>	108
<i>Figura 58 - Concentração total de Pb determinada nas amostras superficiais RP4 a RP8.</i>	109
<i>Figura 59 - Concentração total de Cd determinada nas amostras superficiais RP4 a RP8.</i>	110
<i>Figura 60 - Concentração total de Ni determinada nas amostras superficiais RP4 a RP8.</i>	111
<i>Figura 61 - Concentração total de Cu determinada nas amostras superficiais RP4 a RP8.</i>	111
<i>Figura 62 - Concentração total de Cr determinada nas amostras superficiais RP4 a RP8.</i>	112
<i>Figura 63 - Concentração de Pb nos extratos lixiviados (amostras RP 4 a RP 8).</i>	115
<i>Figura 64 - Concentração de Zn nos extratos lixiviados (amostras RP 4 a RP 8).</i>	116
<i>Figura 65 - Concentração de Pb nos extratos solubilizados (amostras RP 4 a RP 8).</i>	118
<i>Figura 66 - Concentração de Zn nos extratos solubilizados (amostras RP 4 a RP 8).</i>	119
<i>Figura 67 - Porcentagem da distribuição de Zn nas fases trocável, carbonatos, óxidos/hidróxidos e MO/sulfetos (extração sequencial) – Amostras RP4 a RP8.</i>	122
<i>Figura 68 - Porcentagem da distribuição de Pb nas fases trocável, carbonatos, óxidos/hidróxidos e MO/sulfetos (extração sequencial) – Amostras RP4 a RP8.</i>	125
<i>Figura 69 - Porcentagem da distribuição de Cd nas fases trocável, carbonatos, óxidos/hidróxidos e MO/sulfetos (extração sequencial) – Amostras RP4 a RP8.</i>	127
<i>Figura 70 - Porcentagem da distribuição de Ni nas fases trocável, carbonatos, óxidos/hidróxidos e MO/sulfetos (extração sequencial) – Amostras RP4 a RP8.</i>	129

Figura 71 - Porcentagem da distribuição de Cu nas fases trocável, carbonatos, óxidos/hidróxidos e MO/sulfetos (extração sequencial) – Amostras RP4 a RP8.	131
Figura 72 - Porcentagem da distribuição de Cr nas fases trocável, carbonatos, óxidos/hidróxidos e MO/sulfetos (extração sequencial) – Amostras RP4 a RP8.	132
Figura 73 - Porcentagem de distribuição média dos metais nas fases trocável, carbonatos, óxidos/hidróxidos e matéria orgânica/sulfetos.	133
Figura 74– Variação de pH com o tempo na amostra RP 4.	138
Figura 75 - Variação de pH com o tempo na amostra RP 5.	139
Figura 76 - Variação de pH com o tempo na amostra RP 6.	140
Figura 77 - Variação de pH com o tempo na amostra RP 7.	141
Figura 78 - Variação de pH com o tempo na amostra RP 8.	142
Figura 79 - Variação de Eh com o tempo na amostra RP 4.	143
Figura 80 - Variação de Eh com o tempo na amostra RP 5.	144
Figura 81 - Variação de Eh com o tempo na amostra RP 6.	144
Figura 82 - Variação de Eh com o tempo na amostra RP 7.	145
Figura 83 - Variação de Eh com o tempo na amostra RP 8.	146
Figura 84 - Variação de CE com o tempo na amostra RP 4.	147
Figura 85- Variação de CE com o tempo na amostra RP 5.	148
Figura 86 - Variação de CE com o tempo na amostra RP 6.	148
Figura 87 - Variação de CE com o tempo na amostra RP 7.	149
Figura 88 - Variação de CE com o tempo na amostra RP 8.	150
Figura 89 - Variação de CE com o tempo no pH 8,5 (pH da água).	151
Figura 90- Liberação de Zn em diferentes condições de pH – Amostra RP4.	153
Figura 91 - Liberação de Pb em diferentes condições de pH – Amostra RP4.	154
Figura 92 - Liberação de Cd em diferentes condições de pH – Amostra RP4.	155
Figura 93 - Liberação de Ni em diferentes condições de pH – Amostra RP4.	156
Figura 94 - Liberação de Cu em diferentes condições de pH – Amostra RP4.	157
Figura 95 - Liberação de Cr em diferentes condições de pH – Amostra RP4.	158
Figura 96 - Liberação de Zn em diferentes condições de pH – Amostra RP5.	160
Figura 97 - Liberação de Pb em diferentes condições de pH – Amostra RP5.	161
Figura 98 - Liberação de Zn em diferentes condições de pH – Amostra RP6.	163
Figura 99 - Liberação de Zn em diferentes condições de pH – Amostra RP7.	165
Figura 100 - Liberação de Pb em diferentes condições de pH – Amostra RP7.	166
Figura 101 - Liberação de Cd em diferentes condições de pH – Amostra RP7.	167
Figura 102 - Liberação de Ni em diferentes condições de pH – Amostra RP7.	168
Figura 103 - Liberação de Zn em diferentes condições de pH – Amostra RP8.	170
Figura 104 - Liberação de Ni em diferentes condições de pH – Amostra RP8.	171
Figura 105 – Máximas concentrações de Zn por amostra no ensaio de liberação com variação de pH com o tempo.	172
Figura 106 - Máximas concentrações de Pb por amostra no ensaio de liberação com variação de pH com o tempo.	173

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Relação entre biodisponibilidade, forma de ocorrência e produto de solubilidade do chumbo. Adaptado de Bosso (2007).</i>	38
<i>Tabela 2 – Valores de pH obtidos nas amostras de estéril.</i>	87
<i>Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos obtidos nas amostras de rejeito.</i>	103
<i>Tabela 4- Concentração total dos metais potencialmente tóxicos no rejeito de mineração (AA – mg.kg⁻¹).</i>	107
<i>Tabela 5 - Comparação das concentrações de metais obtidas no extrato lixiviado com os valores preconizados na norma ABNT NBR 10.004:2004. Ensaio de Lixiviação – AA - (mg.L⁻¹).</i>	113
<i>Tabela 6 - Comparação das concentrações de metais obtidas no extrato solubilizado com os valores preconizados na norma ABNT NBR 10.004:2004. Ensaio de Solubilização – AA - (mg.L⁻¹).</i>	117
<i>Tabela 7 – Concentrações de Zn nas diferentes fases (extração sequencial), determinadas por absorção atômica (mg.kg⁻¹) – Amostras de rejeito (RP4 a RP8) - Porcentagem do total extraído em todas as fases analisadas (%).</i>	122
<i>Tabela 8- Concentrações de Pb nas diferentes fases (extração sequencial), determinadas por absorção atômica (mg.kg⁻¹) – Amostras de rejeito (RP4 a RP8) - Porcentagem do total extraído em todas as fases analisadas (%).</i>	124
<i>Tabela 9- Concentrações de Cd nas diferentes fases (extração sequencial), determinadas por absorção atômica (mg.kg⁻¹) – Amostras de rejeito (RP4 a RP8) - Porcentagem do total extraído em todas as fases analisadas (%).</i>	126
<i>Tabela 10 - Concentrações de Ni nas diferentes fases (extração sequencial), determinadas por absorção atômica (mg.kg⁻¹) – Amostras de rejeito (RP4 a RP8) - Porcentagem do total extraído em todas as fases analisadas (%).</i>	128
<i>Tabela 11 - Concentrações de Cu nas diferentes fases (extração sequencial), determinadas por absorção atômica (mg.kg⁻¹) – Amostras de rejeito (RP4 a RP8) - Porcentagem do total extraído em todas as fases analisadas (%).</i>	130
<i>Tabela 12 - Concentrações de Cr nas diferentes fases (extração sequencial), determinadas por absorção atômica (mg.kg⁻¹) – Amostras de rejeito (RP4 a RP8) - Porcentagem do total extraído em todas as fases analisadas (%).</i>	132
<i>Tabela 13- Parâmetros físico-químico obtidos nas soluções iniciais (sem amostras). Ensaio de variação de pH com o tempo.</i>	136
<i>Tabela 14 – Parâmetros físico-químicos obtidos no ensaio com variação de pH (pH 3, 5 e água) em função do tempo (0, 20, 40 e 60 minutos) nas amostras RP 4 a RP 8.</i>	137
<i>Tabela 15 – Concentração total dos metais potencialmente tóxicos (AA – mg.L⁻¹). Ensaio de variação de pH – amostra RP4. Valores com correção do fator de diluição.</i>	152
<i>Tabela 16 - Concentração total dos metais potencialmente tóxicos (AA – mg.L⁻¹). Ensaio de variação de pH – amostra RP5. Valores com correção do fator de diluição.</i>	159
<i>Tabela 17 - Concentração total dos metais potencialmente tóxicos (AA – mg.L⁻¹). Ensaio de variação de pH – amostra RP6. Valores com correção do fator de diluição.</i>	162
<i>Tabela 18 - Concentração total dos metais potencialmente tóxicos (AA – mg.L⁻¹). Ensaio de variação de pH – amostra RP7. Valores com correção do fator de diluição.</i>	164
<i>Tabela 19 - Concentração total dos metais potencialmente tóxicos (AA – mg.L⁻¹). Ensaio de variação de pH – amostra RP8. Valores com correção do fator de diluição.</i>	169
<i>Tabela 20- Parâmetros físico-químicos da amostra controle (água do cultivo) e das diluições do extrato solubilizado (rejeito de mineração). Ensaio de toxicidade aguda com Daphnia similis.</i>	174

<i>Tabela 21 – Ensaio de Ecotoxicidade aquática com amostras de rejeito (extrato solubilizado). Diluições, organismos imobilizados e classificação ecotoxicológica.....</i>	<i>177</i>
<i>Tabela 22 - Valores de CE_{50} 48 horas obtidos para <i>Daphnia similis</i> na amostra de rejeito.....</i>	<i>180</i>

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Ag	Prata
Al	Alumínio
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
As	Arsênio
Au	Ouro
Ba	Bário
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
CE	Condutividade Elétrica
CE₅₀	Concentração efetiva mediana
CE_{zero}	Concentração efetiva zero
CETEC	Centro Tecnológico da Fundação Paulista de Tecnologia e Educação
CCEAMA	Centro de Ciências da Engenharia Aplicada ao Meio Ambiente
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Co	Cobalto
Cr	Cromo

Cu	Cobre
CuFeS₂	Calcopirita
CTC	Capacidade de troca catiônica
DAM	Drenagem ácida de mina
DRX	Difratometria de Raios-X
Eh	Potencial de oxi-redução
EPA	Environmental Protection Agency
Fe	Ferro
FeS₂	Pirita
FRX	Fluorescência de Raios-X
FeSAs	Arsenopirita
HCl	Ácido Clorídrico
Hg	Mercúrio
K_{ps}	Produto da solubilidade
MEV/EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrômetro de Dispersão de Energia
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
MO	Matéria Orgânica
Mo	Molibidênio
MPS	Material particulado em suspensão
NA	Nível d'água

Ni	Níquel
OD	Oxigênio Dissolvido
Pb	Chumbo
PbS	Galena
pH	Potencial Hidrogeniônico
SESA	Secretaria Estadual de Saúde do Paraná
USEPA	United States Environmental Protection Agency
V	Vanádio
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. MINERAÇÃO E SEUS EFEITOS NO MEIO AMBIENTE	20
3.1.1. REJEITOS DE MINERAÇÃO E DRENAGEM ÁCIDA.....	21
3.2. MINERAÇÃO NO VALE DO RIBEIRA	24
3.2.1. CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO DA PLUMBUM S/A – ADRIANÓPOLIS (PR)	28
3.3. METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS.....	29
3.3.1. METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS NO SOLO	30
3.3.1.1. CHUMBO (PB).....	37
3.3.1.2. ZINCO (ZN).....	41
3.3.1.3. COBRE (CU)	41
3.3.1.4. CROMO (CR).....	43
3.3.1.5. CÁDMIO (CD)	44
3.3.1.6. NÍQUEL (NI).....	45
3.4 BIODISPONIBILIDADE E TOXICIDADE DOS METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS	46
3.4.1. ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE AQUÁTICA	47
4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA	51
4.1. LOCALIZAÇÃO	51
4.2. GEOLOGIA.....	51
4.3. CLIMA	56
5. MATERIAIS E MÉTODOS	57
5.1. AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	57
5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	63
5.2.1. ANÁLISES MINERALÓGICAS.....	64
5.2.1.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	64
5.2.1.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA / ESPECTRÔMETRO DE DISPERSÃO DE ENERGIA (MEV/EDS)	66
5.2.2. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS (PH, EH E CE)	66
5.2.3. GRANULOMETRIA	67

5.2.4.	DETERMINAÇÃO DOS METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS	68
5.3.	ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DO GRAU DE LIBERAÇÃO E TOXICIDADE DOS METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS	68
5.3.1.	LIXIVIAÇÃO	68
5.3.2.	SOLUBILIZAÇÃO	70
5.3.3.	EXTRAÇÃO SEQUENCIAL.....	71
5.3.4.	ENSAIO DE LIBERAÇÃO DE METAIS COM VARIAÇÃO DO PH	73
5.3.5.	ECOTOXICOLOGIA AQUÁTICA – TOXICIDADE AGUDA	74
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
6.1.	CARACTERIZAÇÃO DO ESTÉRIL	76
6.1.1.	ANÁLISE MINERALÓGICA	76
6.1.1.1.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	76
6.1.1.2.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA/ESPECTRÔMETRO DE DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS-X (MEV/EDS).....	79
6.1.2.	PARÂMETRO FÍSICO-QUÍMICO (PH).....	87
6.2.	CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO	88
6.2.1.	ANÁLISE MINERALÓGICA	88
6.2.1.1.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	88
6.2.1.2.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA/ESPECTRÔMETRO DE DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS-X (MEV/EDS).....	92
6.2.2.	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS (PH, EH E CE)	102
6.2.3.	GRANULOMETRIA	106
6.2.4.	DETERMINAÇÃO DOS METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS	107
6.2.5.	LIXIVIAÇÃO	113
6.2.6.	SOLUBILIZAÇÃO	117
6.2.7.	EXTRAÇÃO SEQUENCIAL.....	121
6.2.8.	ENSAIO DE LIBERAÇÃO DE METAIS COM VARIAÇÃO DO PH	135
6.2.9.	ECOTOXICOLOGIA AQUÁTICA – TOXICIDADE AGUDA	173
7.	CONCLUSÕES.....	183
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	186

1. INTRODUÇÃO

O Brasil, historicamente, sempre teve uma relação estreita com o aproveitamento de seus recursos minerais. A exploração mineral contribuiu significativamente para a economia nacional, fazendo parte da ocupação territorial e da história do país. A mineração é então considerada um dos setores básicos da economia do país (FARIAS, 2002).

Apesar da importância do setor, as formas de exploração, assim como o tratamento dado aos recursos minerais, acabaram provocando alterações nos ecossistemas e acelerando processos naturais. Para Silveira e Mendonça (2009) a mineração é uma atividade que durante todas as etapas de sua existência, causa impactos negativos ao meio ambiente, sendo que a exploração de minerais metálicos está diretamente ligada à contaminação. De fato, este tipo de atividade representa uma importante fonte de contaminação e/ou poluição por metais potencialmente tóxicos, e em muitos casos relatados, significativas quantidades desses elementos foram mobilizadas pelo intemperismo e por lixiviação dos resíduos abandonados para os diversos compartimentos do meio ambiente (IAVAZZO et al. 2012; PASSARIELLO et al. 2002).

Em muitos casos, a contaminação gerada persiste no meio por muito tempo, mesmo depois de cessadas as atividades, reagindo com os demais compartimentos (hidrosfera, atmosfera e biosfera), causando efeitos danosos e prolongados ao ambiente (SALOMONS, 1995).

Como forma de detecção da contaminação por metais potencialmente tóxicos, é comum a prática da determinação da concentração total desses elementos no solo ou no resíduo e sua posterior comparação com os limites impostos pelas legislações. Esta prática pode até fornecer uma eficiente aproximação do grau de contaminação e/ou poluição, porém para se entender o fluxo de metais para o ambiente e sua toxicidade para os organismos faz-se necessário conhecer a forma química em que esses metais estão presentes, sua “especiação química” (SALOMONS; FÖRSTNER, 1995; KIM et al., 2005).

As formas químicas dos metais nos rejeitos de mineração são características que definirão a mobilidade e a biodisponibilidade desses elementos ao ambiente e tais

propriedades dependem basicamente das características mineralógicas e geoquímicas do minério explorado e das rochas encaixantes (IAVAZZO et al., 2012).

A disponibilidade e acumulação metálica nos tecidos dos seres vivos também dependem da forma química do metal, já que determinadas formas são mais disponíveis para acumulação (FÖRSTNER, 1993). Para Tomazelli (2003), a análise da biota é uma importante ferramenta de monitoramento, já que a biodisponibilidade é medida diretamente nos organismos analisados.

No Brasil, assim como ocorre em diversos países em desenvolvimento, existem muitos casos de negligência ou ineficiência dos gestores públicos e de empresas privadas em relação aos locais contaminados pela mineração. Nesses países ainda é comum à prática de medidas de remediação ao invés de prevenções para o problema (ANJOS, 2003).

Durante muitos anos no país, foi comum a disposição de resíduos de mineração diretamente nos solos e nos cursos d'água, sem qualquer tratamento prévio para minimizar os impactos ambientais. Tais resíduos, dispostos sem nenhuma proteção ou tratamento são fontes de contaminação por metais potencialmente tóxicos, elementos estes conhecidos por sua toxicidade, acumulação nos tecidos vivos e biomagnificação.

Neste contexto, a região do Vale do Ribeira apresenta um detalhado histórico de contaminação, em decorrência da disposição inadequada de resíduos de mineração. A empresa responsável pelo beneficiamento do minério, por aproximadamente 40 anos, lançou diretamente no rio Ribeira de Iguape os rejeitos do beneficiamento e as escórias de fundição, contendo altas concentrações de arsênio (As), cobre (Cu), cromo (Cr), chumbo (Pb), prata (Ag) e zinco (Zn). Tal atividade cessou poucos anos antes da paralisação das atividades mineradoras da região, devido ao surgimento de leis ambientais mais rigorosas. A partir de então, os resíduos passaram a ser dispostos próximos da drenagem, mas sem qualquer tipo de medida de contenção para a contaminação (CASSIANO, 2001; FRANCHI, 2004).

Atualmente, parte da escória foi transferida para o mesmo local do rejeito do beneficiamento, sendo disposta por cima deste, recebendo fina camada de solo para servir de cobertura. Porém, o solo de proteção foi aplicado de forma não homogênea e não compactada e em uma camada insuficiente para cobrir completamente esses resíduos, deixando tais materiais passíveis de interação com o meio ambiente.

A outra parte da escória, continua no local inicial de disposição, sendo que a mesma foi espalhada sobre o solo, recebendo, também, camada fina de solo (mesmo solo usado para cobrir o rejeito e a escória) não compactado, permanecendo exposta em algumas porções do depósito.

Muitos autores confirmaram a contaminação, tanto do solo como do sistema fluvial, na região do Vale do Ribeira (MORAES, 1997; CASSIANO, 2001; CUNHA, 2003; GUIMARÃES, 2007; KUMMER, 2008; BOSSO e ENZWEILER, 2008a; BUSCHLE et al., 2010; RODRIGUES et al., 2012; GUIMARÃES, 2012; MARTINS, 2012; MORAIS et al., 2013).

Embora diversos estudos tenham se desenvolvido sobre as questões ambientais no Vale do Ribeira, nenhum deles analisou a influência da liberação dos metais no rejeito do beneficiamento, de forma integrada, envolvendo estudo geológico-geotécnico, ensaios de lixiviação, solubilização, variação de pH, toxicidade e extração sequencial. Em seu trabalho Guimarães (2007) caracterizou (física e quimicamente) os resíduos proveniente da mineração no Vale do Ribeira, tanto os resíduos do beneficiamento do minério (rejeito do beneficiamento) quanto os resíduos provenientes do alto forno de fundição (escória). Sampaio (2011) analisou a liberação e a toxicidade dos metais provenientes da escória de fundição (ensaios de lixiviação e solubilização) depositados em Adrianópolis (PR). Jardim (2013) chegou a analisar a liberação dos metais contidos no rejeito, mas apenas de um perfil de amostragem, que foi coletado na porção mais próxima do rio Ribeira de Iguape, porém, sem considerar a especiação química dos metais.

Neste contexto, esta pesquisa abordou de forma integrada o grau de liberação dos metais e sua toxicidade na porção superficial do rejeito do beneficiamento, uma vez que este material ficou exposto por aproximadamente 12 anos, antes da cobertura, além de ter sido usado na pavimentação de ruas e ter sido lançado por 40 anos no rio Ribeira de Iguape.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa foi de caracterizar de forma integrada o rejeito do beneficiamento do minério coletado na porção superficial do depósito de resíduos de mineração localizado no município de Adrianópolis (Vale do Ribeira), visando avaliar o grau de liberação e toxicidade dos metais potencialmente tóxicos (Pb, Zn, Cd, Cu, Cr e Ni).

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar mineralogicamente a porção superficial do rejeito de mineração (0,0 – 0,8 m);
- Caracterizar a composição mineralógica do estéril, para empregar na comparação com a mineralogia do rejeito;
- Avaliar a liberação dos metais potencialmente tóxicos, a partir de ensaios de solubilização, de lixiviação e de variação de pH;
- Verificar a forma química dos metais através da extração sequencial seletiva;
- Analisar a toxicidade dos metais potencialmente tóxicos presentes no rejeito, a partir de ensaios de ecotoxicidade aquática aguda.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Mineração e seus efeitos no meio ambiente

Segundo Salomons (1995), a mineração constitui-se em uma das bases para o desenvolvimento da sociedade, pois fornece matéria prima para diversos processos industriais, essenciais para o estilo de vida atual. No Brasil é um segmento da economia que muito contribui para o desenvolvimento econômico do país (BOSCOV, 2008).

Porém, de acordo com Salomons (1995), a mineração é também uma das formas em que os metais potencialmente tóxicos são liberados para o ambiente, já que se constitui em uma atividade que rompe o equilíbrio geoquímico natural. Neste contexto, os metais tendem a interagir com os demais compartimentos (atmosfera, biosfera e hidrosfera), causando efeitos e persistindo no meio ambiente por longos períodos de tempo, mesmo após o controle das suas fontes de emissão.

Para Rybicka (1996) é uma atividade que gera efeitos prejudiciais ao meio ambiente, muitas vezes até irreversíveis, aos sistemas aquáticos e terrestres, sendo que mudanças no sistema hidrogeológico, poluição da atmosfera, contaminação do solo e dos reservatórios superficiais podem ser considerados os mais sérios.

A dispersão dos metais das áreas mineralizadas até seu destino final segue a rota descrita pela Figura 1, de acordo com Salomons (1995).

Figura 1- Dispersão dos metais potencialmente tóxicos das áreas mineralizadas da crosta terrestre até seu destino final como poluentes difusos em solos, sedimentos e locais de deposição. Adaptado de Salomons (1995).

A agência americana US EPA (United States Environmental Protection Agency) publicou um documento em 1995 que relatou danos ambientais e à saúde humana, causados por má gestão de resíduos durante extrações minerais, focando que os danos observados são normalmente associados ao armazenamento inadequado dos resíduos. Segundo a agência, os danos gerados por tais atividades ocorrem nos mais variados setores da mineração, bem como em uma grande variedade geológica, climática e em áreas urbanas e rurais.

3.1.1. Rejeitos de mineração e drenagem ácida

Os rejeitos de mineração provêm de processos de beneficiamento aos quais os minérios são submetidos, e juntamente com os estéreis proveniente da lavra são os principais tipos de resíduos das atividades mineradoras, em termos de volume (BOSCOV, 2008). Os processos de beneficiamento, que geram os rejeitos, possuem a finalidade de regularizar o tamanho dos fragmentos, retirando minerais associados sem valor econômico e aumentando assim a pureza ou teor do produto final. Existem muitos procedimentos empregados que dependem principalmente da qualidade do minério,

dentre eles pode-se destacar a moagem (pulverização) e concentração (por densidade, separação magnética, separação eletrostática, flotação, pirólise e calcinação), entre outros. Mesmo os processos mais eficientes não são capazes de separar completamente a porção metálica, sendo a constituição dos rejeitos também composta por metais potencialmente tóxicos.

Os metais potencialmente tóxicos podem ser liberados naturalmente dos minérios contidos nas rochas através dos processos intempéricos ou erosivos, porém esses processos ocorrem de uma forma lenta. Segundo Boscov (2008), a má disposição dos resíduos gerados na mineração potencializa ainda mais a liberação, maximizando o impacto ambiental decorrente.

Atualmente, com a eficiência dos processos de mineração, a perda de metais é baixa, desde que todas as medidas de minimização necessárias sejam efetuadas. Caso contrário, a contaminação pode atingir centenas de quilômetros da área de disposição (SALOMONS, 1995).

Atividades de mineração em áreas de minerais sulfetados como a pirita (FeS_2), arsenopirita (FeSAs), calcopirita (CuFeS_2) e galena (PbS) podem expor esses sulfetos confinados à atmosfera que, ao entrarem em contato com o ar e a água sofrem oxidação, gerando a drenagem ácida de mina, também conhecida como DAM (BLOWES, 1998). Os produtos da oxidação dos sulfetos apresentam reação fortemente ácida, além de serem muito solúveis, sendo então facilmente dissolvidos na fase líquida, acidificando as águas superficiais e subsuperficiais.

A liberação dos metais do local da mina ocorre fundamentalmente pela drenagem ácida e pela erosão dos depósitos de rejeitos e dos estéreis (RYBICKA, 1996). Para Salomons (1995) a predição da drenagem ácida constitui a chave para se prever a liberação de metais dissolvidos. Tais elementos são solubilizados e mobilizados devido aos baixos valores de pH que essas soluções podem atingir, podendo então ser absorvidos em níveis tóxicos pelos organismos.

O mineral mais comum de causar a DAM é a pirita (FeS_2), embora outros sulfetos de menor ocorrência possam contribuir com o processo (SALOMONS, 1995). Desta forma, a reação, segundo Singer e Stumm (1970), inicia-se pela oxidação do sulfeto (pelo oxigênio atmosférico), que produz sulfato, Fe^{2+} e íons H^+ em solução (Equação 1).

O Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} , sofrendo hidrólise e produzindo hidróxido férrico e mais acidez (Equações 2 e 3).

Normalmente, a reação de hidrólise do Fe^{3+} ocorre nos estágios iniciais da oxidação, e conforme há acúmulo de acidez no meio, o pH da solução diminui a valores menores que 3,5, ocorrendo desta forma aumento significativo da concentração de Fe^{3+} na solução, em decorrência da limitação da hidrólise. O Fe^{3+} passa então a oxidar os sulfetos e produzir ácido como demonstrado pela Equação 4 (SALOMONS, 1995).

Ainda de acordo com Salomons (1995), o Fe^{3+} passa a ser o principal agente oxidante, sendo reduzido a Fe^{2+} , quando o pH do meio é suficientemente ácido e o O_2 passa então a ter um papel indireto na oxidação de Fe^{2+} , regenerando Fe^{3+} , como demonstrado pela Equação 2.

Quando o pH atinge valores inferiores a 3, a oxidação da pirita pelo Fe^{3+} é cerca de dez a cem vezes mais rápida do que pelo O_2 , tornando o processo auto propagante, através de um ciclo capaz de gerar grande quantidades de H^+ (SALOMONS, 1995).

Salomons (1995) considera os elementos desses estágios de formação de ácido como “fatores primários” e que a intensidade de geração ácida por esses fatores é determinada por parâmetros químicos como pH, temperatura, concentração de oxigênio, atividade química do Ferro III e área superficial exposta dos sulfetos. Ainda segundo esse autor, os “fatores secundários” são os minerais carbonáticos presentes (calcita, dolomita, entre outros) que conseguem neutralizar a DAM. Esses carbonatos provêm das rochas que foram processadas. Williams (1982 apud SALOMONS, 1995) descreve a reação combinada de geração ácida pela oxidação da pirita e neutralização por carbonato de cálcio, representada na Equação 5.

A neutralização de carbonatos é um processo relativamente rápido em que dois mols de carbonato de cálcio são necessários para neutralizar um mol de pirita. Contudo, nem toda quantidade de carbonato está disponível por causa da precipitação do hidróxido de ferro (SALOMONS, 1995).

Os “fatores terciários”, ainda segundo Salomons (1995), são os aspectos físicos dos rejeitos, assim como os fatores hidrogeológicos do local que influenciam a produção ácida, migração e consumo. Como exemplo, tem-se a influência do tamanho dos grãos dos rejeitos na difusão do oxigênio. Os fatores secundários e terciários são fatores vistos pela engenharia geotécnica como forma de se evitar a DAM.

Existe estreita relação entre os minerais presentes no rejeito e a formação ou não da DAM. Esta relação pode ser observada já que a base para a geração dessa drenagem são os sulfetos presentes, com destaque para a pirita; assim como a não geração pela neutralização se dá basicamente pela presença de carbonatos em proporções estequiométricas aceitáveis (SALOMONS, 1995).

Como a formação da drenagem ácida é a chave para a solubilização e mobilidade dos metais potencialmente tóxicos no ambiente, devido aos baixos valores de pH atingidos, através do estudo mineralógico do rejeito pode-se inferir o favorecimento ou não da mobilidade dos metais para o meio.

3.2. Mineração no Vale do Ribeira

A primeira jazida de Pb explorada na região do Vale do Ribeira, segundo Daitix (1996), foi a de Furnas, em 1918, e desde então foram extraídos cerca de 3 milhões de toneladas de minério, equivalentes a 210 mil toneladas de Pb e 240 toneladas de Ag. Conforme Cunha (2003), foram nove as principais jazidas exploradas, sendo seis pertencentes ao Estado do Paraná (Painel de Brejaúva, Rocha, Barrinha, Perau, Canoas e Paqueiro) e as 3 restantes ao Estado de São Paulo (Furnas, Lageado e Espírito Santo).

A Empresa Plumbum S/A Indústria Brasileira de Mineração, localizada no Município de Adrianópolis (PR), começou a operar no Vale do Ribeira em 1945,

atuando no refino dos minérios de Pb produzidos nas minas de Panelas, Canoas e Barrinha (CUNHA, 2003). Após alguns anos, todo minério de Pb proveniente das nove minas da região do Vale do Ribeira passou a ser refinado pela Plumbum, até o ano de 1995, quando a empresa encerrou suas atividades. Segundo Moraes (1997), a viabilidade do aproveitamento econômico dos depósitos de Pb do Vale do Ribeira esteve intimamente ligada à proximidade da empresa Plumbum.

A partir da década de 80 ocorreu uma redução nas atividades do setor mineral brasileiro devido aos baixos preços de metais básicos no mercado internacional, ao alto custo operacional, à ausência de investimentos em pesquisas minerais e tecnológicas e também ao declínio dos teores de Pb tanto no minério sulfetado quanto no oxidado. Essa redução levou ao fechamento de diversas minas do Vale do Ribeira, incluindo Panelas de Brejaúva que encerrou suas atividades em 1987 (CUNHA, 2003).

Ainda de acordo com Cunha (2003), na década de 90 diversas minas localizadas na região do Vale do Ribeira foram exaurindo-se e então a partir do fechamento da mina de Barrinha em 1996, todas as lavras foram paralisadas. Com o fechamento das minas do Vale do Ribeira, a Plumbum S/A passou a funcionar com material importado, principalmente da Bolívia e Peru. Porém acabou encerrando suas atividades em novembro de 1995, por determinação dos órgãos de controle ambiental que suspenderam a importação de sucata para a produção de Pb (MORAES, 1997).

As condições de mineração na região do Vale do Ribeira foram quase sempre rudimentares, não havendo controle sobre os impactos ambientais gerados durante a fase extrativa (GUIMARÃES, 2007).

A empresa responsável pelo beneficiamento do minério, até o ano de 1991, lançou os resíduos de mineração (rejeito do beneficiamento e escória de alto forno) diretamente no rio Ribeira do Iguape (GUIMARÃES, 2007). Conforme CETESB (1988 apud CASSIANO, 2001), aproximadamente 5,5 t/mês de resíduos contendo elementos tóxicos (As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr e Zn) foram lançados no rio Ribeira de Iguape.

Com a proibição do lançamento direto destes resíduos no rio, a partir de 1991, os rejeitos do beneficiamento passaram a ser depositados em dois tanques de decantação com capacidade individual de 80.000 m³, nas proximidades da empresa Plumbum, entre a margem direita do rio Ribeira de Iguape (a 50 metros do rio) e o lado esquerdo da estrada que acessa a empresa a partir do município de Adrianópolis (CASSIANO, 2001; FRANCHI, 2004).

As escórias originadas do processo de fundição foram acumuladas em forma de pilhas do outro lado da estrada onde o rejeito estava depositado. Atualmente, a escória foi transferida para o mesmo local do rejeito, distando 50 m das pilhas originais, e, acabaram recebendo uma camada fina de solo de forma não homogênea e não compactada que foi insuficiente para cobrir completamente esses resíduos. Há relatos do uso tanto do rejeito quanto da escória para a pavimentação de ruas, nas proximidades da empresa Plumbum, além de parte dos rejeitos terem sido utilizados por uma empresa produtora de cimento que atuava na região (JARDIM, 2013).

Diversos estudos na região tiveram o objetivo de avaliar a contaminação no Vale do Ribeira, alguns até mesmo se dedicaram na investigação dos efeitos tóxicos ao ambiente, incluindo o efeito ao ser humano.

Tessler, Suguio e Robilotta (1987) constataram a presença de altas concentrações de Zn, Pb e Cu nos sedimentos do sistema lagunar Iguape-Cananéia. Estes autores consideraram como fonte desses metais o rio Ribeira do Iguape e associaram sua contaminação à mineração praticada no Alto Vale do Ribeira.

Moraes (1997) concluiu que os metais potencialmente tóxicos no rio Ribeira de Iguape, principalmente o Pb, são transportados a partir do material particulado em suspensão (MPS). Em seu trabalho o autor também observou a coincidência entre as assinaturas isotópicas da galena das jazidas do tipo Pannels e as assinaturas do Pb detectado nos sedimentos coletados ao longo do rio Ribeira, confirmando assim, que a fonte de contaminação de Pb no rio foi a atividade de mineração.

Cunha (2003) analisou o sangue da população residente nas proximidades da empresa Plumbum e concluiu que as atividades de refino afetaram as populações infantis, principalmente nos municípios de Vila Mota e Capelinha que apresentavam altos teores de Pb no sangue.

Guimarães (2007) analisou os rejeitos da Plumbum, da mina do Rocha e a escória de fundição, e concluiu que os três resíduos analisados são classificados como resíduos sólidos pertencentes à “Classe I”, já que exibiram valores de Pb acima do valor preconizado na norma ABNT NBR 10.004:2004. O rejeito pertencente à Plumbum foi considerado um dos mais problemáticos ambientalmente pelo elevado teor de Pb obtido no teste de lixiviação. Isto, somado à proximidade deste rejeito com o rio Ribeira de Iguape são fatores que podem determinar a liberação desses metais potencialmente tóxicos ao ambiente. A autora também observou que os resíduos de mineração lançados

no rio encontram-se associados aos sedimentos aluvionares e que os materiais particulados em suspensão representam o veículo de transporte dos metais a partir do curso médio do rio Ribeira de Iguape.

Sampaio (2011) avaliou a liberação e toxicidade de metais provenientes da escória de fundição da Plumbum de Adrianópolis (PR). Neste estudo foi possível verificar a liberação e solubilização dos metais potencialmente tóxicos, a partir dos ensaios de lixiviação (ABNT 10.005:2004) e solubilização (ABNT 10.006:2004) preconizados nas normas técnicas (NBR) da ABNT, os quais classificaram o resíduo como perigoso – Classe I pela norma ABNT 10.004:2004. Os ensaios de toxicidade indicaram que o extrato solubilizado é tóxico aos organismos testes (*Daphnia similis*).

Em 2008, houve a elaboração de um documento pelo Ministério da Saúde e pela Secretaria de Estado da Saúde do Paraná intitulado “Avaliação de risco à saúde humana por exposição aos resíduos da Plumbum no Município de Adrianópolis - PR – 2008”, (SESA, 2008). Tal documento evidencia que a atividade de mineração no Vale do Ribeira produziu impactos ambientais na região, do local das minas até a sua foz, com a contaminação do solo, da água, dos alimentos, da flora e da fauna da região, além da contaminação da população local. Os estudos do documento comprovam que 60% dos moradores vizinhos à refinaria apresentaram concentrações de Pb no sangue superiores ao limite aceito internacionalmente para intoxicações agudas, destacando que a contaminação é mais intensa quanto mais próxima da refinaria; além de detectar concentração de Pb no solo acima de 900 microgramas por grama de solo, valor este estabelecido como limite superior pelo CONAMA.

Bosso e Enzweiler (2008a) visando determinar a rota de contaminação do Pb para a população de Adrianópolis simulou a solubilidade do elemento (presente no solo, rejeito e escória da região) quando em contato com o sistema digestivo humano. Para os autores, a ingestão acidental de solos contaminados e poeiras é considerada uma das principais vias de absorção de Pb em seres humanos. Os resultados da pesquisa indicaram que quando o solo ou outro resíduo são ingeridos, grande parte do Pb se dissolve no estômago (cerca de 70% no pH estomacal, entre 1,5 e 1,7), e parte ainda continua solúvel na primeira porção do intestino, portanto potencialmente disponível para absorção. Tal fato explicaria os elevados teores de Pb detectados no sangue da população por Cunha (2003) e SESA (2008).

Rodrigues et al. (2012) investigaram a contaminação do rio Ribeira de Iguape por metais tóxicos, utilizando como bioindicador o bivalve de água doce *Anodontites tenebricosus*. Os autores verificaram que o Pb estava biodisponível aos organismos testes, inclusive indicando concentração nos tecidos que excediam os valores naturais (amostras de *background*) para estes bivalves e também acima dos valores de referência para consumo humano determinados pela ANVISA. Os demais metais analisados, Cd, Zn e Cr, apresentaram altas concentrações em determinados pontos do rio, demonstrando a persistências destes na região, mesmo após a desativação de todas as minas.

3.2.1. Caracterização do rejeito da Plumbum S/A – Adrianópolis (PR)

Na literatura existem alguns trabalhos que abordam especificamente o rejeito da mineração gerado pela empresa Plumbum S/A, localizada no Vale do Ribeira, fornecendo ao presente trabalho um conhecimento prévio deste rejeito.

Entre estes, Franchi (2004) com o objetivo de verificar a utilização de turfa como adsorvente de metais potencialmente tóxicos, realizou análises químicas do rejeito da Plumbum e verificou a presença de Ca e Mg que constituem a matriz carbonática típica dos minérios processados na região, assim como a presença de sulfetos e sulfatos de Pb, Cu e Zn. O autor destaca a presença de Ba nesses rejeitos, salientando que este material é oriundo do processamento de minérios provenientes das diversas minas localizadas no Vale do Ribeira, incluindo as mineralizações do tipo Perau, portadoras desse elemento. Ainda de acordo com Franchi (2004), as mineralizações do tipo Pannels não apresentam barita em suas mineralizações.

Capelloza (2006) realizou análises quantitativas e qualitativas para verificar a alteração mineral no depósito de rejeito, reconhecendo os processos que atuam na degradação dos minerais primários e neoformação dos secundários através do intemperismo. O autor também teve como objetivo traçar a evolução e o mecanismo de transporte vertical dos metais potencialmente tóxicos presentes no depósito de rejeito.

Em suas análises, Capelloza (2006) detectou a presença de sulfetos e sulfatos, como a barita, pirita, pirrotita e arsenopirita, além de altas concentrações de minerais carbonáticos. Em relação aos metais potencialmente tóxicos, especificamente Pb e Zn as amostras indicaram que estes elementos concentram-se preferencialmente no topo da

pilha até uma profundidade de 1,5m. Nesta profundidade possivelmente encontram-se a galena (PbS), cerussita (PbCO₃) e esfarelita (ZnS). A partir da profundidade citada, houve tendência do teor desses elementos diminuir, o que segundo o autor pode marcar a liberação deles para o meio ambiente.

Jardim e Rodrigues (2012) caracterizaram o rejeito (em um único perfil de sondagem, nas proximidades do rio Ribeira de Iguape) em diferentes profundidades e realizaram ensaios de lixiviação para verificar a liberação dos metais ao ambiente. Nesse trabalho foi verificado que o rejeito analisado apresentava composição mineralógica similar ao longo de todo perfil, com predomínio de barita (BaSO₄), calcita (CaCO₃), dolomita (CaMg(CO₃)₂) e quartzo (SiO₂), além de sulfetos de Pb, Cu e As. As concentrações de Zn e Pb encontradas foram muito elevadas, com valores médios de 5.787,60 e 7.023,20 mg.kg⁻¹ respectivamente, ao longo do perfil.

3.3. Metais potencialmente tóxicos

Segundo Yong e Mulligan (2004) o termo “metal pesado” é empregado para elementos com número atômico maior que o do estrôncio (número atômico 38). Conforme Yong (2000), este termo é empregado para elementos com número atômico maior que 20, bem como para Lewis (1993), cujo termo é utilizado para elemento com número atômico maior que 23.

Por outro lado, outras vertentes de definições para o termo “metais pesados” utilizam a densidade como base de caracterização. De acordo com Adriano (1986), o termo “metal pesado” está ligado aos elementos com densidade maior que 5,0 g/cm³.

A diversidade de definições encontradas para o termo “metal pesado” confirma a afirmativa de Duffus (2002) de que essa terminologia tem sido usada inconsistentemente, sem base terminológica da literatura científica. De maneira geral, todas as definições empregadas ao termo “metal pesado” tentam relacionar os elementos à contaminação. Porém, ainda segundo o mesmo autor, nenhuma relação pode ser encontrada entre densidade, número atômico ou qualquer outro conceito físico-químico utilizado para definir “metais pesados” e toxicidade ou ecotoxicidade atribuída aos “metais pesados”.

Desta forma, Duffus (2002) propõe a necessidade de uma nova classificação baseada nas propriedades químicas e na toxicidade potencial dos elementos metálicos e de seus componentes, o que ainda demanda muita discussão.

Ainda não se tem um consenso sobre o emprego do termo “metal pesado”, assim sendo, neste trabalho optou-se por empregar o termo “metal potencialmente tóxico”, pois considera-se esta terminologia a mais adequada quando o assunto tratado é a contaminação e o efeito tóxico dos contaminantes no meio ambiente. Segundo Guimarães (2007), esse termo vem sendo empregado com frequência, para elementos como Pb, Cd, Cr, Cu, Hg, As, Ni, Zn, entre outros. Ainda segundo a autora, a toxicidade destes metais depende muito de sua concentração e biodisponibilidade, sendo esta última fortemente ligada à forma química do composto no ambiente investigado.

3.3.1. Metais potencialmente tóxicos no solo

Segundo Adriano (1986), o solo constitui-se em um importante reservatório de metais potencialmente tóxicos, sendo também considerado como o último e mais importante dissipador desses elementos no meio terrestre.

Apesar deste “estoque” de metais, todo sistema solo-água possui uma capacidade limitada para reter tais elementos. Esta capacidade quando excedida pode acarretar em diversas consequências para o meio ambiente, um exemplo, é o aumento da mobilidade destes elementos no solo (ADRIANO, 1986).

Já de acordo com Fetter (1993), os metais em sua maioria possuem uma mobilidade razoavelmente limitada no solo, pois comumente, são adsorvidos pelos minerais (principalmente, argilominerais e óxidos/hidróxidos) e pela matéria orgânica. A mobilidade dos metais, ainda segundo esse mesmo autor, pode aumentar, quando a capacidade de sorção for excedida ou quando estiver ocorrendo processos de competições entre os metais e os elementos adsorvidos no solo.

O emprego da concentração total para avaliar os efeitos potenciais da contaminação, implica que todas as formas do metal tem o mesmo impacto sobre o meio ambiente. A análise desta concentração apenas fornece uma indicação de sua significância ecotoxicológica, mas não informa sobre a sua disponibilidade para os organismos vivos (IAVAZZO et al., 2012).

Segundo Salomons e Förstner (1995) a chave para o entendimento do fluxo dos metais no ambiente, relacionado com sua toxicidade, é a especiação química. Segundo o mesmo autor, o termo especiação refere-se à distribuição dos metais entre as diferentes formas químicas (ou espécies).

Apesar de não existir uma definição uniforme entre as diversas áreas para o termo especiação química, em 2000 a IUPAC (TEMPLETON, 2000) recomendou a utilização do termo “*especiação*” para indicar a distribuição das espécies químicas definidas em um sistema, enquanto “*espécie química*” é a forma específica de um elemento definido pela composição isotópica, estado eletrônico e de oxidação, e estrutura molecular.

A mobilidade dos metais está intimamente ligada com a especiação, como por exemplo, as espécies sólidas tendem a ter menos mobilidade do que as formas coloidais e dissolvidas (Figura 2) (SALOMONS; FÖRSTNER, 1995; IAVAZZO et al., 2012).

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

Desta forma, para se conhecer os potenciais efeitos toxicológicos faz-se necessário uma análise mais criteriosa sobre as formas químicas dos metais e como essas formas afetarão a biota. Para Salomons e Förstner (1995), a identificação das espécies químicas tem grandes implicações para compreender o comportamento das formas metálicas nos sistemas naturais e poluídos, fornecendo informações necessárias para um manejo seguro.

Procedimentos laboratoriais comuns para a determinação da distribuição química dos metais incluem a extração sequencial seletiva, na qual conceitualmente o material sólido pode ser particionado em frações específicas, extraídas seletivamente a partir do emprego de reagentes apropriados (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979).

As frações ou fases extraídas seletivamente nos ensaios de extração sequencial são: A) fase trocável; B) fase associada aos carbonatos; C) fase associada aos óxidos e hidróxidos; D) fase associada à matéria orgânica e sulfetos; E) fase residual (estrutura cristalina) (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979; SONG et.al., 1999; YONG, 2000).

Um dos métodos de extração sequencial mais citado e utilizado é o proposto por Tessier, Campbell e Bisson (1979), porém ao longo dos anos muitas variantes do método foram introduzidas. Grandes críticas ao método provêm da falta de seletividade das soluções extratoras usadas, além de Baffi et al. (1998) ter apontado ainda que a composição mineralógica influencia na eficiência das extrações. Este fato implicaria em validar os métodos de extração sequencial e verificar o mais adequado (considerando os objetivos dos estudos e o material a ser analisado); ou então considerar o método que obteve melhores resultados em materiais mineralogicamente semelhantes.

Baseado neste fato, Anju e Banerjee (2010) realizaram comparação entre dois procedimentos de extração sequencial empregados no particionamento de metais em rejeitos de mineração de Zn-Pb na Índia, cuja área de extração apresenta semelhanças quanto à mineralogia da região do Vale do Ribeira (área de estudo). Segundo Anju e Banerjee (2010), a ganga é composta por dolomita e quartzo e os minerais sulfetados são galena, esfalerita e pirita.

Os dois métodos empregados por Anju e Banerjee (2010) foram o de Tessier, Campbell e Bisson (1979) e o método BCR modificado [método de extração proposto por normas da União Europeia (SAHUQUILLO et al, 1999) e posteriormente descrito por Rauret et al. (1999)]. O método de Tessier, Campbell e Bisson (1979) foi escolhido devido a sua grande utilização e o do BCR (modificado) pela sua grande aceitação atualmente pela comunidade científica. Uma notável diferença entre os dois métodos é que a fração mais disponível (solúvel), no método BCR seria a fração trocável e ligada aos carbonatos do método de Tessier, Campbell e Bisson (1979). Ambos os métodos utilizam os mesmos reagentes na extração das frações ligadas aos óxidos e hidróxido e à matéria orgânica, porém o tempo de contato do BCR é maior, o que acaba deixando este

método com maior eficiência para esta etapa do procedimento de particionamento dos metais (RAKSASATAYA et. al., 1996; LOPES-SANCHEZ et. al. 1993).

Outro método para se avaliar a disponibilidade de metais é o método TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure- método 1311), proposto pela USEPA em 1992. Esse método é o mesmo que o adotado pela norma ABNT 10005:2004 (Procedimento para obtenção de extrato lixiviado nos resíduos sólidos) e consiste em extrações parciais com ácido acético (em pH 2,8 e 4,9), simulando dessa forma a lixiviação realizada pela água da chuva ou por efluentes em locais contaminados (BOSSO; ENZWEILER, 2008a). As normas adotadas pela EPA e pela ABNT se diferenciam apenas quanto aos valores limites propostos nas normas para classificação dos resíduos, sendo a norma brasileira (ABNT 10.004:2004) mais restritiva em relação aos metais potencialmente tóxicos.

Salomons (1995) propõe uma classificação dessas associações metálicas em alta, média, baixa disponibilidade e não disponível aos seres vivos, procurando estabelecer uma interpretação qualitativa da mobilidade e biodisponibilidade para as diversas frações. O autor considera a fase trocável como de alta disponibilidade para os seres vivos, as fases associadas aos óxidos e hidróxidos e matéria orgânica como média disponibilidade e a fase ligada à estrutura cristalina como de baixa mobilidade.

Análises simples de solubilização conseguem de uma forma mais rápida e econômica obter as fases solúveis de uma amostra contaminada. Nesses ensaios, são verificadas as formas metálicas móveis que se disponibilizam facilmente, necessitando para isto apenas o contato com água.

Segundo Adriano (1986) e Alloway (1995), geoquimicamente os metais potencialmente tóxicos podem ser encontrados em uma ou mais das seguintes condições no solo: 1) em solução no solo; 2) adsorvidos eletrostaticamente nos sítios de troca (adsorção não-específica); 3) incorporados na superfície da fase inorgânica (adsorção específica); 4) participando de reações de precipitação e 5) ligados a compostos orgânicos.

As duas primeiras formas, conforme Yong e Mulligan (2004) são consideradas biodisponíveis e as outras três, não-disponíveis ou menos móveis. As três últimas formas podem passar a ser biodisponíveis caso haja mudanças no ambiente. Ainda segundo esses autores, pelo menos 5 fatores são considerados essenciais quando se trata de influenciar a mobilidade e disponibilidade dos metais, sendo essas:

- Configuração hidrogeológica;
- Mudanças na acidez do solo;
- Mudanças na força iônica do sistema solo-água;
- Mudanças no potencial de oxi-redução;
- Formação de complexos.

Destaca-se a importância da água subterrânea e seu fluxo neste equilíbrio, podendo carregar contaminantes, deixando áreas suscetíveis a contaminações originadas em outros locais (YONG; MULLIGAN, 2004).

Os principais mecanismos envolvidos na sorção e retenção metálica incluem a troca catiônica, precipitação (óxidos, hidróxidos e carbonatos) e reações de complexação (FARRAH; PICKERING, 1979; YONG, 2000; YONG; MULLIGAN, 2004). O equilíbrio entre essas reações depende das características do solo, do clima e da forma química dos elementos. Mudanças no equilíbrio entre essas reações e nas formas químicas dos metais, além da superação da capacidade de retenção pelo solo, disponibilizam os metais para lixiviação especialmente em condições ácidas, podendo atingir as águas subterrâneas.

O pH pode ser considerado um dos principais fatores que influenciam na cinética de equilíbrio químico das espécies metálicas presentes no solo. Isto ocorre pela influência do pH na solubilidade dos complexos de metais potencialmente tóxicos (YONG; WARKENTIN, 1992; YONG; MULLIGAN, 2004).

Em geral, o aumento do pH faz com que a capacidade de retenção dos solos também aumente, sendo essa considerada máxima em condições neutra a levemente alcalina, dependendo do metal. Yong e Mulligan (2004) citam que este aumento se dá porque as condições alcalinas são favoráveis à precipitação dos metais potencialmente tóxicos, resultando geralmente na formação de uma nova substância na água intersticial ou como um precipitado ligado às partículas do solo.

Cada metal possui seu valor de pH característico, no qual ocorre a transição da forma solúvel para a precipitada e, de acordo com Yong e Warkentin (1992) não só o pH mas também a concentração do elemento controlam a precipitação.

Para Yong e Warkentin (1992) a precipitação é o principal fator na retenção de metais potencialmente tóxicos em solos. Além da precipitação, o pH também altera a

adsorção de metais potencialmente tóxicos nos solos. Em geral, quando o pH diminui, os metais tornam-se mais móveis, uma vez que o número de sítios negativos para a adsorção dos cátions diminui e há competição entre esses cátions e o H^+ .

O potencial de oxi-redução é outro fator considerado por Yong e Mulligan (2004) que afeta a mobilidade e disponibilidade de metais potencialmente tóxicos no solo. Em condições redutoras, são formados sulfetos de elementos como Zn, Pb, Hg, Cd, Co, Ni. Esses sulfetos são bem insolúveis, portanto podem ser considerados menos móveis do que em condições oxidantes (ADRIANO 1986; ALLOWAY, 1995) (Figura 3). O Fe e Mn são exceções, pois a diminuição de Eh proporciona a redução dessas espécies a formas mais solúveis. O Ferro (III) passa para Fe (II) e Mn (IV) para Mn (II).

Figura 3 - Tendência de solubilidade dos metais potencialmente tóxicos em relação ao pH e ao Eh (na ausência de matéria orgânica sólida ou dissolvida). (a) Principais minerais que controlam a solubilidade dos metais; (b) Tendência do aumento da solubilidade. Adaptado de Salomons e Förstner (1995).

A composição do solo acaba afetando a concentração de íons em solução e componentes tais como minerais de argila, óxidos e hidróxidos de ferro, manganês e alumínio e a matéria orgânica são considerados os grupos importantes por contribuir e concorrer para a sorção dos metais potencialmente tóxicos. Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001) a matéria orgânica fixa fortemente Cr^{3+} , Fe^{3+} , Pb e Hg, consideravelmente Cd, Ni e Co e ligeiramente Mn e Zn; óxidos e hidróxidos fixam fortemente Cr^{3+} , Hg e Pb e relativamente forte todos os outros metais; argilominerais fixam fortemente apenas Fe^{3+} , relativamente pouco Cd, Co e Ni.

A capacidade de troca de cátions da fase sólida do solo, CTC, é uma propriedade muito importante do solo e pode ser definida como a quantidade de cátions trocáveis que um solo pode reter. É uma propriedade que depende amplamente da quantidade e tipo de argila presente, matéria orgânica e óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês.

A matéria orgânica apresenta um número relativamente grande de grupos funcionais como a carboxila, álcool, fenol e carbonila que acabam formando complexos organo-metálicos estáveis solúveis ou insolúveis.

A matéria orgânica possui tanto capacidade de realizar troca catiônica quanto habilidade de realizar complexação/quelação, sendo, portanto explicada sua alta capacidade de reter contaminantes em solos. Schwab et al. (2005) observaram a influência dos ligantes orgânicos na formação de complexo chumbo-ligante orgânico, notando que a capacidade de retenção do Pb foi aumentada, evitando assim a lixiviação deste metal.

A quantidade de argila existente em relação a quantidade de silte e areia acaba determinando a textura do solo, o que acaba influenciando a CTC do mesmo. Normalmente maiores quantidades de argila resultam em maiores CTC. Isto ocorre, porque partículas menores como a argila possuem maior área superficial específica para realizar as trocas de cátions.

Adriano (1986) exemplifica que enquanto solos argilosos possuem CTC entre 4 e 58 meq/100g, os arenosos ficam na faixa de 2,5 a 17 meq/100g. O tipo de argilomineral também influencia na adsorção do solo, isto porque argilominerais 2:1 possuem maior CTC que as do tipo 1:1. As montmorilonitas (2:1), por exemplo, apresentam capacidade de troca de cátions de 80 a 120 meq/100g, enquanto as caulinitas (1:1) chegam na faixa de 3 a 15 meq/100g (ADRIANO, 1986).

Os óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al coprecipitam e adsorvem cátions, incluindo Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, V e Zn, além de ânions como HPO_4^{2-} e AsO_4^{3-} da solução (ALLOWAY, 1995).

3.3.1.1. Chumbo (Pb)

O Pb pertence ao grupo IV B da tabela periódica e apresenta dois estados de oxidação estáveis (Pb (II) e Pb (IV)), porém em ambientes naturais predomina a forma Pb^{2+} , que é considerada a mais tóxica, capaz de deslocar o cálcio, estrôncio, bário e potássio no solo. O estado de oxidação Pb^{4+} forma compostos orgânicos estáveis que também são considerados tóxicos (CUNHA, 2003).

De acordo com Alloway (1995), o Pb está presente em solos em concentrações menores que 20 mg.kg^{-1} , porém ao longo dos anos concentrações mais elevadas foram relatadas como consequência de atividades antrópicas.

Segundo Cunha (2003), o Pb não é um elemento essencial, sendo que o mesmo não é benéfico para as plantas e animais. É um elemento que ocorre naturalmente na crosta terrestre em baixas concentrações, sendo a galena o principal mineral de chumbo (PbS). Conforme Bosso e Enzweiler (2008b), muitos dos minerais de Pb são formados a partir da alteração da galena, assim sendo, a cerussita ($PbCO_3$) é formada a partir de reações com águas carbonatadas e a anglesita ($PbSO_4$) por processos de oxidação.

Segundo Ruby et al. (1999), não só a solubilidade como também a reatividade controlam a biodisponibilidade e toxicidade do Pb, como exemplo o autor cita a ordem de estabilidade do elemento: **cerussita** ($PbCO_3$) < **anglesita** ($PbSO_4$) < **galena** (PbS) indicando que se o Pb estiver como galena, ele é menos solúvel e menos biodisponível que a cerussita.

A Tabela 1 apresenta relação entre diversos minerais de Pb e sua disponibilidade, assim como também exibe os produtos de solubilidade.

Tabela 1 – Relação entre biodisponibilidade, forma de ocorrência e produto de solubilidade do chumbo. Adaptado de Bosso (2007).

Ocorrência	Fórmula química	Log K _{PS}	Biodisponibilidade
Anglesita	PbSO ₄	7,70	Média
Cerrussita	PbCO ₃	12,80	Alta
Galena	PbS	-27,50	Baixa
Fluorpiromorfita	Pb ₅ (PO ₄) ₃ F	-71,60	Baixa
Hidroxiromorfita	Pb ₃ (PO ₄) ₃ OH	-76,80	Baixa
Cloropiromorfita	Pb ₃ (PO ₄) ₃ Cl	-84,40	Baixa
Hinsdalita	PbAl ₃ (PO ₄) ₃ (OH) ₆ SO ₄	-99,10	Baixa
Plumbogumita	PbAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ H ₂ O	-99,30	Baixa
Corkita	PbAl ₃ (PO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	-112,60	Baixa
Óxidos de Chumbo	PbO	-	Alta
Encapsulamento por óxidos de Fe-Pb	-	-	Média

Os rejeitos dos processos industriais são as principais fontes de poluição antropogênica e podem vir de emissões atmosféricas, de indústrias metalúrgicas, de fábricas de fertilizantes, combustão de carvão e combustíveis fósseis, mineração e incineradores, além da aplicação direta de fertilizantes no solo, corretivos agrícolas, estrume, biossólidos entre outros (ADRIANO, 1986; CUNHA, 2003).

Muitos fatores influenciam a distribuição de Pb no solo, como por exemplo, processos pedogênicos, o clima, o relevo e atividades microbiológicas. Mas em geral, o Pb se acumula nas porções superficiais do solo e sua concentração diminui com o aumento da profundidade. Adriano (1986) comenta que esse fato ocorre em decorrência da presença de matéria orgânica e também devido ao Pb se ligar a outros elementos tornando-se menos solúvel, como acontece ao ligar-se com o S, formando PbS.

O pH é um dos fatores mais importantes que afetam a solubilidade, mobilidade e biodisponibilidade do Pb. Assim como ocorre com os metais em geral, o aumento do pH do solo diminui a mobilidade e absorção do Pb pelos organismos (ADRIANO, 1986).

Outras características do solo como CTC, presença de argilominerais, óxidos e hidróxidos discutidos anteriormente, também apresentam grande influência na mobilidade do Pb.

A Figura 4 traz os resultados apresentados por Yong e Mulligan (2004) da relação de Pb removido da fase aquosa com o pH. Segundo os autores, quando o pH do sistema se aproxima de 4, a precipitação torna-se um importante componente na remoção do Pb da fase aquosa. A quantidade adsorvida pelo solo predominantemente composto por ilita utilizado pelo autor representou apenas uma porção na parte inferior do diagrama.

Figura 4 – Diagrama de solubilidade, precipitação e adsorção de Pb em ilita. Adaptado Yong e Mulligan (2004).

Quando o Pb é liberado ao meio ambiente possui um longo tempo de residência quando comparado a outros poluentes, tendendo a se acumular no solo e nos sedimentos, tornando-se disponível futuramente (ALLOWAY, 1995).

A principal forma de contaminação humana por Pb é a ingestão ou inalação proveniente diretamente de solos e de poeiras domésticas (RUBY et al., 1999).

De acordo com Ruby et al. (1999), a ocorrência e distribuição de Pb entre suas várias fases e a relação física entre as fases e o solo controlam a propriedade de dissolução do elemento Pb, e consequentemente, a sua disponibilidade. A Figura 5, esquematiza os processos teóricos que controlam a biodisponibilidade de Pb no solo, incluindo as espécies aniônicas que formam complexos com chumbo (como ácidos orgânicos, matéria orgânica, fosfato, carbonato, sulfetos, cloretos e hidróxido), as concentrações de ferro e manganês, o pH do solo, a capacidade de troca catiônica e as condições redox. O encapsulamento e o tamanho das partículas de Pb também possuem efeito no controle da biodisponibilidade; partículas menores apresentam maiores proporções entre área superficial e volume, sendo mais rapidamente solubilizado, resultando em uma maior biodisponibilidade

Figura 5 – Figura esquemática da relação entre as espécies de Pb, tamanho das partículas, morfologia e biodisponibilidade. Adaptado de Ruby et al. (1999).

3.3.1.2. Zinco (Zn)

O Zn é um elemento pertencente ao Grupo II B da tabela periódica e constitui-se em um metal essencial, quando em concentrações adequadas, para os seres humanos, animais e plantas. As concentrações naturais de Zn nos solos vão de 30 a 150 mg.kg⁻¹, enquanto concentrações de 400 mg.kg⁻¹ são consideradas tóxicas às plantas (ALLOWAY, 1995; YONG; MULLIGAN, 2004).

Para Adriano (1986) a maior parte do Zn produzido no mundo vem de minérios contendo sulfetos de zinco, sendo a esfarelita o mais frequente.

O estado de oxidação do Zn no ambiente é exclusivamente II. Os íons de zinco podem formar complexos em soluções aquosas como Zn(NH₃)²⁺, Zn(CN)₄²⁻, entre outros (ADRIANO, 1986).

O Zn possui grande uso na indústria automobilística, galvanização e fabricação de aparatos elétricos, sendo comumente encontrado em resíduos como cloreto de zinco, óxido de zinco, sulfato de zinco e sulfeto de zinco (ADRIANO, 1986; YONG; MULLIGAN, 2004).

A textura do solo, o pH, a natureza da rocha e a quantidade de matéria orgânica afetam a concentração de Zn neste compartimento. Com relação à rocha, por exemplo, solos formados da alteração de rochas básicas são ricos em Zn, enquanto solos originados da alteração de granitos e gnaisses são pobres.

Em condições ácidas o Zn é geralmente bivalente (Zn²⁺) e bastante móvel. O mecanismo de sorção efetuado pelo solo na sua forma bivalente inclui interações eletrostáticas e retenção pela matéria orgânica. Já em condições de pH acima de 7, hidróxidos de Zn precipitam, reduzindo sua mobilidade (ADRIANO, 1986).

Em condições redutoras, são formados sulfetos do Zn que são insolúveis, sendo, portanto a condição oxidante considerada a condição móvel para este elemento.

3.3.1.3. Cobre (Cu)

O Cu pertence ao Grupo I B da tabela periódica e é um bom condutor de eletricidade, sendo empregado na indústria elétrica (produção de fios elétricos e outros aparatos elétricos). É também utilizado na agricultura como fertilizante, fungicida, bactericida, além de aditivo de alimentação, como antibióticos, drogas para animais

(ADRIANO, 1986). Assim como o Zn, é um elemento essencial para as plantas e animais, em concentrações adequadas.

Naturalmente, o Cu apresenta os estados de oxidação I e II e é encontrado em minerais como cuprita, malaquita, azurita, calcopirita e bornita. Os minérios de Cu mais importantes são sulfetos, óxidos e carbonatos. Como sulfato primário ocorre frequentemente como bornita (Cu_5FeS_4) ou calcopirita (CuFeS_2) (ADRIANO, 1986).

Segundo Adriano (1986), o Cu é distribuído uniformemente no solo, já que este elemento persiste no solo fixado fortemente pela matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn e argilominerais, sendo então um dos metais menos móveis. Entretanto, nos solos ácidos e pobres em matéria orgânica o Cu pode ser lixiviado com certa facilidade. A mobilidade do Cu aumenta muito com pH menor que 5 e diminui consideravelmente quando atinge valores maiores que 7.

A matéria orgânica, presente no solo, pode ser degradada por meios anaeróbicos ou aeróbicos, liberando o Cu em seu estado monovalente ou bivalente, respectivamente. A média de Cu no solo é de 2 a 100 mg.kg^{-1} , as plantas conseguem acumular de 5 a 30 mg.kg^{-1} , sendo que os níveis tóxicos para estas estão na faixa de concentração de 20 a 100 mg.kg^{-1} (YONG; MULLIGAN, 2004).

A Figura 6 demonstra a precipitação dos metais Pb, Cu e Zn em soluções aquosas indicando diferentes valores de pH de precipitação para os diferentes metais analisados (MACDONALD, 1994 apud YONG; MULLIGAN, 2004).

Figura 6 – Precipitação dos metais Pb, Cu e Zn em solução aquosa de concentração inicial de 300 meq.L⁻¹. Adaptado de Youg e Mulligan (2004).

3.3.1.4. Cromo (Cr)

O Cr pertence ao grupo VI B da tabela periódica e pode ocorrer em qualquer estado de oxidação do – II ao VI, sendo o Cr III o estado mais estável (ADRIANO, 1986).

Os grandes usuários de Cr são as indústrias metalúrgicas e químicas, que utilizam esse metal na fabricação de aço inoxidável, pigmentos e conservante de madeira. É um elemento muito abundante na crosta terrestre, encontrado em várias concentrações no ar, na água, no solo e em material biológico.

A concentração de Cr no solo depende largamente da rocha de origem, como no caso de rochas ígneas, onde é possível encontrar altas concentrações desse elemento (ADRIANO, 1986). Ainda segundo Adriano (1986) a imobilização de Cr no solo depende do estado de oxidação, do pH, presença de argilominerais, competição de íons, agentes complexantes, entre outros.

A forma hexavalente é a mais tóxica para plantas e animais, além de ser a mais móvel em solos se comparada com a forma trivalente, ficando evidente a influência do

estado de oxidação na mobilidade do Cr. O pH pode afetar o estado de oxidação, sendo o processo de redução mais rápido em solos alcalinos (ADRIANO, 1986).

A solubilidade do Cr (III) diminui em pH acima de 4 e para pH acima de 5 ocorre sua completa precipitação (ALLOWAY, 1995).

Baixas concentrações de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn podem aumentar a mobilidade dos metais no solo, assim como a redução pode não ocorrer em solos pobres em matéria orgânica ou Fe solúvel, já que tanto a matéria orgânica, quanto o Fe (II) servem como doadores de elétrons nos solos.

A cromita (Cr_2O_3) constitui-se o mineral mais abundante de Cr presente na litologia do Vale do Ribeira (LOPES JUNIOR, 2005).

3.3.1.5. Cádmi (Cd)

O Cd membro do Grupo II B da tabela periódica é relativamente raro como material natural e pode ser encontrado em depósitos argilosos e xistosos como sulfetos e carbonatos, e geralmente está associado com as formas de sulfeto de Zn, Pb ou Cu (CAMERON, 1992 apud YONG; MULLIGAN, 2004).

O Cd é normalmente bivalente em todos os compostos estáveis, mas pode formar íons complexos como CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_4^{2-} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ e $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ juntamente com complexos orgânicos. O efeito tóxico deste metal está mais associado a sua forma do que à sua concentração.

Apesar de possuir propriedades semelhantes ao Zn, o Cd é mais móvel que este a baixos valores de pH, particularmente entre valores de 4,5 a 5,5. Acima do pH 7,5 a mobilidade do Cd cai drasticamente (YONG; MULLIGAN, 2004).

O Cd é comercialmente produzido como um subproduto da indústria de Zn. Os usos mais importantes de Cd são como ligas, em galvanoplastia da indústria automobilística, como estabilizadores para plásticos de polivinil, em pigmentos e em baterias (baterias de Ni-Cd) (ADRIANO, 1986). O Cd entra no meio ambiente através de efluentes industriais, lixiviação de aterros, derramamentos e vazamentos de depósitos de resíduos perigosos, resíduos de mineração e domésticos.

3.3.1.6. Níquel (Ni)

O Ni pertence ao grupo VIII da tabela periódica e naturalmente ocorre nos estados de oxidação 0 e II, apesar dos estados I, III e IV ocorrerem em certas condições específicas, não sendo estáveis em soluções aquosas (ADRIANO, 1986).

Comercialmente, grande parte do Ni é utilizado em ligas metálicas e em aço inoxidável, por se tratar de um material forte e resistente a corrosão.

A concentração de Ni no solo é extremamente variável, com média mundial reportada em torno de 40 mg.kg^{-1} , sendo relatado pela literatura valores naturais de 5 a 500 mg.kg^{-1} (ADRIANO, 1986).

Em relação à concentração de Ni na crosta terrestre, este elemento é o 23º (apresentando concentração de 80 mg.kg^{-1}). Para Lopes Junior (2005), garnierita, pentlandita e pirrotita são exemplos de minerais portadores de Ni.

Assim como outros metais potencialmente tóxicos, o níquel nos solos ocorre em diversas formas químicas, incluindo a ocorrência em sítios de troca, sítios de adsorção específicos, fixado no interior da estrutura de minerais de argila, ou fixado em resíduos orgânicos e microrganismos. O Ni também ocorre em solos na forma iônica além de poderem formar complexos com ligantes orgânicos e inorgânicos (ADRIANO, 1986).

O elemento níquel em pequenas quantidades é considerado essencial ao organismo, mas se ingerido em quantidades muito altas, pode ser perigoso para a saúde humana (LOPES JUNIOR, 2005). Segundo Adriano (1986) esse elemento possui capacidade de substituir outro metal localizado em locais ativos, inativando desta forma a função de compostos metalo-orgânico essenciais.

O Ni é usualmente absorvido na sua forma iônica Ni^{2+} do solo e de acordo com Adriano (1986) quando os teores de Ni no tecido vegetativo das plantas excedem 50 mg.kg^{-1} (em peso seco), as plantas começam a exibir sintomas de toxicidade.

3.4 Biodisponibilidade e toxicidade dos metais potencialmente tóxicos

Os metais potencialmente tóxicos, segundo Tomazelli (2003), diferem-se dos demais elementos por possuírem tendência em formar ligações reversíveis com um grande número de compostos e por não serem biodegradáveis. Estes metais conseguem reagir com ligantes e com moléculas presentes nas membranas das células, o que lhes confere propriedades de bioacumulação e persistência no meio ambiente, causando problemas aos seres vivos e atingindo altas concentrações nos organismos do topo da cadeia trófica (biomagnificação).

Alguns desses elementos são essenciais como micronutrientes para plantas e animais, como é o caso do Cu, Zn, Fe e Mo. Porém, em altas concentrações e em certas condições ambientais podem se bioacumular, causando danos ecológicos (THORNTON, 1996). Os elementos não essenciais como não possuem função biológica, mesmo em baixas concentrações podem causar problemas aos organismos.

Segundo Tavares e Carvalho (1992), existem cerca de 20 metais considerados tóxicos para os seres humanos, sendo Pb, Hg, Cd, Cu, Zn, Cr e Ni os mais estudados devido a maior utilização industrial.

A toxicidade pode ser entendida como sendo a propriedade de uma substância química de causar efeitos negativos aos organismos. Tal propriedade tóxica ocorre em função da concentração da substância e do tempo de exposição do organismo a esta concentração. Enquanto biodisponibilidade pode ser definida como a possibilidade de ser absorvido pelo receptor em consideração (RAND; PETROCELLI, 1985; YONG; MULLIGAN, 2004; SAMPAIO 2011).

Em teoria, a fase trocável dos metais é a fase que está prontamente disponível aos seres bióticos. Porém resultados obtidos por extração sequencial, por exemplo, devem ser interpretados cuidadosamente, já que os organismos possuem formas de incorporação e excreção, sendo que as características do ambiente podem inibir ou acelerar a mobilidade. A fração mais disponível pode não corresponder necessariamente à quantidade incorporada pelos organismos (FÖRSTNER, 1993; TOMAZELLI, 2003).

Além da determinação da forma química, a realização de ensaios de ecotoxicidade são importantes para se ter um diagnóstico completo sobre a contaminação, avaliando assim os níveis mais disponíveis para acúmulo biológico (JARDIM, 2004).

3.4.1. Ensaios de ecotoxicidade aquática

O termo ecotoxocologia reúne conceitos de duas ciências com estruturas específicas, a *Ecologia*, que estuda a relação do ambiente com os organismos e da *Toxicologia* que busca compreender os efeitos adversos de poluentes aos organismos. O termo foi sugerido pela primeira vez em 1969, durante uma reunião do *Comittee of the International Council of Scientific Unions* (ICSU) (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008; GEORGETTI, 2010).

Os ensaios de toxicidade aquática objetivam avaliar os danos causados a organismos aquáticos. Nestes ensaios os organismos-testes, também chamados de bioindicadores, são expostos a diferentes concentrações de uma ou mais substâncias poluidoras, durante um tempo determinado e os efeitos tóxicos produzidos são observados (PAWLOWSKY, 1994, COSTA et al. 2008).

Segundo Costa (2008), nestes testes, os organismos vivos são indicadores dos efeitos tóxicos dos contaminantes sobre o meio, complementando e suprimindo as limitações das análises físico-químicas e as de caracterização. Muitas análises físico-químicas tradicionalmente realizadas possuem limites estabelecidos em legislações ambientais, que não distinguem os efeitos sobre o sistema biológico, sendo, portanto não suficientes na avaliação do potencial de risco ambiental do contaminante.

Como os ecossistemas aquáticos constituem-se os principais receptores de contaminantes (que podem ser lançados diretamente nos corpos d'água, emitidos no ar ou depositados em solo), os testes de toxicidade aquática são bastante utilizados. Esses testes já vêm sendo exigidos por leis ambientais no Brasil, como no caso da Resolução CONAMA n°430/2011 que estabelece entre os padrões de lançamentos de efluentes, que todo efluente não poderá causar ou ter potencial de causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos do corpo receptor, sendo que os limites aceitos pelos órgãos competentes baseiam-se nos ensaios de ecotoxicidade. A própria Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, CETESB, baseia-se nesses ensaios para efetuar os enquadramentos legais dos efluentes lançados no estado (BERTOLETTI, 2013).

Os testes de toxicidade são divididos em testes de toxicidade aguda e testes de toxicidade crônica. Os ensaios de toxicidade aguda avaliam os efeitos severos e rápidos aos organismos expostos ao contaminante em um curto período de tempo, geralmente de um a quatro dias. Nesses ensaios, normalmente os critérios de avaliação são a

mortalidade e a imobilidade dos organismos, critérios estes facilmente determinados e com significado biológico. Enquanto os testes de toxicidade crônica abrangem períodos mais longos, que podem representar parte ou todo o ciclo de vida do organismo-teste, no qual se detecta efeitos adversos mais sutis do contaminante no organismo-teste. Nestes ensaios são detectados níveis subletais dos agentes químicos, apesar de não causar a morte do organismo, podem causar distúrbios fisiológicos ou comportamentais em longo prazo. (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008).

Os ensaios de toxicidade crônica por serem de fácil execução e baixo custo foram os primeiros a serem desenvolvidos e assim, constituem-se a base de dados ecotoxológicos (BIRGE et.al. 1985 apud ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008). Sendo utilizados para caracterizar o efeito tóxico mensurável ao organismo. A CETESB utiliza esses ensaios como forma de monitoramento no caso de lançamentos de efluentes, de renovação de licenças, além de indicar o uso de ensaios crônicos quando o método de ensaio agudo não for suficiente para caracterizar o efeito tóxico (BERTOLETTI, 2013).

A Resolução CONAMA nº430/2011 estabelece a utilização de pelos menos dois níveis tróficos para os ensaios de ecotoxicidade a fim de se estimar com mais segurança o impacto do contaminante. Porém, por razões práticas e econômicas, e para conhecimento prévio dos efeitos de determinada concentração do contaminante, os testes são realizados com apenas uma espécie de organismo-teste.

Em teoria, qualquer espécie aquática pode ser utilizada em testes ecotoxicológicos, porém, para um organismo ser considerado adequado e avaliar a acumulação de elementos tóxicos, deve apresentar algumas características, tais como: apresentar distribuição geográfica ampla, ser abundante ou de fácil coleta, ser taxonomicamente bem definido e facilmente reconhecível por não especialistas, ter baixa variabilidade genética, apresentar longo ciclo de vida e baixa mobilidade, apresentar características ecológicas bem definidas e ter possibilidade de uso em estudos de laboratório (ZHOU, 2008).

A padronização dos testes de toxicidade é vantajosa pois facilita a comparação de dados e permite a reprodução dos testes. No Brasil, o órgão responsável por esta padronização é a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), que possui normas para organismos pertencentes a diferentes grupos taxonômicos (COSTA, 2008).

Os crustáceos geralmente são utilizados nos ensaios de ecotoxicidade, sendo que normalmente se emprega os crustáceos de água doce da ordem *Cladocera* e do gênero

Daphnia, também conhecidos popularmente como pulgas d'água. São organismos com grande sensibilidade para um grande número de contaminantes aquáticos (BURATINI; BERTOLETTI; ZAGATTO, 2004).

As *Daphnias* são diferenciadas pelo tamanho, o que influencia diretamente na toxicidade. A *Daphnia magna* é a espécie mais utilizada nesses testes, porém no Brasil a *Daphnia similis* vem sendo muito empregada, sendo até recomendada como organismo teste de ensaio ecotoxicológico em uma norma específica da ABNT (ABNT 12.713:2004) (BURATINI; BERTOLETTI; ZAGATTO, 2004).

Buratini, Bertoletti e Zagatto (2004) analisaram o desempenho da *Daphnia similis* nos estudos ecotoxicológicos e concluíram que esta espécie satisfaz os critérios estabelecidos por procedimentos normalizados (tais como *Environment Canada*, 1990 e USEPA, 2002), podendo ser utilizada como espécie alternativa. Os autores também concluíram que apesar de não ser uma espécie natural do Brasil, ela é uma das seis espécies registradas em regiões tropicais, além de possuir melhor adaptação para água com baixa dureza, o que é característico das águas do Estado de São Paulo.

Os resultados dos ensaios de toxicidade aguda são em função do efeito (morte ou imobilização) de 50% dos organismos testes, isto ocorre, pois o nível de efeito de 50% é a resposta mais reprodutível e pode ser estimada com mais confiança. Nesses ensaios com invertebrados normalmente calcula-se os valores de CE50 que é a concentração mediana efetiva que imobiliza 50% dos organismos.

Segundo a norma NBR 12713 os resultados podem também ser expressos em função do fator de toxicidade (FT), que equivale ao CE_{zero} (Concentração Efetiva Zero), que consiste na concentração da amostra onde não se observa efeito agudo aos organismos no tempo de exposição do ensaio.

A respeito da toxicidade de metais, Oliveira Neto (2002) analisou a sensibilidade do cladócero *Ceriodaphnia silvestrii* em relação ao Cd, Cr e Pb, encontrando valores de CE₅₀ de 0,062 mg.L⁻¹ de cloreto de cádmio (faixa de sensibilidade de 0,016 a 0,11 mg.L⁻¹); 0,051 mg.L⁻¹ para nitrato de chumbo (faixa de sensibilidade de 0,02 a 0,08 mg.L⁻¹); 0,046 mg.L⁻¹ para o dicromato de potássio (faixa de sensibilidade de 0,1 a 20 mg.L⁻¹).

Em relação à biodisponibilidade metálica no rio Ribeira de Iguape, Guimarães (2012) analisou a toxicidade da água e sedimentos do rio utilizando *Daphnia similis* e comprovou toxicidade através da mortalidade de 20% dos organismos em água e 75%

utilizando extrato solubilizado obtido a partir do sedimento. Tanto Guimarães (2012) quanto Moraes et al. (2013) encontraram altas concentrações de metais no sedimento ao longo do rio, indicando condições ainda não controladas neste sistema aquático.

A Companhia do Estado de São Paulo CETESB, em monitoramentos realizados no Rio Ribeira de Iguape em 2012, detectaram toxicidade crônica utilizando *Ceriodaphnia dubia*, que apesar de indicar redução dos efeitos tóxicos em relação a 2011, ainda não mostra recuperação alcançada.

Rodrigues et al. (2012) verificaram a biodisponibilidade de metais no rio Ribeira, porém utilizando um bivalve límico (*Anodontites tenebricosu*) como biomonitor; os níveis de metais encontrados são comparados com níveis reportados em áreas moderadamente contaminadas.

4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

4.1. Localização

A área de estudo localiza-se na região do Vale do Ribeira, no município de Adrianópolis (PR), distrito de Panelas do Brejauva (JARDIM, 2013). Ainda segundo essa autora, a área de disposição do rejeito de mineração encontra-se entre as latitudes 25°00'S e 24°30'S e longitudes 49°30'W e 49°00'W (Figura 7).

Figura 7 - Localização da área de estudo. Adaptado de Capellozza (2006) e Jardim (2013).

4.2. Geologia

O Vale do Ribeira sob o ponto de vista geológico insere-se no domínio de duas grandes unidades geotectônicas denominadas de Faixa de Dobramentos Apiaí e Maciço Joinville. É caracterizado pela presença de faixas com estruturação NE-SW, alternando conjuntos de metamorfitos de baixo e/ou médio grau (de noroeste para sudeste: Itaiacoca, Abapã, Água Clara, Antinha, Lageado, Iporanga, Votuverava, Perau, Capiru, Setuva e Turvo-Cajati), complexos granitoides (Cunhaporanga, Três Córregos e Agudos

Grandes), complexos gnáissico-granitoide (Apiáí-Mirim) e complexos gnáissico-migmatítico/granulítico (Cristalino ou Costeiro) (DAITX, 1996; CUNHA 2003).

Segundo Daitx (1996), diversos autores propuseram uma estratigrafia simplificada em escala regional, formada por quatro unidades pré-cambrianas, incluindo: Complexo Cristalino ou Costeiro; Sequências Vulcano-Sedimentares; Sequências Sedimentares; Complexos granitóides gnaissificados.

Para Daitx (1996), embora exista uma concordância geral deste esquema litoestratigráfico sintético, os limites de ocorrência das formações supracrustais (Setuva e Açungui) são muito variáveis no que diz respeito à extensão das denominações para áreas distantes das definidas originalmente e às suas prováveis idades geológicas. Apesar dessas divergências, existe concordância sobre o caráter vulcanossedimentar da sequência aflorante nas áreas Canoas e Perau, que tem sido referida tanto como parte da unidade Setuva, quanto da unidade Açungui.

Daitx (1996), Dardenne e Schobbenhaus (2001) e Cunha (2003) empregam a seguinte classificação para as litologias do Vale do Ribeira:

- **Complexo Costeiro e Apiáí-Mirim** (Paleoproterozóico): são compostos por gnaisses, migmatitos e rochas com composição granítica e granodiorítica.
- **Grupo Açungui:** neste grupo há a presença de rochas supracrustais, de grau metamórfico fraco a médio. A Formação Setuva engloba todas as sequências metassedimentares aflorantes, subjacentes a Formação Capiiru. A Formação Perau é constituída predominantemente, por quartzitos, rochas carbonáticas impuras e quartzo-micaxistos com intercalações subordinadas de anfibolitos, aos quais estão associados os depósitos sulfetados representados pelas jazidas do Perau e Canoas. A Formação Capiiru é uma sequência de micaxistos, xistos aluminosos, paragnaisses, quartzo-xistos e mármore, que correspondem a uma sequência plataformal de águas rasas e litorâneas, com alternância de pacotes carbonáticos psamíticos e pelíticos. A Formação Iporanga caracteriza-se pela ocorrência de níveis e lentes de metabrechas e metaconglomerados polimíticos e metapelitos rítmicos. A Formação Água Clara é uma sequência carbonática constituída por rocha carbonática impura, calciossilicáticas, alternadas com metapelitos. A Formação Itaipoca caracteriza-se por rochas carbonáticas

psamíticas e pelíticas metamorfizadas em baixo grau. O subgrupo Lajeado é constituído por alternância de lentes de composição carbonática e psamopelítica.

- **Depósitos Sulfetados Filonares:** ocorrem associados ao subgrupo Lajeado, representados, principalmente pelas minas Panelas, Rocha, Furnas e Barrinha;
- **Intrusões Alcalinas** (Mesozoico);
- **Rochas Graníticas** (Neoproterozóico): corpos graníticos pós-tectônicos de composição variada.

A Figura 8 exhibe os principais Grupos e Formações encontrados na região do Vale do Ribeira, bem como os principais jazimentos.

Figura 8 - Geologia e principais jazimentos do Vale do Ribeira. Modificado de DAITX (1996).

Segundo Theodorovicz e Theodorovicz (2007), a região apresenta litologia favorável à existência de mineralizações metálicas do grupo de sulfetos (Cu, Pb, Zn, Au e Ag) e potencial para exploração dessas mineralizações.

Conforme Guimarães (2007), a região do Vale do Ribeira apresenta importante potencial mineral em decorrência da grande variedade de formações rochosas e eventos tectônicos, apresentando grande variedade de substâncias minerais, desde metálicos, ferrosos, não ferrosos e preciosos.

A grande maioria das mineralizações de Pb do Vale do Ribeira (cerca de 95%) alojam-se em rochas carbonáticas das unidades Lajeado e Perau, com um pequeno número de ocorrências nas unidades Água Clara e Itaiacoca (Figura 8 - DAITX, 1996).

Fleischer (1976) classificou as mineralizações de Pb e Zn do Vale do Ribeira segundo dois modelos: mineralizações contendo Cu-Pb-Zn do tipo Perau e as contendo Pb-Zn-Ag do tipo Panelas. Classificação esta posteriormente confirmada por Daitx (1996).

Os jazimentos do **tipo Panelas** distribuem-se ao longo da chamada “faixa central de rochas carbonáticas”, redefinida como subgrupo Lageado, onde se localizam quatro das jazidas que tiveram significativa produção de Pb em termos regionais (Panelas, Rocha, Furnas e Barrinha). Esses jazimentos caracterizam-se por apresentar forte controle litroestrutural e posicionamento discordante em relação às rochas encaixantes. Tassinari (1990) com base em datações de Pb-Pb em galenas atribuíram a estas jazidas idades entre 1,1 a 1,4 bilhões de anos.

As jazidas dessa mineralização foram responsáveis por 90% da produção de Pb do Vale do Ribeira. A mina de Panelas e do Rocha foram responsáveis por 55 e 25%, respectivamente do total de Pb produzido no Vale do Ribeira. Os minerais associados a essas jazidas são: galena, pirita, esfalerita, calcopirita e sulfossais de antimônio e arsênio subordinados. Os minerais acessórios são: arsenopirita, estanita, sulfo-teluretos de prata, esfalerita rica em índio, bournonita, tenantita, antimônio nativo e ouro. A pirrotita constitui-se em um mineral importante somente na jazida de Panelas, na aurícula de metamorfismo de contato com a transformação da pirita em pirrotita. Os minerais de ganga constituem-se de: calcita, dolomita, ankerita, quartzo, sericita e fluorita (FIGUEIREDO, 1992; DARDENNE e SCHOBENHAUS, 2001; CUNHA 2003).

As jazidas do **tipo Perau** hospedam-se na Formação Perau (Mesoproterozóico) e apresentam caráter estratiforme bem definido. Caracterizam-se por serem singenéticas, concordantes com as rochas encaixantes e associadas às formações ferríferas e/ou baritíferas

(MORAES 1997; CUNHA 2003). Segundo Daitix (1996), esses jazimentos apresentam um nítido controle litoestratigráfico, marcado por seu posicionamento na porção meso-superior da unidade carbonática/pelítico-carbonática, que compõe a sequência intermediária do Complexo Perau. As jazidas Perau, Canoas e Araçazeiro são as três jazidas de Pb e Zn conhecidas, enquanto Águas Claras e Pretinho são de barita (DAITIX, 1996). Através da datação de Pb-Pb em galenas, Tassinari et al. (1990) obteve a idade dessas jazidas entre 1,5 a 1,7 bilhões de anos. Os minerais encontrados nestes jazimentos são: galena, pirita, esfalerita, pirrotita calcopirita, sulfossais de prata e barita.

4.3. Clima

O clima da bacia do rio Ribeira de Iguape, em geral, pode ser classificado como tropical úmido, apresentando ligeira variação entre as zonas costeiras (Litoral Sul) e o alto da Serra de Paranapiacaba (SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE – SÃO PAULO, 1992 apud GUIMARÃES, 2007).

Segundo as classificações dos tipos climáticos de Köppen, 50% da bacia hidrográfica do rio Ribeira do Iguape é do tipo subtropical úmido com verão quente, 45% é do tipo subtropical úmido com verão fresco e o 5% restante é do tipo tropical úmido sem estação seca. Estes limites climáticos não são perfeitamente definidos e variam anualmente (CETEC, 1999).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Amostragem e preparação das amostras

As amostras empregadas na presente pesquisa foram coletadas no depósito de rejeitos da empresa Plumbum, situado entre a margem direita do rio Ribeira de Iguape (distanciando 50 m) e a margem esquerda da estrada que acessa a unidade industrial (Plumbum) a partir de Adrianópolis (PR). O modelo digital do terreno (Figura 9) evidencia a proximidade da área de disposição do rejeito com o rio Ribeira de Iguape, assim como localiza a sede da empresa Plumbum S/A.

Figura 9 – Modelo digital do terreno - Área de disposição do rejeito da mineração (Adrianópolis-PR). Consiglio (2014).

Segundo Franchi (2004), o depósito de rejeito da Plumbum tem uma área de 25.492 m² e um volume aproximado de 89.000 m³. Os rejeitos que compõem este depósito são provenientes do beneficiamento do minério de Pb extraído de todas as minas do Vale do Ribeira, além do material importado proveniente dos EUA, Peru, Argentina, Bolívia, Chile e Colômbia (GUIMARÃES, 2007).

Desta forma, visando melhor caracterizar esses resíduos de mineração, foram realizadas nove sondagens com trado manual modelo Holandês, em duas campanhas de amostragem. Ambas as campanhas foram realizadas antes da cobertura dos rejeitos com escória e solo não compactado, assim como descrito no Capítulo 1. Tais coletas foram realizadas por um grupo de pesquisadores da Universidade de São Paulo (Prof. Joel Barbujani Sígolo, Prof^a. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues e Prof. José Guilherme Franchi), sendo que tais amostras foram cedidas pelo grupo acima mencionado para realização desta pesquisa.

Na Figura 10, observa-se a planta esquemática do depósito de rejeitos e a localização dos nove pontos de sondagens. Segundo Guimarães (2007), a profundidade alcançada em cada sondagem variou em função do grau de compactação do rejeito, atingindo máximo de 4,5 m. As sondagens foram denominadas de RP (Rejeito Plumbum) e foram subamostradas de 20 em 20 cm (GUIMARÃES, 2007).

De acordo com Franchi (2004) e Guimarães (2007), a planta esquemática (Figura 10) apresenta três patamares distintos (patamares 0, 2 e 4). Segundo Franchi (2004), os rejeitos foram dispostos inicialmente sob a forma de polpa, que originou uma superfície na bacia nivelada com a superfície inicial da planície de inundação, dando origem ao “patamar 0”. Com a elevação do nível da bacia, houve a necessidade de aumentar a capacidade da mesma através da construção de diques marginais, que chegou a atingir 4 metros acima da superfície inicial, gerando o “patamar 4”, o que possibilitou a continuidade da disposição do rejeito na forma de polpa. Assim, formou-se outra superfície 2 metros acima do patamar 0, o chamado “patamar 2”. Este último patamar totaliza 60% do total da área exposta do rejeito e provavelmente representou o fim dos transportes dos rejeitos em forma de polpa e o começo da descarga do rejeito por veículos basculantes, que ficou evidenciado por pequenos montes de rejeito espalhados sobre a superfície.

Figura 10 - Planta esquemática do depósito de rejeitos e localização dos pontos de sondagens (Adrianópolis-PR). Franchi (2004).

A Figura 11 indica a cota e a profundidade alcançada em cada uma das nove sondagens no depósito de rejeito da Plumbum.

Figura 11 - Cota da boca do furo e profundidades atingidas pelas sondagens no depósito de rejeito. Franchi (2004).

Em relação ao nível d'água (NA), nas porções mais baixas da área de disposição de rejeito (região próxima ao rio Ribeira de Iguape), este foi encontrado a aproximadamente 2,0 m de profundidade; enquanto na parte mais elevada (nas proximidades da estrada de acesso para a unidade industrial da Plumbum) este foi detectado na profundidade de 4,0 m. Na campanha de campo também foi verificado que a base do depósito é composta por solo argiloso cinza escuro, sendo que esse solo começa a aparecer aproximadamente a 2,0 m de profundidade.

Para a realização desta pesquisa, optou-se por analisar as amostras superficiais do depósito de rejeito (de 0,0 a 80,0 cm), pois as mesmas ficaram expostas aos agentes intempéricos por um período de aproximadamente 12 anos, além de terem ficado em contato direto com os animais e a população. Esses fatos somados à verificação de Guimarães (2007) e Capellozza (2006) sobre a fixação de Zn e Pb nos primeiros centímetros dos perfis devido à lixiviação de outros compostos foram cruciais para a escolha das amostras superficiais. As amostras empregadas nesta pesquisa referem-se às sondagens RP4, RP5, RP6, RP7 e RP8.

A Figura 12 indica a localização dos perfis de sondagens analisados (RP4, RP5, RP6, RP7 e RP8). Essas sondagens referem-se aos patamares 2 (RP4, RP5 e RP7) e 0 (RP6 e RP8). As sondagens RP1, RP2 e RP9 não foram analisadas devido às mesmas terem sido usadas em outras pesquisas pelo grupo anteriormente mencionado.

Figura 12 - Depósito de rejeito e distribuição das sondagens analisadas no presente estudo. Modificado de Capellozza (2006).

Após a coleta, as amostras de rejeito foram pré-tratadas a fim de fornecerem alíquotas necessárias às diversas caracterizações e análises laboratoriais. O tratamento constituiu-se de secagem em estufa a 40°C, até as amostras obterem peso constante, e então as mesmas foram destorroadas, homogeneizadas e quarteadas (pelo método de pilhas alongadas). Posteriormente as amostras foram armazenadas em tubos de polietileno, visando não contaminar as mesmas.

Além dos rejeitos, também foram coletadas amostras de estéril representativas das rochas e minerais que foram beneficiados pela empresa Plumbum. Esses estéreis foram coletados, visando comparar a mineralogia desses materiais com os dos rejeitos.

Na presente pesquisa optou-se por caracterizar os estéreis provenientes da mina do Perau, pois os mesmos são representativos, quanto à mineralogia, dos minerais que compõem o rejeito da Plumbum, como ficou demonstrado nas pesquisas realizadas por Franchi (2004), Guimarães (2007) e Jardim (2013).

A Figura 13 exhibe a pilha de estéril localizada na mina do Perau, onde foram coletadas amostras de carbonatos e porções barítíferas e sulfetadas. Essas amostras receberam a sigla de

PE (mina do Perau) e as amostras analisadas foram denominadas de PE-6, PE-9, PE-10 e PE-12, localizadas na Figura 13.

Figura 13 - Pilha de estéril – Mina do Perau. Adaptado de Guimarães (2007).

O fluxograma da Figura 14 exhibe as análises realizadas com as amostras de rejeito pré-tratadas e com as amostras de estéril moídas em moinho de ágata.

Figura 14 – Fluxograma das atividades realizadas com as amostras de rejeito e estéril.

5.2. Caracterização das amostras

Como comentado no Capítulo 3, a mineralogia do material que compõem o rejeito de mineração e o estéril é de extrema importância, pois a mesma irá interferir na mobilidade ou não dos metais potencialmente tóxicos presentes em tais resíduos, principalmente em decorrência da geração da drenagem ácida. Desta forma, é fundamental avaliar a presença de sulfetos e carbonatos nos resíduos, pois os primeiros estão associados à drenagem ácida, enquanto os carbonatos acabam elevando o pH do meio favorecendo a precipitação dos metais.

Além da mineralogia, também é importante determinar o pH do meio (principalmente, para avaliação da drenagem ácida) e a concentração total dos metais potencialmente tóxicos presentes no rejeito.

Assim, para melhor caracterização do rejeito de mineração, foram realizadas análises mineralógicas (DRX e MEV/EDS), granulométricas, determinação dos parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE) e determinação da concentração total dos metais potencialmente tóxicos. No estéril foram realizadas análises mineralógicas e determinação do pH, visando comparar os resultados obtidos nesses ensaios com os dados referentes aos rejeitos de mineração.

5.2.1. Análises mineralógicas

5.2.1.1. Difratometria de raios-X (DRX)

A análise de DRX foi realizada com as amostras de rejeito e de estéril. Para essa análise foram preparadas lâminas com as amostras pré-tratadas de rejeito e de estéril (amostras moídas em moinho de bola de ágata), conforme procedimentos descritos em Guimarães (2007). Desta forma, cerca de 0,30 g de amostra foi dispersada juntamente com 200 mL de água destilada e 50 mL de solução de hexametáfosfato de sódio (agente defloculante) em agitador mecânico durante 5 minutos (Figura 15). Essa solução permaneceu em repouso por aproximadamente 12 horas, para que o agente dispersor pudesse agir e então a mesma foi agitada novamente por 15 minutos.

Figura 15 – Dispersão de resíduo de mineração em agitador mecânico.

Em seguida, a solução foi transferida para um pirex plástico com um suporte para a lâmina em seu interior. A solução da amostra transferida para o pirex possuía volume suficiente para cobrir e exceder a altura na qual a lâmina seria alojada. Aproximadamente três minutos depois, a lâmina de vidro foi colocada sobre o suporte no fundo do pirex, este tempo foi necessário para que a fração grosseira se depositasse no pirex e não na lâmina. O conjunto assim permaneceu por 48 horas e logo em seguida o excesso de solução no pirex foi succionado para garantir a secagem das lâminas (Figura 16).

Figura 16 – Lâminas em processo de secagem.

Estas lâminas foram analisadas em Difratorômetro de Raios X Rigaku Ultima IV (radiação de cobre), sendo que o ângulo de difração 2θ variou de 3 a 100° em intervalos de $0,02^\circ$. Esta análise foi realizada no Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP).

Os dados obtidos nos ensaios de DRX foram tratados no *software* Origin 6.0.

5.2.1.2. Microscopia eletrônica de varredura / Espectrômetro de dispersão de energia (MEV/EDS)

Este ensaio foi realizado conforme os procedimentos descritos por Guimarães (2007). Tanto as amostras de rejeito como as de estéril foram preparadas em “*stubs*” e recobertas com carbono em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC Liechtenstein). As fotomicrografias foram captadas por um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD, operando com feixes de elétrons de 20 kV.

Para identificação dos minerais no microscópio eletrônico de varredura optou-se por imagens elétron retro-espalhadas; pois nesta condição os minerais metálicos aparecem em tons mais claros enquanto o restante fica em nuances mais escuras, facilitando a identificação.

O equipamento utilizado para a análise de EDS foi EDX LINK ANALYTICAL (Isis System Series 200), com detector SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Windows), de resolução 133 eV a 5,9 keV, acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura.

Este ensaio foi realizado na Central de Análises Químicas Instrumentais no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) - USP.

5.2.2. Parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE)

O pH das amostras sólidas (rejeitos e estéril) e das soluções (extrato lixiviado, solubilizado e ensaio com variação de pH) foram obtidos com o emprego de um pHmetro Digimed DM 21 e eletrodo combinado de vidro. Para o ensaio das amostras sólidas foram empregados 20 g de resíduo e 50 mL de água deionizada, mantendo a proporção de 1:2,5 (essas amostras ficaram em agitação por meia hora e em descanso por aproximadamente uma hora, após o período de descanso foi realizada a determinação do pH).

O potencial de oxi-redução (Eh) foi determinado a partir do emprego de um eletrodo de anel de platina conectado a um pHmetro Micronal B374, sendo o eletrodo de referência combinado de Ag/ClAg. Já a condutividade elétrica (CE) foi obtida através de um condutivímetro Analyser 650 e célula condutimétrica Analyser 7A04.

A Figura 17 ilustra os equipamentos utilizados para as determinações dos parâmetros físico-químicos. Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC – USP.

Figura 17 – Equipamentos utilizados nas determinações dos parâmetros físico-químicos. (A) determinação do pH; (B) determinação do Eh; (C) determinação da CE.

5.2.3. Granulometria

O ensaio granulométrico foi realizado segundo recomendações da norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) – MB 32 (NBR7181), no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da USP. Esse ensaio foi realizado com as amostras de rejeito de mineração.

5.2.4. Determinação dos metais potencialmente tóxicos

As concentrações totais dos metais potencialmente tóxicos presentes no rejeito, assim como as soluções resultantes dos processos de lixiviação, solubilização, extração sequencial e liberação de metais com variação de pH foram analisadas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida Varian modelo 240FS, conforme método 3111B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Os rejeitos (amostras sólidas) foram digeridos com HNO₃ e HCl 50% (relação 3:1), conforme método 3030F do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP.

5.3. Ensaio para determinação do grau de liberação e toxicidade dos metais potencialmente tóxicos

Após a caracterização do rejeito foram realizados ensaios, visando determinar o grau de liberação (mobilidade) e toxicidade dos metais potencialmente tóxicos contidos no rejeito de mineração. Os ensaios realizados foram: lixiviação, solubilização, extração sequencial, liberação de metais com variação de pH e toxicidade.

5.3.1. Lixiviação

O ensaio de lixiviação foi conduzido de acordo com os procedimentos contidos na norma ABNT NBR 10005:2004. Segundo definições da norma, esse ensaio leva em consideração a capacidade de liberação de substâncias presentes no resíduo sólido, através de dissolução em meio ácido.

Neste ensaio, inicialmente, foi definida a solução de extração a ser utilizada em função da alcalinidade da própria amostra. A Figura 18 exibe as etapas para a definição da solução de extração, conforme procedimentos contidos na norma da ABNT NBR 10.005:2004.

Figura 18 – Representação esquemática da determinação da solução de extração empregada no ensaio de lixiviação.

As soluções de extração são misturas de ácido acético glacial, NaOH 1,0 N e água ultra-pura (Milli-Q®) em proporções estequiométricas definidas, afim de se obter $\text{pH } 4,93 \pm 0,05$ para a solução de extração N°1 e $\text{pH } 2,88 \pm 0,05$ para a solução de extração N°2.

Para as cinco amostras de rejeito analisadas na presente pesquisa, a solução de extração utilizada foi a de N° 1 ($\text{pH } 4,93 \pm 0,05$). Esta condição de lixiviação foi definida após a adição de HCl, aquecimento e esfriamento das amostras, como determinado pela norma ABNT NBR 10.005:2004 e representado na Figura 18.

Desta forma, o processo de lixiviação consistiu na agitação da solução de extração n° 1 ($\text{pH } 4,93 \pm 0,05$) juntamente com o rejeito de mineração (na razão 20:1), durante 18 horas e com rotação de 30 rpm em um dispersor rotativo (Figura 19). Após agitação, a solução foi filtrada através de uma membrana de acetato de celulose ($0,45 \mu\text{m}$) em um equipamento de filtração Nalgene a vácuo. Os filtros foram lavados com solução de HNO_3 1,0 N, conforme procedimentos contidos na norma NBR 10.005:2004. Tal procedimento consta na norma ABNT NBR 10.005:2004 no item 5.2.1, que trata da lixiviação para resíduos não voláteis com teor de sólidos igual a 100%.

Todo procedimento empregado na lixiviação foi realizado no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC – USP.

Os extratos lixiviados foram encaminhados ao Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC – USP. As concentrações dos metais potencialmente tóxicos (Zn, Pb, Cd, Ni Cu e Cr) foram obtidas por espectrometria de absorção atômica com chama de atomização (Varian, modelo AA240FS), conforme já mencionado.

Figura 19 – Dispersor rotativo empregado no ensaio de lixiviação.

5.3.2. Solubilização

O ensaio de solubilização foi realizado conforme os procedimentos contidos na norma da ABNT NBR 10.006:2004.

Assim, primeiramente a amostra foi agitada em baixa velocidade com água deionizada (na razão amostra/água de 1:4) durante 5 minutos. Após a agitação, seguiu-se um período de repouso (totalizando em sete dias), conforme norma NBR 10.006:2004 (Figura 20).

Figura 20 – Ensaio de solubilização com as amostras de rejeito.

Após o período de repouso, a solução foi filtrada em membrana de acetato de celulose (0,45 μm) em um equipamento filtrante Nalgene a vácuo.

O extrato solubilizado obtido foi então dividido em duas partes, a primeira foi empregada na determinação da concentração dos metais potencialmente tóxicos (analisado por espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama – Varian, modelo AA240FS) e a segunda parte foi empregada nos ensaios de toxicidade.

O ensaio de solubilização foi realizado no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC – USP. A análise para determinação dos metais por espectrometria de absorção atômica foi realizada no Laboratório de Saneamento da EESC-USP.

5.3.3. Extração sequencial

O ensaio de extração sequencial foi realizado segundo a metodologia proposta por Tessier, Campbell e Bisson (1979). Tal método mostrou-se mais adequado para o tipo de amostra empregada no presente trabalho.

A extração sequencial baseia-se no particionamento das espécies químicas dos metais, extraídas sequencialmente, com a utilização de reagentes apropriados, como já comentado no Capítulo 3.

De acordo com o método de Tessier, Campbell e Bisson (1979), a massa de amostra utilizada foi de 1,0 g (peso seco), e os procedimentos empregados para a separação de cada fase foram:

Fase 1 (Fase Trocável): A amostra foi extraída com MgCl_2 (pH 7 e concentração 0,5M) durante uma hora, em agitação constante e temperatura ambiente.

Fase 2 (Fase Ligada aos Carbonatos): O resíduo da fase anterior foi agitado continuamente, durante 5 horas e à temperatura ambiente, juntamente com 1M NaOAc (pH ajustado para 5,0 com HOAc).

Fase 3 (Fase Ligada aos Óxidos e Hidróxidos): Adicionou-se 0,04M $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$ [em 25% (v/v) de HOAc] ao resíduo obtido na Fase 2 e a extração foi realizada à $96^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ com agitação ocasional.

Fase 4 (Fase Ligada a Matéria Orgânica e aos Sulfetos): Ao resíduo da etapa anterior foram adicionados 0,02M HNO_3 e H_2O_2 30% (com pH 2) e então aquecidos progressivamente a $85^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ durante 2 horas, com agitação ocasional. Posteriormente, uma

segunda alíquota de H_2O_2 30% (com pH 2) foi adicionada e a mistura foi novamente aquecida a $85 \pm 2^\circ\text{C}$, com agitação intermitente, por 3 horas. Após o esfriamento, adicionou-se 3,2M NH_4OAc [em 20% (v/v) de HNO_3], seguido por diluição até um volume final 20 mL com água deionizada. Esta mistura foi então agitada continuamente por 30 minutos. Segundo Tessier, Campbell e Bisson (1979), a adição de NH_4OAc deve ser realizada visando evitar a adsorção de metais extraídos para o resíduo oxidado.

A agitação das amostras foram realizadas em mesa agitadora Novatécnica® (15 rpm) A Figura 21 exibe, respectivamente, a agitação e o aquecimento das amostras. Todos os procedimentos empregados neste ensaio foram realizados no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC – USP.

Figura 21- Agitação e aquecimento das amostras - ensaio de extração sequencial.

Entre cada extração sucessiva, a separação foi realizada por centrifugação (centrífuga Quimis®) em 10.000 rpm por 15 minutos. O sobrenadante, após as centrifugações, foi removido com pipeta (essa solução foi encaminhada ao Laboratório de Saneamento para determinação dos metais potencialmente tóxicos em espectrômetro de absorção atômica), ao passo que o resíduo restante era lavado com 8 mL de água, sendo esse segundo sobrenadante descartado.

A água utilizada neste ensaio foi ultra-pura (Milli-Q®) e todas as vidrarias foram lavadas com HNO_3 25%. Todos os reagentes utilizados foram checados para possível contaminação de metais.

O procedimento para determinação da fase residual não foi realizado, pois além do presente trabalho objetivar a análise das formas consideradas mais móveis, a solução de extração utilizada por Tessier, Campbell e Bisson (1979) é uma mistura com ácido fluorídrico, ácido este não utilizado nos laboratórios onde foram realizadas as análises. Porém considerou-se que outros métodos, tais como Rauret et al. (1999), utilizam como extrator da fase residual a água régia (mistura de HCl e HNO₃), a mesma utilizada para a determinação total da concentração metálica por absorção atômica. Portanto, ao quantificar a concentração total de metais considerou os metais em todas as fases, inclusive na estrutura cristalina do mineral (residual).

5.3.4. Ensaio de liberação de metais com variação do pH

O objetivo desse ensaio foi analisar a liberação dos metais potencialmente tóxicos em diferentes condições de pH (3, 5 e pH da água - 8,5). Os procedimentos empregados neste ensaio foram adaptados de Jardim (2013).

Soluções de ácido clorídrico (HCl) a 25% e hidróxido de sódio (NaOH) também a 25% foram utilizadas para ajuste dos valores de pH definidos para este ensaio. O ensaio de variação de pH foi realizado com 250 mL de solução (com o pH ajustado) e 50 g de rejeito, sendo que a proporção empregada foi de 1:5 (rejeito/solução). Durante o procedimento, 10 mL de extratos foram coletados de 20 em 20 minutos, durante 60 minutos, sendo que a primeira coleta foi realizada após o contato da amostra com a solução (tempo equivalente a zero minutos).

Nos extratos coletados foram realizadas análises físico-químicas (pH, Eh e CE), sendo tais extratos posteriormente enviados ao Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC – USP para realização da quantificação dos metais potencialmente tóxicos por espectrômetro de absorção atômica.

Entre os intervalos de coletas as amostras foram submetidas à agitação manual (com bastão de vidro). As amostras enviadas para análise foram diluídas, com fator de diluição de 5 vezes. A preparação das soluções, medições dos parâmetros físico-químicos e coleta dos extratos foram realizadas no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC – USP.

5.3.5. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda

O ensaio de ecotoxicidade aguda foi realizado de acordo com os procedimentos contidos na norma ABNT NBR 12.713:2004, que utiliza a *Daphnia similis* (Cladócea, Crustácea) como organismo-teste. Para o ensaio utilizou-se parte do extrato resultante do ensaio de solubilização (descrito no item 5.3.2).

A escolha da *Daphnia similis* deu-se por ser um organismo teste registrado em regiões tropicais e de crescente utilização no Brasil, mesmo não sendo uma espécie natural do país. Além disso, essa espécie apresenta grande sensibilidade a grande número de contaminantes aquáticos e atende as características necessárias para um organismo teste, tais como: ampla distribuição geográfica, taxonomicamente bem definida e facilmente reconhecível, baixa variabilidade genética, longo ciclo de vida e baixa mobilidade. Porém, em teoria, qualquer espécie com essas características são consideradas adequadas para avaliar a acumulação de elementos tóxicos (ZHOU, 2008).

Em seu estudo Buratini, Bertoletti e Zagatto (2004) analisaram o desempenho da *Daphnia similis* e concluíram que esta espécie satisfaz os critérios estabelecidos por procedimentos normalizados (tais como *Environment Canada*, 1990 e USEPA, 2002), podendo ser utilizada como espécie alternativa nos ensaios de ecotoxicidade. Os autores também concluíram que apesar de não ser uma espécie natural do Brasil, possuem melhor adaptação para água com baixa dureza, o que é característico das águas do Estado de São Paulo.

A escolha do extrato solubilizado justifica-se por ser um extrato obtido apenas pelo contato da água com o rejeito.

Esse ensaio consistiu na exposição de neonatos (com idade entre 6 e 24 horas, conforme exibido na Figura 22) aos contaminantes (diferentes diluições do extrato solubilizado da amostra de rejeito) durante 48 horas. As diluições empregadas, utilizando o extrato solubilizado e água de cultivo foram: 100,0% (apenas extrato solubilizado), 50,0% (50% em volume de extrato solubilizado e 50% restante de água de cultivo), 25,0% (25% de extrato solubilizado e 75% de água de cultivo), 12,5% (12,5% de extrato solubilizado e 87,5% de água de cultivo), 6,5% (6,5% de extrato solubilizado e 93,5% de água de cultivo) e 3,1% (3,1% do volume de extrato solubilizado e 96,9% de água de cultivo). Como amostra controle foi utilizada a própria água de cultivo.

Para cada diluição foram distribuídos em média 5 neonatos, em cada uma das 4 réplicas (Figura 23). E, após 48 horas de exposição verificou-se o número de organismos imóveis em relação ao total presente em cada réplica.

A fim de verificar a resistência dos organismos e a qualidade da água de cultivo, foram realizadas validações e ensaios de sensibilidade antes dos ensaios de toxicidade, conforme consta na norma.

As concentrações medianas efetivas (CE_{50}) foram estimadas por meio do método estatístico *Trimmed Spearman Karber*.

A obtenção dos organismos, a preparação da água de cultivo, assim como a prática de todo ensaio foram realizados no Laboratório de Ecotoxocologia do Centro de Ciências da Engenharia Aplicada ao Meio Ambiente (CCEAMA) da Escola de Engenharia de São Carlos-USP.

Figura 22 – Neonatos de *Daphnia similis* (pontos brancos).

Figura 23 – Ensaio de ecotoxicidade - Diluições e réplicas.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização do estéril

A caracterização do estéril foi importante para verificar possíveis semelhanças e diferenças entre os minerais presentes no depósito de rejeito e os presentes no estéril (avaliar, nos dois casos a possibilidade de formação de drenagem ácida, conforme mineralogia predominante). Como já mencionado no Capítulo 5, na presente pesquisa optou-se por caracterizar os estéreis provenientes da mina do Perau, pois os mesmos são representativos, quanto à mineralogia, dos minerais que compõem o rejeito da Plumbum, como ficou demonstrado nas pesquisas realizadas por Franchi (2004), Guimarães (2007) e Jardim (2013).

6.1.1. Análise mineralógica

6.1.1.1. Difractometria de raios-X (DRX)

Os minerais detectados nas amostras de estéril (PE-06: Figura 24; PE-09: Figura 25; PE-10: Figura 26; PE-12: Figura 27), são os mesmos que foram descritos por Fleischer (1976), Daitx (1996) e Cunha (2003) em rochas representativas da mineralização do tipo Perau.

Figura 24 - DRX da amostra de estéril PE – 06.

Figura 25 - DRX da amostra de estéril PE – 09.

Figura 26 - DRX da amostra de estéril PE – 10.

Figura 27 - DRX da amostra de estéril PE – 12.

Desta forma, conforme as Figuras 24 a 27 os minerais detectados nas amostras de estéril foram: dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), calcita (CaCO_3), quartzo (SiO_2) e barita (BaSO_4). Foram verificados também sulfetos de zinco, chumbo, ferro, cobre, arsênio e óxido de ferro, tais como, esfalerita (ZnS), galena (PbS), pirrotita (FeS), pirita (FeS_2) calcopirita (CuFeS_2), arsenopirita (AsFeS) e magnetita (Fe_3O_4).

Segundo Figueiredo (1992), as rochas pertencentes à mineralização do tipo Perau constituem-se de carbonatos impuros (cálcio-silicáticos, meta-calcáreos e meta-dolomitos), com intercalações de filito grafitoso e barita. Ainda segundo esse autor, os minerais presentes neste tipo de mineralização são: galena, pirita, calcopirita, esfalerita, pirrotita, tetraedrita, covelita, arsenopirita, estanita, calcosita, calcita e quartzo.

Desta forma, nota-se que no caso dos estéreis analisados, os mesmos são carbonáticos apresentando alguns minerais sulfetados. Conforme Salomons (1995), os carbonatos em quantidades estequiométricas suficientes conseguem neutralizar a DAM, mesmo na presença de sulfetos, como mencionado no Capítulo 3.

6.1.1.2. Microscopia eletrônica de varredura/Espectrômetro de dispersão de energia de raios-X (MEV/EDS)

Para a caracterização mineralógica dos estéreis, também foram realizadas análises em MEV/EDS. As Figuras 28 a 36 exibem tanto os aspectos morfológicos como indicam os principais elementos detectados em diferentes pontos nas amostras PE-06, PE-09, PE-10 e PE-12.

Nas análises realizadas em alguns grãos da amostra PE-06, notou-se a presença de Pb e S (galena associada com Ca, Fe, Si, Mg e Al, ponto 2 da Figura 28); Fe e S (pirita associada com Ca, Si, Al, Mg e C, ponto 1 da Figura 28); Si (quartzo associado com Mg, Fe, Ca e Al, ponto 3 da Figura 28); Ca, Cl e P (ponto 4 da Figura 28).

Figura 28 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS dos grãos da amostra PE-06.

A Figura 29 exibe ampliação do ponto 2 da Figura 28, em uma imagem com elétron retro-espalhado e outra com elétron secundário.

Figura 29 – Imagem com elétron retro-espalhado (esquerda) e com elétron secundário (direita) do ponto 2 da amostra PE-06 (galena).

Ainda na amostra PE-06, em outro ponto, nota-se a presença de Pb, Ba, K, Al e Si (Figura 30).

Figura 30 – Imagem em MEV e espectro EDS da amostra PE-06.

Além do Pb, outro metal potencialmente tóxico detectado na amostra de estéril PE-06 foi o Zn, tratando-se provavelmente da esfalerita (ZnS). O EDS do ponto 1 da Figura 31, exibe a presença de Ca, Si, Mg, Al, Fe e K, além do S e Zn.

Figura 31 - Imagem em MEV e espectro EDS da amostra PE-06.

Na amostra PE-09, em diferentes pontos de análise, notou-se a presença de Ba (pontos 1 e 3 da Figura 32), Si, Mg, Fe (pontos 1 e 2 da Figura 32), K (pontos 1 e 3 da Figura 32), Al (ponto 1 da Figura 32) e Ca (ponto 3 da Figura 32).

Além dos elementos anteriormente mencionados, na amostra PE-09, também foi possível detectar o Pb (possivelmente trata-se da galena associada com Si, Mg e Ca), como mostra a Figura 33.

Figura 32 - Imagem em MEV e espectros EDS dos grãos presentes na amostra PE-09.

Figura 33 - Imagem em MEV e espectro EDS da amostra PE-09.

Na amostra PE-10, além dos elementos anteriormente detectados (amostras PE-06 e PE-09), também foi encontrado o Cu (Figura 34). O Cu, no ponto 2 está associado com S e Fe, desta forma, trata-se da calcopirita, mineral que compõem a mineralização do tipo Peralu.

Figura 34 - Imagem em MEV e espectros EDS dos grãos presentes na amostra PE-10.

O Pb, também foi detectado na amostra PE-12, em dois pontos distintos, conforme indicado na Figura 35. Além do Pb, foram detectados Fe, Zn, Al e Si. O ponto 3 da Figura 35. indica a presença de quartzo (Si e O).

A Figura 36 exibe a ampliação do mineral detectado no ponto 1 da Figura 35, em uma imagem com elétron retro-espalhado e outra com elétron secundário.

Figura 35 - Imagem em MEV e espectros EDS dos grãos do PE-12.

Figura 36 - Imagem com elétron retro-espalhado (esquerda) e com elétron secundário (direita) – ampliação do ponto 1 da Figura 35 (amostra PE-12).

De maneira geral, o Pb foi detectado nas quatro amostras de estéril analisadas, sendo que geralmente esse elemento apareceu associado com o S, indicando desta forma a presença da galena. Esse mineral também foi detectado na análise realizada com DRX. Conforme já mencionado, a galena (minério de interesse no Vale do Ribeira para obtenção de Pb) é frequente nas rochas com mineralizações do tipo Perau.

Além de Pb, o Ca e Mg foram detectados com frequência em todas as amostras de estéril, estes metais compõem a dolomita, que juntamente com a calcita, são os principais constituintes das rochas encaixantes (carbonatos impuros, segundo Figueiredo, 1992). Tanto a dolomita quanto a calcita foram detectadas nas análises com DRX, confirmando esses resultados.

O quartzo também foi detectado com frequência tanto por MEV/EDS como por DRX nas quatro amostras de estéril. Segundo Figueiredo (1992), esse mineral compõem as rochas com mineralizações do tipo Perau.

O Ba foi um elemento que também se destacou em alguns espectros EDS (ponto 1-Figura 30; e pontos 1 e 3 -Figura 32), elemento este associado com a barita (BaSO_4). Esse mineral é muito comum nas mineralizações do tipo Perau.

Quanto aos sulfetos, nota-se, a partir das análises em MEV/EDS, a presença de galena, esfalerita, calcopirita e pirita. Confirmando as análises realizadas em DRX. O único mineral que foi detectado no DRX e não foi encontrado nas análises realizadas com MEV/EDS foi a arsenopirita.

A presença de outros elementos com a galena (Ca, Si, Fe e Mg), possivelmente está relacionada a excitação dos elétrons na galena e nos minerais localizados abaixo dela (ponto 2 da Figura 28; ponto 1 da Figura 33; ponto 2 da Figura 35). Isto ocorre com outros elementos, por exemplo, com a esfalerita, que aparece associada com Ca, K, Si, Mg, Al e Fe (ponto 1 da Figura 31).

6.1.2. Parâmetro físico-químico (pH)

Além da caracterização mineralógica, para comprovar a ocorrência ou não de drenagem ácida nestes estéreis, foram obtidas medidas de pH neste material (Tabela 2).

Tabela 2 – Valores de pH obtidos nas amostras de estéril.

Amostra	pH
PE-06	8,4
PE-09	9,5
PE-10	8,2
PE-12	6,3

Os parâmetros obtidos nas amostras de estéril refletem as características das rochas da região. Como já comentado, a rocha encaixante é carbonática (composta por dolomita e calcita), refletindo desta forma nos valores elevados de pH.

De acordo com os dados da Tabela 2, o pH das amostras apresentou caráter alcalino, com exceção da amostra PE-12 (pH de 6,3 - ácido). Esses resultados, de maneira geral, indicam a impossibilidade de geração de drenagem ácida pela neutralização gerada pelo carbonato, mesmo tendo sulfetos nestas amostras (Figuras 24 a 27). Mesmo na condição ácida (pH de 6,3) apresentada pela amostra PE-12, tal condição ainda não favorece a formação da DAM. Segundo Salomons (1995) as reações da drenagem ácida iniciam-se em condições abaixo de pH 4,5.

Nota-se que a amostra com menor valor de pH (PE-12), na análise realizada em DRX apresentou quartzo, galena, magnetita, arsenopirita e dolomita em sua composição (Figura 27), diferente das outras três amostras que apresentaram dolomita e calcita com maior frequência.

6.2. Caracterização do rejeito

6.2.1. Análise mineralógica

6.2.1.1. Difratometria de raios-X (DRX)

Assim como foi realizado com as amostras de estéril, primeiramente, para caracterização do rejeito foi realizada análise em DRX. A DRX realizada nas amostras superficiais de rejeito de mineração indicou composição mineralógica semelhante à determinada para as amostras de estéril da antiga mina do Perau. As Figuras 37 a 41 exibem os difratogramas das amostras superficiais dos rejeitos coletados nos perfis de sondagens RP 4, RP 5, RP 6, RP 7 e RP 8, respectivamente.

Figura 37 - DRX da amostra de rejeito superficial coletada no perfil de sondagem RP4.

Figura 38 - DRX da amostra de rejeito superficial coletada no perfil de sondagem RP5.

Figura 39 - DRX da amostra de rejeito superficial coletada no perfil de sondagem RP6.

Figura 40 - DRX da amostra de rejeito superficial coletada no perfil de sondagem RP7.

Figura 41 - DRX da amostra de rejeito superficial coletada no perfil de sondagem RP8.

O rejeito, de maneira geral apresentou predominância de quartzo (SiO_2) e dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$), da mesma forma em que foram detectados diversos sulfetos metálicos – esfalerita (ZnS), galena (PbS), arsenopirita (AsFeS), calcopirita (CuFeS_2) e pirita (FeS_2).

Esses minerais, juntamente com a barita (BaSO_4) e a calcita (CaCO_3) são reflexos da litologia local, assim como foi verificado no item 6.1.1 para rochas do tipo Perau (caracterização do estéril).

Na amostra RP4, além da galena, foi detectado sulfato de chumbo (anglesita – PbSO_4) (Figura 37). A anglesita é resultante da transformação (oxidação) de depósitos de Pb (galena). Bosso e Enzweiler (2008b), afirmam, que em se tratando da biodisponibilidade e toxicidade do Pb, quando esse metal está na forma de anglesita ele é mais móvel e biodisponível que quando está na forma de galena.

A barita determinada nas amostras de rejeito RP4 (Figura 37) e RP8 (Figura 41) estão associadas as rochas do tipo Perau que foram beneficiadas pela empresa Plumbum. De acordo com Figueiredo (1992) e Daitx (1996), este mineral é comum nas rochas com mineralizações do tipo Perau, apresentando veios baritíferos.

A amostra RP7 (Figura 40) distingue-se das demais por apresentar bornita (Cu_5FeS_4) em sua composição, sendo esse um sulfeto de cobre e ferro que ainda não havia sido detectado no rejeito e no estéril.

Comparando-se a amostra RP8 (Figura 41) com as demais, verifica-se que esta apresentou a menor detecção de sulfetos. Nesta amostra, apenas a esfalerita foi identificada, enquanto os minerais não metálicos (quartzo, barita, dolomita e calcita) estavam presentes com maior frequência.

De modo geral, observou-se que dos minerais presentes no estéril da mina do Perau, a pirrotita (FeS) e a magnetita (Fe_3O_4) foram os únicos minerais que não foram detectados no rejeito da Plumbum.

6.2.1.2. Microscopia eletrônica de varredura/Espectrômetro de dispersão de energia de raios-X (MEV/EDS)

Nas análises realizadas em MEV/EDS, verificou-se que a composição do rejeito de mineração gerado pela empresa Plumbum é muito parecida com a composição do estéril proveniente da mina do Perau.

As Figuras 42 a 45 exibem as imagens e os espectros EDS de diferentes pontos analisados na amostra superficial de rejeito RP5.

Figura 42 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra RP5.

No ponto 1 da Figura 42, nota-se a presença da barita (Ba e S), e secundariamente a Si. Já no ponto 2 da Figura 42 foram detectados Si, Al, Na, Zn, Cu, Fe, S e Ca. O ponto 3 da Figura 42 é composto por Ba, S, Pb, Si, Al e Fe (provavelmente, trata-se da galena associada com outros elementos). A barita, também foi detectada nos mesmos rejeitos por Capellozza (2006) e Jardim (2013).

Assim como já comentado, a presença de outros elementos com a galena (Ba, Si, Al e Fe), possivelmente está relacionado com a excitação dos elétrons na galena e nos minerais localizados abaixo e ao lado dela. Nas análises realizadas por Jardim (2013), foram observadas associações de outros elementos com a galena, sendo que os mesmos também refletiam os elementos do entorno.

Figura 43 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra RP5.

Ainda na amostra RP5, notou-se a presença de Ba, Fe, Zn, Ca, S, Al, Si e Mg, ponto 2 da Figura 43; Zn, Mn, Fe, Ca, S e O, ponto 1 da Figura 43; Si, Al, Mg, Fe, K e Mn, ponto 3 da Figura 43.

A Figura 44 exibe a ampliação do ponto 1 da Figura 43, onde é possível observar o hábito mineral do mesmo. Possivelmente, tanto pelo hábito mineral como pela composição, trata-se da esfalerita. Os outros elementos presentes no espectro do ponto 1, provavelmente refletem a matriz (porção escura e predominante da Figura 43), representada pelo ponto 3 da Figura 43. Na análise realizada em DRX, a esfalerita foi detectada, o que confirma o presente resultado.

Figura 44 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV - Ampliação do ponto 1 da Figura 43 (amostra RP5).

Além dos elementos anteriormente citados, na amostra RP5, também foi detectada a presença de Ti (Figura 45). A associação de Fe, Ti, Ca, K, Al e Si detectada no espectro da Figura 45, também foi mencionada no estudo realizado por Capellozza (2006), nos rejeitos (amostras compostas) coletados no depósito da empresa Plumbum em Adrianópolis (PR).

Figura 45 - Imagem em MEV e espectro EDS da amostra RP5.

Assim como ocorreu para o estéril do Perau, a frequência de detecção de Si, Ca e Mg provavelmente está associada a uma representação direta da litologia do Vale do Ribeira, como já comentado no item 6.1.1.

As Figuras 46 a 47 exibem as imagens e os espectros EDS de diferentes pontos analisados na amostra superficial de rejeito RP-6.

Figura 46 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra RP6.

Na amostra RP6 foi detectada a pirita (espectro EDS do ponto 3 da Figura 46), PbO (espectro EDS do ponto 1 da Figura 46 e espectro 1 da Figura 47) e quartzo (espectro EDS do ponto 2 da Figura 46). Bosso e Enzweiler (2008), também descrevem a detecção de PbO em amostras de rejeito do depósito da empresa Plumbum em Adrianópolis (PR). Nos estudos realizados por Capellozza, o rejeito da Plumbum também apresentou a pirita, comprovando assim os resultados aqui obtidos.

Figura 48 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra RP7.

Na amostra RP7, também foi detectado PbO (ponto 1 da Figura 48), sendo que esse apareceu associado com Mg e Si, provavelmente reflexo da composição do mineral que estava abaixo do óxido de chumbo. Ainda na amostra RP-7, também foi detectado Ca, Fe, Mn, Mg, Si e Al (ponto 2 da Figura 48).

As Figuras 49 a 52 exibem as imagens e os espectros EDS de diferentes pontos analisados na amostra superficial de rejeito RP8.

Figura 49 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra RP8.

Figura 50 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectro EDS de grãos presentes na amostra RP8.

Figura 51 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra RP8.

As análises realizadas na amostra RP8 exibiram a mesma composição que foi determinada nas outras amostras de rejeito (Figuras 49, 50 e 51). No geral, foram detectados S, Pb, Zn, Fe, Ca e Si (ponto 2 da Figura 49); Ca, Fe, Mn, Si e Mg (ponto 1 da Figura 50); Ba, S e Si (ponto 1 da Figura 51); Ca e O (ponto 3 da Figura 51).

Além destes elementos, na amostra RP8 também foram detectados elementos terras raras (Figura 52). Os elementos Ce (cério), Nd (neodímio), La (lantânio), Y (ítrio) e Th (tório) foram encontrados associados a Si e ao Ca. Nas análises geoquímicas realizadas na região do Vale do Ribeira, Lopes Junior (2005) detectou o ítrio e o tório, ocorrendo normalmente em minerais acessórios das rochas ígneas, e que as ocorrências desses elementos em sedimentos se associavam exatamente a sub-bacias que drenavam esse tipo de rocha (próximo a Serra do Mar). Para o autor, o principal mineral de tório na natureza é a monazita, sendo este mineral o principal hospedeiro do ítrio.

Figura 52 - Imagem em MEV e espectro EDS da amostra RP8.

De modo geral, as análises de MEV/EDS confirmaram os resultados obtidos em DRX para as amostras de rejeito, onde foram detectados minerais tais como: galena, pirita, esfalerita, calcita, dolomita, quartzo e barita.

Em todas as amostras de rejeito o Pb e Zn foram detectados com elevada frequência (pontos 2 e 3 -Figura 42; pontos 1 e 2 - Figura 43; ponto 1- Figura 46; pontos 1 e 3 -Figura 47; ponto 1 - Figura 48; ponto 2 - Figura 49; e ponto 2 -Figura 51). Capellozza (2006), também detectou esses elementos no depósito de rejeitos da Plumbum na forma de minerais primários e secundários, tais como galena (PbS), cerussita ($PbCO_3$), anglesita ($PbSO_4$), esfalerita (ZnS) e possíveis óxidos. Ainda de acordo com Capellozza (2006), esses dois metais potencialmente tóxicos foram considerados os principais poluentes da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape.

O Fe também foi um elemento de presença frequente nas amostras do rejeito (pontos 2 e 3 - Figura 42; pontos 1, 2 e 3 - Figura 43; ponto 1 - Figura 45; ponto 3-Figura 46; ponto 3 - Figura 47; ponto 2 - Figura 48; ponto 2 - Figura 49; ponto 1 - Figura 50 e ponto 2 - Figura 51). Assim como para o Pb e Zn, Capellozza (2006) também verificou alto teor de Fe na amostra superficial do rejeito (primeiros 80 cm) que pode estar associado a oxidação desse

elemento nos níveis mais rasos, onde há maior disponibilidade de água e oxigênio. A presença de Fe, também pode estar relacionada com os sulfetos existentes, tais como pirrotita (FeS), arsenopirita (FeAsS), calcopirita (FeCuS₂) e pirita (FeS₂). Porém, Capellozza também não descarta a possibilidade de neoformação para este elemento, por estar presente nessa zona de alteração, podendo formar siderita (FeCO₃) e goethita (FeO(OH)).

Nas análises mineralógicas realizadas nota-se que o S detectado nas amostras de rejeito está associado aos sulfetos e a barita. A presença do S nas amostras de rejeito pode indicar tanto a existência de sulfetos como sulfatos. Quanto aos sulfatos, podem estar presentes como mineral primário (como no caso da barita) ou então como secundários produtos de alteração dos sulfetos por hidrólise. A detecção da presença de tais minerais torna-se importante, pois quando em elevadas concentrações podem gerar a drenagem ácida, facilitando assim a mobilidade de metais na pilha de rejeitos (CAPELLOZZA, 2006; JARDIM, 2013).

6.2.2. Parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE)

Da mesma maneira que foi realizado com o estéril, além das caracterizações mineralógicas foram realizadas determinações dos parâmetros físico-químicos. Esta análise teve por finalidade principal, determinar se estava ou não ocorrendo a geração de drenagem ácida no depósito de rejeito, a partir dos valores de pH.

Como parâmetros físico-químicos foram determinados valores de pH, potencial de oxi-redução (Eh) e condutividade elétrica (CE) das amostras RP4, RP5, RP6, RP7 e RP8 (Tabela 3).

Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos obtidos nas amostras de rejeito.

Amostra	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
RP4	7,8	+193	1655
RP5	7,6	+205	1640
RP6	7,9	+196	1298
RP7	7,6	+313	1918
RP8	8,0	+168	547

Os valores de pH obtidos em todas as amostras de rejeito foram similares, variando entre 7,6 e 8,0 (Tabela 3). Assim como observado para os estéreis, o pH do rejeito também variou de neutro a alcalino, reflexo das rochas (carbonáticas, em sua grande maioria) que foram beneficiadas pela empresa Plumbum e originaram o rejeito. Neste caso, observa-se a partir da caracterização mineralógica (Item 6.2.1), que a calcita e dolomita, minerais carbonáticos, contribuíram para esses valores elevados de pH.

O pH é considerado um dos principais fatores que influenciam na solubilidade dos metais potencialmente tóxicos, sendo que as condições ambientais quando alcalinas favorecem à precipitação dos metais potencialmente tóxicos (YONG; MULLIGAN, 2004). Desta forma, os valores de pH encontrados reforçam a improbabilidade da geração de drenagem ácida neste resíduo de mineração, que apesar da presença de sulfatos e sulfetos (que gerariam a DAM), a concentração de carbonatos superou a concentração de tais elementos, neutralizando qualquer geração.

A amostra que apresentou maior valor de pH foi a RP8, seguida pelas amostras RP6 e RP4 (Figura 53). Os menores valores de pH foram obtidos para as amostras RP5 e RP7 (pH de 7,6), conforme Figura 53. No geral, a variação de pH de uma amostra para a outra foi de 0,2 (Tabela 3 e Figura 53).

Figura 53 - Valores de pH obtidos nas amostras de rejeito.

De acordo com a Tabela 3, os valores de Eh variaram de +168 a +313 mV, sendo esses considerados oxidantes. O maior valor de Eh foi obtido para a amostra RP7 (+313 mV), sendo que o menor valor foi determinado na amostra RP8 (+168 mV), conforme indicado na Tabela 3 e na Figura 53.

Figura 54 – Valores de Eh obtidos nas amostras de rejeito.

Na Figura 55, observa-se o modelo de diagrama Eh-pH, adaptado de Krauscopf (1972 apud LEITE, 2001). De acordo com este modelo, as amostras de rejeito apresentam, no geral, comportamento oxidante-básico. Esse comportamento favorece a precipitação dos metais potencialmente tóxicos.

Figura 55 – Modelo de diagrama Eh-pH, adaptado de Krauscopf (1972 apud Leite, 2001): A figura cinza indica a localização dos resultados para os rejeitos gerados pela empresa Plumbum.

Para a condutividade elétrica, os altos valores apresentados (de 547 a 1.918,00 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ - Tabela 3 e Figura 56) refletem a quantidade de sais dissolvidos presente no extrato analisado.

Figura 56 – Valores de CE obtidos nas amostras de rejeito.

A amostra RP7 novamente se destacou, apresentando maior valor de CE entre as demais ($1.918,00 \mu\text{S.cm}^{-1}$ - Figura 56), sugerindo a dissolução de grande quantidade de minerais nessa amostra. O menor valor de CE foi obtido para a amostra RP8 (Figura 56). Porém, os valores de condutividade elétrica de todas as amostras apresentaram-se significativos do ponto de vista ambiental, pois de acordo com CETESB (2014) ambientes aquáticos são considerados impactados quando apresentam condutividade elétrica acima de $100 \mu\text{S.cm}^{-1}$.

6.2.3. Granulometria

De maneira geral, as cinco amostras de rejeito apresentaram resultados similares com relação à granulometria. Assim, nas amostras superficiais do depósito de rejeito observou-se a predominância das frações areia muito fina (36 %), silte (26,4 %) e areia fina (24,3 %). O teor de areia média detectado nessas amostras foi de 11,8 %.

A fração argila não foi detectada na amostra de rejeito. Os teores referentes as frações areia grossa e areia muito grossa foram muito baixos, respectivamente 1,0 % e 0,5 %.

Jardim (2013) e Guimarães (2007) observaram o mesmo comportamento para a amostra coletada em diferentes profundidades no perfil de sondagem RP7 e em amostra composta, respectivamente.

Esses resultados, predominância de areia muito fina, areia fina e silte, refletem o processo de cominuição realizado antes do beneficiamento do minério, conforme Guimarães (2007).

Ruby et al. (1999) ao relacionar tamanho das partículas com biodisponibilidade metálica, considera que as partículas menores possuem maiores proporções de área superficial e volume, e consequentemente são mais rapidamente solubilizadas, resultando em maior biodisponibilidade para os organismos.

6.2.4. Determinação dos metais potencialmente tóxicos

Após as caracterizações mineralógicas e determinações dos parâmetros físico-químicos, foram realizadas análises para quantificação dos metais potencialmente tóxicos (Zn, Pb, Cd, Ni, Cu e Cr) nos rejeitos de mineração (Tabela 4).

Tabela 4- Concentração total dos metais potencialmente tóxicos no rejeito de mineração (AA – mg.kg⁻¹).

Amostras	Zn (mg.kg⁻¹)	Pb (mg.kg⁻¹)	Cd (mg.kg⁻¹)	Ni (mg.kg⁻¹)	Cu (mg.kg⁻¹)	Cr (mg.kg⁻¹)
RP4	5.133,00	3.866,67	25,10	60,00	116,23	63,13
RP5	10.867,67	6.275,00	36,60	74,50	76,30	53,50
RP6	3.233,00	4.035,00	18,05	59,50	118,75	51,20
RP7*	11.672,00	7.930,00	39,27	63,90	104,23	42,20
RP8	7.718,00	4.076,67	30,33	70,33	158,93	62,63
Média	7.726,53	5.236,67	29,87	65,65	114,89	54,53

Símbolo: “*” Dados de Jardim (2013)

De forma geral, dos metais potencialmente tóxicos analisados, o Zn e Pb exibiram as maiores concentrações no rejeito depositado pela empresa Plumbum em Adrianópolis (PR). O valor médio obtido para esses metais foram, respectivamente: 7.726,53 mg.kg⁻¹ e 5.236,67 mg.kg⁻¹ (Tabela 4). Guimarães (2007), detectou valores um pouco mais elevados para o Zn

(9.906,40 mg.kg⁻¹) e Pb (7.429,2 mg.kg⁻¹) nas amostras superficiais deste mesmo rejeito (amostra composta das 9 sondagens). As concentrações médias de Zn e Pb detectadas no perfil de sondagem RP-7, de acordo com Jardim (2013), foram respectivamente, 7.023,20 mg.kg⁻¹ e 5.787,60 mg.kg⁻¹, sendo que estes valores estão mais próximos dos detectados nesta pesquisa (Tabela 4).

Os valores de Cu e Cr determinados apresentaram maior similaridade com os obtidos por Guimarães (2007) e Jardim (2013), se comparados com o Pb e Zn. As concentrações médias de Cu e Cr determinadas por Guimarães (2007) em amostras compostas foram de 110,90 mg.kg⁻¹ e 42,10 mg.kg⁻¹, respectivamente. Os valores médios de Cu e Cr determinados no perfil de sondagem RP-7, segundo Jardim (2013), foram de 127,44 mg.kg⁻¹ e 26.86 mg.kg⁻¹, respectivamente.

As Figuras 57 a 62 exibem as concentrações do Zn, Pb, Cd, Ni, Cu e Cr (respectivamente) nas amostras de rejeito RP4 a RP8.

Figura 57– Concentração total de Zn determinada nas amostras superficiais RP 4 a RP 8.

As maiores concentração de Zn, conforme indicado na Figura 57, foram determinadas nas amostras RP7 (11.672,00 mg.kg⁻¹) e RP5 (10.876,67 mg.kg⁻¹). Por outro lado, a menor concentração de Zn foi obtida na amostra RP6 (3.233,00 mg.kg⁻¹).

De acordo com Alloway (1995) e Yong; Mulligan (2004), as concentrações naturais de Zn nos solos variam de 30 a 150 mg.kg⁻¹, enquanto que concentrações de 400 mg.kg⁻¹ são

consideradas tóxicas às plantas. Desta forma, nota-se que o valor médio de Zn determinado no rejeito está aproximadamente 19 vezes acima das concentrações consideradas tóxicas às plantas, conforme os autores anteriormente mencionados.

A Figura 58 exibe a concentração de Pb nas amostras RP4 a RP8.

Figura 58 - Concentração total de Pb determinada nas amostras superficiais RP4 a RP8.

De maneira geral, as maiores concentrações de Pb foram obtidas para as amostras RP 7 (7.930,00 mg.kg⁻¹) e RP 5 (6.275,00 mg.kg⁻¹), e a menor para a amostra RP 4 (3.866,67 mg.kg⁻¹) (Figura 58). Nriagu (apud ADRIANO, 1986) relatou concentrações de 12 mg.kg⁻¹ de Pb em solos não contaminados na América do Sul, sendo que o valor médio de Pb detectado no rejeito (5.236,67 mg.kg⁻¹) ultrapassa em aproximadamente 436 vezes este valor considerado natural para o solo.

A Figura 59 exibe a concentração de Cd nas amostras RP4 a RP8.

Figura 59 - Concentração total de Cd determinada nas amostras superficiais RP4 a RP8.

Dos metais potencialmente tóxicos investigados, o Cd foi o que apresentou menor concentração no rejeito de mineração (Tabela 4 e Figura 59). Assim como observado para o Pb e Zn, as maiores concentrações de Cd foram detectadas nas amostras RP7 (39,27 mg.kg⁻¹) e RP 5 (36,60 mg.kg⁻¹) (Figura 59). Da mesma forma que o Zn, a menor concentração de Cd foi determinada na amostra RP6 (18,05 mg.kg⁻¹).

A Figura 60 exibe a concentração de Ni nas amostras RP4 a RP8.

Figura 60 - Concentração total de Ni determinada nas amostras superficiais RP4 a RP8.

As maiores concentrações de Ni foram detectadas nas amostras RP5 (74,50 mg.kg⁻¹) e RP8 (70,33 mg.kg⁻¹), conforme observado na Figura 60. A menor concentração de Ni foi determinada na amostra RP6 (59,50 mg.kg⁻¹).

A Figura 61 exibe a concentração de Cu nas amostras RP4 a RP8.

Figura 61 - Concentração total de Cu determinada nas amostras superficiais RP4 a RP8.

O maior valor de Cu foi determinado na amostra RP8 (158,93 mg.kg⁻¹) e o menor na amostra RP 5 (76,30 mg.kg⁻¹) (Figura 61). Conforme Yong; Mulligan (2004) a média de Cu no solo é de 2 a 100 mg.kg⁻¹, sendo que as plantas conseguem acumular de 5 a 30 mg.kg⁻¹; valores na faixa de concentração de 20 a 100 mg.kg⁻¹ são considerados com níveis tóxicos. Desta forma, o valor médio de Cu determinado no rejeito foi de 114,89 mg.kg⁻¹, estando um pouco acima da faixa considerada como níveis tóxicos para as plantas de acordo com o autor anteriormente mencionado.

A Figura 62 exibe a concentração de Cr nas amostras RP4 a RP8.

Figura 62 - Concentração total de Cr determinada nas amostras superficiais RP4 a RP8.

As amostras RP4 (63,13 mg.kg⁻¹) e RP8 (62,63 mg.kg⁻¹) apresentaram as maiores concentrações de Cr (Figura 62). Na amostra RP7 (42,20 mg.kg⁻¹) foi observada a menor concentração de Cr.

De forma geral para todos os metais, com exceção do Cu e Cr, as amostras RP5 e RP7 apresentaram as maiores concentrações (Tabela 4). Por outro lado, a amostra RP 6 apresentou as menores concentrações, com exceção do Pb e Cu (Tabela 4).

O rejeito analisado foi resultado de diferentes épocas de deposição e da exploração de nove minas da região do Vale do Ribeira, além de ter recebido material importado após o fechamento dessas minas. Tais fatores acabaram por refletir na heterogeneidade de materiais e principalmente na concentração de metais apresentados pelos perfis analisados.

6.2.5. Lixiviação

O ensaio de lixiviação, juntamente com os de solubilização e de liberação de pH tiveram como objetivo avaliar o grau de liberação dos metais potencialmente tóxicos nos rejeitos de mineração.

Inicialmente, conforme os procedimentos descritos na norma ABNT 10.005:2004, foi determinada a solução de extração para ser empregada nesse ensaio. Desta forma, a solução usada, como mencionado no capítulo de Materiais e Métodos (item 5.3.1) foi a n° 1, (mistura de ácido acético glacial, NaOH e água ultra-pura) com pH de $4,93 \pm 0,05$.

Após o ensaio, o pH médio da solução foi de 6,0, indicando aumento deste parâmetro. Tal aumento pode estar relacionado com a presença de carbonatos na amostra de rejeito.

Além do pH, foram determinadas as concentrações de Zn, Pb, Cd, Ni, Cu e Cr no extrato lixiviado (Tabela 5). Os valores obtidos nas amostras de rejeito foram comparados com os valores preconizados na norma NBR 10.004:2004 (Tabela 5).

Tabela 5 - Comparação das concentrações de metais obtidas no extrato lixiviado com os valores preconizados na norma ABNT NBR 10.004:2004. Ensaio de Lixiviação – AA - (mg.L^{-1}).

Metais	Concentração - extrato lixiviado (mg.L^{-1})					Valores preconizados na norma - ABNT NBR 10.004:2004 (mg.L^{-1})
	RP4	RP5	RP6	RP7 *	RP8	
Zn	51,43	51,83	38,91	21,26	32,33	NE
Pb	13,50	77,10	13,20	23,20	14,30	1,0
Cd	0,37	0,29	0,31	0,18	0,27	0,5
Ni	0,16	0,20	0,17	0,13	0,15	NE
Cu	0,05	< 0,003	0,19	0,15	0,45	NE
Cr	0,02	0,04	0,05	0,04	0,03	5,0

RP 7* - Dados extraídos de Jardim (2013)

NE - Não estabelecido pela norma ABNT 10.004:2004

< - abaixo do limite de detecção do aparelho

Na Tabela 5 observa-se que o Zn e Pb apresentaram as maiores concentrações no extrato lixiviado. Como comentado no item 6.2.4, esses metais também apresentaram as maiores concentrações na amostra de rejeito.

As concentrações de Cd, em todas as amostras, permaneceram abaixo do valor preconizado na norma NBR 10.004:2004 ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$) (Tabela 5), indicando baixa lixiviação. Nas determinações das concentrações totais dos metais, também foi observado baixo valor de Cd nas amostras de rejeito (Tabela 4).

Comparando-se os resultados obtidos para o Cr no ensaio com o valor de referência da ABNT 10.004:2004 (Tabela 5), verificou-se que este metal está sendo pouco lixiviado (valores inferiores ao limite máximo - 5 mg.L^{-1}), sendo que a maior concentração de Cr foi determinada na amostra RP6 ($0,05 \text{ mg.L}^{-1}$) e a menor na amostra RP4 ($0,02 \text{ mg.L}^{-1}$).

O Ni e Cu não apresentam concentrações máximas estabelecidas na norma NBR 10.004:2004 para efetuação da comparação entre os valores (Tabela 5). Para o Ni, notou-se certa uniformidade nos valores no extrato lixiviado (variando de $0,13$ a $0,20 \text{ mg.L}^{-1}$); enquanto os valores do Cu foram mais discrepantes, entre $0,45 \text{ mg.L}^{-1}$ e valores obtidos abaixo do limite de detecção do aparelho ($0,003 \text{ mg.L}^{-1}$).

Quanto ao Pb, em todas as amostras esse metal ultrapassou o valor preconizado na norma NBR 10.004 (1 mg.L^{-1}) (Tabela 5). Na amostra RP5, o valor de Pb ultrapassou setenta e sete vezes o valor da norma para este metal, sendo que essa amostra também apresentou o maior valor no ensaio para determinação da concentração total. Jardim (2013), na amostra superficial RP7 (Tabela 5), observou que o Pb ultrapassou 23 vezes o valor preconizado na norma NBR 10.004.

Conforme observado na Figura 63, as amostras RP4, RP6 e RP8 apresentaram valores menores que os obtidos por Jardim (2013) na amostra RP7. Ainda de acordo com a Figura 63, nota-se que a menor liberação de Pb foi obtida na amostra RP6 ($13,20 \text{ mg.L}^{-1}$), porém este valor ainda foi muito superior ao estipulado pela norma NBR 10.004 (Tabela 5). As amostras que apresentaram valores mais baixos de Pb no extrato lixiviado, também apresentaram concentrações mais baixas deste metal no rejeito (Tabela 4).

Figura 63 - Concentração de Pb nos extratos lixiviados (amostras RP 4 a RP 8).
RP 7* - Dados extraídos de Jardim (2013)

Nos extratos lixiviados observou-se valores elevados de Zn, sendo que o limite máximo deste metal não foi estabelecido na norma NBR 10.004:2004 (Tabela 5). Desta forma, com o resultado obtido para o Zn, verifica-se que este metal é passível de lixiviação (concentração média da ordem de 39,15 mg.L⁻¹), quando empregado o ácido acético como solução lixiviante.

Na Figura 64, observa-se que as maiores concentrações de Zn foram obtidas nos extratos lixiviados das amostras RP5 (51,83 mg.L⁻¹) e RP4 (51,43 mg.L⁻¹). O valor de Zn obtido por Jardim (2013) na amostra superficial RP7 foi inferior aos obtidos para as outras amostras no presente estudo.

Figura 64 - Concentração de Zn nos extratos lixiviados (amostras RP 4 a RP 8).
RP 7* - Dados extraídos de Jardim (2013)

As altas concentrações de Pb e Zn obtidas neste ensaio comprovaram a liberação desses metais para o ambiente, em condições relativamente ácidas.

A norma NBR 10.004:2004 define a classificação dos resíduos sólidos, com exceção dos radioativos, quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública. Com este fim, estabelece valores limites para inúmeros composto químicos, orgânicos e inorgânicos, incluindo nesses limites os valores para extratos lixiviados apresentados na Tabela 5. Caso a concentração de algum elemento seja superior ao estipulado pela norma, o resíduo é classificado como Classe I - perigoso. Com base na afirmação anterior e considerando que os valores de Pb excederam em até setenta e sete vezes o valor de referência (1,0 mg.L⁻¹), o rejeito de mineração da empresa Plumbum, localizado no município de Adrianópolis foi classificado pela norma ABNT NBR 10.004:2004 como resíduo Perigoso – Classe I, por apresentarem toxicidade ao meio.

6.2.6. Solubilização

Enquanto o ensaio de lixiviação analisa a liberação metálica em um meio ligeiramente ácido em constante agitação, o teste de solubilização consiste em avaliar a mesma liberação, porém em condições geradas apenas pelo contato da água com o resíduo em um período determinado (sete dias pela norma ABNT NBR 10.006:2004).

Ao comparar os resultados obtidos no ensaio de solubilização com os valores preconizados na norma NBR 10.004:2004 (Tabela 6), verificou-se que a concentração de Pb no extrato solubilizado estava muito elevada nas cinco amostras analisadas. A concentração mais elevada foi verificada na amostra RP5 (Figura 65), sendo que esta estava 48 vezes ($0,48 \text{ mg.L}^{-1}$) acima do valor de referência para este metal ($0,001 \text{ mg.L}^{-1}$).

Tabela 6 - Comparação das concentrações de metais obtidas no extrato solubilizado com os valores preconizados na norma ABNT NBR 10.004:2004. Ensaio de Solubilização – AA - (mg.L^{-1}).

Metais	Concentração - extrato solubilizado (mg.L^{-1})					Valores preconizados na norma- ABNT NBR 10.004 (mg.L^{-1})
	RP4	RP5	RP6	RP7*	RP8	
Zn	6,04	6,63	5,71	5,25	0,52	5,0
Pb	0,27	0,48	0,38	0,38	0,16	0,01
Cd	0,21	0,20	0,22	0,15	0,18	0,005
Ni	0,09	0,15	0,10	0,16	0,08	NE
Cu	<0,003	<0,003	0,004	<0,003	<0,003	2,0
Cr	0,046	0,032	0,028	<0,005	0,007	0,05

RP 7* - Dados extraídos de Jardim (2013)

NE - Não estabelecido pela norma ABNT 10.004:2004

< - abaixo do limite de detecção do aparelho

Ainda em relação ao Pb, a amostra RP8 apresentou a menor concentração no extrato solubilizado (Figura 65), sendo que essa ultrapassou em 16 vezes o valor preconizado na norma NBR 10.004 ($0,16 \text{ mg.L}^{-1}$).

Figura 65 - Concentração de Pb nos extratos solubilizados (amostras RP 4 a RP 8).
RP 7* - Dados extraídos de Jardim (2013)

Jardim (2013), observou que a solubilização do Pb na amostra de rejeito superficial RP 7 ultrapassou em 38 vezes o valor estabelecido na norma NBR 10.004:2004 (Tabela 6). O valor obtido por Jardim (2013) na amostra RP7 foi o mesmo que o determinado nesta pesquisa na amostra RP6 (Figura 65).

Ressalta-se que o Pb também ultrapassou os limites estabelecidos na norma NBR 10.004:2004 para todas as amostras de rejeito no extrato lixiviado (Tabela 5). Os valores obtidos nos extratos lixiviados foram maiores do que os determinados nos extratos solubilizados, devido, provavelmente, as condições mais ácidas do meio.

Segundo Bosso (2007), o produto de solubilidade da galena (PbS), mineral de Pb frequente no depósito de rejeito, é de -27,5 (log Kps). Tal fato justifica a elevada concentração de Pb na amostra de rejeito (Tabela 4) e, se comparado com este valor total, a baixa concentração detectada no extrato solubilizado.

Ruby et al. (1999), ao analisarem a biodisponibilidade de Pb no ser humano, consideraram que a taxa de dissolução dos minerais é extremamente importante na determinação da biodisponibilidade oral de Pb, já que as formas de Pb precisam dissolver no tempo limitado pelo trato intestinal para se tornarem bioacessíveis ao homem.

Quanto ao Zn (Tabela 6 e Figura 66), apenas a amostra RP8 apresentou concentração ($0,52 \text{ mg.L}^{-1}$) abaixo do valor preconizado na norma NBR 10.004:2004 ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$). Todas as outras amostras (RP4, RP5, RP6 e RP7), apresentaram concentrações de Zn um pouco acima do valor estabelecido na norma (Tabela 6).

Figura 66 - Concentração de Zn nos extratos solubilizados (amostras RP 4 a RP 8).
RP 7* - Dados extraídos de Jardim (2013)

As maiores concentrações de Zn no extrato solubilizado foram obtidas nas amostras RP5 ($6,63 \text{ mg.L}^{-1}$) e RP4 ($6,04 \text{ mg.L}^{-1}$) (Figura 66). No ensaio de lixiviação, essas duas amostras também exibiram as maiores concentrações de Zn (Tabela 5).

Segundo Jardim (2013), a concentração de Zn na amostra RP7 também ultrapassou o valor preconizado na norma NBR 10.004:2004, sendo este valor parecido com o determinado na amostra RP6 (Tabela 6 e Figura 66).

De acordo com Vaughan e Craig (1978), o produto da solubilidade da esfalerita (ZnS), mineral de Zn detectado nas análises mineralógicas do rejeito (item 6.2.1), é de $-20,6$ (log Kps). Tal valor pode justificar a baixa concentração de Zn obtido no extrato solubilizado, quando comparado a concentração total deste metal detectado no rejeito (Tabela 4).

Ainda de acordo com a Tabela 6, outro metal que apresentou alta concentração no extrato solubilizado foi o Cd, ultrapassando o limite estabelecido na norma nas cinco amostras analisadas ($0,005 \text{ mg.L}^{-1}$). Nota-se que este metal no ensaio de lixiviação não ultrapassou o

limite da norma NBR 10.004:2004 em nenhuma das amostras, mesma tendência observada por Jardim (2013).

A máxima concentração de Cd no extrato solubilizado foi alcançada na amostra RP6, atingindo concentração de $0,22 \text{ mg.L}^{-1}$ (Tabela 6). Na determinação da concentração de Cd no rejeito, essa amostra exibiu o menor valor (Tabela 4).

Conforme Jardim (2013), a concentração de Cd no extrato solubilizado da amostra RP7 ultrapassou o limite estabelecido na norma NBR 10.004:2004, sendo que para esta pesquisa, tal amostra foi a que apresentou menor valor de Cd no extrato solubilizado.

As concentrações de Cu, em todas as amostras, no extrato solubilizado estavam abaixo do valor de detecção do aparelho (Tabela 6).

Os valores de Cr detectados no extrato solubilizado estavam abaixo do valor preconizado na norma NBR 10.004:2004 (Tabela 6). A amostra RP4 em relação à solubilização do Cr ($0,046 \text{ mg.L}^{-1}$), se aproximou do valor limite ($0,05 \text{ mg.L}^{-1}$), porém manteve-se abaixo deste.

O Ni foi o único metal analisado que não tem valor de referência estabelecido na norma NBR 10.004:2004. Os valores de Ni obtidos nas amostras de rejeito, conforme Tabela 6, são baixos, indicando que este metal é pouco solubilizado.

De maneira geral, o ensaio de solubilização indicou que o Pb, Cd e Zn contidos nos rejeitos de mineração não são inertes ao meio, sendo solubilizados em água.

Como já mencionado no item 6.2.5, a norma NBR 10.004:2004 define a classificação dos resíduos sólidos. Assim, os rejeitos da Plumbum foram classificados como resíduos Perigosos – Classe I, por ultrapassarem os valores estabelecidos na norma no ensaio de lixiviação (Pb), assim como também foram considerados resíduos não inertes ao meio pelo ensaio de solubilização (Pb, Zn e Cd).

6.2.7. Extração sequencial

O ensaio de extração sequencial foi útil para se avaliar de maneira indireta (através do fracionamento sequencial) o potencial de mobilidade e biodisponibilidade dos contaminantes metálicos presentes no rejeito de mineração.

Neste estudo foram avaliadas as fases “trocável”, “ligada aos carbonatos”, “ligadas aos óxidos” e “ligada à matéria orgânica e aos sulfetos”, como comentado anteriormente no capítulo de Materiais e Métodos. Segundo Iavazzo et al. (2012), a biodisponibilidade do metal diminui na seguinte ordem: trocável (solúvel) > carbonatos > óxidos (reduzível) > matéria orgânica e sulfetos (oxidável) > residual; considerando que a biodisponibilidade está relacionada com a força da solução extratora (empregada na extração sequencial) e com a solubilidade das fases presentes.

Salomons (1995) classifica a fase trocável como de alta biodisponibilidade aos seres vivos, e as fases associadas aos óxidos/hidróxidos e matéria orgânica como de média biodisponibilidade. Ainda segundo o autor a fase ligada à estrutura cristalina (fase residual) apresenta baixa disponibilidade, desta forma, optou-se por não analisar tal fase, como já comentado no capítulo de Materiais e Métodos, pois a finalidade deste estudo era avaliar a mobilidade dos metais detectados nos rejeitos de mineração (fases mais disponíveis).

Os resultados obtidos nas extrações sequenciais para as amostras RP4 a RP8 são apresentados nas Tabelas 7 a 12.

Tabela 7 – Concentrações de Zn nas diferentes fases (extração sequencial), determinadas por absorção atômica (mg.kg⁻¹) – Amostras de rejeito (RP4 a RP8) - Porcentagem do total extraído em todas as fases analisadas (%).

Zn	RP4		RP5		RP6		RP7		RP8	
	mg.kg ⁻¹	%	mg. kg ⁻¹	%	mg. kg ⁻¹	%	mg. kg ⁻¹	%	mg. kg ⁻¹	%
*Concentração total	2.326,56		3.031,99		2.161,17		4.154,20		2.355,46	
Fase trocável	12,68	0,50	70,15	2,30	20,05	0,90	193,20	4,70	20,06	0,90
Fase ligada aos carbonatos	697,28	30,00	320,64	10,60	573,12	26,50	1.151,20	27,70	472,80	20,10
Fase ligada aos óxidos/hidróxidos	1.211,60	52,10	953,20	31,40	938,80	43,40	1.394,00	33,60	1.291,80	54,80
Fase ligada a MO e aos sulfetos	405,00	17,40	1.688,00	55,70	629,20	29,10	1.415,80	34,10	570,80	24,20

* Concentração total – Concentração obtida com a soma das fases

A Figura 74 exibe a distribuição de Zn nas diferentes fases (extração sequencial), nas amostras RP4 a RP8.

Figura 67 - Porcentagem da distribuição de Zn nas fases trocável, carbonatos, óxidos/hidróxidos e MO/sulfetos (extração sequencial) – Amostras RP4 a RP8.

De modo geral, em todas as amostras, o Zn apresentou concentrações mais elevadas nas fases de óxidos/hidróxidos e de sulfetos/matéria orgânica (Tabela 7 e Figura 67). Na amostra RP5 ocorreu predominância da fase oxidável (fase ligada a MO e aos sulfetos), que representou 55,70% ($1.688,00 \text{ mg.kg}^{-1}$) do total analisado para esta amostra enquanto nas amostras RP4, RP6 e RP8 prevaleceu a fase associada aos óxidos/hidróxidos com 52,10% ($1.211,60 \text{ mg.kg}^{-1}$), 43,40% ($938,80 \text{ mg.kg}^{-1}$) e 54,80% ($1291,80 \text{ mg.kg}^{-1}$), respectivamente (Tabela 7).

A amostra RP7 exibiu proporções similares entre as fases ligadas aos óxidos/hidróxidos e aos sulfetos/MO, sendo essas de 33,60% e 34,10%, respectivamente (Tabela 7).

Além da predominância de Zn associado aos óxidos e sulfetos, notou-se destaque da fase ligada aos carbonatos, fase esta que apresentou concentrações significativas variando de $320,64 \text{ mg.kg}^{-1}$ (representando 10,6% das frações) em RP5 e $697,28 \text{ mg.kg}^{-1}$ (30,0%) em RP4. Vale ressaltar, que com exceção do RP5, as demais amostras apresentaram a fração carbonática em valores superiores a 20% das frações analisadas (Figura 67).

As amostras RP6 e RP7, apresentaram porcentagens acima de 26% para o Zn associado à fase carbonática, sendo que a concentração de Zn determinada nesta fase para a amostra RP6 foi de $573,12 \text{ mg.kg}^{-1}$ e para a amostra RP7 foi de $1.151,20 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Tabela 7).

As fases carbonáticas e trocáveis são consideradas as mais relevantes do ponto de vista da contaminação ambiental, por serem fases que apresentam elevada mobilidade no ambiente e elevada biodisponibilidade aos organismos.

Quanto à fração trocável, de acordo com a Tabela 7, verificou-se que as amostras RP7 ($193,20 \text{ mg.kg}^{-1}$) e RP5 ($70,15 \text{ mg.kg}^{-1}$) apresentaram as maiores concentrações de Zn, respectivamente. As demais amostras de rejeito apresentaram porcentagens de 0,5% a 0,9% de Zn na fase trocável, sendo essas concentrações menores que $20,00 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Tabela 7).

A amostra RP7 destacou-se entre as demais, por apresentar soma das fases trocáveis e carbonáticas, consideradas de maior mobilidade e disponibilidade, de 32,40% (Tabela 7).

Traçando-se um paralelo entre os minerais observados no ensaio de DRX, notou-se que o mineral esfalerita (ZnS) detectado em algumas amostras do rejeito (item 6.2.1), assim como verificado no estéril (item 6.1.1), contribuiu primordialmente para o resultado obtido na fase oxidável (sulfetos e matéria orgânica). Diversos estudos realizados na pilha de rejeitos da Plumbum (CAPELLOZZA, 2006; GUIMARÃES, 2007; JARDIM, 2012) não identificaram

teores de matéria orgânica, assim as concentrações de Zn detectadas nesta fase devem estar ligadas aos sulfetos.

A Tabela 8, exibe os resultados de Pb obtidos nas diferentes fases, para as amostras RP4 a RP8.

Tabela 8- Concentrações de Pb nas diferentes fases (extração sequencial), determinadas por absorção atômica (mg.kg^{-1}) – Amostras de rejeito (RP4 a RP8) - Porcentagem do total extraído em todas as fases analisadas (%).

Pb	RP4		RP5		RP6		RP7		RP8	
	mg.kg^{-1}	%	mg.kg^{-1}	%	mg.kg^{-1}	%	mg.kg^{-1}	%	mg.kg^{-1}	%
*Concentração total	4.777,76		6.107,84		6.315,30		9.925,76		4.955,50	
Fase trocável	24,36	0,50	66,64	1,10	27,30	0,40	104,16	1,00	37,10	0,70
Fase ligada aos carbonatos	595,20	12,50	1.539,20	25,20	889,60	14,10	1.425,60	14,40	670,40	13,50
Fase ligada aos óxidos/hidróxidos	4.060,00	85,00	4.240,00	69,40	5.200,00	82,30	8.180,00	82,40	3.900,00	78,70
Fase ligada a MO e aos sulfetos	98,20	2,10	262,00	4,30	198,40	3,10	216,00	2,20	348,00	7,00

* Concentração total – Concentração obtida com a soma das fases

A Figura 75 exibe a distribuição de Pb nas diferentes fases (extração sequencial), nas amostras RP4 a RP8.

Figura 68 - Porcentagem da distribuição de Pb nas fases trocável, carbonatos, óxidos/hidróxidos e MO/sulfetos (extração sequencial) – Amostras RP4 a RP8.

O Pb encontra-se majoritariamente ligado aos óxidos/hidróxidos, com porcentagens que vão desde 85,00% (representando 4.060,00 mg.kg⁻¹ de Pb na amostra RP4), até 69,40% (representando 4.240,00 mg.kg⁻¹ de Pb na amostra RP5); seguido pela fase carbonática, que se destacou principalmente na amostra RP5 com 1.539,20 mg.kg⁻¹ (representando 25,2% das fases extraídas) (Tabela 8 e Figura 75). As demais amostras apresentaram porcentagem da fração carbonática entre 12% a 14,50% (Tabela 8).

A fase predominante de óxidos indica a presença de PbO (óxido de Pb) no rejeito, presença esta comprovada claramente em algumas amostras na análise de MEV/EDS (Item 6.2.1 – Figuras 46, 47 e 48) e confirmada também por Bosso e Enzweiler (2008a).

A fração carbonática indica a presença de carbonatos de Pb - cerussita (PbCO₃) – nas amostras de rejeito analisadas. De acordo com Capellozza (2006), minerais secundários tais como a cerussita foram detectados em elevadas concentrações nas porções superficiais do rejeito.

Para Song et al. (1999), o pH elevado do meio, associado a afinidade química relativamente forte de Pb e carbonato, resulta em grandes quantidades de galena sendo transformadas em cerussita. Tal afirmação pode ratificar a provável presença de cerussita no rejeito da Plumbum.

Assim como ocorreu para o Zn, as amostras RP5 e RP7 apresentaram as maiores concentrações de Pb ligadas à fase trocável (Tabela 8). As demais amostras apresentaram porcentagens que variaram de 0,4% a 0,7% de Pb nessa fase.

As fases ligadas à matéria orgânica e aos sulfetos apresentaram concentrações mais baixas de Pb quando comparada ao Zn, atingindo representações que variaram de 2,1% em RP 4 até 7,0% em RP 8 (Tabelas 7 e 8).

Nas análises mineralógicas do rejeito (item 6.2.1) pode-se observar a presença da galena (PbS- sulfeto de chumbo), componente principal da fase oxidável.

Em relação à biodisponibilidade das formas de Pb, Ruby et al. (1999) e Bosso (2007) consideram não só o carbonato de Pb (cerussita) e as formas facilmente ionizáveis com sendo de elevada biodisponibilidade, mas também o óxido de chumbo (PbO), como representado na Tabela 1 e Figura 5. Desta forma, os resultados obtidos na extração sequencial, indicaram que o Pb está ligado majoritariamente à fase de óxidos/hidróxidos, indicando elevada biodisponibilidade deste metal ao meio.

A Tabela 9 contém os resultados das concentrações de Cd obtidas nas diferentes fases, no ensaio de extração sequencial, para as amostras RP4 a RP8.

Tabela 9- Concentrações de Cd nas diferentes fases (extração sequencial), determinadas por absorção atômica (mg.kg^{-1}) – Amostras de rejeito (RP4 a RP8) - Porcentagem do total extraído em todas as fases analisadas (%).

Cd	RP4		RP5		RP6		RP7		RP8	
	mg.kg^{-1}	%	mg.kg^{-1}	%	mg.kg^{-1}	%	mg.kg^{-1}	%	mg.kg^{-1}	%
*Concentração total	15,92	-	16,10	-	15,03	-	20,12	-	15,66	-
Fase trocável	1,99	12,5	2,07	12,9	2,09	13,9	3,05	15,2	1,37	8,8
Fase ligada aos carbonatos	5,49	34,5	4,30	26,7	5,52	36,7	5,33	26,5	5,01	32,0
Fase ligada aos óxidos/hidróxidos	6,58	41,3	4,46	27,7	4,90	32,6	8,16	40,6	7,28	46,5
Fase ligada a MO e sulfetos	1,86	11,7	5,26	32,7	2,52	16,8	3,58	17,8	2,00	12,8

* Concentração total – Concentração obtida com a soma das fases

A Figura 69 exibe a distribuição de Cd nas diferentes fases (extração sequencial), nas amostras RP4 a RP8.

Figura 69 - Porcentagem da distribuição de Cd nas fases trocável, carbonatos, óxidos/hidróxidos e MO/sulfetos (extração sequencial) – Amostras RP4 a RP8.

Para o Cd (Tabela 9), também foram detectadas maiores concentrações para a fase ligada aos óxidos/hidróxidos, na maioria das amostras, com exceção das amostras RP5 e RP6 onde o Cd estava associado à fase de sulfetos/matéria orgânica e à fase de carbonatos.

Para a extração seletiva sequencial do Cd, observou-se uma melhor distribuição entre as fases analisadas, com destaque para concentrações desse metal nas fases consideradas com elevada mobilidade e biodisponibilidade (fração trocável e fração carbonática) (Figura 69).

As altas porcentagens apresentadas para a fase trocável de Cd (variando de 8,8 a 15,2%) são resultados muito relevantes do ponto de vista toxicológico. Tais resultados acabam sendo suavizados pela baixa concentração total deste metal no rejeito quando comparado com as concentrações totais obtidas de Pb e Zn (item 6.2.4). Tal fato acaba refletindo em baixa concentração de Cd na fase trocável (variando de 1,37 mg.kg⁻¹ em RP 8 e 3,05 mg.kg⁻¹ em RP 7 - Tabela 9).

Destaca-se o fato do Cd ser considerado um metal muito tóxico quando em concentrações elevadas e na fase biodisponível (trocável).

Assim como ocorreu para o Zn e para o Pb, a amostra RP7 apresentou concentrações mais elevadas para as fases trocável e carbonática. Porém, no caso do Cd, todas as amostras analisadas apresentaram porcentagens significativas dessas duas fases (Tabela 9).

Em relação à fase carbonática do Cd, a porcentagem de representação média dessa fração nas amostras foi de 31,30%. Quanto à fase associada aos sulfetos e matéria orgânica, as concentrações variaram de 5,26 mg.kg⁻¹ (representando 32,70% das fases) na amostra RP5 até 1,86 mg.kg⁻¹ (11,7%) na amostra RP4 (Tabela 9).

A Tabela 10 exibe os resultados das concentrações de Ni obtidas nas diferentes fases, no ensaio de extração sequencial, para as amostras RP4 a RP8.

Tabela 10 - Concentrações de Ni nas diferentes fases (extração sequencial), determinadas por absorção atômica (mg.kg⁻¹) – Amostras de rejeito (RP4 a RP8) - Porcentagem do total extraído em todas as fases analisadas (%).

Ni	RP4		RP5		RP6		RP7		RP8	
	mg.kg ⁻¹	%	mg.kg ⁻¹	%	mg.kg ⁻¹	%	mg.kg ⁻¹	%	mg.kg ⁻¹	%
*Concentração total	32,86	-	39,02	-	36,49	-	36,47	-	33,67	-
Fase trocável	3,18	9,7	2,87	7,4	2,73	7,5	2,90	7,9	3,04	9,0
Fase ligada aos carbonatos	6,16	18,7	7,57	19,4	7,68	21,0	7,70	21,1	6,93	20,6
Fase ligada aos óxidos/hidróxidos	13,14	40,0	13,24	33,9	13,86	38,0	13,44	36,8	12,92	38,4
Fase ligada a MO e aos sulfetos	10,38	31,6	15,34	39,3	12,22	33,5	12,44	34,1	10,78	32,0

* Concentração total – Concentração obtida com a soma das fases

A Figura 70 exibe a distribuição de Ni nas diferentes fases (extração sequencial), nas amostras RP4 a RP8.

Figura 70 - Porcentagem da distribuição de Ni nas fases trocável, carbonatos, óxidos/hidróxidos e MO/sulfetos (extração sequencial) – Amostras RP4 a RP8.

Em relação ao Ni, assim como para o Cd, houve melhor distribuição entre as fases nas diferentes amostras de rejeito (Figura 70), porém a fase associada aos óxidos/hidróxidos ainda predominou nas amostras (média de 37,40%), seguida pela fase oxidável (média de 34,10% nas amostras). A amostra RP8 apresentou a maior concentração na forma de óxidos 38,40% (12,92 mg.kg⁻¹), enquanto a RP5 exibiu maior associação aos sulfetos 39,30% (15,34 mg.kg⁻¹).

As fases carbonáticas e trocáveis apresentaram médias de 20,20% e 8,30%, respectivamente (Tabela 10). Porém diferentemente dos metais analisados anteriormente, no caso do Ni a amostra RP8 foi a que apresentou maior concentração desse metal na fração trocável (9,0 % e 3,04 mg.kg⁻¹) (Tabela 10).

O Ni (Figura 70) e o Cr (Figura 72), assim como ocorreu para o Cd, apresentaram elevadas porcentagens do metal associado à fase trocável – fase prontamente biodisponível aos seres vivos. Porém, assim como para o Cd, a baixa concentração total desses metais no rejeito (item 6.2.4) acabou refletindo em menores concentrações desses metais na fase trocável (Tabelas 10 e 12) e consecutivamente amenizando possíveis efeitos mais prejudiciais.

Desta forma, o Pb e Zn ainda foram considerados os metais mais relevantes nessas amostras de rejeito.

A Tabela 11 exibe os resultados de Cu obtidos nas diferentes fases, para as amostras RP4 a RP8.

Tabela 11 - Concentrações de Cu nas diferentes fases (extração sequencial), determinadas por absorção atômica (mg.kg^{-1}) – Amostras de rejeito (RP4 a RP8) - Porcentagem do total extraído em todas as fases analisadas (%).

Cu	RP4		RP5		RP6		RP7		RP8	
	mg.kg^{-1}	%	mg.kg^{-1}	%	mg.kg^{-1}	%	mg.kg^{-1}	%	mg.kg^{-1}	%
*Concentração total	53,94	-	45,19	-	60,94	-	51,52	-	119,21	-
Fase trocável	0,27	0,5	0,20	0,4	0,14	0,2	0,50	1,0	0,52	0,4
Fase ligada aos carbonatos	6,91	12,8	2,10	4,6	7,62	12,5	4,98	9,7	15,63	13,1
Fase ligada aos óxidos/hidróxidos	2,14	4,0	1,84	4,1	2,68	4,4	1,78	3,5	3,26	2,7
Fase ligada a MO e aos sulfetos	44,62	82,7	41,06	90,9	50,50	82,9	44,26	85,9	99,80	83,7

* Concentração total – Concentração obtida com a soma das fases

A Figura 71 exibe a distribuição de Cu nas diferentes fases (extração sequencial), nas amostras RP4 a RP8.

Figura 71 - Porcentagem da distribuição de Cu nas fases trocável, carbonatos, óxidos/hidróxidos e MO/sulfetos (extração sequencial) – Amostras RP4 a RP8.

Para o Cu (Tabela 11 e Figura 71), ocorreu um grande destaque para a fase dos sulfetos, principalmente para a amostra RP5 que correspondeu a 90,90% do total extraído em todas as fases minerais. Tal predominância de sulfetos indica que os minerais primários de Cu extraídos das rochas do Vale do Ribeira foram pouco intemperizados, permanecendo em sua maioria na forma de sulfetos. Os sulfetos de Cu detectados pela análise de DRX (Item 6.2.1), e que provavelmente constituem esta fase foram calcopirita (CuFeS_2) e a bornita (Cu_5FeS_4).

Ainda em relação à fase associada aos sulfetos e matéria orgânica, as cinco amostras apresentaram representação média de 85,00% (Tabela 11).

A segunda fase mais representativa das amostras foram os carbonatos, porém com média de 10,50%, muito inferior à fase dos sulfetos e matéria orgânica. Para o Cu, as concentrações na fração trocável foram muito baixas (Tabela 11).

A Tabela 12 exhibe os resultados das concentrações de Cr obtidas nas diferentes fases, no ensaio de extração sequencial, para as amostras RP4 a RP8.

Tabela 12 - Concentrações de Cr nas diferentes fases (extração sequencial), determinadas por absorção atômica (mg.kg^{-1}) – Amostras de rejeito (RP4 a RP8) - Porcentagem do total extraído em todas as fases analisadas (%).

Cr	RP4		RP5		RP6		RP7		RP8	
	mg.kg^{-1}	%	mg.kg^{-1}	%	mg.kg^{-1}	%	mg.kg^{-1}	%	mg.kg^{-1}	%
*Concentração total	19,71	-	18,12	-	22,36	-	17,37	-	18,64	-
Fase trocável	4,10	20,8	2,55	14,1	2,55	11,4	2,23	12,8	3,77	20,2
Fase ligada aos carbonatos	2,75	14,0	4,90	27,0	5,65	25,3	2,78	16,0	3,14	16,8
Fase ligada aos óxidos/hidróxidos	10,14	51,4	7,56	41,7	11,80	52,8	9,68	55,7	8,70	46,7
Fase ligada a MO e aos sulfetos	2,72	13,8	3,12	17,2	2,36	10,6	2,68	15,4	3,04	16,3

* Concentração total – Concentração obtida com a soma das fases

A Figura 72 exibe a distribuição de Cr nas diferentes fases (extração sequencial), nas amostras RP4 a RP8.

Figura 72 - Porcentagem da distribuição de Cr nas fases trocável, carbonatos, óxidos/hidróxidos e MO/sulfetos (extração sequencial) – Amostras RP4 a RP8.

Na extração seletiva sequencial do Cr, também ocorreu predominância da fase associada aos óxidos/hidróxidos, apresentando em média porcentagem de 49,70% desse metal associado a essa fração (Tabela 12 e Figura 72).

De acordo com Lopes Junior (2005) a cromita (Cr_2O_3) é o mineral mais abundante de Cr presente na litologia do Vale do Ribeira.

Ainda em relação aos óxidos de cromo, a amostra RP7 possui maior porcentagem para esta fase, com 55,70% ($9,68 \text{ mg.kg}^{-1}$), enquanto a menor foi de RP5 (41,70% e $7,56 \text{ mg.kg}^{-1}$).

As demais frações associadas ao Cr apresentaram representações em porcentagem próximas, com 15,9% para a fase trocável, 19,8% do Cr associado aos carbonatos e 14,6% na fase ligada aos sulfetos.

Para melhor visualizar a distribuição das diferentes fases nas amostras de rejeito, foi elaborado gráfico (Figura 73) com a média de distribuição obtida das cinco amostras em relação a cada metal analisado.

Figura 73 - Porcentagem de distribuição média dos metais nas fases trocável, carbonatos, óxidos/hidróxidos e matéria orgânica/sulfetos.

De forma geral, os metais potencialmente tóxicos apresentaram-se associados principalmente aos óxidos/hidróxidos (exceto o Cu), seguido pelos sulfetos/matéria orgânica

(Figura 73). A fase carbonática também obteve representação significativa para todos os metais (Figura 73).

Arroyo e Siebe (2007) verificaram que para os rejeitos de mineração com disposições mais antigas, as proporções de metais associados aos sulfetos diminuíram, enquanto os associados aos óxidos e hidróxidos de ferro aumentaram, até alcançar um equilíbrio aparente entre 60 e 80 anos. Ainda segundo os autores, o comportamento de equilíbrio para os rejeitos mais antigos, pode ser explicado com a diminuição do processo de oxidação (inicialmente rápido) que decai conforme os grãos de sulfetos são cobertos por revestimentos ou crostas de minerais secundários. No caso do rejeito da Plumbum, que começou a ser disposto em 1991, verificou-se ainda o provável efeito majoritário do processo de oxidação, que está gerando a grande quantidade de óxidos determinado pelo método de extração sequencial empregado nesta pesquisa.

Segundo Schaidler et al. (2007) minerais primários como a galena (PbS) e outros sulfetos possuem biodisponibilidade limitada, porém quando presentes em depósitos de resíduos podem sofrer transformações geoquímicas que convertem os metais em fases de maior mobilidade e disponibilidade aos organismos.

As frações trocáveis apresentaram-se mais significantes em alguns metais (como para o Cd, Ni e Cr), enquanto que para o Zn, Pb e Cu a proporção dessa fase é menor, porém ainda encontra-se presente. Ao considerar que as fases trocáveis e carbonáticas são as formas consideradas de mobilidade e biodisponibilidade relativamente elevadas, a detecção de metais nestas fases, podem indicar a provável disponibilidade de porções significativas de metais para o meio.

As frações ligadas à matéria orgânica e aos sulfetos obtiveram frações variáveis entre os metais; representando a maior fase existente em média para o Cu (aproximadamente 85%), porém representando apenas 3,7% para o Pb.

Destaca-se o fato de que Dold (1999) considera que os óxidos de Fe e os sulfetos não conseguem dissolver completamente na hidroxí-amina e no peróxido (reagentes para as respectivas fases da extração) e que parte dos metais associados a essas fases acabam por não contribuírem para a quantificação delas, e acabam quantificadas na fração residual. Tal fato deve ser considerado na extração sequencial do rejeito analisado, uma vez que as frações associadas aos sulfetos e aos óxidos/hidróxidos podem ter sido subdimensionadas.

A título de comparação, Iavazzo (2012) realizou extração sequencial em rejeitos de mineração proveniente de extração de Pb no Marrocos. As rochas exploradas na região, assim como a mineralogia do rejeito são parecidas com as rochas do Vale do Ribeira e com o rejeito da Plumbum (apresentando em ambos a presença de galena, pirita, calcopirita, anglesita, esfalerita, barita, dolomita, quartzo, entre outros). O autor ao extrair seletivamente o Pb e o Zn obteve que ambos apresentaram maiores concentrações nas frações ligadas aos carbonatos e aos óxidos, embora as outras frações também estivessem presentes, tal como ocorreu para esses dois metais no presente rejeito analisado (Figura 73). O autor ainda considera que as condições alcalinas, que tendem a precipitar os metais, associado aos baixos produtos da solubilidade da cerussita e anglesita ($\log K_{ps} = -13,1$ e $\log K_{ps} = -7,7$) podem explicar a pequena contribuição da forma trocável e solúvel para a concentração total extraída sequencialmente, assim como ocorreu para o rejeito de Adrianópolis. Tal fato é ainda reforçado pela baixa solubilidade de outros minerais presentes, tais como galena e esfalerita ($\log K_{ps} = -27,5$ e $\log K_{ps} = -20,6$).

6.2.8. Ensaio de liberação de metais com variação do pH

O ensaio de variação de pH foi realizado para verificar a liberação de Pb, Zn, Cd, Cr, Cu e Ni em diferentes condições de pH (3, 5 e pH da água) e em função do tempo (duração de 60 minutos).

Durante esse ensaio foram determinados os parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE), tanto nas soluções iniciais (sem as amostras) como nas soluções resultantes do contato solo/solução nos distintos intervalos de tempo, visando maior controle das reações (Tabelas 13 e 14).

Tabela 13- Parâmetros físico-químico obtidos nas soluções iniciais (sem amostras). Ensaio de variação de pH com o tempo.

Amostra	Solução Inicial	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
RP4	pH 3	3,0	nd	nd
	pH 5	5,0	nd	nd
	pH água	8,5	+237	40,00
RP5	pH 3	3,0	nd	nd
	pH 5	5,0	+270	nd
	pH água	8,5	+237	40,00
RP6	pH 3	3,0	nd	nd
	pH 5	5,0	+253	nd
	pH água	8,5	+237	40,00
RP7	pH 3*	3,0	+535	nd
	pH 5*	5,0	+353	nd
	pH água	8,5	+237	40,00
RP8	pH 3	3,0	nd	nd
	pH 5	5,0	+253	nd
	pH água	8,5	+237	40,00

* - Dados obtidos em Jardim (2013)

nd: Não determinado

Obs: O pH 3 e o pH 5 foram ajustados com HCl. O pH 8,5 é o da própria água empregada no ensaio.

Tabela 14 – Parâmetros físico-químicos obtidos no ensaio com variação de pH (pH 3, 5 e água) em função do tempo (0, 20, 40 e 60 minutos) nas amostras RP 4 a RP 8.

Amostra	Tempo (minutos)	pH 3			pH 5			pH água (pH 8,5)		
		pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
RP 4	0	6,7	+216	1250	7,9	+230	998	9,2	+177	569
	20	6,9	+209	1270	8,0	+246	1189	9,0	+181	1245
	40	7,2	+199	1390	8,0	+260	1233	9,0	+200	1448
	60	7,3	+197	1460	8,0	+267	1297	8,7	+205	1677
RP 5	0	6,1	+212	622	7,7	+194	585	8,6	+220	409
	20	7,2	+242	1095	8,0	+207	991	8,4	+225	1058
	40	7,7	+209	1384	8,0	+245	1323	8,4	+230	1339
	60	7,8	+248	1646	7,9	+222	1585	8,1	+237	1533
RP 6	0	7,5	+241	1345	8,8	+192	801	9,0	+193	860
	20	8,0	+202	1618	8,8	+197	1439	8,9	+216	1621
	40	8,1	+221	1710	8,8	+207	1636	8,8	+206	1965
	60	8,1	+241	1815	8,7	+233	1804	8,7	+205	2010
RP 7	0	6,2*	+272*	384*	7,0*	+405*	217*	8,3	+146	609
	20	6,6*	+360*	514*	7,2*	+383*	326*	8,1	+220	1180
	40	6,8*	+378*	579*	7,3*	+368*	395*	8,3	+230	1494
	60	6,9*	+385*	655*	7,4*	+353*	462*	8,3	+250	1839
RP8	0	6,3	+252	303	9,1	+196	180	9,1	+184	229
	20	8,0	+305	384	9,2	+171	297	8,8	+196	343
	40	8,4	+228	427	9,2	+199	380	9,1	+192	382
	60	8,6	+220	447	9,2	+209	444	9,1	+197	412

* - Dados obtidos em Jardim (2013)

De maneira geral, nota-se a elevação do pH e da CE, nos primeiros minutos de contato solo/solução (tempo zero) para as três soluções (pH 3, 5 e água) ensaiadas (Tabelas 13 e 14).

Na Tabela 14, verificou-se a tendência das amostras estabelecerem o equilíbrio do pH em valores próximos de 8,0, após 60 minutos de ensaio (exceto para as amostras RP 7 no ensaio de pH 3 e RP8 nos ensaios de pH 5 e pH da água). Os valores de equilíbrio foram atingidos na média (considerando todas as amostras) em 7,5 para o pH 3, 8,0 para o pH 5 e 8,7 para o pH da água.

Os maiores valores de pH após os 60 minutos de ensaio foram obtidos para a amostra RP8 (8,6 em pH 3; 9,2 em pH 5; e 9,1 no pH 8,5), sendo que a mesma amostra apresentou o maior pH (8,0) na determinação dos parâmetros físico-químicos (item 6.2.2). Assim como a amostra RP7 que obteve os menores valores transcorridos os 60 minutos (6,9 em pH 3; 7,4 em pH 5; e 8,3 no pH 8,5) e menor valor na determinação dos parâmetros físico-químicos (pH 7,6).

Para melhor visualização das condições físico-químicas estabelecidas ao longo do tempo, durante o ensaio de variação de pH, foram elaborados gráficos de pH, Eh e CE por tempo para cada amostra de rejeito (Figura 74 a 88).

Figura 74– Variação de pH com o tempo na amostra RP 4.

Em relação às variações de pH na amostra RP4 verificou-se que a solução de “pH 3” apresentou elevação de seu valor inicial para 6,7 imediatamente após o contato com a amostra (tempo zero), mantendo o incremento de pH com o passar do tempo e atingindo uma possível estabilização por volta do pH 7,1 em aproximadamente 40 minutos de ensaio (Tabela 14 e Figura 74). Esse aumento de pH logo após o contato com o rejeito, possivelmente está ocorrendo devido aos carbonatos que compõem tal amostra (conforme o difratograma de raios X e os EDS, essa amostra apresenta dolomita em sua constituição).

Pode-se considerar que para o “pH 5” o equilíbrio da solução (amostra RP4) ocorreu logo no início do ensaio, contato da solução com a amostra, sendo que o pH de estabilização foi 8,0 (Tabela 14 e Figura 74). Em relação ao ensaio com pH 8,5 (pH da água) notou-se elevação da condição inicial para 9,2 em t=0 minutos, elevação esta devido a característica carbonática da amostra. Observou-se ainda, que com a continuidade do ensaio o valor de pH apresentou decréscimo (Figura 74), indicando estabilização, através do equilíbrio na precipitação de CO_3^{2-} .

Na Figura 75, observa-se a variação de pH com o tempo para a amostra RP5.

Figura 75 - Variação de pH com o tempo na amostra RP 5.

Observou-se, para a amostra RP5 (Figura 75), a tendência de equilíbrio do pH na faixa de 8,0, após 60 minutos de ensaio, para as três soluções utilizadas. Da mesma forma que foi verificado para a amostra RP4, esse aumento de pH no decorrer do ensaio, provavelmente está

ocorrendo devido aos carbonatos que compõem tal amostra (conforme o difratograma de raios X, essa amostra é composta por dolomita e calcita).

Para a solução com pH 3 no ensaio com a amostra RP5, notou-se variação de pH de 6,1 a 7,8, durante os 60 minutos de ensaio (Tabela 14 e Figura 75). Já para a solução com pH 5,0, verificou-se ao longo do tempo de ensaio, variação de pH de 7,7 a 8,0, sendo que o equilíbrio foi estabelecido em 20 minutos de ensaio.

O pH da água atingiu o valor máximo no início do ensaio (pH 8,6), decaindo progressivamente até atingir pH próximo de 8,0 no tempo final do ensaio (Tabela 14 e Figura 75).

Na Figura 76, observa-se a variação de pH com o tempo para a amostra RP6.

Figura 76 - Variação de pH com o tempo na amostra RP 6.

A amostra RP 6 apresentou valores mais elevados de pH que as amostras RP4 e RP5, nas três condições de ensaio (pH 3, 5 e água) (Tabela 14). Essa amostra, na caracterização mineralógica apresentou dolomita em sua composição.

Para a amostra RP6, pode-se verificar que o pH do ensaio com solução mais ácida (pH 3) variou de 7,5 a 8,1, sendo que no tempo equivalente a 20 minutos o equilíbrio foi alcançado (Figura 76).

O equilíbrio foi estabelecido no contato da amostra RP6 com a solução de pH 5 (t=0 minutos), onde o pH foi de 8,8 até o tempo de 40 minutos, caindo para 8,7 nos 60 minutos finais do ensaio (Figura 76 e Tabela 14).

No ensaio com a amostra RP6 e solução com pH 8,5 (pH da água), notou-se pequena diminuição do pH ao longo do tempo. Esse parâmetro variou de 9,0 (t=0 minutos) a 8,7 (t=60 minutos).

Na Figura 77, observa-se a variação de pH com o tempo para a amostra RP7.

Figura 77 - Variação de pH com o tempo na amostra RP 7.

De acordo com a Tabela 14, nota-se que os valores determinados por Jardim (2013) para as soluções “pH 3” e “pH 5” são menores que os obtidos nessa pesquisa para as outras amostras. O pH determinado por Jardim (2013) para a solução “pH 3” variou de 6,2 (t=0 minutos) a 6,9 (t=60 minutos), sendo que para a solução “pH 5” esse parâmetro variou de 7,0 (t=0 minutos) a 7,4 (t=60 minutos).

Para a solução com pH 8,5 (pH da água), o pH se estabilizou em 8,3. Na Figura 77, nota-se uma pequena variação de pH no tempo de 20 minutos (pH 8,1), sendo que esse retorna para o valor de equilíbrio (pH 8,3) no tempo de 40 minutos.

Na Figura 78, observa-se a variação de pH com o tempo para a amostra RP 8.

Figura 78 - Variação de pH com o tempo na amostra RP 8.

Na amostra RP8 (Figura 78 e a Tabela 14) notou-se que o equilíbrio foi estabelecido no contato da amostra com a solução, tanto para o pH 5 como para o pH 8,5. Em ambas as soluções, o pH de equilíbrio foi de aproximadamente 9,0.

Para a solução com pH 3,0, notou-se variação de pH ao longo do tempo, no início do ensaio o pH foi de 6,3, aumentando para 8,0 no intervalo de 20 minutos. No final do ensaio o pH foi de 8,6 (Figura 78).

De maneira geral, em todas as amostras, observa-se a influencia da mineralogia no aumento do pH ao longo do ensaio. Sampaio (2011) realizou esse ensaio utilizando a escória de fundição proveniente da Plumbum de Adrianópolis e obteve as seguintes variações de pH no contato entre solução e amostra (zero minutos): o pH 2 passou para 2,2; e o pH 5 para 7,6; verificando, portanto que as variações obtidas para o rejeito foram instantaneamente maiores do que as obtidas na escória. Tal fato pode ser elucidado pela composição heterogênea do rejeito que contribuiu para este comportamento, uma vez que a maior presença dos carbonatos no rejeito favoreceu o aumento acentuado das condições iniciais ácidas.

Além do pH, outro parâmetro obtido durante o ensaio de variação do pH foi o potencial de oxi-redução (Eh) (Tabela 14).

No caso do Eh, para todas as soluções empregadas (pH 3, 5 e 8,5) e para todas as amostras, o mesmo foi classificado como oxidante. De modo geral, o Eh variou nos 60

minutos de ensaio, não apresentando tendência de aumento ou queda com o tempo como foi observado com o pH, exceto para a amostra RP8 no pH 8,5 (pH da água) (Tabela 14).

Os valores de Eh variaram de +146 a +385 mV, sendo ambas as medidas obtidas na amostra RP7. O menor valor de Eh (+146 mV) foi detectado na condição de “pH 8,5” e tempo zero, enquanto o maior (+385 mV) foi determinado no pH 3 e tempo de 60 minutos (Tabela 14).

Na Figura 79, observa-se a variação de Eh com o tempo para a amostra RP4.

Figura 79 - Variação de Eh com o tempo na amostra RP 4.

Para a amostra RP4 (Tabela 14 e Figura 79) observou-se que a solução com “pH 5” apresentou os maiores valores (máximo de +267 mV), e tendência crescente em função do tempo. A solução “pH 8,5”, também apresentou tendência de aumento com o tempo.

Ainda com relação à amostra RP4, nota-se diminuição do Eh com o tempo para a solução com “pH 3” (Figura 79).

Na Figura 80, verifica-se a variação de Eh com o tempo para a amostra RP5.

Figura 80 - Variação de Eh com o tempo na amostra RP 5.

A amostra RP5 não exibe tendência de aumento ou diminuição do Eh com o tempo para as soluções “pH 3” e “pH 5” (Tabela 14 e Figura 80). Nota-se apenas aumento do Eh com o tempo para a solução “pH 8,5”.

Na Figura 81, observa-se a variação de Eh com o tempo para a amostra RP6.

Figura 81 - Variação de Eh com o tempo na amostra RP 6.

Na amostra RP6 (Tabela 14 e Figura 81), apenas o “pH 5” apresentou valores crescentes ao longo do tempo, enquanto o “pH 3” e o “pH 8,5” apresentaram inversão de tendência no tempo de 20 e 40 minutos, respectivamente.

Na Figura 82, nota-se a variação de Eh com o tempo para a amostra RP7.

Figura 82 - Variação de Eh com o tempo na amostra RP 7.

Os dados de Eh obtidos por Jardim (2013), para as soluções “pH 3” e “pH 5” foram mais elevados que os obtidos nesta pesquisa para as outras amostras (Tabela 14). O maior valor de Eh determinado por Jardim (2013) na amostra RP7 foi de +353 mV (solução pH 5 e tempo de 60 minutos).

Na amostra RP7, verificou-se que o potencial de oxi-redução obtido na solução com “pH 5” apresentou tendência decrescente com o tempo.

Na Figura 83, observa-se a variação de Eh com o tempo para a amostra RP8.

Figura 83 - Variação de Eh com o tempo na amostra RP 8.

A amostra RP8 (Tabela 14 e Figura 83) exibiu inversão de tendência para as três condições no tempo de 20 minutos. O maior valor de Eh foi obtido no ensaio com a solução “pH 3”, sendo esse observado para o tempo de 20 minutos.

Outro parâmetro que foi determinado antes e após o ensaio de variação de pH foi a condutividade elétrica (CE). De maneira geral, todas as amostras apresentaram valores de CE crescentes em função do tempo, mesma tendência que foi observada para o pH (Tabela 14). Jardim (2013) constatou para a amostra RP7, que ao se estender o tempo analisado para 80 minutos, ocorreu certa estabilidade da condutividade elétrica, tendendo a um valor de equilíbrio.

Todos os valores encontrados ficaram abaixo de $2.010,00 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$, sendo este o valor máximo de CE detectado na amostra RP6, no tempo de 60 minutos e solução de “pH 8,5”. Por outro lado, a menor condutividade foi da ordem de $229,00 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$, sendo essa determinada para a amostra RP 8 no contato da amostra com a solução de “pH 8,5” (tempo zero) (Tabela 14).

Jardim (2013) analisando a amostra RP7 em condição inicial de “pH 2” obteve valores que se aproximavam de $3.000,00 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$, indicando que em condição de menor pH, maiores são as dissoluções ocorridas no meio.

No caso da escória de fundição, Sampaio (2011) constatou que o máximo valor de CE obtido neste tipo de ensaio foi na solução de “pH 3”, com valor de $125,50 \mu\text{S.cm}^{-1}$. Como a condutividade elétrica indica os sais dissolvidos presentes na solução, notou-se que os rejeitos liberam maior quantidade de sais para a solução.

Na Figura 84, observa-se a variação de CE com o tempo para a amostra RP4.

Figura 84 - Variação de CE com o tempo na amostra RP 4.

Para a amostra RP4 (Tabela 14 e Figura 84) observou-se maior diferença na condutividade elétrica para a solução “pH 8,5”, sendo que essa variou de 569,00 a $1.677,40 \mu\text{S.cm}^{-1}$. Notou-se comportamentos semelhantes entre as soluções com “pH 3” e “pH 5” no decorrer do tempo de 60 minutos, sendo que ambos se diferenciaram em relação ao “pH 8,5”.

Na Figura 85, observa-se a variação de CE com o tempo para a amostra RP5.

Figura 85- Variação de CE com o tempo na amostra RP 5.

Os valores de CE obtidos nas três soluções para a amostra RP5 são parecidos (Tabela 14 e Figura 85). O maior valor determinado para essa amostra foi de $1.646,00 \mu\text{S.cm}^{-1}$, na solução “pH 3” no tempo de 60 minutos. A menor CE foi determinada na solução “pH 8,5” no tempo zero, sendo esta da ordem de $409,00 \mu\text{S.cm}^{-1}$.

Na Figura 86, observa-se a variação de CE com o tempo para a amostra RP6.

Figura 86 - Variação de CE com o tempo na amostra RP 6.

Na amostra RP6, notou-se que as soluções “pH 5” e “pH 8,5” apresentaram a mesma tendência (Figura 86) com relação aos valores de condutividade elétrica. Na solução “pH 3”, o valor de CE obtido no contato (tempo zero) foi mais elevado que os determinados nas outras duas soluções.

A maior CE foi determinada na solução “pH 8,5” e no tempo de 60 minutos ($2.010,00 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$). Já o menor CE foi detectado na solução “pH 5” no tempo zero ($801,00 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$).

Na Figura 87, observa-se a variação de CE com o tempo para a amostra RP7.

Figura 87 - Variação de CE com o tempo na amostra RP 7.

No caso da amostra RP7 (Tabela 14 e Figura 87) também houve crescimento mais acentuado para o “pH 8,5”, que atingiu valor máximo de $1.839,00 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$, enquanto as condições “pH 3” e “pH 5” apresentaram a mesma tendência de elevação dos valores (Jardim 2013). O valor mínimo de condutividade elétrica foi obtido na solução “pH 5” ($217,00 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$).

Na Figura 88, observa-se a variação de CE com o tempo para a amostra RP8.

Figura 88 - Variação de CE com o tempo na amostra RP 8.

Para a amostra RP8 (Tabela 14 e Figura 88) notou-se que a solução de “pH 5” foi a que apresentou maior variação de valores (de 180,00 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ a 444,00 $\mu\text{S.cm}^{-1}$), sendo que este valor mínimo também foi o menor CE atingido por todas as amostras. Observou-se também que o “pH 3” e o “pH 8,5” apresentaram tendência de crescimento semelhante. Ao final do ensaio, as soluções “pH 3” e “pH 5” atingiram valores muito próximos (447 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ e 444 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, respectivamente).

A Figura 89 exhibe o comportamento da condutividade para todas as amostras quando em contato com água pura (pH 8,5). Observou-se tendência semelhante em quase todas as amostras analisadas, exceto para RP8, que apresentou valores bem abaixo das outras amostras. Como a condição inicial de condutividade da água antes da mistura foi determinada e igual para todas as amostras (40 $\mu\text{S.cm}^{-1}$), tal efeito ocorreu exclusivamente pela quantidade dos sais presentes nessa amostra. Esta mesma amostra apresentou o menor valor de CE nos parâmetros físico-químicos (Item 6.2.2) com 547,00 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, enquanto as demais obtiveram valores acima de 1.600,00 $\mu\text{S.cm}^{-1}$.

A Figura 89 exhibe tendência geral de aumento da CE em função da solubilização mineral.

Figura 89 - Variação de CE com o tempo no pH 8,5 (pH da água).

Após a determinação dos parâmetros físico-químicos, foram realizadas análises para obtenção das concentrações de Zn, Pb, Cd, Ni, Cu e Cr nas soluções resultantes do ensaio de variação de pH com o tempo. Para facilitar a detecção dos metais por absorção atômica, as soluções foram diluídas (fator de diluição de 5 vezes). As Tabelas de 15 a 19, assim como as Figuras de 90 a 106 apresentam os dados obtidos para todas as amostras de rejeito, nas distintas soluções (pH 3, 5 e 8,5) e nos diferentes tempos ($t=0$, $t=20$, $t=40$ e $t=60$ minutos).

Vale ressaltar, que nem todas as concentrações metálicas foram expostas graficamente, já que em alguns casos a diluição realizada com as amostras acabou por deixar alguns dos elementos abaixo do limite de detecção do equipamento. Portanto, apenas os metais que apresentaram variações satisfatórias de concentrações no ensaio de variação de pH foram expressos graficamente.

De maneira geral, a amostra RP4 liberou Zn, Pb, Cd, Ni, Cu e Cr, nas soluções com pH 3 e pH 5 (Tabela 15). Na solução com o pH 8,5 (pH da água), apenas o Zn apresentou valores acima do limite de detecção do equipamento empregado na análise (Tabela 15).

Tabela 15 – Concentração total dos metais potencialmente tóxicos (AA – mg.L⁻¹). Ensaio de variação de pH – amostra RP4. Valores com correção do fator de diluição.

RP4	Tempo (minutos)	Metais (mg.L ⁻¹)					
		Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr
pH 3	0	4,90	1,65	0,14	0,36	0,11	0,15
	20	4,36	1,15	0,14	0,42	0,04	0,10
	40	3,84	1,45	0,22	0,59	0,06	0,18
	60	3,00	1,35	0,20	0,51	0,07	0,20
pH 5	0	1,17	1,00	0,47	0,93	0,04	0,06
	20	0,91	0,80	0,48	0,90	0,02	0,04
	40	1,10	1,40	0,51	0,94	0,10	0,04
	60	0,95	0,95	0,48	0,91	0,05	0,06
pH água (8,5)	0	0,11	0,15	<0,003	0,13	<0,015	<0,025
	20	0,30	<0,05	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025
	40	0,48	<0,05	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025
	60	0,90	<0,05	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025

As maiores concentrações de Zn, na amostra RP4, foram obtidas na solução com pH 3 (Tabela 15 e Figura 90), sendo que esses valores variaram de 3,0 mg.L⁻¹ (t=60 minutos) a 4,9 mg.L⁻¹ (t=0 minutos).

Conforme Tabela 14, os valores de pH na solução “pH 3”, variaram de 6,7 a 7,3, aumentando no final do ensaio. Tais resultados retratam a liberação do Zn, na qual notou-se maior liberação no pH 6,7 e menor no pH 7,3 (Tabela 15 e Figura 90). Para Adriano (1986) – conforme relatado no item 3.3.1.2 - em condições de pH acima de 7, o Zn se precipita na forma de hidróxidos, corroborando os resultados apresentados para a solução “pH 3”.

Figura 90- Liberação de Zn em diferentes condições de pH – Amostra RP4.

Conforme Figura 90, as menores concentrações de Zn foram obtidas no ensaio com pH 8,5, este fato pode ser explicado pelos valores de pH, que variaram de 9,2 a 8,7, favorecendo a precipitação, e não a solubilização. O maior valor de Zn obtido na solução 8,5 foi para o tempo de 60 minutos (Figura 90) que apresentou o menor pH para essa solução (8,7 – Tabela 14).

No “pH 5”, observou-se pequena oscilação nas concentrações de Zn, conforme os diferentes tempos empregados no ensaio de variação de pH. Esses valores variaram de 1,17 mg.L⁻¹ a 0,91 mg.L⁻¹ (Tabela 15); esta pequena variação, possivelmente está relacionada com o pH de equilíbrio obtido no início do ensaio (pH 8,0).

A Figura 91, exibe as concentrações de Pb obtidas para a amostra RP4 no ensaio com variação de pH.

Figura 91 - Liberação de Pb em diferentes condições de pH – Amostra RP4.

Na amostra RP4, notou-se menor liberação de Pb se comparado com o Zn, para os três valores de pH iniciais empregados no ensaio (pH inicial 3, 5 e 8,5). Assim como foi observado para o Zn, a maior concentração de Pb foi obtida na solução com pH 3 e no tempo de zero minutos ($1,65 \text{ mg.L}^{-1}$) (Figura 91).

Tanto na solução com pH inicial 3 como na de pH inicial 5, observou-se queda da concentração de Pb no tempo de 20 minutos e aumento em 40 minutos de ensaio (Figura 91).

O maior valor de Pb obtido no ensaio com pH inicial 5 foi determinado no tempo de 40 minutos ($1,4 \text{ mg.L}^{-1}$), enquanto que o menor foi detectado no tempo de 20 minutos ($0,8 \text{ mg.L}^{-1}$). Como anteriormente comentado, o pH dessa solução permaneceu em equilíbrio durante todo o ensaio (pH 8,5 - Tabela 14).

Para a condição de “pH 8,5 (pH da água)”, a maior concentração de Pb detectada foi no momento de contato da solução com a amostra ($t=0 \text{ min}$) ($0,15 \text{ mg.L}^{-1}$), porém com o passar do tempo houve decréscimo desse valor, estando esses abaixo do limite de detecção ($<0,05 \text{ mg.L}^{-1}$). Cabe ressaltar, que nesse ensaio, o valor de pH variou de 9,2 a 8,7, no tempo de 0 a 60 minutos, o que favoreceu a precipitação do Pb.

A Figura 92, exibe as concentrações de Cd obtidas para a amostra RP4 no ensaio com variação de pH.

Figura 92 - Liberação de Cd em diferentes condições de pH – Amostra RP4.

Ao contrário do que foi observado para o Zn e Pb, as maiores concentrações de Cd foram obtidas na solução com pH 5 (Figura 92), destacando-se o fato de que segundo Yong e Mulligan (2004) – descrito no item 3.3.1.5 – o Cd é mais móvel particularmente entre valores de pH 4,5 a 5,5. Observou-se que nesta solução inicial as concentrações de Cd obtidas em função do tempo apresentaram valores muito próximos entre si, ocorrendo pequeno incremento até 40 minutos de ensaio e posterior diminuição. Esta pequena variação (de 0,47 a 0,51 mg.L⁻¹) pode ser efeito do equilíbrio atingido pela solução em relação à concentração desse metal (Tabela 15).

Ressalta-se que as concentrações de Cd para o “pH 5” superaram os valores obtidos no extrato lixiviado do metal para a amostra RP4 (0,37 mg.L⁻¹ - Tabela 5).

Em relação ao “pH 3”, assim como ocorreu no “pH 5”, houve aumento das concentrações de Cd até o tempo de 40 minutos e posterior decréscimo do valor (o Cd variou de 0,14 mg.L⁻¹ a 0,22 mg.L⁻¹).

Para a solução com pH inicial 8,5 (pH da água), as concentrações de Cd, em todos os tempos empregados no ensaio, estavam abaixo do limite de detecção do aparelho (<0,003 mg.L⁻¹) (Tabela 15 e Figura 92). Para Yong e Mulligan (2004), a mobilidade de Cd cai drasticamente em pH acima de 7,5.

A Figura 93, exibe as concentrações de Ni obtidas para a amostra RP4 no ensaio com variação de pH.

Figura 93 - Liberação de Ni em diferentes condições de pH – Amostra RP4.

O Ni seguiu a mesma tendência observada para o Cd, apresentando maior liberação no pH inicial de 5 (Figura 93), sendo que para este pH observou-se equilíbrio dinâmico desde o contato da amostra com a solução (t=0 minutos) (Tabela 15).

Em relação ao “pH 3” houve tendência de aumento dos valores ao longo do tempo (de t=0 a t=40 minutos), com posterior diminuição no final do ensaio (60 minutos) (Figura 93).

Para o pH inicial 8,5 (pH da água), apenas no início do ensaio foi detectada concentração acima do limite de detecção do aparelho (0,13 mg.L⁻¹), após 20 minutos de ensaio e até o final do mesmo, a concentração de Ni estava abaixo do limite de detecção (<0,04 mg.L⁻¹).

Com exceção dos valores que ficaram abaixo do limite de detecção do aparelho, todas as concentrações de Ni obtidas nas soluções resultantes do ensaio de variação de pH ficaram acima do encontrado para este metal no extrato solubilizado (0,093 mg.L⁻¹ - Tabela 6).

A Figura 94, exibe as concentrações de Cu obtidas para a amostra RP4 no ensaio com variação de pH.

Figura 94 - Liberação de Cu em diferentes condições de pH – Amostra RP4.

De forma geral, para o Cu ocorreu maior liberação na condição de menor pH (pH inicial 3), sendo que no primeiro momento ($t=0$ minutos) do ensaio a concentração de Cu foi de $0,11 \text{ mg.L}^{-1}$, caindo para $0,04 \text{ mg.L}^{-1}$ após 20 minutos. A partir dos 20 minutos de ensaio obteve-se um pequeno acréscimo de $0,04$ ($t=20$ minutos) para $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$ ($t=60$ minutos) que pode representar o equilíbrio atingido para esse metal nesta amostra (Figura 94).

Para o “pH 5” notou-se variação nas concentrações, com diminuição até os 20 minutos (para $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$) e depois relativa elevação até $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$ ($t=40$ minutos) para voltar o decaimento no tempo final. (Tabela 15).

Todas as variações de tempo na solução com pH inicial 8,5 (pH da água) apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção do aparelho para esse metal ($<0,015 \text{ mg.L}^{-1}$).

A Figura 95, exibe as concentrações de Cr obtidas para a amostra RP4 no ensaio com variação de pH.

Figura 95 - Liberação de Cr em diferentes condições de pH – Amostra RP4.

O Cr também apresentou decaimento de liberação conforme o aumento de pH inicial da solução, assim como a maioria dos metais analisados para a amostra RP4; sendo que todos os valores obtidos nas soluções com pH inicial de 3 e 5 (Tabela 15) excederam tanto a concentração encontrada no extrato lixiviado como no extrato solubilizado (0,017 e 0,046 mg.L⁻¹, respectivamente - Tabela 5 e Tabela 6). Segundo Alloway (1995) a solubilidade do Cr (III) diminui em pH acima de 4, ocorrendo precipitação em pH 5.

A concentração de Cr na solução com pH inicial de 3 variou de 0,10 mg.L⁻¹ (t=20 minutos) a 0,20 mg.L⁻¹ (t=60 minutos). Para a solução com pH inicial 5, as concentrações de Cr variaram de 0,04 mg.L⁻¹ a 0,06 mg.L⁻¹, indicando a obtenção do equilíbrio desta solução.

Conforme a Figura 95, na solução com pH inicial 8,5, para todos os tempos, a concentração de Cr estava abaixo do limite de detecção (<0,025 mg.L⁻¹).

A Tabela 16 apresenta as concentrações de Zn, Pb, Cd, Ni, Cu e Cr liberadas no ensaio de variação de pH com o tempo para a amostra RP5.

Tabela 16 - Concentração total dos metais potencialmente tóxicos (AA – mg.L⁻¹). Ensaio de variação de pH – amostra RP5. Valores com correção do fator de diluição.

RP5	Tempo (minutos)	Metais (mg.L ⁻¹)					
		Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr
pH 3	0	7,75	<0,05	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025
	20	8,34	<0,05	<0,003	0,09	<0,015	<0,025
	40	3,92	<0,05	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025
	60	17,29	<0,05	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025
pH 5	0	7,41	<0,05	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025
	20	11,12	<0,05	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025
	40	12,94	<0,05	<0,003	0,05	<0,015	<0,025
	60	16,97	<0,05	<0,003	0,14	<0,015	<0,025
pH água (8,5)	0	6,03	<0,05	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025
	20	10,77	<0,05	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025
	40	2,50	0,20	<0,003	0,12	<0,015	<0,025
	60	11,60	0,35	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025

O Zn, dos metais potencialmente tóxicos analisados, exibiu as maiores concentrações nas três soluções iniciais empregadas no ensaio de variação de pH com o tempo (Tabela 16). Esses valores de Zn superaram os obtidos nesse mesmo ensaio com a amostra RP4 (Tabela 15).

As concentrações de Cd, Cu e Cr, ao contrário do que foi observado para a amostra RP4, nas três soluções iniciais, estavam abaixo do limite de detecção do aparelho, nos quatro intervalos de tempo empregados no ensaio (Tabela 16).

As concentrações de Ni variaram ao longo do ensaio, estando acima dos limites de detecção nos extratos obtidos com as soluções iniciais com pH 3 e tempo de 20 minutos (0,09 mg.L⁻¹), pH 5 para os tempos de 40 minutos (0,05 mg.L⁻¹) e de 60 minutos (0,14 mg.L⁻¹) e pH 8,5 e tempo de 40 minutos (0,12 mg.L⁻¹).

O Pb, nas soluções iniciais com pH 3 e 5, apresentou valores abaixo do limite de detecção. Já no pH 8,5, para os tempos de 40 e 60 minutos, as concentrações de Pb foram de 0,20 mg.L⁻¹ e 0,35 mg.L⁻¹, respectivamente (Tabela 16).

A Figura 96, exibe as concentrações de Zn obtidas para a amostra RP5 no ensaio com variação de pH.

Figura 96 - Liberação de Zn em diferentes condições de pH – Amostra RP5.

De acordo com Tabela 16 e Figura 96, notou-se variação da concentração de Zn na solução com pH inicial 3, com o tempo de ensaio, sendo que o maior valor obtido foi de 17,29 mg.L⁻¹ (t=60 minutos) e o menor de 3,92 mg. L⁻¹ (t=40 minutos). Essa diminuição da concentração de Zn no tempo de 40 minutos na solução com pH 3, coincidiu com a queda de Eh para o mesmo ponto (Tabela 14).

Para a solução com pH 5, os valores de Zn aumentaram com o tempo de ensaio (Figura 96), sendo que esses variaram de 7,41 mg.L⁻¹ (t=0 minutos) a 16,97 mg.L⁻¹ (t=60 minutos).

No ensaio com pH 8,5, as concentrações de Zn obtidas no extrato também foram elevadas, se comparadas com a amostra RP4 (Tabelas 14 e 16), sendo que esses valores variaram de 2,50 mg.L⁻¹ (t=40 minutos) a 11,60 mg. L⁻¹ (t=60 minutos).

A maioria dos valores obtidos para o Zn, incluindo os do contato com água, se aproximaram ou extrapolaram a concentração obtida no extrato solubilizado (6,63 mg.L⁻¹) que já foi considerada alta pela norma vigente.

A Figura 97, exibe as concentrações de Pb obtidas para a amostra RP5 no ensaio com variação de pH.

Figura 97 - Liberação de Pb em diferentes condições de pH – Amostra RP5.

Quanto ao Pb (Figura 97), apenas na solução com pH 8,5, e para os tempos de 40 e 60 minutos, as concentrações estavam acima dos limites de detecção do aparelho (0,20 e 0,35 mg.L⁻¹). Estes valores ficaram na mesma ordem de grandeza da concentração de Pb determinada no extrato solubilizado (0,48 mg.L⁻¹). Ressalta-se que esta mesma amostra apresentou as maiores concentrações de Pb nos extratos solubilizados e lixiviados (77,10 mg.L⁻¹). A não detecção de Pb pelo aparelho em algumas amostras, como no caso da RP5, ocorreu por problemas relacionados a diluição das amostras e não representa necessariamente a não liberação deste metal no meio (nas diversas condições analisadas).

De modo geral, notou-se que a liberação dos metais potencialmente tóxicos na amostra RP4 variou com o pH da solução, tal fato não foi observado com clareza para a amostra RP5, principalmente para o Zn, que mesmo em condições de pH elevado, a concentração também estava elevada.

A Tabela 16 apresenta as concentrações de Zn, Pb, Cd, Ni, Cu e Cr liberadas no ensaio de variação de pH com o tempo para a amostra RP6.

Tabela 17 - Concentração total dos metais potencialmente tóxicos (AA – mg.L⁻¹). Ensaio de variação de pH – amostra RP6. Valores com correção do fator de diluição.

RP6	Tempo (minutos)	Metais (mg.L ⁻¹)					
		Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr
pH 3	0	2,05	<0,05	<0,003	0,06	<0,015	<0,025
	20	2,29	<0,05	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025
	40	2,70	<0,05	<0,003	0,16	<0,015	<0,025
	60	6,41	<0,05	<0,003	0,07	<0,015	<0,025
pH 5	0	1,19	<0,05	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025
	20	1,34	<0,05	<0,003	0,05	<0,015	<0,025
	40	1,93	<0,05	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025
	60	1,18	<0,05	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025
pH água (8,5)	0	1,20	<0,05	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025
	20	0,90	<0,05	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025
	40	1,33	<0,05	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025
	60	1,24	<0,05	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025

Novamente, como observado para a amostra RP5, dos metais potencialmente tóxicos analisados, apenas o Zn foi detectado em todas as soluções analisadas (Tabela 17). Os valores de Zn detectados nos extratos resultantes do ensaio de variação de pH, para a amostra RP6, foram menores que os detectados, de maneira geral, para as amostras RP5 e RP4, respectivamente.

Nas três soluções iniciais e nos diferentes tempos empregados no ensaio de variação de pH, notou-se que o Pb, Cd, Cu e Cr estavam abaixo do valor de detecção do aparelho empregado (Tabela 17).

Na solução com pH inicial 3, o Ni estava acima dos valores de detecção, exceto para o tempo de 20 minutos (Tabela 17).

A Figura 98, exibe as concentrações de Zn obtidas para a amostra RP6 no ensaio com variação de pH.

Figura 98 - Liberação de Zn em diferentes condições de pH – Amostra RP6.

Conforme a Figura 98, as maiores concentrações de Zn foram obtidas para a solução com pH inicial 3, sendo que esses valores variaram de $2,05 \text{ mg.L}^{-1}$ ($t=0$ minutos) a $6,41 \text{ mg.L}^{-1}$ ($t=60$ minutos). Para esse intervalo de pH, observou-se aumento da concentração de Zn com o tempo (Tabela 17 e Figura 98).

Em relação ao “pH 5” notou-se incremento de concentração até 40 minutos e posterior equilíbrio, enquanto que para o “pH 8,5” o equilíbrio foi notado desde o contato com a amostra (Figura 98).

A Tabela 18 apresenta as concentrações dos metais potencialmente tóxicos liberados no ensaio de variação de pH com o tempo para a amostra RP7, de acordo com Jardim (2013).

Tabela 18 - Concentração total dos metais potencialmente tóxicos (AA – mg.L⁻¹). Ensaio de variação de pH – amostra RP7. Valores com correção do fator de diluição.

RP7	Tempo (minutos)	Metais (mg.L ⁻¹)					
		Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr
pH 3*	0	27,13	2,85	0,78	0,95	<0,015	<0,025
	20	29,30	2,70	0,84	0,90	0,04	<0,025
	40	28,68	2,35	0,83	0,99	<0,015	<0,025
	60	29,94	2,10	0,92	0,98	<0,015	<0,025
pH 5*	0	7,16	2,70	0,43	0,62	0,06	<0,025
	20	8,33	2,65	0,51	0,67	0,02	<0,025
	40	9,56	1,30	0,39	0,72	<0,015	<0,025
	60	10,00	2,40	0,39	0,73	<0,015	<0,025
pH água (8,5)	0	10,83	<0,05	<0,003	0,06	<0,015	<0,025
	20	21,02	<0,05	<0,003	0,11	<0,015	<0,025
	40	22,77	<0,05	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025
	60	20,46	<0,05	<0,003	0,20	<0,015	<0,025

* - Dados obtidos em Jardim (2013)

Das amostras investigadas, o perfil RP7, apresentou maiores concentrações de Zn, Pb, Cd e Ni, para o ensaio com “pH 3” (Tabelas 15, 16, 17 e 18). Para essa amostra, o Cr apresentou valores abaixo do limite de detecção do aparelho (Tabela 18).

O Cu, exceto para o pH 3 (t=20 minutos) e pH 5 (t=0 e t=20 minutos), apresentou concentrações abaixo do limite de detecção do aparelho, de acordo com Jardim (2013), em todas as soluções e tempos empregados nesse ensaio (Tabela 18).

A Figura 99, exibe as concentrações de Zn obtidas para a amostra RP7 no ensaio com variação de pH, conforme Jardim (2013).

Figura 99 - Liberação de Zn em diferentes condições de pH – Amostra RP7.

O valor de Zn obtido no extrato resultante do ensaio de variação de pH com o tempo, para a amostra RP7, segundo Jardim (2013), variou de 7,16 mg.L⁻¹ a 29,94 mg.L⁻¹ (Tabela 18 e Figura 99).

De acordo com a Figura 99, as maiores concentrações de Zn foram obtidas na solução com pH 3, sendo que essas variaram de 27,13 mg.L⁻¹ (t=0 minutos) a 29,94 mg.L⁻¹ (t=60 minutos). O pH obtido para os diferentes tempos nessa solução (pH 3), foram os mais ácidos (pH variando de 6,2 a 6,9 – Tabela 14), justificando desta forma os valores elevados de Zn.

Para a solução com pH 5, observou-se queda nas concentrações de Zn, se comparado com o “pH 3” (Figura 99). Neste caso, a menor concentração de Zn foi de 7,16 mg.L⁻¹ (t=0 minutos) e a maior de 10,00 mg.L⁻¹ (t=60 minutos), sendo verificado aumento destes valores com o tempo de ensaio.

Para o ensaio com pH 8,5 (pH da água), os valores de Zn detectados foram da mesma ordem de grandeza que os determinados na solução de pH 3 (Figura 99), sendo que esses variaram de 10,83 mg.L⁻¹ (t=0 minutos) a 22,77 mg.L⁻¹ (t=40 minutos).

De maneira geral, verificou-se que grande parte das concentrações de Zn determinadas por Jardim (2013), no extrato resultante do ensaio de variação de pH, excederam os valores desse metal obtidos no ensaio de lixiviação (21,26 mg.L⁻¹). A partir dos dados obtidos por

Jardim (2013), observou-se que mesmo a menor liberação 7,16 mg.L⁻¹ de Zn, foi superior ao valor obtido no ensaio de solubilização para esse mesmo metal (5,25 mg.L⁻¹).

A Figura 100, exibe as concentrações de Pb obtidas para a amostra RP7 no ensaio com variação de pH, conforme Jardim (2013).

Figura 100 - Liberação de Pb em diferentes condições de pH – Amostra RP7.

A amostra RP7, também apresentou os maiores valores de Pb, para as soluções com pH iniciais de 3 e 5, se comparada com as outras amostras (Figura 100).

Na solução inicial com pH 3, notou-se diminuição da concentração de Pb com o tempo, sendo que o menor valor foi de 2,10 mg.L⁻¹ (t=60 minutos) e o maior foi de 2,85 (t=0 minutos), segundo Jardim (2013) (Tabela 18 e Figura 100). Esses valores mais elevados de Pb, como já comentado para o Zn, refletem o pH mais ácido obtido nos diferentes tempos para essa condição inicial (pH 3) (Tabelas 14 e 18).

Os valores de Pb obtidos para a solução com pH 5, apresentaram certa similaridade com os determinados na solução com pH inicial de 3 (Figura 100), sendo que o maior valor foi de 2,70 mg.L⁻¹ (t=0 minutos) e o menor de 1,30 mg.L⁻¹ (t=40 minutos).

Nos ensaios com pH inicial 3 e 5, para a amostra RP7, observou-se que os valores de Pb superaram a concentração desse metal obtida no ensaio de solubilização (0,38 mg.L⁻¹).

A Figura 101, exibe as concentrações de Cd obtidas para a amostra RP7 no ensaio com variação de pH, segundo Jardim (2013).

Figura 101 - Liberação de Cd em diferentes condições de pH – Amostra RP7.

Na amostra RP7, segundo Jardim (2013), as maiores concentrações de Cd foram obtidas na solução com pH 3, sendo que esses valores variam de 0,92 mg.L⁻¹ (t=0 minutos) a 0,78 mg.L⁻¹ (t=60 minutos) (Figura 101).

Como observado para o Zn e Pb, as concentrações de Cd detectadas no pH inicial 3, para a amostra RP7, foram as mais elevadas (Tabelas 15, 16, 17 e 18). Tal fato, possivelmente está ligado com o pH mais ácido (pH 6,2 a 6,8) obtido durante os 60 minutos de ensaio.

Na solução com pH inicial 5, o Cd variou de 0,39 mg.L⁻¹ (t=40 e t=60 minutos) a 0,51 mg.L⁻¹ (t=20 minutos), na amostra RP7 (Figura 101).

Segundo Jardim (2013), na solução com pH 8,5 (pH da água), a concentração de Cd estava abaixo do limite de detecção do aparelho (Tabela 18 e Figura 101).

A Figura 102, exibe as concentrações de Ni obtidas para a amostra RP7 no ensaio com variação de pH, segundo Jardim (2013).

Figura 102 - Liberação de Ni em diferentes condições de pH – Amostra RP7.

Das três soluções analisadas, as maiores concentrações de Ni foram detectadas na solução de pH inicial 3 (Figura 102), sendo que o menor valor foi de 0,90 mg.L⁻¹ (t=20 minutos) e o maior de 0,99 mg.L⁻¹ (t=40 minutos).

Para a solução com pH inicial 5, a concentração de Ni variou de 0,62 mg.L⁻¹ (t=0 minutos) a 0,73 mg.L⁻¹ (t=60 minutos) (Figura 102).

Os valores de Ni determinados no pH inicial de 8,5 foram baixos, variando de 0,06 mg.L⁻¹ a 0,20 mg.L⁻¹ (Figura 102).

A Tabela 19 apresenta as concentrações dos metais potencialmente tóxicos liberados no ensaio de variação de pH com o tempo para a amostra RP8.

Esta amostra, nesse ensaio, apresentou as menores concentrações de Zn, Pb, Cd, Cu e Cr (Tabelas 15, 16, 17, 18 e 19). Tais concentrações, possivelmente, refletem as condições de pH para as soluções iniciais (pH 3, 5 e 8,5), pois esses valores variaram de 8,0 a 9,2, exceto para o tempo inicial na solução com pH 3 (6,3) (Tabela 14), indicando maior alcalinidade (o que favorece a precipitação).

As concentrações de Pb, Cu e Cr, na amostra RP8, em todas as soluções, estavam abaixo do limite de detecção do aparelho. Apenas na condição de pH 8,5 e tempo de 60 minutos, foi detectado 0,10 mg.L⁻¹ de Pb (Tabela 19).

Tabela 19 - Concentração total dos metais potencialmente tóxicos (AA – mg.L⁻¹). Ensaio de variação de pH – amostra RP8. Valores com correção do fator de diluição.

RP8	Tempo (minutos)	Metais (mg.L ⁻¹)					
		Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr
pH 3	0	0,49	<0,05	<0,003	0,19	<0,015	<0,025
	20	0,86	<0,05	<0,003	0,06	<0,015	<0,025
	40	0,58	<0,05	<0,003	0,10	<0,015	<0,025
	60	1,09	<0,05	<0,003	0,16	<0,015	<0,025
pH 5	0	1,02	<0,05	<0,003	0,13	<0,015	<0,025
	20	1,17	<0,05	<0,003	0,13	<0,015	<0,025
	40	0,47	<0,05	<0,003	0,04	<0,015	<0,025
	60	0,41	<0,05	<0,003	0,11	<0,015	<0,025
pH água (8,5)	0	2,71	<0,05	<0,003	0,08	<0,015	<0,025
	20	0,31	<0,05	<0,003	0,05	<0,015	<0,025
	40	0,42	<0,05	<0,003	0,11	<0,015	<0,025
	60	0,47	0,10	<0,003	<0,04	<0,015	<0,025

A Figura 103, exibe as concentrações de Zn obtidas para a amostra RP8 no ensaio com variação de pH.

Figura 103 - Liberação de Zn em diferentes condições de pH – Amostra RP8.

A menor concentração de Zn foi obtida para a amostra RP8 (Tabelas 9, 10, 11, 12 e 13), com concentrações variando entre 0,31 e 2,71 mg.L⁻¹ (Tabela 19 e Figura 103). Alguns dos valores de Zn detectados na amostra RP8 permaneceram acima do obtido no ensaio de solubilização (0,517 mg.L⁻¹).

As concentrações de Zn na solução com pH 3, variaram de 0,49 mg.L⁻¹ (t=0 minutos) para 1,09 mg.L⁻¹ (t=60 minutos). Exceto para o tempo de 40 minutos, observou-se certa tendência de crescimento das concentrações de Zn na solução pH 3.

Para a solução com pH 5, as maiores concentrações de Zn foram determinadas no início do ensaio (t=0 e t=20 minutos) (Figura 103).

No pH de 8,5 (pH da água), a máxima liberação de Zn foi obtida no tempo zero, com posterior queda no tempo de 20 minutos. Essa diminuição aconteceu juntamente com aumento de Eh neste tempo (Figura 83). Após os 20 minutos, a amostra tendeu ao aumento da concentração de Zn com o tempo (Figura 103).

Notou-se que as possíveis concentrações de equilíbrio do “pH 5” e “pH 8,5” foram muito próximas (cerca de 0,45 mg.L⁻¹).

A Figura 104, exibe as concentrações de Ni obtidas para a amostra RP8 no ensaio com variação de pH.

Figura 104 - Liberação de Ni em diferentes condições de pH – Amostra RP8.

Para o Ni não houve tendência entre as condições analisadas, com significativa variação de concentração em todas elas (Figura 104). A maioria dos valores obtidos para este metal, estavam acima do valor encontrado no extrato lixiviado ($0,150 \text{ mg.L}^{-1}$) e solubilizado ($0,078 \text{ mg.L}^{-1}$).

De modo geral, as maiores concentrações de Ni, na amostra RP8, foram obtidas na solução inicial de pH 3, sendo que essas variaram de 0,19 (t=0 minutos) a 0,06 (t=20 minutos) mg.L^{-1} (Tabela 19). No ensaio com solução inicial de 8,5 (pH da água), observou-se a menor concentração de Ni (Tabela 19).

Para todas as amostras de rejeito, verificou-se no ensaio de variação de pH com o tempo, que as maiores concentrações de metais potencialmente tóxicos estavam, de maneira geral, associados a solução com menor pH (pH 3). Como a solução de pH inicial 8,5, apresentou valores elevados de pH durante o tempo de ensaio, notou-se baixa concentração de metais na solução, seguindo desta forma, a tendência apontada por Yong e Warkentin (1992), onde tais metais precipitam em meios com pH elevados.

Verificou-se também, de forma geral, que mesmo nas condições de pH iniciais mais ácidas (pH 3 e pH 5) a tendência de elevação de pH devido as características carbonáticas das amostras ocasionava precipitação dos metais.

Verificou-se também que grande parte dos metais apresentaram valores próximos ou superiores aos encontrados nos ensaios de solubilização e lixiviação, verificando que mesmo em diversas condições iniciais de pH e tempos de contato diferentes, os metais estão disponíveis para interagir com o meio.

De forma geral, não se observou tendência de equilíbrio na liberação dos metais em um tempo comum, apenas notou-se para o caso do Zn, que a maioria das amostras em pH 3 (RP5, 6, 7 e 8) tendem ao aumento de liberação metálica em relação ao tempo.

As Figuras 105 e 106 trazem comparações entre as liberações de Zn e Pb máximas entre todas as amostras que foram analisadas pelo ensaio de variação de pH.

Figura 105 – Máximas concentrações de Zn por amostra no ensaio de liberação com variação de pH com o tempo.

Figura 106 - Máximas concentrações de Pb por amostra no ensaio de liberação com variação de pH com o tempo.

Nas Figuras 105 e 106, notou-se que as amostras RP7 e RP8 foram as que liberaram maiores e menores concentrações de Zn e Pb nos ensaios de variação de pH, respectivamente, fazendo analogia ao que ocorreu de forma geral na liberação desses metais nas amostras. Para o Zn, a amostra RP5 seguiu a RP7, destacando sua concentração das demais amostras, ocorrendo o mesmo com RP4 para o Pb.

6.2.9. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda

O ensaio de toxicidade aguda foi realizado com a espécie *Daphnia similis* e com as diluições estabelecidas de acordo com a norma ABNT NBR 12.713:2004 (diluições: 100%, 50%, 25%, 12,5%, 6,2% e 3,1%), como já mencionado no capítulo de Materiais e Métodos.

Os dados referentes aos parâmetros físico-químicos determinados durante o ensaio de toxicidade, na amostra controle (água de cultivo) e nas diluições empregadas para cada extrato solubilizado, foram apresentados na Tabela 20.

Tabela 20- Parâmetros físico-químicos da amostra controle (água do cultivo) e das diluições do extrato solubilizado (rejeito de mineração). Ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia similis*.

Amostra	Parâmetros Iniciais					Parâmetros Finais	
	Diluições	pH	OD (mg.L ⁻¹)	Condutividade (µS.cm ⁻¹)	Salinidade (%)	pH	OD (mg.L ⁻¹)
Amostra Controle	-	7,5	8,1	154,10	0,1	7,5	7,7
RP4	100,00%	7,5	8,3	1.823,00	0,9	7,5	7,6
	50,00%	7,4	7,8	1.091,00	0,5	7,5	7,6
	25,00%	7,5	7,7	691,00	0,3	7,5	7,6
	12,50%	7,5	7,5	448,00	0,2	7,5	7,6
	6,20%	7,5	7,5	309,00	0,1	7,5	7,6
	3,10%	7,4	7,5	235,00	0,1	7,6	7,7
RP5	100,00%	7,6	8,0	2.040,00	1,0	7,7	7,7
	50,00%	7,5	7,8	1.267,00	0,6	7,6	7,7
	25,00%	7,5	7,8	768,00	0,4	7,6	7,7
	12,50%	7,5	7,7	492,00	0,2	7,6	7,7
	6,20%	7,5	7,7	328,00	0,2	7,6	7,7
	3,10%	7,5	7,7	247,00	0,1	7,6	7,7
RP6	100,00%	7,3	8,4	2.020,00	1,0	7,3	7,4
	50,00%	7,4	8,4	1.213,00	0,6	7,4	7,4
	25,00%	7,4	8,2	762,00	0,4	7,5	7,4
	12,50%	7,5	8,1	498,00	0,2	7,5	7,4
	6,20%	7,5	8,1	332,00	0,2	7,6	7,4
	3,10%	7,5	8,1	248,00	0,1	7,6	7,3
RP7*	100,00%	7,2	8,0	1.294,00	0,6	Nd	Nd
	50,00%	7,3	7,7	810,00	0,4	Nd	Nd
	25,00%	7,4	7,7	498,00	0,2	Nd	Nd
	12,50%	7,4	7,8	355,00	0,2	Nd	Nd
	6,20%	7,4	7,6	258,00	0,1	Nd	Nd

(continuação)

Amostra	Parâmetros Iniciais					OD	
	Diluições	pH	OD (mg.L ⁻¹)	Condutividade (µS.cm ⁻¹)	Salinidade (%)	pH	(mg.L ⁻¹)
RP8	100,00%	7,9	8,1	508,00	0,2	7,8	7,6
	50,00%	7,7	7,9	342,00	0,2	7,7	7,6
	25,00%	7,6	7,8	249,00	0,1	7,7	7,6
	12,50%	7,6	7,8	197,80	0,1	7,7	7,6
	6,20%	7,6	7,7	173,90	0,1	7,7	7,6
	3,10%	7,6	7,7	162,10	0,1	7,7	7,7

* - Dados obtidos em Jardim (2013)

ND: Dados não determinados

Diluições: 3,10% = 3,10% de amostra total e 96,90% de água do cultivo; 6,5% = 6,5% de amostra total e 93,50% de água do cultivo; 12,5% = 12,5% de amostra total e 87,50% de água do cultivo; 25% = 25% de amostra total e 75% de água do cultivo; 50,00% = 50% de amostra total e 50% de água do cultivo; 100,00% = amostra total.

De modo geral, todas as amostras e todas as diluições apresentaram baixa variação de pH e de OD, antes e após ensaio de ecotoxicidade (Tabela 20). O pH da amostra RP4, em todas as diluições, apresentou valores similares ao da amostra controle (pH de 7,5), antes e após ensaio de ecotoxicidade, sendo que esse variou de 7,4 a 7,6 (Tabela 20).

Para a amostra RP5, observou-se mesma tendência que foi observada para o rejeito coletado no perfil RP4, ou seja, valores de pH variando de 7,5 a 7,6, tanto antes como após ensaio, sendo tais valores similares ao pH da água do cultivo (amostra controle).

A amostra RP6, apresentou valores de pH variando de 7,3 a 7,6, antes e após ensaio com a espécie *Daphnia similis*, sendo esses um pouco mais baixo que o pH determinado na amostra controle (Tabela 20). A amostra RP7, segundo Jardim (2013), apresentou a mesma tendência que foi observada para a RP6, ou seja, o pH variou de 7,3 a 7,4 (antes do ensaio), estando este um pouco abaixo do pH da amostra controle (pH 7,5).

Na amostra RP8 foram determinados valores de pH um pouco mais elevados que o restante, sendo que esses variaram de 7,6 a 7,9, antes e após ensaio (Tabela 20).

De acordo com a Tabela 20, os valores mais elevados de oxigênio dissolvido (OD) foram determinados na amostra RP6, sendo que esses variam de 8,10 a 8,44 mg.L⁻¹. Os valores mais baixos de OD foram obtidos para a amostra RP5, sendo que esses variam de 7,7 a 7,9 mg.L⁻¹.

O valor de OD determinado na água do cultivo (amostra controle) foi de 8,10 mg.L⁻¹ (Tabela 20).

Em relação à condutividade e à salinidade, os valores decrescem juntamente com a diminuição do extrato solubilizado nas diluições, demonstrando a influência dos sais dissolvidos oriundos do rejeito (Tabela 20).

De modo geral, a água de cultivo foi considerada apropriada para o teste, garantindo que a possível morte ou imobilidade dos organismos não seria devido a suas propriedades físico-químicas. E os parâmetros físico-químicos finais analisados (pH e OD), não exibiram grandes variações em relação aos parâmetros iniciais, indicando que estes parâmetros ainda garantiriam a sobrevivência dos organismos.

Após estas verificações, iniciou-se o ensaio com a exposição de 5 neonatos à cada réplica (total de quatro réplicas por diluição, numeradas de R₁ a R₄). Algumas amostras ficaram com 6 neonatos devido a dificuldade operacional relacionada ao tamanho diminuto e transparência dos neonatos. Quarenta e oito horas após a exposição inicial dos organismos verificou-se a quantidade de neonatos imobilizados em cada réplica. (Tabela 21).

Na Tabela 21, também é possível observar a porcentagem de organismos imobilizados em cada diluição, assim como a classificação ecotoxicológica destas amostras. A análise ecotoxicológica é realizada em função da imobilização de 50% dos organismos testes, segundo Zagatto e Bertoletti (2008), já que o efeito de 50% é considerado a resposta com maior confiança e reprodutibilidade. Desta forma, as amostras consideradas tóxicas na Tabela 21 foram aquelas que apresentam imobilização dos organismos acima de 50%.

Tabela 21 – Ensaio de Ecotoxicidade aquática com amostras de rejeito (extrato solubilizado). Diluições, organismos imobilizados e classificação ecotoxicológica.

Amostra	Diluições	Réplicas				TOTAL	Organismos Imobilizados (%)	Classificação Ecotoxicológica
		R ₁	R ₂	R ₃	R ₄			
Amostra Controle (água de cultivo)	-	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	0,0	Não tóxico
RP4	100,00%	3/6	5/5	5/5	5/5	18/21	85,70	Tóxico
	50,00%	2/5	3/5	4/5	3/5	12/20	60,00	Tóxico
	25,00%	2/5	3/5	2/5	2/6	9/21	42,90	Não tóxico
	12,50%	2/5	2/5	2/5	0/5	6/20	30,00	Não tóxico
	6,20%	0/6	1/6	1/5	0/5	2/22	9,10	Não tóxico
	3,10%	0/5	0/5	1/5	0/5	1/20	5,00	Não tóxico
RP5	100,00%	6/6	5/5	5/5	5/5	21/21	100,00	Tóxico
	50,00%	3/5	5/5	6/6	6/6	20/22	91,00	Tóxico
	25,00%	6/6	4/6	3/5	4/5	17/22	77,30	Tóxico
	12,50%	3/5	5/5	4/5	4/5	16/20	80,00	Tóxico
	6,20%	2/6	4/5	2/5	1/6	9/22	41,00	Não tóxico
	3,10%	2/5	2/5	4/5	2/5	10/20	50,00	Tóxico
RP6	100,00%	6/6	6/6	5/5	6/6	23/23	100,00	Tóxico
	50,00%	4/6	4/5	4/5	3/5	15/21	71,40	Tóxico
	25,00%	2/5	1/5	1/5	3/5	7/20	35,00	Não tóxico
	12,50%	2/5	1/5	2/5	2/5	7/20	35,00	Não tóxico
	6,20%	1/5	2/5	2/5	2/5	7/20	35,00	Não tóxico
	3,10%	1/6	1/5	0/5	0/5	2/21	9,50	Não tóxico

(continuação)

Amostra	Diluições	Réplicas				TOTAL	Organismos Imobilizados (%)	Classificação Ecotoxicológica
		R ₁	R ₂	R ₃	R ₄			
RP7*	100,00%	5/5	6/6	5/5	5/5	21/21	100,00	Tóxico
	50,00%	5/5	5/5	5/5	5/5	20/20	100,00	Tóxico
	25,00%	4/5	3/5	4/5	3/5	14/20	70,00	Tóxico
	12,50%	4/5	2/5	4/5	4/5	14/20	70,00	Tóxico
	6,20%	3/5	5/5	3/6	3/5	14/21	67,00	Tóxico
RP8	100,00%	6/6	6/6	5/5	5/5	22/22	100,00	Tóxico
	50,00%	2/5	2/6	3/5	2/5	9/21	42,90	Não tóxico
	25,00%	0/5	1/5	1/5	2/5	4/20	20,00	Não tóxico
	12,50%	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	0,0	Não tóxico
	6,20%	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	0,0	Não tóxico
	3,10%	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	0,0	Não tóxico

* - Dados obtidos em Jardim (2013)

Diluições: 3,10% = 3,10% de amostra total e 96,90% de água do cultivo; 6,5% = 6,5% de amostra total e 93,50% de água do cultivo; 12,5% = 12,5% de amostra total e 87,50% de água do cultivo; 25% = 25% de amostra total e 75% de água do cultivo; 50,00% = 50% de amostra total e 50% de água do cultivo; 100,00% = amostra total.

As condições do ensaio foram consideradas adequadas, já que na amostra controle (apenas água de cultivo), não houve efeito nos neonatos após 48 horas (Tabela 21); verificando, desta forma, que o efeito tóxico decorreu das propriedades da amostra ou de fatores externos. Segundo a norma ABNT NBR 12.713:2004 a porcentagem de organismos imóveis no controle não deve exceder 10%.

Observou-se que todas as amostras apresentaram toxicidade na diluição 100% (contendo apenas o extrato solubilizado) e que a porcentagem de imobilização nessa diluição foi de 100% em quase todas as amostras, exceto para o rejeito RP4 (Tabela 21).

As amostras RP5 e RP7 foram consideradas as mais tóxicas, de acordo com a Tabela 21, apresentando alta imobilização nas menores diluições (3,10%), enquanto a RP 8 apresentou a menor toxicidade, com efeito tóxico apenas na diluição 100%.

As altas toxicidades das amostras RP7 e RP5 são interpretadas, a partir dos resultados de análises anteriores, já que estas amostras apresentaram as maiores concentrações totais para os metais Zn, Pb, Cd e Ni (para RP5: 10.8676,67 mg.kg⁻¹, 6.275,00 mg.kg⁻¹, 36,60

mg.kg⁻¹ e 74,50 mg.kg⁻¹, para os respectivos metais e para o RP 7: 11.672,00 mg.kg⁻¹, 7.930,00 mg.kg⁻¹, 39,27 mg.kg⁻¹ e 63,90 mg.kg⁻¹, respectivamente). Além da concentração total, a amostra RP5 também apresentou os maiores valores de Zn e Pb nos ensaios de lixiviação (51,83 mg.L⁻¹ e 77,10 mg.L⁻¹, respectivamente) e solubilização (6,630 mg.L⁻¹ e 0,480 mg.L⁻¹, respectivamente). Em relação aos ensaios de liberação com variação de pH, a amostra RP7 alcançou maior liberação média para Zn e Pb. Todos esses ensaios indicaram a alta mobilidade dos metais nessas amostras, que acabaram por refletir nos valores de toxicidade.

Quanto ao ensaio de extração sequencial, as amostras RP7 e RP5 apresentaram as maiores concentrações do Pb na fase trocável (2,4 e 2,2% respectivamente). Destaca-se que no caso de RP7, a soma das fases mais móveis (trocável e carbonática) representam 32% do total das fases, justificando a alta toxicidade atingida por esta amostra.

A amostra RP8 em contrapartida apresentou os menores resultados de solubilização para o Zn, Pb e Ni (0,517 mg.L⁻¹, 0,160 mg.L⁻¹ e 0,078 mg.L⁻¹ para os respectivos metais), assim como a menor média de liberação de Pb e Zn no ensaio com a variação de pH, influenciando a baixa toxicidade. Ressaltando que o extrato solubilizado foi à solução utilizada no ensaio.

Nota-se que apesar de serem consideradas tóxicas apenas diluições com efeito igual ou superior a 50%, duas delas (RP4 – diluição de 25% e RP8 – diluição de 50%) que não foram classificadas como tóxicas, aproximaram-se do efeito de imobilização de 50% dos neonatos (ambas com 42,90%), merecem atenção especial (Tabela 21). Essas amostras indicam que as concentrações de metais presentes nos extratos solubilizados podem causar efeito tóxico à biota, sem levar a morte.

Em todas as amostras analisadas, apenas na RP8 o valor de CE_{zero} (maior concentração da amostra, no qual não se observa efeito agudo aos organismos) pode ser determinado, pois foi a única em que a imobilidade atingiu 0%. O valor de CE_{zero} para esta amostra foi de 12,50% (valor correspondente à diluição que obteve o efeito).

Houve decaimento da porcentagem de imobilidade conforme a proporção de solubilizado do rejeito diminuía nas diluições (Tabela 21). Este resultado era previsto, pois conforme a água de cultivo era introduzida às diluições, as concentrações metálicas diminuía em solução. Com este decaimento, foi possível calcular o CE₅₀ (concentração mediana efetiva que imobiliza 50% dos organismos), com exceção do RP7 - no qual as

diluições não foram suficientes para alcançar imobilidade de 50% dos neonatos (dados esses obtidos de Jardim, 2013).

Os valores de CE₅₀ para 48 horas foram calculados para todos os metais e os dados obtidos por meio do método estatístico *Trimmed Spearman Karber* foram apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Valores de CE₅₀ 48 horas obtidos para *Daphnia similis* na amostra de rejeito.

Amostras	CE ₅₀ - 48h						
	%	Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr
		(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)
RP4	30,10	1,82	0,08	0,06	0,03	-	0,014
RP5	6,90	0,45	0,03	0,01	0,01	-	0,002
RP6	21,00	1,20	0,08	0,05	0,02	0,001	0,006
RP8	45,70	0,24	0,07	0,08	0,04	-	0,003

“-” Valores não determinados

Os valores de CE₅₀-48h em porcentagem (Tabela 22) exibem em que diluição do ensaio (proporção entre extrato solubilizado e água de cultivo - Tabela 21) ocorreu à imobilização em 50% dos neonatos, enquanto os dados em função das concentrações indicam os valores de cada metal que surtiram tal efeito ao organismo teste. Para obtenção das concentrações CE₅₀-48h de cada metal, considerou-se que o efeito tóxico ocorreu apenas em função das concentrações diluídas do metal analisado, desconsiderando-se dessa forma o efeito tóxico da interação entre os metais tóxicos. Ressalta-se que as concentrações do CE₅₀-48h são apenas dados indicativos, já que neste caso específico, não há garantia de que o efeito foi determinado por um único metal ou pela associação entre eles.

Segundo Cooper, Bidwell e Kumar (2009) os metais Pb, Cu e Zn quando presentes na forma de mistura resultam em toxicidade, mesmo com concentrações individuais inferiores ao permitido pela legislação americana ou mesmo quando concentrados sem efeito individual observável.

A Tabela 22 confirma a maior toxicidade da amostra RP5, demonstrando que esta amostra quando em diluição 6,90% (com 93,1% do volume sendo água de cultivo) consegue

causar efeito em 50,00% nos neonatos. Enquanto para a amostra menos tóxica (RP8), o volume de solubilizado na diluição para causar o mesmo efeito foi de 45,70% (54,3% água de cultivo).

Os dados de CE₅₀-48h não detectados para o Cu deram-se pela incerteza da concentração desse metal no extrato solubilizado, que ficaram abaixo da detecção do equipamento.

Para Ruby et al. (1999) e Bosso e Enzweiler (2008), a biodisponibilidade e toxicidade do Pb são controladas pela sua solubilidade e reatividade. Ainda segundo esses autores, se o Pb estiver na forma de cerussita (PbCO₃), ele será mais solúvel e biodisponível do que na forma de galena (PbS). A galena apresenta baixa biodisponibilidade, ficando a anglesita (PbSO₄) em uma situação intermediária de biodisponibilidade. A presença de cerussita e galena encontradas nas amostras podem explicar a toxicidade desse metal aos organismos analisados.

Oliveira Neto (2002) analisando valores de CE₅₀ para 48 horas no cladóceros *Ceriodaphnia silvestrii* para Pb encontrou faixa de sensibilidade 0,02 a 0,08 mg.L⁻¹ utilizando solução de nitrato de chumbo. Os valores encontrados para este metal no presente trabalho, embora com outro organismo teste, apresentaram grandes semelhanças (valores entre 0,033 mg.L⁻¹ e 0,081 mg.L⁻¹ para o chumbo), podendo refletir constância de respostas. Para o Cd foi observada mesma tendência, valores de CE₅₀ entre 0,014 a 0,084 mg.L⁻¹, sendo que estes apresentaram similaridade com os do autor (0,016 a 0,110 mg.L⁻¹).

Os gêneros *Daphnia* e *Ceriodaphnia* são microcrustáceos de água doce, pertencentes à mesma Família *Daphnidae*, sendo assim, esses organismos apresentam características em comum, o que justifica a possibilidade de comparação ecotoxicológica entre elas.

Já em relação ao Cr, Oliveira Neto (2002) obteve efeito para *Ceriodaphnia silvestrii* em concentrações maiores (0,020 e 0,072 mg.L⁻¹), que as obtidas pela Tabela 22 (entre 0,002 e 0,014 mg.L⁻¹). Tal discrepância de valores pode ser resultado do efeito tóxico total ser oriundo da associação dos metais, ou então por diferenças de sensibilidade existentes entre as espécies analisadas.

Os valores de CE₅₀ referente ao Zn Tabela 22 permaneceram entre 0,236 mg.L⁻¹ – 1,816 mg.L⁻¹. O Zn, sendo um elemento essencial para os organismos, possui efeito tóxico quando há exposição em elevadas concentrações (YONG e MULLIGAN, 2004). Muyssen e Jansen (2002), tentando verificar o limiar de concentração do elemento que deixava de

auxiliar nas funções vitais para a *Daphnia magna*, constatou que concentrações superiores a $80 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Zn passavam a causar efeito negativo nos organismos.

O Ni apresentou CE_{50} para 48 horas entre 0,011 e $0,036 \text{ mg.L}^{-1}$, valores estes muito abaixo da concentração letal determinada por Khangarot e Ray (1989), que foi de $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para a *Daphnia magna*. Enquanto para o Cu o único valor detectado de $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ para a amostra RP6 também permaneceu abaixo do detectado por Winner e Farrel (1976). Os autores avaliaram a sensibilidade crônica de quatro *daphnídeos* (*Daphnia magna*, *D. pulex*, *D. parvula* e *D. ambigua*) em relação ao Cu e verificaram que em concentrações acima de $40 \mu\text{g.L}^{-1}$ todas as espécies apresentavam reduções de sobrevivência.

A resolução CONAMA n°430/2011, que dispõe sobre as condições de padrões e lançamentos de efluentes, define no Artigo 18 que o efluente não poderá causar efeitos tóxicos aos organismos, e que os critérios de toxicidade devem se basear em testes utilizando organismos aquáticos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes. A nível federal (quando ausentes os critérios de ecotoxicidade em órgãos ambientais regionais), a concentração do efluente no corpo receptor deve ser igual ou menor ao dividido por 10 (no caso de corpos de águas doces, Classe 1 ou 2) ou então menor ou igual ao CE_{50} dividido por 3 (quando em águas de Classe 3), nos casos de ensaio de ecotoxicidade aguda.

De forma geral, os resultados do ensaio de ecotoxicidade aquática demonstraram que os metais potencialmente tóxicos presentes no rejeito são biodisponíveis à biota, quando em contato com ambiente.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que a porção superficial dos rejeitos dispostos em Adrianópolis (PR) apresentou concentrações elevadas principalmente de Pb e Zn, com média de $5.236,67 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $7.726,53 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectivamente.

Verificou-se também que a porção superficial da pilha de rejeitos possui característica heterogênea, comprovada pelas distintas análises realizadas. Quanto à quantificação dos metais potencialmente tóxicos, a heterogeneidade mostrou-se com concentrações distintas entre as amostras, como no caso do rejeito RP7 que apresentou concentrações mais elevadas de Zn e Pb ($11.672,00$ e $7.930,00 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectivamente), enquanto que a RP4 exibiu os menores valores para esses metais ($5.133,00$ e $3.866,67 \text{ mg.kg}^{-1}$). A heterogeneidade do rejeito reflete a exploração de várias minas da região, além de ter recebido material importado com o fechamento das minas do Vale do Ribeira.

Quanto à mineralogia, os rejeitos são compostos predominantemente por quartzo (SiO_2), dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$), barita (BaSO_4), calcita (CaCO_3) e diversos sulfetos metálicos, conforme resultados obtidos em difratometria de raios-X. Tais minerais refletem a litologia das rochas exploradas da região, como verificado pelas análises realizadas nas amostras de estéril coletadas na mina do Perau.

A presença de minerais carbonáticos nas rochas da região do Vale do Ribeira, refletiram nos elevados valores de pH determinados no rejeito, que variaram de 7,6 e 8,0. Essas condições de pH tornam improvável a geração de drenagem ácida, sendo que as mesmas atuam no sentido da precipitação dos metais potencialmente tóxicos. Tal fato pode ser comprovado através do perfil RP8 que apresentou o maior pH (8,0) e consecutivamente obteve a menor solubilização de Pb e Zn, assim como foi considerada a amostra de menor toxicidade entre as demais.

Por outro lado, as amostras RP5 e RP7 (com valores de pH de 7,6), exibiram diferenças significativas nos ensaios de solubilização e lixiviação para o Zn e Pb, além de terem sido consideradas tóxicas no ensaio de ecotoxicidade.

Quanto a granulometria, ocorreu predominância das frações areia muito fina (36,00%), silte (26,40 %) e areia fina (24,30%), reflexos do processo de cominuição para liberação do minério de Pb.

Os ensaios de lixiviação e solubilização demonstraram que alguns metais, principalmente o Pb apresentaram mobilidade, atingindo valores acima dos estabelecidos pela norma ABNT NBR 10.004:2004, sendo assim, os rejeitos foram classificados como não inertes e perigosos - Classe I.

Quanto à lixiviação do Zn, mesmo não apresentando valor de referência, as altas concentrações obtidas evidenciam que esse metal está sendo lixiviado.

O ensaio de extração sequencial foi uma forma de identificar as diferentes formas de ocorrência dos metais. Os resultados evidenciaram que a maioria dos metais no rejeito estão associados à fase de óxidos/hidróxidos.

Corroborando a alta toxicidade determinada nos ensaios de ecotoxicidade para as amostras RP5 e RP7, tais amostras apresentaram grande destaque nas associações com as fases carbonáticas e trocáveis, consideradas de maior mobilidade e biodisponibilidade. Tais associações ocorreram especialmente para os dois metais com maiores concentrações (Pb e Zn).

Os metais Cd, Ni e Cr apresentaram grande destaque na fase trocável da extração sequencial. Tal fator poderia acarretar sérios problemas ao meio e aos seres vivos devido à relevância desta fase. Porém menores concentrações totais desses metais (comparando com as concentrações totais obtidas para o Zn e Pb) acabaram refletindo em menores concentrações desses três metais nessa fase trocável, minimizando o efeito devido a estes metais.

Os ensaios de variação de pH com o tempo demonstraram rápida tendência de elevação dos valores de pH, obtidas no contato entre a solução e a amostra. Tal acréscimo ocorreu independente dos valores iniciais de pH, sendo que mesmo nas condições mais ácidas o pH se elevou entre 6 e 7 (em média), fruto das características carbonáticas do rejeito.

Os rejeitos durante os ensaios de variação de pH apresentaram, de forma geral, maior liberação metálica na condição inicial mais ácida (pH 3), e nos demais valores de pH os metais foram mobilizados em valores próximos ou superiores aos encontrados nos ensaios de solubilização e lixiviação. Tais resultados comprovam que mesmo nas condições mais alcalinas do meio (pH 8,5) os metais Pb e Zn presentes nas amostras de rejeito podem ser

liberados para o ambiente. As amostras RP5 e RP7, assim como em ensaios anteriores, também se destacaram quanto à liberação metálica neste ensaio.

Os ensaios de ecotoxicidade aquática comprovaram a biodisponibilidade metálica do rejeito, evidenciando que mobilidade e toxicidade estão estreitamente relacionadas nas amostras.

Desta forma, conclui-se que o rejeito não foi disposto de forma correta, sem proteção de solo e cobertura adequada, sendo que tal situação ainda persiste atualmente gerando exposição de contaminantes inorgânicos ao ambiente em locais muito próximos a um rio de importância regional.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT-MB 32 (NBR 7181). Análise Granulométrica. Rio de Janeiro . 13p. 1984

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. NBR 10004. Resíduos Sólidos – classificação. Rio de Janeiro . 71p. 2004

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. NBR 10005. Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos – Procedimentos. Rio de Janeiro . 16p. 2004

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. NBR 10006. Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos – Procedimentos. Rio de Janeiro . 3p. 2004

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. NBR 12713. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia ssp* (Cladocera, Crustacea). Rio de Janeiro . 21p. 2004

ADRIANO, D.C. **Trace elements in terrestrial environments**. New York: Springer-Verlang,. 533p. 1986

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. Chapman & Hall. 2nd ed 368p. 1995.

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. 327p. Tese de Doutorado. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2003

ANJU, M.; BENERJEE, D. K. **Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metals portioning in mine tailings**. Chemosphere 78 (2010) 1393-1402. 2010

ARROYO Y. R. R; SIEBE C. **Weathering of sulphide minerals and trace element speciation in tailings of various ages in the Guanajuato mining district, Mexico**. Catena 71. 497–506. 2007

BAFFI, F; IANNI C, RAVERA M., SOGGIA F., MAGGI E. **Evaluation of the acetate buffer attack of a sequential extraction scheme for marine particulate metal speciation studies by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray analysis**. 1998. Anal. Chem. Acta 360 (1998), 27-34. 1998

BERTOLETTI, E. **Controle ecotoxicológico de efluentes líquidos no estado de São Paulo**. Governo do Estado de São Paulo. Secretaria do Meio Ambiente. CETESB Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2nd edição. 44p. 2013.

BLOWES, D.W.; JAMBOR, J.L.; HANTON-FONG, C.J.; LORTIE, L. & GOULD, D. **Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold-mine tailings impoundment**, Joutel, Québec. Appl. Geochem., 13:687-705, 1998.

BOSCOV, M. E.G. **Geotecnia ambiental**. São Paulo, Oficina de Textos, 247p. 2008.

BOSSO, S. T. Bioacessibilidade de chumbo de solos e rejeitos de beneficiamento de minério e sua imobilização como fosfatos.. Tese de Doutorado. 152p. Instituto de Geociências. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo, Brasil (2007).

BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J. **Bioaccessible lead in soils, slag, and mine wastes from an abandoned mining district in Brazil**. Environ Geochem Health. (2008) 30:219-229. 2008

BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J. **Ensaios para determinar a (bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão**. Quim. Nova, Vol.31, N°2, 394-400. 2008.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº430, de 13 de maio de 2011**. 2011

BRASIL. Ministério da Saúde. 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**. Curitiba/PR. 2008

BURATINI ,S. V.; BERTOLETTI, E.,ZAGATTO, P. A. **Evaluation of *Daphnia similis* as a test species in ecotoxicological assays**. Bull Environ. Contam, Toxicol. 73: 878-882. 2004.

BUSCHLE, B. N; PALMEIRO, J. K.; SADE, Y. B.; MELO, V. F; ANDRADE, M. G.; BATISTA, A. H. **Cinética de liberação de chumbo de solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados**. Revista Brasileira de Ciência do Solo. 34: 1865-1874, 2010

CASSIANO, A. M. **Fonte de contaminação por elementos-traço na bacia do rio Ribeira de Iguape (SP-PR): Estratégia para a remediação de uma área de disposição de rejeitos de mineração de Pb-Ag**. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 159p. 2001.

CAPELLOZA, A. N. **Estudo da decomposição mineral e evolução geoquímica de uma pilha de rejeitos de minério de uma mina de chumbo de Pannels, Vale do Ribeira–SP**. 2006. 51p. Monografia de trabalho de Formatura, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2006.

CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO (CETEC). **Situação dos recursos hídricos do Ribeira de Iguape e Litoral Sul**. São Paulo. CETEC. 213p. 1999.

CETESB, **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB: 2012

CETESB, **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB: 2011

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2014). Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acessado em 25 jul. 2014

CONSIGLIO, L. R. **Utilização de SIG em Estudos Ambientais - Município de Adrianópolis (Vale do Ribeira)**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Escola de Engenharia de São Carlos.2014

COOPER, N. L.; BIDWELL, J. R.; KUMAR, A. **Toxicity of cooper, lead and zinc mixtures to *Ceriodaphnia dubia* and *Daphnia carinata***. Ecotoxicology and Environmental Safety 72 1523-1528. 2009

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPÍNDOLA, E. L. G. A. **Toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação**. In: Quim. Nova, Vol. 31, Nº 7, 1820 – 1830, 2008.

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

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

DARDENNE, M. A. SCHOBENHAUS, C. **Metalogênese do Brasil**. Editora UNB, Brasília, 392p. 2001.

DOLD, B. **Mineralogical and geochemical changes of cooper flotation tailings in relation to their original composition and climatic setting – Implication for acid mine drainage and elemento mobility**. P.h.D Thesis, Institute Politéchnique Fédérale de Laussane (Switzerland). 1999

DUFFUS, J. H. **“Heavy metals”- A meaningless term?** Pure Applied Chemistry, v.74 n.5, pp. 793-807, 2002.

ENVIRONMENT CANADA. **Biological test method: acute lethality test using *Daphnia ssp.*** Environmental Protection Series Report EPS 1/ RM/ 11, July. 1990

FARIAS, C.E.G.. **Mineração e meio ambiente no Brasil**. Relatório preparado para o CGEE–PNUD – Contrato 2002/001604, outubro, 2002

FARRAH H.; PICKERING, W. F. **pH effects in adsorption of heavy metal ions by clays**, Chem. Geol., 25, 317-326, 1979

FETTER, C. W. **Contaminant hydrogeology**. Macmillan Publishing Company, U.S. 458p., 1993

FIGUEIREDO, B. R. **Modelos de depósitos minerais**. Boletim IG-USP. Série Científica. V.23. 1992

FLEISCHER, R. A. **A pesquisa de chumbo no Brasil**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29. 1976.Ouro Preto.Anais. São Paulo: SBG, 1976, v. 1, p. 19-32.

FÖRSTNER, U. **Metal speciation – general concepts and applications**. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, v.51, p.5-23, 1993

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

GEORGETTI, M. S. **Avaliação química e Eecotoxocológica de efluentes químicos , visando seu eeúso**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. São Paulo. 190p. 2010

GUIMARÃES, E. P.C. **Avaliação da disponibilidade e toxicidade de metais no Rio Ribeira de Iguape: comparação entre dois períodos pluviométricos**. 93p. Monografia de conclusão de curso. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2012.

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

IAVAZZO, P.; ADAMO, P.; BONI, M.; HILLIER, S.; ZAMPELLA, M. **Mineralogy and chemical forms of lead and zinc in abandoned mine wastes and soils: An example from Marocco**. 2012. Journal of Geochemical Exploration. 113 (2012) 56-67. 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)**. Monografia de Trabalho de Graduação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos. 2013

JARDIM, A. B; RODRIGUES, V. G. S. **Ensaios de lixiviação em rejeitos de mineração**. COBRANSEG. 2012.

JARDIM, G. M. **Estudos ecotoxocológicos da água e do sedimento do Rio Corumbataí, SP**. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura Luis de Queiroz. Universidade de São Paulo. 126p. 2004.

KABATA- PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. CRC Press. Boca Raton London New York Washington, D.C. Third Edition. 2001.

KHANGAROT, B. S.; RAY, P. K. **Investigation of correlation between physicochemical properties of metals and their toxicity to the water flea *Daphnia magna* Straus**. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 18:109-120. 1989.

KIM, J.Y.; KIM, K.W.; AHN, J. S.; KO, I.; LEE, C.H. **Investigation and risk assessment modeling of As and other heavy metals contamination around five abandoned metal mines in Korea**. *Environmental Geochemistry and Health*. 2005.

KUMMER, L; **Mineralogia e fracionamento de metais pesados em solos de área de mineração e processamento de chumbo, Adrianópolis- PR**. Dissertação de mestrado. Departamento de Solos e Engenharia Agrícola. Universidade Federal do Paraná. 77p. Curitiba. 2008

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

LEWIS, R. J.; **Hawley's Condensed Chemical Dictionary**. 12 ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1275p. 1993

LOPES JUNIOR, I. **Atlas geoquímico do Vale do Ribeira: geoquímica dos sedimentos ativos de correntes**. CPRM, São Paulo 77p. 2005.

LOPES-SANCHEZ, J. F.; RUBIO, R.; RAURET, G. **Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments**. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 113-121. 1993.

MARTINS, L. M. P. **Valores de Referência para Metais Potencialmente Tóxicos em Sedimentos e em Moluscos Filtradores no Rio Ribeira de Iguape**. Tese de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência Ambiental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

MORAES, R P. **Transporte de chumbo e metais associados no rio Ribeira de Iguape, São Paulo, Brasil**. 1997 105f. Dissertação de Mestrado (Geociências) Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, SP, 1997.

MORAIS, L. G.; PERINA, F. C.; DEVANSO, M. B., BURUAEM, L. M.; RODRIGUES, V. G. S.; SÍGOLO, J. B.; ABESSA, D. M. S. **Water and sediment ecotoxicological assessment in a river affected by former mining activities**. *Pan- American Journal of Aquatic Sciences*, 8 (4): 327-338. 2013

MUYSSSEN, B.T.A; JANSSEN, C.R. **Accumulation and regulation of zinc in *Daphnia magna*: link with homeostasis and toxicity**. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 43, 492-496. 2002

OLIVEIRA NETO, A. L. **Toxicidade de alguns metais pesados (Cd, Cr e Pb) em organismos planctônicos lacustres de região subtropical.** Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. 2002

PASSARIELLO B.; GIULIANO, V.; QUARESIMA, S.; BARBARO, M.; CAROLI, S.; FORTE, G.; CARELLI, G. IAVICOLI, I. **Evaluation of the environmental contamination at na abandoned minning site.** Microchemical Journal 71, 245-250. 2002

PAWLOWSKY, U. **Tratabilidade de efluentes de fabricação de herbicidas.** Curitiba. Tese para Concurso Público de Professor Titular de Controle de Poluição Hídrica Industrial – Setor de Tecnologia, Universidade do Paraná. 318f. 1994

RAKSASATAYA, M; LANGDON, A. G.; KIM, N. D. **Assessment of the extant of lead redistribution during sequential extraction by two different methods.** Anal. Chem. Acta 332, 1-14. 1996

RAND, G.M.; PETROCELLI, S. R. **Fundamentals of aquatic toxicology: methods and applications.** Hemisphere Publishing. Washington. USA. 666p. 1985

RAURET, G.; LOPES-SANCHEZ, J. F.; SAHUQUILLO, A.; RUBIO, R.; DAVIDSON, C.F.; URE, A. M; QUEVAUVILLER, PH. **Improvement of the BCR three step sequential extreaction procedure prior to the certification of the new sediment and soil reference Materials..** J. Environ. Qual. 23, 50-57. 1999

RODRIGUES, V. G. S.; FUJIKAKA, 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 Ribeira de Iguape.** Quim. Nova, Vol 35, Nº3 454-459. 2012

RUBY, M.V; SCHOOF, W.; BRATTIN, M.; GOLDADE, G.; POST, M.; HARNOIS, M.; MOSBY, S. W.; CASTEEL, W.; BERTI, M.; CARPENTER, D.; EDWARDS, D. CRAGIN.; CHAPPELL, W. **Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health and risk assessment.** Environ. Sci. Technol. 33(21):3697-3705. 1999.

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

SAHUQUILLO, A.; LOPES-SANCHEZ, J. F.; RUBIO, R.; RAURET, G.; THOMAS R.P.; DAVIDSON, C.F.; URE, A. M. **Use of certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction produce.** Anal. Chem. Acta 382, 317-327. 1999

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

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

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

SCHAUER, L.A.; SENN, D. B.; BRABANDER, D. J.; MCCARTHY, K. D.; SHINE, J. P. Characterization of zinc, lead and cadmium in mine waste: Implications for transport, exposure, and bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* 41, p.4164-4171. 2007

SCHWAB, A. Ap; HE, Y; BANKS, M. K. **The influence of organic ligands on the retention of lead in soil**. *Chemosphere*, Amsterdam, v.61,p 856-866, 2005

SILVEIRA, L.R., MENDONÇA, R.M.G. **Aspectos e impactos ambientais da mineração na região central do Estado do Tocantins**. *Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal*, v.6, n. 2, p. 191-208, 2009.

SINGER, P. C., STUMM, W., **Acidic mine drainage: the rate-determining step**. *Science* Vol. 167, 3921, pp.1121–1123, 1970.

SONG,Y.;WILSON, M. J.; MOON, H.S.; BACON, J.R; BAIN D. C. **Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fraction of some waste, sediments and soils in Korea**. *Appl. Gechem.* 14, 621-633. 1999

TASSINARI, C. C. G.; BARBOUR, A. P.; DAITX, E. C.; SATO, K. Aplicações de isótopos de Pb e Sr na determinação da natureza das fontes das mineralizações de chumbo do Vale do Ribeira, SP e PR. Congresso Brasileiro de Geologia, 34. Natal. Anais, SBG, v.3: 1245-1266 1990

TAVARES, T.M.; CARVALHO, F.M. **Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano**. *Química Nova*, v.15, n.2, p.147-153, 1992.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M.; **Sequential extraction produced for the speciation of particulate trace metals**, *Anal. Chem.*, 51, 844-851, 1979

TESSLER, G.M.; SUGUIO K.; ROBILOTTA, P. R. **Teores de alguns elementos traços metálicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região Lagunar Cananéia Iguape** – Simpósio sobre ecossistemas da costa sul e sudeste brasileira – Cananéia. Anais, São Paulo: ACIESP, vol. 2, p 225 a 263. 1987.

TEMPLETON, D.M.; ARIESE, F.; CORNELIS, R.; DANIELSSON, L. G;MUNTAU, H.; VAN LEEUWEN, H. P.; LOBISNSKI,R. **Guidelines for terms related to chemical speciation and fraction of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches**. In: *Pure and Applied Chemistry*. 72, 1453-1470. 2000.

THEODOROVICZ A.; THEODOROVICZ A. M. de G. **Atlas geoambiental: subsídeos ao planejamento territorial e à gestão ambiental da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape**. São Paulo, Brasil. CPRM 2ª ed.rev. 91p. 2007.

THORNTON, I. **Impacts of mining on the environment; some local, regional and global issues.** Applied Geochemistry, 11, 355-361, doi: 10.1016/0883-2927(95)00064-X. 1996

TOMAZELLI, A.C. **Estudo comparativo das concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio em seis bacias hidrográficas do Estado de São Paulo**, 124f. Tese de Doutorado. Departamento de Biologia, Programa de Pós-Graduação em Biologia Comparada, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2003.

U.S. Environmental Protection Agency. **Toxicity characteristic leaching procedure.** EPA publication - Method 1311. 1992

U.S. Environmental Protection Agency. **Human Health and Environmental Damage from Mining and Mineral Processing Wastes.** Office of Solid Waste. 1995

U.S. Environmental Protection Agency. **Methods for Measuring the Acute Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater and Marine Organisms.** EPA publication 821-R-02-012. Washington, DC. 2002

VAUGHAN, D. J.; CRAIG, J. R. **Mineral chemistry of metal sulphides.** Cambridge University Press, Cambridge, England. 1978

WINNER, R. W.; FARREL, M. P. **Acute and chronic toxicity of copper to four species of *Daphnia*.** Journal of the Fisheries Research Board of Canada, 33(8): 1685-1691. 1976

YONG, R. N. **Geoenvironmental engineering: contaminated soils, pollutant fate and mitigation.** CRC Press. Boca Raton, FL, 307p. 2000

YONG, R. N.; MULLIGAN C.N. **Natural attenuation of contaminants in soils.** Lewis Publisher, CRC Press. Boca Raton, FL., 319p. 2004

YONG, R. N.; WARKENTIN, B.P. **Principles of contaminant transport in soils.** Elsevier Science Publishers. 1992

ZAGATTO, P.A.;BERTOLETTI, E. **Ecotoxocologia aquática: princípios e aplicações.** Editora Rima. São Carlos.486p. 2008

ZHOU, Q; ZHANG. J.; FU. J.; SHI. J.; JIANG G.. **Biomonitoring: an appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem.** Analytica chimica acta. v. 606, p. 135-150, 2008.