

**ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS NA BACIA
DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE (SP-PR): ESTRATÉGIAS
PARA A REMEDIAÇÃO DA ÁREA DE DISPOSIÇÃO DE
REJEITOS DA MINA DO ROCHA**



Andréia Márcia Cassiano

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP
EXEMPLAR REVISADO
Data de entrada no Serviço: 14/01/02
Ass.: *Guilherme*

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências da Engenharia Ambiental.

ORIENTADORA: Prof^a D^{ra}. Maria Lúcia Calijuri

SÃO CARLOS – SP

2001

DEDALUS - Acervo - EESC



31100036853

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Geóloga **ANDREIA MARCIA CASSIANO**

Tese defendida e julgada em 12-11-2001 perante a Comissão Julgadora:



Prof. Tit. **MARIA LUCIA CALIJURI (Orientadora)**
(Universidade Federal de Viçosa - UFV)

Aprovada



Prof. Tit. **NILSON GANDOLFI**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

aprovada



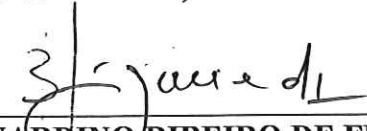
Prof. Dr. **IVALDO LUIZ GAETA ESPÍNDOLA**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

aprovado




Prof. Tit. **PAULO MILTON BARBOSA LANDIM**
(UNESP/Campus de Rio Claro)

aprovado




Prof. Dr. **BERNARDINO RIBEIRO DE FIGUEIREDO**
(Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP)

aprovada



Prof. Doutor **IVALDO LUIZ GAETA ESPÍNDOLA**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
em Ciências da Engenharia Ambiental



JOSÉ CARLOS A. CINTRA
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Na ribeira deste rio
Ou na ribeira daquele
Passam meus dias a fio
Nada me impede, me impele
Me dá calor ou dá frio

Vou vendo o que o rio faz
Quando o rio não faz nada
Vejo os rastros que ele traz
Numa seqüência arrastada
Do que ficou para trás

Vou vendo e vou meditando
Não bem no rio que passa
Mas só no que estou pensando
Porque o bem dele é que faça
Eu não ver que vai passando

Vou na ribeira do rio
Que está aqui ou ali
E do seu curso me fio
Porque se o vi ou não vi
Ele passa e eu confio

FERNANDO PESSOA

À minha mãe Tereza, por me ensinar a
acreditar nos sonhos e assim poder realizá-los;

à minha irmã Fernanda, com quem me sinto
menina e sempre vou brincar e rir;

ao meu irmão Fernando, que muito me estimulou a
percorrer o caminho das letras e da busca pelo conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. **Marcelo Pereira de Souza**, pela receptividade nos primeiros contatos e por ter propiciado meu ingresso neste doutorado; ao Professor Dr. **Fazal Hussain Chaudhry** por ter acreditado no meu potencial e ter estimulado a minha permanência no programa e à Professora Dra. **Maria do Carmo Calijuri**, por ter auxiliado a concepção desta pesquisa e, por conseguinte, a finalização da mesma. À Professora Dra. **Maria Lucia Calijuri**, pela confiança, estímulo e profissionalismo e a todos do Laboratório de Pesquisa em Sistemas de Informações Geográficas (LabSIGeo) da Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa (UFV), principalmente à **Juliana Lorentz**, **Anderson Meira** e **Eduardo Bhering** pela receptividade, disposição e ensinamentos sobre Sistemas de Informações Geográficas.

À CAPES, pela bolsa de estudo.

Ao Professor Dr. **Antônio Mozeto**, pelas sugestões de utilização de testes de toxicidade; ao Professor Dr. **Evaldo Gaeta Espíndola**, pelas sugestões e críticas com relação à concepção dos experimentos, além da amizade e ao Professor Dr. **Bernardino Figueiredo**, pela apoio dado no início desta pesquisa e pela companhia e orientação durante a expedição de campo.

À **Fernanda Cunha**, **Mônica Paoliello** e **Mário Domingos**, pela oportunidade em poder acompanhá-los durante suas coletas e ao **João Baptista**, técnico da CPRM, morador de Iporanga, guia e excelente técnico de campo, além de contador de histórias.

À **Diana Lima**, pela possibilidade de ter me levado a conhecer e admirar de perto o minúsculo e belo mundo biológico e pelos ensinamentos dos rigorosos procedimentos laboratoriais; à **Clarice Paschoal**, **Carol Dornfeld** e **Suze Rodgher** pela agradável convivência durante meses de trabalho no laboratório e à **Juliana Costa** e ao **Caio Almeida** pelo auxílio durante a execução das análises estatísticas dos testes de toxicidade.

À Professora Dra. **Margarita Moreno** (Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP – Rio Claro) pela disposição em acompanhar a interpretação dos difratogramas de raios-X.

À todos os funcionários do Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (CRHEA), ao **Betão**, pela ajuda no campo; ao **Amândio**, **Marcelo** e **Miro**, pelo auxílio e sugestões durante a execução dos experimentos; à **América**, pelos ensinamentos laboratoriais; à **Lucy** pelo auxílio nas análises; à **Claudete** pela solicitude, à **Mara** por ter levado mais brilho para o CRHEA e a **Dona Catarina** e o Sr. **Maurício** pelo carinho.

Às irmãs mais velhas que encontrei fora da família e que sempre vão fazer parte da minha vida: **Mirna**, **Bia**, **Cidinha** e **Rio**; à convivência enriquecedora e feliz com as novas irmãs **Celina**, **Luciana** e **Rachel**. Especialmente ao **Victor**, pelo apoio, carinho e paciência; por ficar muito bem ao meu lado.

Aos queridos amigos **Maurício Leite**, **Paula Petracco**, **Tatiana Walter**, **Caê Marinelli**, **Vitinho Ranieri**, **Elisa Madi**, **José Muller**, **Evandro Moretto**, pelos momentos de descontração e compreensão.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xi
RESUMO	xiii
<i>ABSTRACT</i>	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. O QUE MOTIVOU A PESQUISA	1
1.2. OBJETIVOS	2
1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO	3
2. CONTAMINAÇÃO POR METAIS A PARTIR DE ÁREAS DE MINERAÇÃO: DO DIAGNÓSTICO À REMEDIAÇÃO	5
\ 2.1. METAIS E A ATIVIDADE MINERAL	5
\ 2.2. TRANSPORTE E CICLAGEM DE METAIS.....	8
\ 2.3. ESPECIAÇÃO E DISPONIBILIZAÇÃO DOS METAIS.....	11
2.4. AVALIAÇÃO DE RISCO E OS TESTES DE TOXICIDADE	14
2.5. ESTRATÉGIAS DE REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS	16
3. DIAGNÓSTICO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS NA BACIA DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE	20
3.1. INTRODUÇÃO	20
3.2. FISIOGRAFIA DA ÁREA DE ESTUDO	21
\ 3.3. GEOLOGIA E MINERAÇÃO	26
3.4. IMPACTO DA ATIVIDADE MINERAL	27
3.5. MATERIAL E MÉTODOS	29
3.5.1. INVESTIGAÇÃO DE CAMPO, COLETA E ANÁLISES LABORATORIAIS.....	29
3.5.2. TRATAMENTO COMPUTACIONAL E GERENCIAMENTO DOS DADOS	30
3.6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
3.6.1. ANÁLISE GERAL DO BANCO DE DADOS	36
3.6.1.1. ÁGUA	36
\ 3.6.1.1.1. Metais.....	36
\ 3.6.1.1.2. Variáveis Físicas e Químicas.....	45
3.6.1.2. SEDIMENTO	59
3.6.1.3. DISCUSSÃO.....	59
3.6.2. ANÁLISE GERAL POR SEGMENTO	66
3.6.2.1. ÁGUA	66
\ 3.6.2.1.1. Metais.....	66
3.6.2.1.2. Variáveis Físicas e Químicas	68
3.6.2.2. SEDIMENTO	69
3.6.2.3. DISCUSSÃO	72
3.6.3. ANÁLISE ESPAÇO-TEMPORAL	76
3.6.3.1. RIO RIBEIRA DE IGUAPE E ESTUÁRIO	76
3.6.3.1.1. ÁGUA	76
3.6.3.2. SEDIMENTO	80
3.6.3.3. DISCUSSÃO	86
3.7. CONCLUSÕES	87

4. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, QUÍMICA E TOXICOLÓGICA DOS REJEITOS DA MINA DO ROCHA, ADRIANÓPOLIS, PR	89
4.1. INTRODUÇÃO	89
4.2. ÁREA DE ESTUDO	90
4.3. ASPECTOS DA FISIOGRAFIA, GEOLOGIA E MINERALIZAÇÃO	92
4.4. MATERIAIS E MÉTODOS	93
4.5. RESULTADOS	96
4.6. DISCUSSÃO.....	102
4.7. CONCLUSÕES	103
5. AVALIAÇÃO DE ALTERNATIVAS PARA A REMEDIAÇÃO DA ÁREA DE DISPOSIÇÃO DE REJEITOS DA MINA DO ROCHA, ADRIANÓPOLIS, PR.....	106
5.1. INTRODUÇÃO	106
5.2. ÁREA DE ESTUDO	108
5.3. METODOLOGIA	109
5.3.1. COLETA DAS AMOSTRAS	109
5.3.2. EXPERIMENTOS EM MICROCOSMOS	109
5.3.3. ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA RETIRADAS DOS TANQUES	110
5.3.4. BIOENSAIOS COM AS AMOSTRAS DE ÁGUA RETIRADAS DOS TANQUES	112
5.3.5. ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE REJEITOS E SOLOS RETIRADAS DOS TANQUES PÓS-EXPERIMENTO	114
5.3.6. BIOENSAIOS COM AS AMOSTRAS DE REJEITOS RETIRADAS DOS TANQUES PÓS-EXPERIMENTO	116
5.4. RESULTADOS	116
5.4.1. EXPERIMENTO DE LIXIVIAÇÃO EM TANQUES	116
5.4.2. EXPERIMENTO COM COBERTURA ÚMIDA	123
5.4.3. MATERIAL RETIRADO DOS EXPERIMENTOS	129
5.5. DISCUSSÃO	137
5.5.1. A DINÂMICA DA ÁGUA NOS SUBSTRATOS FORMADOS PELOS REJEITOS	137
5.5.2. A EFICIÊNCIA DA UTILIZAÇÃO DE COBERTURAS SECAS.....	139
5.5.3. A EFICIÊNCIA DA UTILIZAÇÃO DE COBERTURAS ÚMIDAS	140
5.5.4. AVALIAÇÃO DO RISCO DAS ALTERNATIVAS PROPOSTAS	141
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	144
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	148
APÊNDICES	

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1. Dispersão dos metais das áreas mineralizadas até seu destino final como poluente difuso em solos, sedimentos e locais de disposição de resíduos.....	6
FIGURA 2.2: Distribuição de metais entre uma fase sólida e fase dissolvida.....	9
FIGURA 2.3. Exemplos de potenciais riscos, caminhos e alvos.....	15
FIGURA 3.1. Mapa da área de estudo – Bacia do Rio Ribeira de Iguape.....	22
FIGURA 3.2. Subdivisão geomorfológica.....	24
FIGURA 3.3. Planície meândrica do Rio Ribeira de Iguape com suas várzeas.....	25
FIGURA 3.4. Plantações de banana nas várzeas do Rio Ribeira de Iguape.....	25
FIGURA 3.5. Distribuição em categorias (1 a 5) dos resultados de metais na água da Bacia do Rio Ribeira de Iguape.....	38
FIGURA 3.6. Distribuição em categorias (1 a 5) dos resultados de análises de metais na água do Ponto 7 – Estação da Rede de Monitoramento da CETESB – Itioca.....	38
FIGURA 3.7. Distribuição em categorias (1 a 5) dos resultados de análises de metais na água do Ponto 15 – Estação de Monitoramento da CETESB em Registro.....	38
FIGURA 3.8. Concentrações de Pb na Água do ponto 7.....	39
FIGURA 3.9. Concentrações de Pb na Água do ponto 15.....	40
FIGURA 3.10. Concentrações de Cd na Água do ponto 7	41
FIGURA 3.11. Concentrações de Cd na Água do ponto 15	42
FIGURA 3.12. Concentrações de Zn na Água do ponto 7	43
FIGURA 3.13. Concentrações de Zn na Água do ponto 15.....	44
FIGURA 3.14. Concentrações de Cu na Água do ponto 7	46
FIGURA 3.15. Concentrações de Cu na Água do ponto 15.....	47
FIGURA 3.16. Concentrações de Ni na Água do ponto 7	48
FIGURA 3.17. Concentrações de Ni na Água do ponto 15.....	49
FIGURA 3.18. Concentrações de Cr na Água do ponto 7	50
FIGURA 3.19. Concentrações de Cr na Água do ponto 15.....	51
FIGURA 3.20. Concentrações de Fe na Água do ponto 7.....	52
FIGURA 3.21. Concentrações de Fe na Água do ponto 15.....	53
FIGURA 3.22. Concentrações de Mn na Água do ponto 7.....	54
FIGURA 3.23. Concentrações de Mn na Água do ponto 15.....	55
FIGURA 3.24. Concentrações de Ba na Água do Ponto 7.....	56
FIGURA 3.25. Concentração de Ba na Água do Ponto 15.....	57
FIGURA 3.26. Condutividade Elétrica no Ponto 7.....	58

FIGURA 3.27. Oxigênio Dissolvido no Ponto 7.....	60
FIGURA 3.28. Vazão do Rio Ribeira no Ponto 7.....	61
FIGURA 3.29. Condutividade Elétrica no Ponto 15.....	62
FIGURA 3.30. Oxigênio Dissolvido no Ponto 15.....	63
FIGURA 3.28. Vazão do Rio Ribeira no Ponto 15.....	64
FIGURA 3.32. Distribuição em categorias dos resultados de metais nos sedimentos da Bacia do Rio Ribeira de Iguape.....	65
FIGURA 3.33. Concentrações de chumbo (Pb) na água do Rio Ribeira de Iguape obtidas nos anos 1980, 1986, 1989 e 1996.....	77
FIGURA 3.34 Concentrações de chumbo (Pb) nos sedimentos do Rio Ribeira de Iguape obtidas nos anos de 1980, 1986, 1990 e 1998.....	81
FIGURA 4.1. Usina de concentração e pilhas de minério da Mina do Rocha abandonadas (direita) e Ribeirão do Rocha (esquerda da foto).....	91
FIGURA 4.2. Resultados da análise de FRX das amostras de sedimento.....	98
FIGURA 4.3. Concentração letal média (CL50-48h) das amostras de rejeito do topo (RT), meio (RM) e base (RB) das pilhas para o microcrustáceo <i>Daphnia similis</i> e respectivo intervalo de confiança.....	102
FIGURA 5.1. Tanques experimentais: 1 a 4 de lixiviação com recipientes para os lixiviados e 5 e 6 com cobertura úmida.....	110
FIGURA 5.2. Retirada de amostras dos tanques pós-experimento utilizando-se amostrador de sedimentos do tipo <i>corer</i>	115
FIGURA 5.3. Fatias retiradas de cada nível para análises químicas (FRX), metais biodisponíveis e de toxicidade pós-experimento.....	115
FIGURA 5.4. Resultados de dureza, alcalinidade, CE (a) e pH 9 (b) obtidos nos lixiviados do Tanque 1.....	117
FIGURA 5.5. Resultados de dureza, alcalinidade, CE (a) e pH 9 (b) obtidos nos lixiviados do Tanque 2.....	117
FIGURA 5.6. Resultados de dureza, alcalinidade, CE (a) e pH 9 (b) obtidos nos lixiviados do Tanque 3.....	118
FIGURA 5.7. Resultados de dureza, alcalinidade, CE (a) e pH 9 (b) obtidos nos lixiviados do Tanque 4.....	118
FIGURA 5.8. Concentrações de metais biodisponíveis nos lixiviados dos tanques T1 a T4.....	120
FIGURA 5.9. Parâmetros físico-químicos da água dos tanques 5 e 6.....	124
FIGURA 5.10. Concentrações de Pb, Fe e Zn potencialmente biodisponíveis obtidas no sobrenadante dos tanques 5 e 6 (a e b) e de Ca e Mg nos tanques 5 e 6 (c e d).....	126

FIGURA 5.11. Concentração letal média (CL50 – 48h) das amostras dos tanques 5 (a) e tanque 6 (b) a organismos de <i>Daphnia similis</i> e respectivos intervalos de confiança	128
FIGURA 5.12. Concentrações obtidas por FRX de Pb (%), S (%), Zn (ppm) e Cu (ppm) nas amostras retiradas dos tanques 1 a 6 do topo (RT1 a RT6), meio (RM1 a RM6) e base (RB1 a RB6), comparadas às concentrações nas amostras analisadas antes do experimento (RT, RM e RB).....	130
FIGURA 5.13. Concentrações obtidas por FRX de Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ e MnO (%) nas amostras retiradas dos tanques 1 a 6 do topo (RT1 a RT6), meio (RM1 a RM6) e base (RB1 a RB6), comparadas às concentrações nas amostras analisadas antes do experimento (RT, RM e RB).....	131
FIGURA 5.14. Concentrações obtidas por FRX de SiO ₂ , MgO e CaO (%) nas amostras retiradas dos tanques 1 a 6 do topo (RT1 a RT6), meio (RM1 a RM6) e base (RB1 a RB6), comparadas às concentrações nas amostras analisadas antes do experimento (RT, RM e RB).....	132
FIGURA 5.15. Concentrações de Pb, CU, Fe, Mn, Mg e Zn potencialmente disponíveis obtidas nas amostras retiradas pós-experimento dos tanques 1 a 6 do topo (T1T a T6T), meio (T1M a T6M) e base (T1B a T6B), comparadas às concentrações nas amostras analisadas antes do experimento (RT, RM e RB).....	134
FIGURA 5.16. Concentrações letais média (CL50 - 48h) obtidas após a exposição de <i>D. similis</i> às várias diluições das amostras (%) do topo (RT1 A RT6), meio (RM1 a RM6) e base (RB1 a RB6) retiradas dos tanques pós-experimento, comparadas às CL50 obtidas para as amostras antes da colocação nos tanques (RT, RM e RB).....	136

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1. Efeitos potenciais do chumbo, cobre, zinco, cádmio, arsênio e mercúrio na saúde.....	7
TABELA 2.2. Minerais de minérios não-ferrosos.....	12
TABELA 2.3. Mobilidade relativa e disponibilidade dos metais.....	14
TABELA 3.1. Histórico da produção e da contaminação dos principais locais de atividade mineira de chumbo na Bacia do Rio Ribeira de Iguape.....	28
TABELA 3.2. Valores limites de metais na água e de referência no sedimento utilizados para classificar os resultados colocados no banco de dados	32
TABELA 3.3. Resumo dos registros de amostragem de metais na água da Bacia de Iguape colocados no banco de dados.....	34
TABELA 3.4. Resumo dos registros de amostragem de metais no sedimento da Bacia do Rio Ribeira de Iguape colocados no banco de dados.....	35
TABELA 3.5. Classificação dos procedimentos de digestão ou análise utilizados pelos diferentes autores.....	36
TABELA 3.6. Parâmetros físico-químicos e % de resultados de análises de metais na água classificados como categoria 3 (superior ao limite CONAMA) com relação ao número total de análises de cada elemento nos segmentos.....	66
TABELA 3.7. Distribuição em % dos resultados de análises de metais no sedimento classificados como categoria 3 (superior ao valor de referência) com relação ao número total de análises de cada elemento nos diferentes segmentos.....	70
TABELA 4.1. Resultados semi-quantitativos obtidos por FRX do rejeito da Mina do Rocha.....	97
TABELA 4.2. Resultados da análise química total (FRX) de amostras de sedimentos do Ribeirão do Rocha coletados a montante e ao lado da pilha de rejeitos.....	99
TABELA 4.3. Concentrações potencialmente biodisponíveis de alguns metais presentes nos rejeitos da Mina do Rocha.....	100
TABELA 4.4. Resultados do bioensaio de toxicidade nas amostras de rejeitos do topo (RT), meio (RM) e base (RB) das pilhas de rejeitos da Mina do Rocha utilizando a alga <i>Selenastrum capricornutum</i>	101
TABELA 5.1. Resultados do bioensaio de toxicidade utilizando a alga <i>Selenastrum caricornutum</i> nas amostras do lixiviado dos tanques T1, T2, T3 e T4 retiradas no 1º dia de experimento (primeira coleta).	122
TABELA 5.2. Performance reprodutiva individual e populacional dos organismos-teste nos bioensaios crônicos com <i>Ceriodaphnia dubia</i>	123
TABELA 5.3. Resultados do bioensaio de toxicidade utilizando a alga <i>Selenastrum capricornutum</i> nas amostras do sobrenadante retirados dos tanques 5 e 6 em 30 de maio e 2 de junho.....	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- APHA – American Public Health Association
- C – controle
- CE – condutividade elétrica
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
- CL50 – concentração letal mediana
- CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente
- CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
- CRHEA – Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada
- DRX – Difractometria de Raios X
- EAA – Espectrofotômetro de Absorção Atômico
- Eh – potencial redox
- EIA – Estudo de Impacto Ambiental
- FRX – Fluorescência de Raios X
- ICRCL – Interdepartmental Committee on the Redevelopment of Contaminated Land
- IGC – Instituto Geográfico e Cartográfico
- IGCE – Instituto de Geociências e Ciências Exatas
- IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas
- LabSIGeo – Laboratório de Pesquisa em Sistemas de Informações Geográficas
- Mt – milhões de toneladas
- NBR – Norma Brasileira Registrada
- OD – oxigênio dissolvido
- pH – potencial hidrogeniônico
- ppm – partes por milhão
- PR – Paraná
- r – crescimento populacional
- RB – amostra de rejeito da base
- RM – amostra de rejeito do meio
- rpm – rotações por minuto

RT – amostra de rejeito do topo

S – amostra de solo

SP – São Paulo

T – tanque

TL – teste de lixiviação

UFV – Universidade Federal de Viçosa

UHE – Usina Hidroelétrica

UNESP – Universidade Estadual de São Paulo

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

USA – Estados Unidos de América

USP – Universidade de São Paulo

WHO – World Health Organization

RESUMO

CASSIANO, A. M. (2001). *Estudo da contaminação por metais na Bacia do Rio Ribeira de Iguape (SP-PR): estratégias para a remediação da área de disposição de rejeitos da Mina do Rocha*. São Carlos, 2001, 159p. Tese de Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

O principal objetivo do presente trabalho foi o de propor estratégias para a remediação de uma das áreas fontes de contaminação por metais na Bacia do Rio Ribeira de Iguape. Assim, inicialmente foi efetuado um diagnóstico da contaminação na área de estudo que possibilitou a elaboração de uma análise espaço-temporal da contaminação por metais na bacia e a identificação das atuais fontes destes elementos para os ecossistemas naturais. A partir da escolha de uma destas fontes, qual seja a área de disposição de rejeitos de mineração de chumbo-prata (Pb-Ag) da Mina do Rocha, foram feitas caracterizações químicas, mineralógicas e toxicológicas (bioensaios) dos resíduos e conduzidos experimentos em microcosmos que buscaram simular tanto a permanência destes rejeitos em pilhas quanto a sua inundação, já que existe uma proposta de implantação de uma represa no local para geração de energia (Usina Hidrelétrica de Tijuco Alto). O trabalho concluiu que a forma de disposição atual das pilhas é totalmente inadequada e que a submersão dos rejeitos também é desaconselhada, pois propiciaria a liberação de metais para a água e colocaria em risco a sobrevivência de organismos planctônicos de água doce que constituem a base da cadeia alimentar deste ecossistema. A alternativa proposta pelo presente trabalho sugere a retirada dos rejeitos do local e sua disposição de maneira que permaneçam insaturados e protegidos da ação de processos erosivos. Uma possível alternativa seria a colocação do material no interior das galerias subterrâneas da Mina do Rocha. No entanto, a implantação desta medida exigiria um estudo detalhado a respeito da influência do lençol freático ou de outros dutos d'água no local. Outras alternativas consideradas adequadas envolvem a utilização de técnicas de estabilização/solidificação e disposição em aterros de resíduos perigosos de acordo com as normas e exigências legislativas existentes.

PALAVRAS-CHAVE: metais, mineração, resíduos, remediação, bioensaios, geoquímica ambiental.

ABSTRACT

CASSIANO, A. M. (2001). *Study of the contamination by metals in Rio Ribeira de Iguape Basin (SP-PR): strategies for the remediation of an area of waste disposal of Rocha Mine*. São Carlos, 2001, 159p. Doctorate Thesis in the subject of Environmental Engineering Sciences - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

The aim of the present work was to propose strategies for the remediation of one of the contamination sources by metals in the Rio Ribeira de Iguape Basin. Initially a diagnosis of the contamination was made in the study area, which allowed for a space-temporal analysis of the contamination by metals in the basin and the identification of the present sources of such elements for natural ecosystems. The lead-silver waste disposal site of Rocha Mine was chosen as a test area for the suggestion of remediation strategies, where chemical, mineralogical, and toxicological (bio-essays) characterization of the wastes were carried out. Experiments were conducted in order to simulate the stability of the wastes in piles and their immersion, since there is project of the construction of a dam for energy generation in this place (Usina Hidrelétrica de Tijuco Alto). The study concluded that the present localization of the waste piles is inadequate and their submersion is also inadvisable, propitiating the liberation of metals to the water and threatening the survival of plankton organisms in the water. The alternative proposed in the present work suggests the removal of the waste from the area and their proper disposal so that they remained unsaturated and protected from erosive processes. A possible alternative is to locate them within the subterranean galleries of the Rocha Mine. Other alternatives proposed involve stabilization/solidification techniques and disposal of dangerous wastes in landfills according to the norms and requirements of related legislation.

Keywords: metals, mining, wastes, remediation, bio-essays, environmental geochemistry.

1. INTRODUÇÃO

1.1. O QUE MOTIVOU A PESQUISA

Na região do Alto Vale do Rio Ribeira, a atividade mineral de Pb-Zn-Ag teve início na década de 20, persistindo até metade da década de 90 do século XX. Ao longo do seu desenvolvimento observa-se que pouco foi feito para conciliar a atividade mineral com a manutenção dos ecossistemas naturais. Durante décadas os efluentes resultantes do processamento mineral, além de rejeitos, foram lançados diretamente nos rios. Após a proibição destas práticas, estes resíduos passaram a ser dispostos ao longo de drenagens naturais sem quaisquer medidas de contenção. A partir da década de 80 e início da década de 90 do século passado, ainda durante a atividade mineral, foram efetuados vários levantamentos na bacia do Rio Ribeira, desde o alto curso até sua foz (CETESB s.d.; TESSLER *et al.* 1987; EYSINK *et al.* 1988; LOPEZ 1989; CETESB 1991a), sendo detectada a ocorrência de uma contaminação regional por metais.

Devido à hipótese de que as atividades de mineração de Pb-Zn-Ag, localizadas no alto curso do Rio Ribeira seriam responsáveis pela contaminação, passou-se à fase de investigação local e regional e, subseqüentemente, confirmação desta (FERREIRA 1994; CETESB 1996a; SILVA 1997; MORAES 1997). Os problemas ambientais resultantes da operação de minas e usinas, conjugados a um cenário econômico desfavorável para os metais explotados na região, conduziram à paralização de todos os empreendimentos minerais de Pb-Ag da região em meados da década de 90.

Desde a desativação da atividade o que se observa na área das minas é um cenário de abandono, evidenciado tanto pela presença de resíduos sólidos com conteúdo metalífero dispostos sem a utilização de qualquer técnica de controle, quanto pela presença de teores de metais na água e no sedimento acima de limites estabelecidos para a preservação da vida aquática (CORSI 1998; CUNHA & FIGUEIREDO 1999; CUNHA *et al.* 2000; CETESB 2000).

Em vista da falta da sistematização dos dados existentes e de estudos que busquem alternativas para a situação, o presente trabalho teve como meta não apenas caracterizar a contaminação, mas efetuar um diagnóstico geral e verificar quais são as potenciais fontes atuais da contaminação de metais na Bacia do Rio Ribeira de Iguape. Além disso, o estudo de maior detalhe em uma destas potenciais fontes identificadas, qual seja, uma área de disposição de rejeitos de minérios de Pb-Ag, procurou entender a mobilização de alguns metais nas pilhas e

avaliar como ocorre o fluxo destes para as drenagens naturais. A caracterização destes rejeitos incluiu, ainda, a realização de testes toxicológicos em ambiente aquático e de experimentos em microcosmos. Todos estes estudos serviram para caracterizar os rejeitos, verificar alguns dos potenciais riscos da sua presença e propor estratégias para a sua remediação.

A concretização deste último objetivo foi uma forma encontrada de tentar avançar nas pesquisas da região, já que também existem outras áreas de disposição de rejeitos com características próximas a abordada. Acredita-se que, caso venham a ser reunidos esforços para a remediação destas áreas, estes poderiam se valer de algumas das informações obtidas no presente estudo.

Além disso, espera-se que o trabalho possa, de alguma forma, auxiliar na avaliação do impacto ambiental do projeto existente para a área escolhida, qual seja, o da implantação da Usina Hidrelétrica de Tijuco Alto. Este projeto prevê a inundação da área onde hoje estão dispostos os rejeitos estudados e até a época da conclusão desta tese encontrava-se em processo de licenciamento ambiental junto ao IBAMA.

1.2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi propor estratégias para a remediação de uma das áreas fontes de contaminação de metais identificadas na Bacia do Rio Ribeira de Iguape (SP-PR).

Para atingir este objetivo principal os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- a) levantamento do histórico da contaminação na região;
- b) diagnóstico da contaminação por metais na bacia por meio da constituição de um banco de dados contendo resultados de análises de metais na água e no sedimento de rio, tratamento computacional e análise;
- c) análise espaço-temporal da contaminação por metais na bacia e identificação das fontes atuais destes elementos para os ecossistemas naturais;
- c) caracterização química, mineralógica e toxicológica dos rejeitos de uma das áreas fontes de contaminação;
- d) avaliação dos processos físicos e geoquímicos responsáveis pela retenção ou mobilidade dos metais;

e) avaliação do risco potencial que a área fonte estudada apresenta para os ecossistemas aquáticos.

1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho foi dividido em quatro capítulos, sendo que o primeiro constitui o suporte científico que norteou o desenvolvimento da pesquisa. O segundo capítulo trata do diagnóstico da contaminação por metais na bacia do Rio Ribeira de Iguape. Para a concretização deste diagnóstico foi conduzido um levantamento bibliográfico (dissertações, teses, mapas, relatórios e trabalhos publicados) relacionado a localização das principais jazidas exploradas, histórico da mineração na região, principais tipos de minérios, tipos e quantidades de resíduos sólidos gerados, além de informações sobre as características do meio físico local (geologia, geomorfologia, clima, ocupação do solo, etc.). Também foram efetuadas duas expedições de campo para coletas de dados no local, observações de campo (localização, extensão das áreas de disposição de resíduos sólidos, proximidade de corpos d'água, etc) e coleta de amostras para análises laboratoriais.

A constituição de um banco de dados utilizando um Sistema de Informações Geográficas (SIG), o tratamento computacional e a análise sob o ponto de vista espacial e temporal possibilitou a realização deste diagnóstico. Todos os dados acerca das concentrações de metais foram confrontados aos níveis de referência que estabelecem limites máximos para estes contaminantes (na água e nos sedimentos de rio) afim de verificar a existência de riscos para o ambiente.

Assim, a partir deste diagnóstico, o local de disposição de rejeitos da Mina do Rocha foi escolhido para um estudo de maior detalhe. A quantidade de rejeitos, a área ocupada por estes, sua forma de disposição, a permanência destes no local e a proposta de uso futuro da área influenciaram a decisão. O Capítulo 3 trata da caracterização química, mineralógica e toxicológica destes rejeitos. Os métodos empregados abrangeram a coleta de dados de campo, análises químicas e mineralógicas laboratoriais e testes de toxicidade.

Constatada a periculosidade dos rejeitos à biota aquática e o potencial risco a que a comunidade local encontra-se exposta, verificou-se a necessidade urgente de remediação da área. No quarto Capítulo, foram executados experimentos em microcosmos com o intuito de definir os principais processos físicos e químicos responsáveis pela retenção ou disponibilidade

dos contaminantes na área piloto e avaliar propostas existentes para a remediação desta. A partir de análises químicas da água e de rejeitos e testes de toxicidade afim de prever a existência de potenciais riscos de poluição aquática, foi possível avaliar as propostas colocadas e propor estratégias para a remediação da área.

2. CONTAMINAÇÃO POR METAIS A PARTIR DE ÁREAS DE MINERAÇÃO: DO DIAGNÓSTICO À REMEDIAÇÃO

2.1. METAIS E A ATIVIDADE MINERAL

Metais e elementos-traço tóxicos podem ser liberados naturalmente dos minérios da crosta terrestre, entretanto, a atividade de mineração potencializa muito esta liberação, pois retira do seu equilíbrio geoquímico massas de material rico nestes elementos. Fora do seu equilíbrio, este material tende a reagir com os demais compartimentos (hidrosfera, atmosfera e biosfera) e a ser transportado ou transformado, persistindo e causando efeitos sobre o ambiente por muito tempo, mesmo após o controle das suas fontes de emissão (SALOMONS 1995).

Os possíveis focos de dispersão dos metais até estes alcançarem o seu “lugar de repouso” na superfície terrestre, desde a retirada do minério até a disposição dos resíduos gerados pela própria atividade (lavra e beneficiamento) e pelos usos dos seus produtos pela sociedade são indicados na FIGURA 2.1.

Como pode ser observado na figura, a poluição por elementos tóxicos é associada a vários aspectos da indústria que extrai e processa minérios metalíferos (FREEDMAN 1995). Geralmente estes minérios são finamente moídos e submetidos a processos de concentração (magnética ou por processos de flotação), resultando em sub-produtos, denominados na literatura internacional de *tailings* (KELLY 1988). Estes rejeitos de mineração, apesar de serem considerados resíduos, podem conter grandes concentrações de metais e, caso ocorram associados a sulfetos, podem ainda ter sua toxicidade aumentada (BANKS *et al.* 1996; GRAY 1997).

Entre os elementos que ocorrem naturalmente, os que mais tem sido associado a efeitos tóxicos são o chumbo (Pb), o arsênio (As), o cádmio (Cd) e o mercúrio (Hg). Alguns elementos-traço são indubitavelmente necessários ao homem, tais como o cobalto (Co), o selênio (Se), o zinco (Zn), o cromo (Cr), o cobre (Cu) e o molibidênio (Mo). Entretanto, apesar de serem essenciais em pequenas quantidades para o crescimento normal e saudável tanto de plantas, como de animais ou ambos, podem causar efeitos deletérios em altas doses (ALLOWAY 1995; FREEDMAN 1995; ASWATHANARAYANA 1995). Na TABELA 2.1 são apresentados alguns efeitos potenciais destes elementos sobre a saúde.

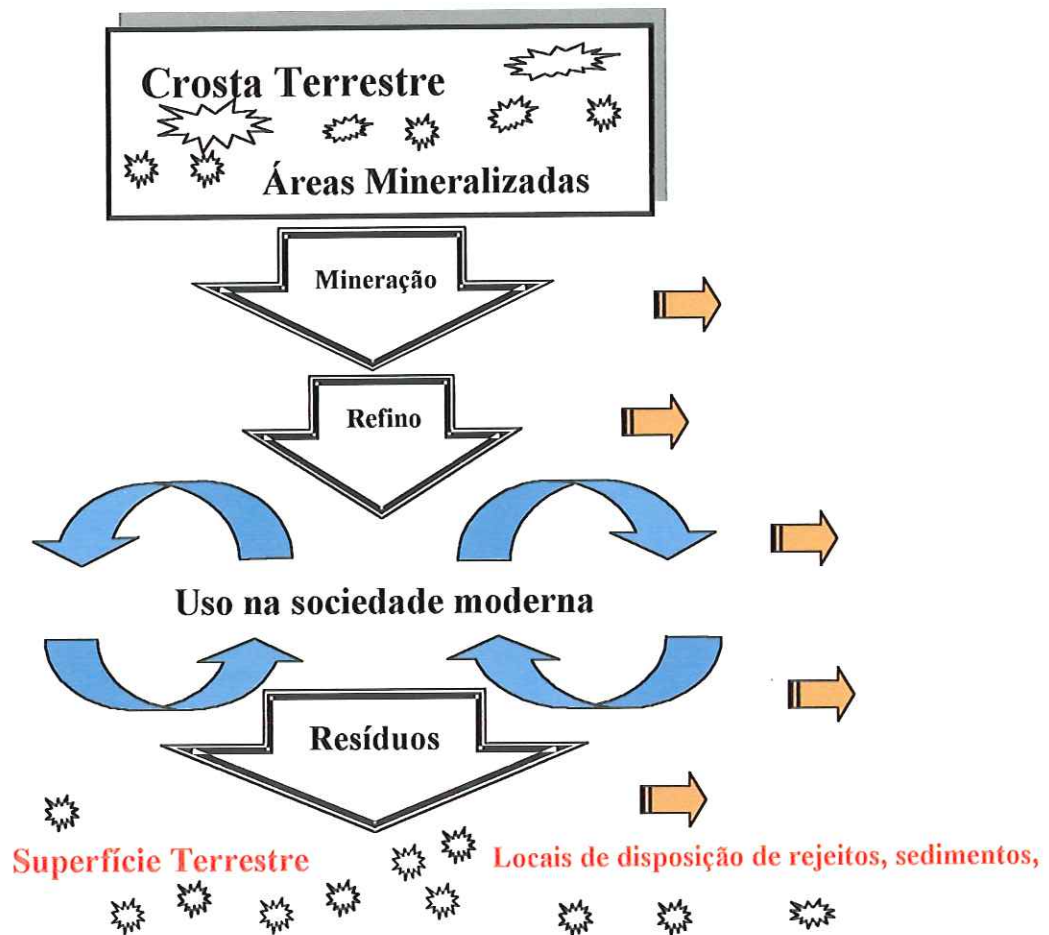


FIGURA 2.1. Dispersão dos metais das áreas mineralizadas até seu destino final como poluente difuso em solos, sedimentos e locais de disposição de resíduos (SALOMONS 1995)

TABELA 2.1. Efeitos potenciais do chumbo, cobre, zinco, cádmio, arsênio e mercúrio na saúde (ASWATHANARAYANA 1995; ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD 1987; CETESB 1988).

Elemento	Alguns efeitos potenciais sobre a saúde
Chumbo (Pb)	cansaço; irritabilidade; anemia; tontura; dor de cabeça; tremores musculares; transtornos sensoriais; perda da memória; transtornos abdominais; mudanças de comportamento em crianças; inibição da biossíntese de hemáceas; redução das funções neurofisiológicas
Cobre (Cu)	irritação e corrosão das mucosas; irritação do sistema nervoso central; depressão; danos hepático e renal; irritação gastrointestinal
Zinco (Zn)	vômitos; desidratação; dor abdominal; náusea, perda da coordenação muscular; insuficiência renal
Cádmio (Cd)	descoloração dos dentes; perda do paladar; dores lombares e nas pernas; anemia, enfisema; doenças cardiovasculares, câncer de próstata e de pulmão, aberrações cromossômicas; osteomalacia com osteoporose
Arsênio (As)	debilidade muscular geral; perda do apetite e náusea; inflamação das mucosas dos olhos, nariz, laringe; anemia; cirrose; úlceras; enfisema e fibrose; câncer de pele e de pulmão; aberrações cromossômicas; hiperpigmentação; neuropatia periférica; lesões no sistema cardiovascular; perda da sensibilidade nas extremidades.
Mercúrio (Hg)	tremores; ataxia, perda da sensibilidade nas extremidades e ao redor da boca; diminuição do campo visual; dificuldade auditiva; surdez; paralisia; perda da fala; cegueira; coma; morte

Além de rejeitos com elevado conteúdo de metais, as áreas de disposição de minério e concentrados ou a própria área de lavra constituem áreas fontes destes elementos. A recuperação destas áreas fontes de contaminação exige um entendimento do comportamento específico dos metais com relação às condições locais (clima, mineralogia, geologia, pedologia, geoquímica, topografia e atividade biológica) que influenciam os parâmetros físico-químicos (pH, Eh, temperatura, condutividade, OD) reinantes e, conseqüentemente, os processos de interação existentes (LAROCQUE & RASMUSSEN 1998).

Estes processos de interação de natureza química e biogeoquímica são decorrentes da interação da água, gases, fases minerais, organismos e plantas e podem ser classificados em processos de incorporação/retenção (absorção, adsorção, precipitação e complexação) ou de liberação/disponibilização (dessorção, dissolução, solubilização). No caso da liberação esta pode ser apenas temporária, podendo o metal liberado em solução ser novamente incorporado em nova substância (SALOMONS & FÖRSTNER 1984).

Assim, a complexidade que envolve o estudo de áreas contaminadas é bastante elevada devido à diversidade dos contaminantes, das vias de contaminação (aérea, hídrica, através dos solos, por contato direto, pelas plantas, pela cadeia alimentar, etc.), do quadro geológico e hidrogeológico dos diferentes locais, além do uso atual e futuro da área considerada (MARKER *et al.* 1994). Em função desta complexidade, vários trabalhos têm postulado a necessidade do estabelecimento de alguns procedimentos específicos para abordar o problema de áreas contaminadas, como o diagnóstico de áreas contaminadas, envolvendo a identificação, caracterização das fontes de contaminação e determinação da extensão da área contaminada; a avaliação de risco potencial (ambiental e humano) e a proposição de estratégias de remediação (MARKER *et al.* 1994; POMPÉIA 1994; HARRIS & HERBERT 1994; FAILEY & SCRIVENS 1994 e JENKINS *et al.* 1995).

2.2. TRANSPORTE E CICLAGEM DE METAIS

Nos sistemas aquáticos os mecanismos ou processos físicos químicos e biológicos de interação têm sido amplamente estudados (GIBBS 1977, SALOMONS & FÖRSTNER 1984, ALLARD *et al.* 1987). Na geosfera, esses processos ocorrem nos substratos dos sistemas naturais (solos, sedimentos, rochas) e também naqueles constituídos artificialmente (pilhas de resíduos, barragens de rejeitos), tanto nas zonas vadasa, quanto saturada.

As relações existentes entre o sistema aquático e os demais substratos (sedimentos, solos, rejeitos) são de extrema importância pois na interface sólido/líquido ocorrem relevantes processos que também influenciam a disponibilização dos metais para os seres vivos. A distribuição dos metais entre a fase sólida e fase solúvel é mostrada na FIGURA 2.2.

Além dos processos químicos que influenciam a retenção e disponibilização dos metais pesados, os fenômenos geológicos de caráter mais físico também devem ser considerados pois, contribuem para a disponibilização (aporte) e mesmo atenuação de metais nos sistemas. As partículas estão sujeitas a estes fenômenos desde o momento da sua remoção por erosão, passando pelo período de trânsito pela coluna d'água até sua decantação (sedimentação), indo até às primeiras fases da diagênese do sedimento (KELLY 1988).

Ao ser transportado no meio aquoso, conforme ocorram mudanças nas condições físico-químicas do meio, principalmente trocas de Eh e pH, os metais podem precipitar-se, passando para o compartimento sólido. Os locais onde ocorrem tais mudanças têm sido denominados de barreiras geoquímicas. As causas mais comuns de formação dessas barreiras incluem a interação

das águas com os sólidos, mistura com outras águas e aumento ou diminuição na concentração de gases (SALOMONS & FÖRSTNER 1984).



FIGURA 2.2. Distribuição de metais entre a fase sólida e fase dissolvida (ALLARD *et al.* 1987).

As variadas circunstâncias hidrológicas também afetam as concentrações dos metais, principalmente quando estes estão associados a particulados nos sistemas dos rios. Assim, no período de altas vazões as concentrações de metais tendem a diminuir devido ao efeito da diluição, exceto é claro, se as áreas vulneráveis de serem erodidas estiverem contaminadas (SALOMONS 1995).

Apesar de ser mais comum a entrada dos metais nos rios na forma de partículas, também podem ser carreados como espécies dissolvidas. Dessa forma, quando entram nos rios, geralmente são adsorvidos em particulados ou, abaixo certas condições, precipitados. Uma vez associado às fases sólidas, os metais podem ser transportados por grandes distâncias até a sua sedimentação.

O termo sorção é usado para referir-se aos fenômenos de absorção (assimilação no volume), adsorção (assimilação física, eletrostática ou química na superfície) e co-precipitação ou solução sólida, que nem sempre são facilmente distinguidos (MOORE & RAMAMOORTHY

1984; ALLARD *et al.* 1987). O fenômeno de adsorção ocorre quando uma espécie (íon, átomo ou molécula sólida, líquida ou gasosa) é atraída e capturada pela superfície externa de uma partícula sólida através de forças físico-químicas. Essa captura promove a acumulação de materiais amorfos na superfície das partículas adsorventes, principalmente quando essas partículas possuem carga superficial negativa e elevada superfície específica, como os minerais de argila e matéria orgânica.

A co-precipitação é definida como uma precipitação simultânea de um agente químico em conjunção com outros elementos. O mecanismo de co-precipitação ou solução sólida compreende a assimilação de componentes secundários (p.e. metais) por precipitados recém-formados que possuam uma grande superfície reativa. Esses, ao precipitarem capturam os cátions disponíveis (SPOSITO 1983). Da mesma forma que o mecanismo de adsorção, seu oposto é denominado de dessorção. Como exemplo, podem ser citados os oxihidróxidos de Fe e Mn precipitados em ambientes oxidantes que facilmente capturam íons de metais que estejam disponíveis, de forma que estes últimos são co-precipitados em conjunto com os oxihidróxidos (FÖRSTNER 1990).

Uma vez sedimentados, os metais poderão posteriormente, ser liberados. KELLY (1988) destacou que a “perda” de metais dos sedimentos para a coluna d’água pode ocorrer através de três formas: a) através da ciclagem biogeoquímica; b) por turbulência ou c) por liberação através da biota. O primeiro é talvez mais provável em águas profundas onde existem pronunciados ciclos redox, enquanto que, os dois últimos estão associados com as partes mais rasas de lagos e rios.

Assim, em condições redutoras e anaeróbicas, podem ser formados sulfetos insolúveis de metais. Contudo, caso ocorra ressuspensão ou mistura dos sedimentos (causada por ventos, por exemplo), colocando-os sob maior oxidação, os sulfetos serão desestabilizados e poderão liberar os metais para os sedimentos. Estes, subsequentemente, poderão ser adsorvidos e/ou co-precipitados em formas menos solúveis. Caso haja reversão das condições físico-químicas, propiciando o estabelecimento de uma interface anaeróbica entre os sedimentos e a água, os metais poderiam vir a ser liberados de novo e, havendo enxofre disponível, sulfetos metálicos poderiam também ser precipitados novamente.

Os processos de co-precipitação e/ou adsorção dos metais ao longo dos rios podem ser considerados como uma atenuação natural da concentração de metais nas águas, embora abaixo de condições favoráveis os metais adsorvidos podem também ser dessorvidos e serem liberados em solução (KWONG *et al.* 1997).

Conforme destacou CIDU *et al.* (1997), apenas os processos naturais de atenuação não agem eficientemente no controle dos metais em áreas onde estes estejam sendo adsorvidos. Os processos de dessorção são mais lentos que os de sorção mas, apesar disso, podem agir com uma fonte contaminante de longa duração, podendo exigir extensos períodos para a recuperação da água e do solo.

Como pode ser visto o comportamento dos metais entre os compartimentos coluna d'água e sedimento dos sistemas aquáticos é caracterizado por uma elevada complexidade devido ao grande número de possíveis interações químicas existentes. No estudo da contaminação de ecossistemas por metais, o entendimento desses processos possibilita uma melhor previsão da forma de ocorrência destes (especiação), sua transferência e transformação nos compartimentos, a previsão do seu destino e sua possível ciclagem nos ecossistemas atingidos. Pode consequentemente, ainda, auxiliar na proposição de formas de remediação para as áreas atingidas.

2.3. ESPECIAÇÃO E DISPONIBILIZAÇÃO DOS METAIS

Os metais existem na natureza em diferentes formas químicas e, atualmente, é largamente reconhecido que os caminhos no ambiente e a toxicidade de um elemento são dependentes da espécie química em que ele se encontra (ASWATHANARAYANA 1995). O impacto ao ambiente causado por uma espécie química de um metal pode, então, ser mais significativo do que o causado por sua concentração total. Desta forma, deve ser ressaltado que a especiação de um metal, mais que a sua concentração total, é a chave para o entendimento dos seus efeitos sobre a biosfera (KELLY 1988; ASWATHANARAYANA 1995).

Na água os metais podem ocorrer em três principais formas químicas: a) íon livre; b) ligado ou complexado a microsolutos de origem orgânica e/ou inorgânica e; c) associado a macrosolutos, material coloidal e particulado (RAMAMOORTHY & RUST 1978). Os principais ligantes inorgânicos são os íons bicarbonato, hidróxido, carbonato, sulfato e fosfato e os orgânicos são os compostos húmicos e fúlvicos. De forma geral, os metais são propensos a se complexarem com estes ligantes, em vista da sua estrutura atômica ser favorável à ligação com moléculas polares (BORMA *et al.* 1996).

Nas substâncias sólidas naturais (rochas, restos biológicos, sedimentos) os metais podem estar incorporados em diferentes fases minerais (sulfetos, carbonatos, arseniados, óxidos, etc). Nos minérios ocorrem concentrações naturalmente altas de minerais com conteúdo destes

elementos que podem ser aproveitados economicamente, sendo então, denominados de minerais de minério. A TABELA 2.2 mostra alguns dos mais comuns minerais de minérios e os metais a eles associados (ALLOWAY 1995).

TABELA2.2. Minerais de minérios não-ferrosos (ALLOWAY 1995)

Elemento	Minerais de minério	Metais associados
Ag	Ag ₂ S, PbS	Au, Cu, Sb, Zn, Pb, Se, Te
As	FeAsS, AsS	Au, Ag, Sb, Hg, U, Bi, Mo, Sn, Cu
Cd	ZnS	Zn, Pb, Cu
Cr	FeCr ₂ O ₄	Ni, Co
Cu	CuFeS ₂ , Cu ₅ FeS ₄ , Cu ₂ S, Cu ₃ AsS ₄ , CuS, Cu (nativo)	Zn, Cd, Pb, As, Se, Sb, Ni, Pt, Mo, Au, Te
Hg	HgS, Hg (nativo), minérios de Zn	Sb, Se, Te, Ag, Zn, Pb
Pb	PbS	Ag, Zn, Cu, Cd, Sb, Tl, Se, Te
Sb	Sb ₂ S ₃ , Ag ₃ SbS ₃	Ag, Au, Hg, As
Se	minérios de Cu	As, Sb, Cu, Ag, Au
U	U ₃ O ₈	V, As, Mo, Se, Pb, Cu, Co, Ag
Zn	ZnS	Cd, Cu, Pb, As, Se, Sb, Ag, Au, In

No estudo da determinação da especiação química dos metais nas águas naturais, podem ser aplicados métodos químicos (modelos de cálculo de equilíbrio, voltametria, diálise, extração seletiva) e físicos (ultracentrifugação, ultrafiltração) que separam as diferentes espécies de acordo com o seu tamanho (KELLY 1988). A ultrafiltração, amplamente utilizada devido à simplicidade do procedimento, distingue a especiação em meio aquoso entre frações “filtrável” e “particulado”. O material particulado, por esta definição, inclui não apenas os minerais sólidos e cristais de metais mas também os metais adsorvidos em ácidos húmicos e outras superfícies e incorporados em organismos. A fração filtrável inclui principalmente os íons livres (KELLY 1988).

Para a investigação da especiação dos metais nos sólidos, três formas de abordagens são disponíveis: a) técnicas instrumentais; b) técnicas de separação física utilizando as variações de densidade, tamanho da partícula, área superficial e magnetismo; e c) uso de reagentes químicos que extraem seletivamente os elementos das fases diferentes (ASWATHANARAYANA 1995). Dentre as técnicas instrumentais destaca-se a utilização de microscópio eletrônico de varredura, microscópio ótico, microsonda eletrônica, difratometria de raio x, etc.

O procedimento da extração seletiva vem sendo bastante utilizado para a identificação das fases às quais os metais se encontram associados, tanto nos sedimentos quanto no material em suspensão. Geralmente, são obtidas as concentrações de metais nas seguintes fases: a) forma trocável (levemente adsorvidas); b) associados a carbonatos; c) associados a oxihidróxidos de Fe e Mn; d) associados a matéria orgânica ou sulfetos, ou ainda; e) retidos em uma matriz mineral (fração residual) (GIBBS 1977; KELLY 1988; HERR & GRAY 1997; LICHT 1998).

A fração adsorvida, também denominada trocável, é considerada como sendo a mais primária e imediatamente disponível para os seres vivos depois da espécies livres ou iônicas, devido à alta reversibilidade dos processos associativos entre os metais e o material particulado (SALOMONS & FÖRSTNER 1984). Podem ser incluídos nesta fração os metais adsorvidos nas superfícies de minerais de argila, carbonatos, óxi/hidróxidos de Fe e Mn e matéria orgânica. Os dois últimos ocorrem comumente formando películas (*coating*) sobre o material particulado em suspensão, de modo que aumentam significativamente a superfície reativa destas partículas; a presença de ambos nas águas pode exercer um importante papel no controle da distribuição dos metais pesados entre os constituintes terrígenos.

SALOMONS (1995) propôs uma classificação das associações dos metais em alta, média, baixa e não disponível para os seres vivos, procurando dar uma interpretação qualitativa da mobilidade e biodisponibilidade para as várias frações (TABELA 2.3). Nota-se, entretanto, que esses tipos de esquemas de especiação dão apenas uma primeira impressão da reatividade dos metais sobre os sedimentos, bem como, informação qualitativa, já que esta reatividade pode, sob mudanças de condições, ser potencializada ou atenuada como visto no item anterior.

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

Muitos estudos têm mostrado que a influência dos metais à biota é melhor relacionada não à concentração total destes nos sedimentos adjacentes, e sim às frações extraídas de forma relativamente fácil (TESSIER & CAMPBELL 1987). A extração de metais dos sedimentos com HCl 0,1M tem sido utilizada na remoção de metais potencialmente disponíveis para o

metabolismo de organismos aquáticos. Esse método tem produzido resultados que apresentam correlações satisfatórias com os bioensaios (COOPER & MORSE 1998).

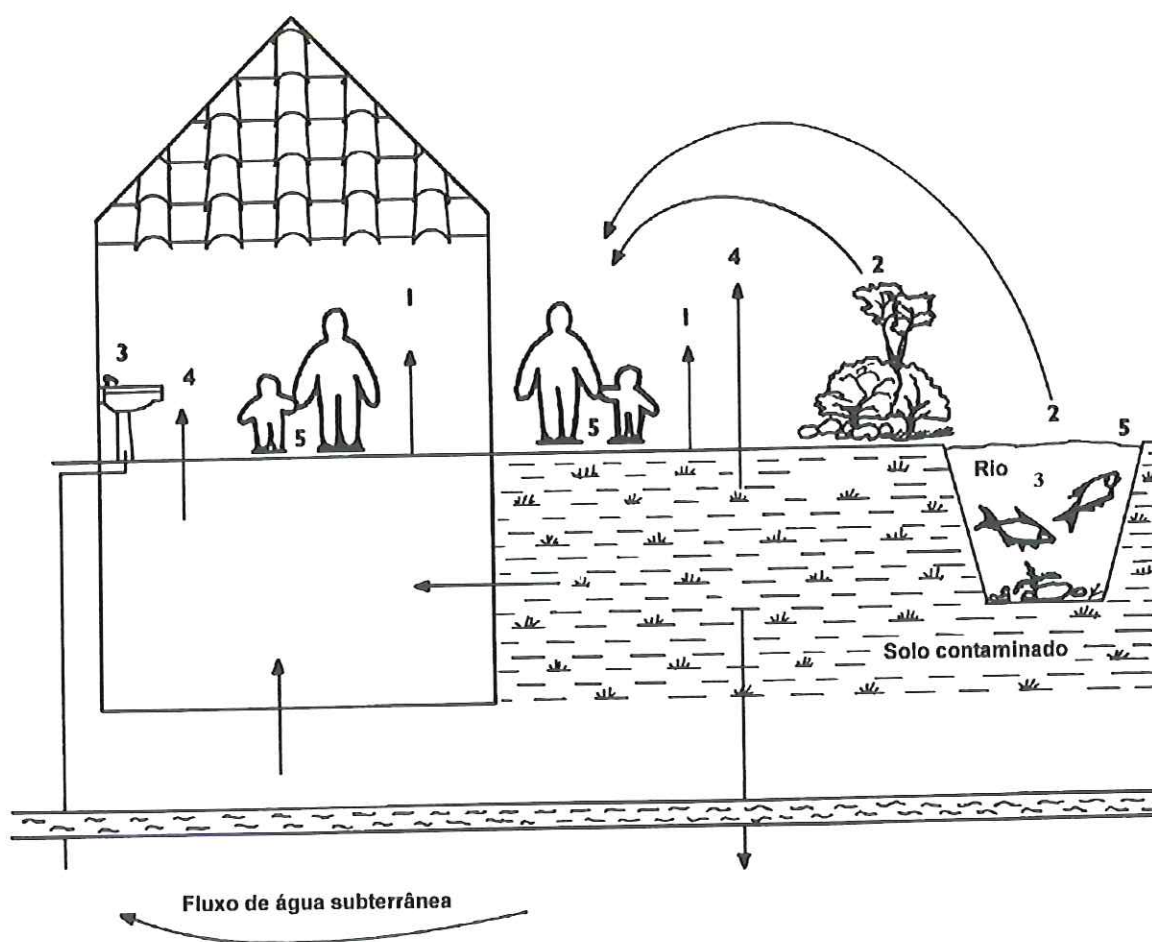
TABELA 2.3. Mobilidade relativa e disponibilidade dos metais (SALOMONS 1995)

Espécie e associação dos metais	Mobilidade dos metais
Cátions trocáveis	Alta. Mudanças na maior composição catiônica (p.e. ambientes estuarinos) podem causar a liberação devido a troca de íons
Compostos de metais associados com óxi-hidróxidos de Fe e Mn	Média. Mudança nas condições de oxi-redução (condições redutoras) podem causar a liberação mas, se houver S disponível, sulfetos insolúveis podem ser formados
Associados a substâncias orgânicas	Média. Depois da decomposição da matéria orgânica, em ambientes altamente oxidados
Associados a fase sulfetada	Fortemente dependente das condições ambientais, ou seja, em ambientes oxigenados, ocorre a oxidação dos sulfetos e liberação
Presos na estrutura cristalina de minerais	Baixa. Depois da alteração ou decomposição

2.4. A AVALIAÇÃO DE RISCO E OS TESTES DE TOXICIDADE

Existem várias maneiras de efetuar uma avaliação do potencial de risco de áreas contaminadas. As formas mais tradicionais para efetuar esta avaliação correspondem a confrontação dos níveis dos contaminantes observados com níveis de referência (HARRIS & HERBERT 1994). Recentemente, tem se procurado utilizar métodos de análises que determinem as concentrações das frações biodisponíveis de metais, tanto em água quanto em sedimentos. Entretanto, nota-se ainda a ausência do estabelecimento de valores de referência para este tipo de análise.

Por outro lado, a confirmação da existência dos riscos associados a uma determinada área ocorre apenas se existirem caminhos para que estes contaminantes possam alcançar alvos biológicos. A FIGURA 2.3. apresenta exemplos de potenciais riscos, caminhos e alvos que podem ser relevantes para a avaliação do risco que estas áreas podem causar. A partir da definição da existência da relação fonte → caminho → alvo e da existência de um potencial risco para os organismos vivos, pode ser feita uma estimativa de risco.



Caminhos possíveis:

Ingestão:	de solos/poeiras contaminadas 1 de alimento contaminado 2 de água contaminada 3
Inalação:	de partículas de solo/poeira/vapor 4
Contato direto:	com solo/poeira ou água contaminada

FIGURA 2.3. Exemplos de potenciais riscos, caminhos e alvos (HARRIS & HERBERT 1994)

Pode-se dizer então que a presença de metais em níveis que ultrapassam os valores de referência ou em altas concentrações biodisponíveis na água ou nos sedimentos de rio, além da classificação de resíduos como perigosos, constituem indicações de que os ecossistemas locais estejam sujeitos a potenciais riscos de poluição. A presença de contaminantes acima dos limites estabelecidos para a água e sedimento de rio, por exemplo, seria um indício de que os contaminantes estariam alcançando alvos biológicos, tais como, organismos aquáticos. Neste caso, tem sido muito comum a utilização de espécies fito e zooplanctônicas como organismos-teste, que constituem a base da cadeia alimentar destes ambientes.

Existem dois caminhos para a determinação da estimativa de risco (HARRIS & HERBERT 1994): a) avaliação de exposição e b) avaliação da toxicidade. A avaliação da exposição geralmente é feita utilizando-se de modelos e cálculos que consideram: a) a concentração do contaminante (p.e., no ar ou no alimento); b) a taxa de contato que depende da rota de exposição (p.e., ingestão, inalação, contato dermal); e c) a duração da exposição (FAILEY & SCRIVENS 1994).

A avaliação da toxicidade pode ser feita utilizando-se de testes de toxicidade que definem a relação dose-resposta, ou seja, as respostas biológicas deletérias de acordo com a exposição aos contaminantes. Após a execução destas estimativas é que se chega a avaliação final da existência de risco ou não, em geral, utilizando-se análises estatísticas. A variedade de pontos finais biológicos e a complexidade geral dos ecossistemas constituem as maiores dificuldades envolvidas neste tipo de análise (JENKINS *et al.* 1995).

A partir do entendimento de como os contaminantes ocorrem no local em estudo, quais os mecanismos de atenuação ou liberação destes, sua especiação e o risco que a sua presença coloca para a saúde humana e dos ecossistemas naturais; é possível traçar as melhores estratégias para a remediação destas áreas.

2.5. ESTRATÉGIAS DE REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS

As tecnologias de remediação incluem o emprego de métodos e técnicas de tratamento que destinam-se a eliminar, neutralizar, imobilizar, confinar ou transformar elementos ou substâncias contaminantes presentes nos solos e/ou águas subterrâneas e, assim, alcançar principalmente a estabilidade química do ambiente (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA 1990).

Não existe uma única terminologia de métodos de remediação ou classificação aceita universalmente, o que pode ser constatado pela grande quantidade de tentativas de classificação efetuadas por vários autores (ATTEWELL 1993; HARRIS & HERBERT 1994; SMITH *et al.* 1995; SUTHERSAN 1997). Dois grandes grupos de tecnologias de remediação reconhecidos são as tecnologias em *ex situ* e *in situ* (USEPA 1990; 1994; HARRIS & HERBERT 1994). A realizada *ex situ* é caracterizada por técnicas que promovem a remoção do solo para descontaminação e posterior reposição no local de origem ou disposição em aterro adequado; e a técnica *in situ* é realizada no local da contaminação.

HARRIS & HERBERT (1994) também classificam os métodos de remediação em dois grandes grupos: a) métodos baseados na engenharia civil e b) métodos baseados em processos químicos, físicos e biológicos para remover, destruir ou modificar contaminantes. Entre os métodos baseados na engenharia civil estão: a) contenção ou isolamento, utilizando sistemas de barreiras e; b) remoção, com a escavação e disposição em outro local (FARLEY & SCRIVENS 1994).

O tratamento por imobilização busca reduzir ou controlar a mobilidade dos contaminantes na matriz do solo ou, ainda, o fluxo dos contaminantes nas águas por meio de sistemas de barreiras (contenção ou isolamento). Este tipo de tratamento tem sido o mais amplamente pesquisado e aplicado. Exemplos de técnicas deste tipo de tratamento incluem desde sistemas de encapsulamento por estabilização/solidificação (NEDER 1998; SUTHERSAN 1997); construção e uso de áreas alagadas (*wetlands*) artificiais (BRODIE *et al.* 1988; WILDEMAN & LAUDON 1988; MITSCH & JORGENSEN 1989); utilização de sistema de coberturas úmidas (disposição dos rejeitos de forma subaquática em bacias construídas na forma de barragens); sistemas de coberturas secas (*solid covers*) (FILLION *et al.* 1990; CIM BULLETIN 1993; FAILEY & SCRIVENS 1994; LIN 1997), além dos tradicionais aterros.

As estratégias que envolvem apenas a utilização de métodos da engenharia civil, há muito vem sendo utilizada, mas a constatação de que muitas vezes apenas a utilização destas não é suficiente para a remediação da área, principalmente devido à reatividade dos contaminantes, tem conduzido para as pesquisas, desenvolvimento e aplicação de tratamentos que envolvam técnicas que utilizam-se de processos químicos, físicos e biológicos. Estes processos geralmente buscam a conversão dos contaminantes da matriz do resíduo sólido para uma forma menos tóxica.

A neutralização química dos contaminantes busca, através da adição de determinados compostos, regular as concentrações de íons hidróxido e hidrogênio nas soluções e assim

neutralizar sólidos que são excessivamente básicos ou ácidos (FENNESSY & MITSCH 1994). Um exemplo seria a adição de matéria orgânica ou corretivos com alta capacidade de retenção de íons (POMPÉIA 1994) ou, ainda, sistemas de microencapsulamento por adição de compostos que diminuem a reatividade do resíduo (EVANGELOU & CHAPPEL 1998; GEORGOPOULOU *et al.* 1996);

Com relação às tecnologias de tratamento biológico empregadas na remediação de áreas contaminadas os processos utilizados envolvem (SMITH *et al.* 1995; SUTHERSAN 1997): a) bioacumulação, processo de transferência do metal da matriz contaminada para a biomassa, podendo o metal ser acumulado em organismos vivos seletivos ou biomassas não vivas; b) oxirredução biológica, quando alguns microorganismos, através da sua atividade biológica, possuem a capacidade de condicionar o estabelecimento de condições redutoras ou oxidantes e assim causar a redução ou oxidação dos metais e c) metilização, processo através do qual organismos atacam o grupo metil (-CH₃) para formar metais inorgânicos.

As técnicas de tratamento físico basicamente se concentram na separação dos contaminantes. Em resíduos contendo metais, o processo de separação pode tanto recuperar estes elementos para outro reaproveitamento, como reduzir o volume dos rejeitos contendo esses contaminantes. As principais técnicas de tratamento físico *ex-situ* incluem a separação pirometalúrgica e hidrometalúrgica (flotação, separação magnética, separação gravimétrica, classificação por velocidade da sedimentação e peneiramento). Dentre as tecnologias físicas *in situ* de separação pode-se citar os processos de lavagem de solos (por meio de injeções e extração das soluções contaminadas) e tratamento eletrocinético (remoção dos metais e outros contaminantes do solo e das águas subterrâneas com a aplicação do campo elétrico em subsuperfície) (SMITH *et al.* 1995)

Ressalta-se que todos esses grupos de tecnologias apresentam interfaces entre seus diversos métodos e técnicas, sendo muitas vezes aplicadas de modo combinado. A análise das alternativas tecnológicas que podem ser adotadas para a remediação de sítios contaminados exige uma cuidadosa avaliação prospectiva sobre a possível efetividade que tais medidas terão na correção, minimização e estabilização da degradação, além da previsão da toxicidade.

Neste sentido, alguns tipos de experimentos podem auxiliar essa avaliação prospectiva, tais como, experimentos em microcosmos (GIDDINGS 1992), tais como, os testes de lixiviação ou intemperismo simulado (CLARIDGE & DOWNING 1993; SALOMONS 1995; MELLO & ABRAHÃO 1998; PINTO & NEPOMUCENO 1998).

Os estudos que utilizam modelos de sistemas aquáticos em vários graus de complexidade, conhecidos como microcosmos e mesocosmos, procuram simular os ecossistemas, ou parte deles, para avaliar o destino e o efeitos dos contaminantes nos mesmos, de modo a obter informações sobre as condições de variáveis ambientais e biológicas (HOFFMAN 1995). São mais úteis quando os estudos são direcionados para preocupações específicas na avaliação ambiental de um determinado produto (GIDDINGS 1992).

Os testes de intemperismo simulado ou cinéticos, buscam analisar o comportamento geoquímico de um determinado substrato sob condições de laboratório ou *in situ*, simulando as condições ambientais a que estariam submetidos. Envolvem a lixiviação de amostras representativas e monitoramento da qualidade da água ao longo de um período de meses ou anos (MELLO & ABRAHÃO 1998). Estes testes podem gerar importantes informações, tais como, as taxas de oxidação de minerais, confirmação do potencial de acidez e/ou neutralização e liberação de metais, previsão da qualidade da água. Além disso, podem avaliar, a longo prazo, o comportamento dos materiais ensaiados, já que podem simular condições aceleradas de reações (SALOMONS, 1995; PINTO & NEPOMUCENO, 1998). A utilização de coberturas secas ou úmidas tem sido comuns nestes tipos de testes, uma vez que também podem ser avaliadas quanto ao seu desempenho como forma de contenção (PINTO & NEPOMUCENO 1998, SHAW *et al.*, 1998; FILLION *et al.*, 1990; CIM BULLETIN 1993; LIN 1997).

Como pode ser observado, a utilização de experimentos podem subsidiar a escolha da alternativa tecnológica de remediação, avaliar o comportamento dos contaminantes, além de auxiliar o desenvolvimento de pesquisas e tecnologias que possam se tornar alternativas de remediação de sítios contaminados.

3. DIAGNÓSTICO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS NA BACIA DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE

3.1. INTRODUÇÃO

O Distrito Mineral de Pb-Zn-Ag do Vale do Rio Ribeira, situado na divisa dos estados do Paraná e São Paulo, foi um dos maiores produtores de chumbo do Brasil, com minas operando de 1920 a 1995 e usina de metalurgia de 1945 a 1995. Destacaram-se como maiores minas produtoras, as minas de Furnas, Panelas, Barrinha, Rocha, Perau e Canoas (FIGURA 3.1). Várias outras ocorrências foram identificadas não possuindo, entretanto, significado econômico. Durante o período de atuação das minas e usinas, cerca de 220.000t de Pb-Zn-Ag foram produzidos de um total de 3.000.000t de minério extraído das principais minas (DAITX 1996), gerando cerca de 2.780.000t de rejeitos (produto da concentração e da metalurgia), sem contar pilhas de estéril e minérios abandonadas.

Ao longo do desenvolvimento da atividade mineral observa-se que pouco foi feito para conciliar a atividade econômica com a manutenção dos ecossistemas naturais. A partir da década de 80 e início da década de 90 do século passado, ainda durante a atividade mineral, foram efetuados vários levantamentos na bacia do Rio Ribeira de Iguape, desde o alto curso até sua foz e em algumas sub-bacias (CETESB s.d., TESSLER *et al.*, 1987, EYSINK *et al.* 1988, LOPEZ 1989, CETESB 1991a, FERREIRA 1994), os quais detectaram a ocorrência de uma contaminação regional por metais. Desde a desativação da atividade, em meados da década de 90, o que se observa na área das minas é um cenário de total abandono, evidenciado tanto pela presença de resíduos sólidos com conteúdo metalífero dispostos sem a utilização de qualquer técnica de controle, quanto pela presença de teores de metais na água e no sedimento (CETESB 1996a, CETESB 1996b, MORAES 1997, SILVA 1997, CORSI 1998, LA ROSA 1999, CUNHA & FIGUEIREDO 1999, CUNHA *et al.* 2000, CETESB 2000).

Do exposto, observa-se que vários foram os trabalhos efetuados que procuraram caracterizar a contaminação por metais na bacia, entretanto, a ausência de uma sistematização dessas informações dificulta a elaboração de um diagnóstico mais consistente. Sendo assim, pretende-se, neste capítulo, efetuar este diagnóstico (POMPÉIA 1994). Para tanto, foi feita uma investigação da área de estudo (campo de reconhecimento), levantamento bibliográfico e composição de banco de dados. O tratamento, gerenciamento e integração computacional de todos os dados disponíveis foi feito utilizando um Sistema de Informações

Geográfica que permitiu uma avaliação espaço-temporal da contaminação e a identificação das atuais fontes de contaminação por metais na Bacia do Rio Ribeira de Iguape.

Também a partir do levantamento bibliográfico foi possível elaborar um histórico da mineração na região, identificar as principais jazidas exploradas, principais tipos de minérios, tipos e quantidade de resíduos gerados e obter informações sobre as características do meio físico regional (geologia, geomorfologia, hidrologia, clima, ocupação e uso do solo, etc.). Durante duas expedições de campo foram coletados dados *in situ* e amostras de água e sedimentos, as quais foram submetidas a análises laboratoriais quanto ao conteúdo de alguns metais. Estes dados também foram integrados ao banco de dados constituído.

3.2. FISIOGRAFIA DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo abrange a Bacia do Rio Ribeira de Iguape que possui cerca de 25.000km² e localiza-se nas regiões sudeste do Estado de São Paulo e leste do Estado do Paraná, aproximadamente entre as latitudes 23°50' e 25°30'S e longitudes 46°50' e 50°00'W (FIGURA 3.1).

Nas porções alta e média da bacia o relevo é montanhoso a escarpado e o curso principal e seus afluentes correm entre elevados divisores de água com até mais de 1000m de altitude. O relevo passa a ser mais suave na porção central da bacia, e já no seu baixo curso o rio Ribeira de Iguape corre de forma meandrante em altitudes inferiores a 100m entre vastas planícies aluviais e amplas várzeas até sua foz. Nos terrenos da extensa baixada litorânea ocorre a formação de canais e braços de mar, constituindo um complexo ecossistema de transição de ambiente marinho-continental, denominado Complexo Estuarino Lagunar de Iguape Cananéia, considerada pela UNESCO como reserva da biosfera.

O leito original do rio Ribeira de Iguape seguia até o Oceano Atlântico formando a Barra do Ribeira (FIGURA 3.1). Com a construção, em 1852, de um canal artificial cujo objetivo era facilitar o acesso da navegação ao porto de Iguape, o rio passou a desaguar no Mar Pequeno (SÃO PAULO 1989). Localizado entre o continente e a Ilha Comprida, esta região lagunar é ocupada por manguezais e constitui verdadeiro berçário e viveiro de uma ampla diversidade de espécies de organismos aquáticos (EYSINK *et al.* 1987; TESSLER *et al.* 1987). À época da sua construção o Valo Grande era uma passagem de quatro metros de largura mas em poucos anos, porém, a erosão fez sua largura chegar a 300 metros. Com o fechamento, feito com terra, em 1978, o rio retomou o seu canal original e houve uma rápida recuperação do ecossistema local, mas, como toda barragem, acabou responsabilizada por grandes enchentes na região, sendo novamente aberto em fevereiro de 1990 (CETESB

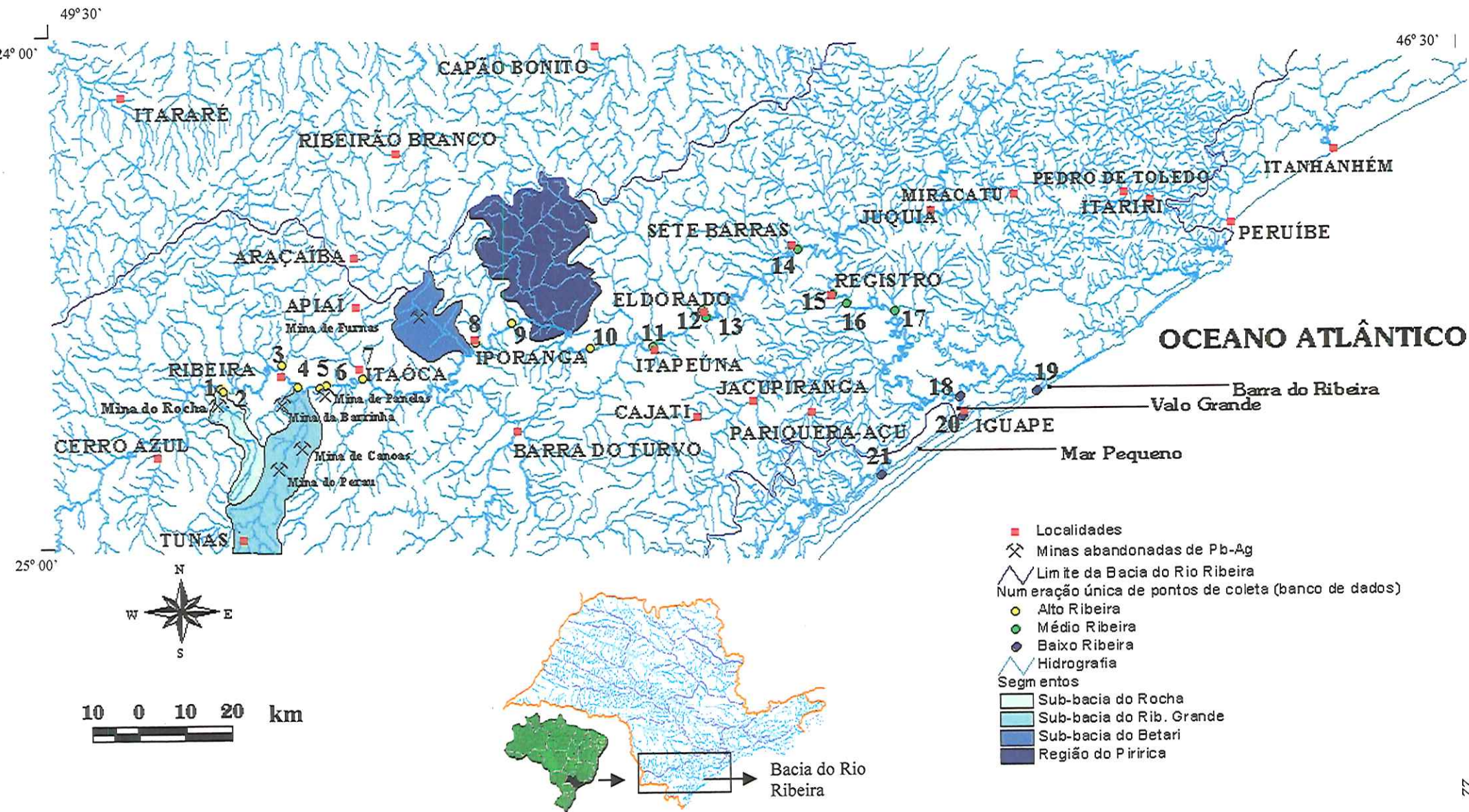


FIGURA 3.1. Mapa da Área de Estudo – Bacia do Rio Ribeira de Iguape

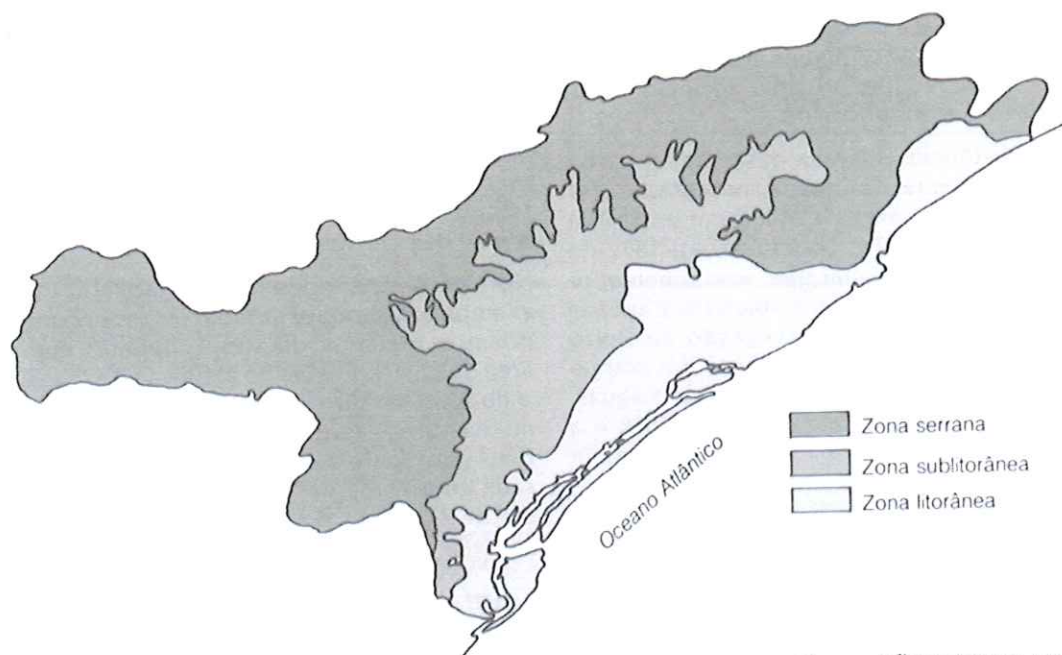
1991a; CETESB 1991b). Em 1991, um acordo entre prós e contra decidiu pela construção de uma barragem formada por uma ponte e comportas (que seriam abertas na época de chuvas). Todavia, somente a ponte foi construída e até hoje o Valo permanece aberto (PARABÓLICAS, 1998).

O deságüe do rio Ribeira no Mar Pequeno promove um aporte de água doce e carga de sedimentos que tem causado modificações na composição físico-química da água do Complexo Estuarino Lagunar de Iguape-Paranaguá e possíveis alterações nas condições ecológicas locais (CETESB 1991a). Considerando que alguns metais, como por exemplo o chumbo (Pb), estejam sendo liberados de fontes a montante e que seu aporte ocorra principalmente associado ao material em suspensão (MORAES 1997), com o Valo Grande aberto pode-se dizer que o ambiente local corre o risco de também estar sendo contaminado por metais com potencial tóxico.

O clima da bacia tem sido classificado como subtropical úmido a tropical úmido, com variações entre as zonas serrana e costeira. Os maiores volumes de chuvas precipitados, cerca de 3000mm anuais, coincidem com as maiores altitudes, chegando a 2000mm nas altitudes medianas e 1500mm nas áreas mais baixas. O período chuvoso é de setembro a março e o seco de abril a agosto, período este que as chuvas não ultrapassam os 50mm mensais. Até a cidade de Iporanga, a 240 km da foz, a descarga média do Rio Ribeira de Iguape é de $190\text{m}^3/\text{s}$ e a 100 km da sua foz, na cidade de Registro, a vazão média é $430\text{m}^3/\text{s}$ (SÃO PAULO 1989).

Os solos da região do alto curso do Rio Ribeira apresentam-se na forma de espessos pacotes sujeitos a vigorosos processos de erosão durante os eventos de pluviosidade intensa. Junto aos flancos dos vales predominam os pacotes sedimentares constituídos por colúvios e nas porções baixas os solos aluvionares e de várzea (BISTRICHI *et al.*, 1981).

Quanto à geomorfologia a Bacia do Rio Ribeira de Iguape está inserida, quase em sua totalidade, na Província Costeira e possui em seu âmbito as três zonas reconhecidas dentro desta província (IPT 1981), quais sejam: a) zona de Serrania Costeira, representada, principalmente, pelas Serra de Paranapiacaba a norte da bacia, Serrania do Ribeira, na porção central, oeste e sul da bacia e Serrania de Itatins, a leste da bacia; b) zona da Morraria Costeira, composta por morrotes e colinas que se destacam na planície aluvionar do trecho inferior do Rio Ribeira; e, c) zona das Baixadas Litorâneas. Estas três zonas correspondem aproximadamente às zonas Serrana, Sublitorânea e Litorânea mostrada na FIGURA 3.2 (SÃO PAULO 1989).



Fonte: SÃO PAULO 1989

FIGURA 3.2. Subdivisão geomorfológica

Ao longo do Rio Ribeira, a primeira zona abrange até aproximadamente a cidade de Itapeúna, a segunda zona abrange a porção situada entre esta cidade e jusante do deságüe do Rio Pariquera-Mirim, a partir do qual ocorre a terceira zona. Na Zona Serrana, predomina relevos escarpados (declividades de encostas superiores a 30%) e montanhosos (declividades superiores a 10%), recobertos principalmente por solos coluvionares e depósitos de tálus, nos quais o Rio Ribeira de Iguape corre em canal encaixado, predominantemente em contato com os flancos de morro de solos rochosos.

Na Zona Sublitorânea ocorrem morrotes e colinas distribuídos em manchas isoladas entre planícies aluviais, cuja elevações raramente se erguem acima de 100-120 metros do nível do mar. Na porção superior desta zona o rio ainda é encaixado mas já ocorre deposição em barras de pontas. Já na porção inferior drena uma planície meândrica circundado, principalmente por terrenos arenosos de origem marinha pleistocênica (FIGURA 3.3). Na Zona Litorânea ocorrem as planícies costeiras, compostas por sedimentos marinhos, flúvio-lagunares, de dunas, de mangue e de aluvião, constituindo uma planície meândrica que é influenciada por ciclos de marés. As planícies aluviais do Rio Ribeira que ocorrem tanto na Zona Sublitorânea, quanto na Litorânea, junto às margens do Rio Ribeira de Iguape e seus formadores, são sujeitas periodicamente a inundações (CETESB 1991a).

Na região de Adrianópolis e Apiaí a cobertura vegetal é relativamente rarefeita com amplas extensões de terras desmatadas, estando mais preservada nos intervalos. A partir de



FIGURA 3.3. Planície meândrica do Rio Ribeira de Iguape com suas várzeas
(Foto de Walter Dionísio, SÃO PAULO 1997)



FIGURA 3.4. Plantações de banana nas várzeas do Rio Ribeira de Iguape
(Foto de Walter Dionísio, SÃO PAULO 1997)

Apiáí em direção ao município de Iporanga ocorrem extensas manchas florestais remanescentes da Mata Atlântica.

Nas baixas e médias vertentes dos vale, o solo é ocupado por culturas de subsistência de feijão, milho, mandioca, ou ainda pelas culturas de chá ou banana. As amplas zonas de várzea do rio Ribeira de Iguape são intensamente ocupadas pela bananicultura. Entre Itapeúna e Eldorado, as plantações de bananas ocupam os locais onde o Rio Ribeira de Iguape forma barras. A partir de Eldorado até Registro, mas, principalmente próximo a Sete Barras, as plantações ocupam vastas áreas das planícies aluviais do Rio Ribeira (FIGURA 3.4). Já as plantações de chá ocupam porções da sub-bacia do Rio Jacupiranga entre Registro e Pariquera-Açu (INTITUTO GEOGRÁFICO E CARTOGRÁFICO 1982).

Na região do Complexo estuarino-lagunar de Iguape-Cananéia desenvolvem-se atividades de pesca de peixes e camarões, coleta de siris e caranguejos, além de atividade de maricultura de ostras; todas muito importantes para a sobrevivência e economia das comunidades caiçaras (CETESB 1988; CETESB 1991a).

3.3. GEOLOGIA E MINERALIZAÇÃO

A geologia da área de estudo é composta principalmente por rochas metavulcânicas e metassedimentares mesoproterozóicas dos grupos Açungui e Setuva, sobrepostas a um embasamento gnáissico-migmatítico mais antigo (CHIODI F^o *et al.* 1982; CHIODI F^o 1984, CAMPANHA 1991). Essas seqüências foram intrudidas por magmatismo granítico durante o Neoproterozóico e início do Paleozóico, sendo a região cratonizada no decorrer do Ordoviciano/Siluriano (CAMPANHA & SADOWSKI 1998).

Ainda durante o Paleozóico ocorreu a deposição dos sedimentos da Bacia do Paraná; no Mesozóico a região foi atingida pelas manifestações magmáticas de natureza alcalino carbonatítica, e; no Cenozóico ocorreu a sedimentação fluvial, litorânea e de transição estuarina. Sedimentos paleozóicos, pertencentes às formações Itararé e Furnas, afloram a noroeste do limite superior da bacia e os sedimentos cenozóicos principalmente no baixo Rio Ribeira e em toda a região litorânea.

As seqüências metavulcânicas e metassedimentares, que comportam as mineralizações de Pb-Zn, foram agrupadas por FLEICHER (1976) em dois modelos: do tipo Perau e do tipo Painelas. Nestas seqüências, tanto as mineralizações sulfetadas do tipo Perau quanto do tipo Painelas, ocorrem essencialmente associadas às rochas carbonáticas. Os minerais de minério primários mais comuns são a galena, esfalerita e pirita, com participação subordinada de calcopirita, pirrotita, bornita, calcosina, tetraedrita-tennantita e arsenopirita.

As mineralizações do tipo Perau, a qual pertencem as minas do Perau e Canoas, compreendem depósitos singenéticos e estratiformes de origem sedimentar-exalativa (DAITX *et al.* 1992, DAITX 1996). As mineralizações das minas de Painelas, Rocha, Furnas e Barrinha, pertencentes ao tipo Painelas, são epigenéticas e resultaram da remobilização hidrotermal de metais pré-existentes nas rochas do embasamento e supracrustais e subsequente precipitação em filões hospedados em rochas dolomíticas (FIGUEIREDO 2000).

Segundo TASSINARI *et al.* (1990), os dois tipos de mineralização possuem idades diferentes. Os depósitos do tipo Perau apresentam idades no intervalo entre 1,5-1,7 Ga e os depósitos do tipo Painelas são mais jovens com idades entre 1,1 e 1,4 Ga, ou seja, possuem entre si uma diferença de várias centenas de milhões de anos.

Apesar de não pertencerem ao Distrito Mineral de Pb-Zn-Ag do Vale do Ribeira, as ocorrências de ouro primário da região do Piririca são correlacionadas à mesma seqüência litoestratigráfica das mineralizações singenéticas de Pb-Ag-Zn (CHIODI F^o 1984), entretanto, a mineralização é do tipo filonar quartzo-carbonática, contendo pirita e arsenopirita, aos quais o Au se associa, além de calcopirita, pirrotita, esfalerita, galena, marcassita e sulfossais de As, Sb, Pb e Bi, encaixada em metapelitos (LA ROSA 1999).

3.4. IMPACTO DA ATIVIDADE MINERAL

Toda a produção do Distrito Mineral de Pb-Zn-Ag do Vale do Rio Ribeira foi integralmente processada pela usina metalúrgica de Painelas em atividade de 1945 a 1995. Conforme já exposto, durante o período de atuação das minas e usinas, cerca de 220.000t de Pb-Zn-Ag foram produzidos de um total de 3.000.000t de minério extraído das principais minas (Furnas, Painelas, Barrinha, Rocha, Perau e Canoas), gerando cerca de 2.780.000t de rejeitos (produto da concentração e da metalurgia), sem contar pilhas de estéril e minérios abandonadas. Entretanto, destaca-se que, durante a atividade da Usina de Painelas, foi freqüente a importação de concentrados de chumbo (FIGUEIREDO 2000), o que nos leva a imaginar que houve uma produção ainda maior de rejeitos. Esta colocação reveste-se de importância uma vez que até 1991 todo o rejeito produzido pela usina era lançado no Rio Ribeira de Iguape.

A partir de dados disponíveis na literatura, procurou-se expor na TABELA 3.1 um resumo do histórico da produção e da contaminação por metais das principais minas de chumbo do Distrito do Alto Vale do Ribeira.

TABELA 3.1. Histórico da produção e da contaminação dos principais locais de atividade mineira de chumbo na Bacia do Rio Ribeira de Iguape

Mina/Usina/Localização	descoberta (d), início (i), paralisação (p)	produção total	produção anual	potenciais foco de contaminação	observações
Mina de Furnas, 20km Iporanga, sub-bacia do Rio Betari	d: 1918 (1) i: 1920 (16) p: 1993 (9)	- até 1968: 7.000 a 8.000 t de Pb contido no minério (17) - total de aproximadamente 5000 t de Pb contido no minério (4)	- em 1979: 2.437 t de minério e 40t de minério (Pb, Ag e Au) (7)	- Pilhas de resíduos: 9 de estéreis c/ predominância de material calcário (2592,94m ³ ou 6093,5 t) e 3 de minério pirotoso (588,1m ³ ou 2081,87 t) (15)	- Há indícios na área da atuação de processos erosivos (9) - Em 1976 estava com a lavra interrompida (4) - O Grupo Trevo, proprietária da Companhia Argentifera Furnas (CAF) Min. Ind. e Com. S/A, foi autuado em 8/96 pelo órgão ambiental do estado de SP (20)
Mina de Panelas, 12km de Adrianópolis, às margens do Rio Ribeira	d: década de 30 (6) i: 1938 (6) p: 1987 (6)	- até 1976: 1.120.981t de minério c/ 79.499t de Pb (4) - até 1978: 1.200.00t de minério c/ 84.500t de Pb (21) - até 1982: 1.310.000 de minério c/ 90.300t de Pb contido (6) - até 1985: 1.330.000t de minério c/ 91.770t de Pb (10)	- em 1979: 29.294t de minério c/ 7144t de Pb (7) - em 1987: 13.000t de minério c/ 650t de Pb (6)	- Galerias, pilhas de estéreis e de rejeitos	- Produção intermitente até 1946 e contínua de 1947 até o fim da década de 80, Quando foi considerada exaurida (1) - A partir de 1972 a produção passou a declinar (1) - Em 1987 a mina estava em fase de exaustão (6)
Usina de Panelas, 12 km de Adrianópolis, às margens do Rio Ribeira	i: 1945 (7; 1) p: nov. 1995 (1)	-Foram processados cerca de 3.000.000 t de minério das principais minas da região, gerando 210.000t de Pb, 240t de Ag e 18.000t de no período de 1918 a 1995 (11)	- em 1980: 15.000t/ano de Pb refinado e 1000t/ano de escória, capacidade média anual de minério processado é de 72.000t/ano (7) - em 1986, foram importados cerca de 5.100 t de concentrado de chumbo (1)	- Pilhas de rejeitos (fundição e concentração) - os rejeitos da concentração ocupam uma extensão de 5 hectares (50.000m ²), altura de 3m (20) e possuem volume estimado de 300.000t (22)	- Pertencente a Plumbum S/A, atualmente encontra-se à venda - Desde 1954 todos resíduos eram lançados diretamente ,no Rio Ribeira de Iguape sem tratamento, ou seja, aproximadamente 5,5t/mês de elementos tóxicos (As, Cd, Pb, Cu, Cr e Zn) (18) - em 1991 o rejeito produzido passa a ser depositado em 2 tanques com capacidade individual de cerca de 80.000m ³ , evitando o lançamento direto no rio (19)
Mina do Rocha, 24km de Adrianópolis sub-bacia do Ribeirão do Rocha	d: 1939 (1) i: 1956 (1) p: 1995 (3)	- até 1976: 502.455t de minério c/ 29.752t de Pb (4) - até 1980: 577.634t de minério c/ 33.754t de Pb (5) - até 1985: 685.000t de minério c/ 42.470t de Pb (10)	- em 1965: 2.758t de Pb - em 1968: 60.000t de minério c/ 2.700t de Pb (5) - em 1976: 522t de Pb (1) - em 1978: 12.000t de minério (5) - em 1979: 15.364t de minério (7) - em 1986: 54.000t de minério c/ 3.180t de Pb (5) - em 1994: 12.240 t de minério c/ 720,9t de Pb (8)	- Local da lavra a céu aberto, galerias subterrâneas, planta de beneficiamento e pilhas de rejeitos - As pilhas de rejeitos resultantes da concentração ocupam uma área de cerca 300m de comprimento x 20m de largura x 7m de altura - o depósito de rejeito possui um volume de cerca de 40.000m ³ (23)	- Foi explorada pela Plumbum S/A de 1960 a 1979, quando então foi vendida à empresa Rocha Comércio e Exploração de Minério Ltda (5) - Pico de produção em 1965 (1), declinando a partir de 1971 (5) - Após 1979 houve aumento da produção (5) e em 1985 c/ a instalação de usina de concentração do minério por flotação, passou a ocupar a posição de maior produtora da região (1) - Em 1992 foi proibida de lançar os rejeitos no Rib. do Rocha, passando a acumulá-los ao lado do local de processamento (3)
Barrinha, 13km de Adrianópolis, sub-bacia do Ribeirão Grande	i: 1969 (2) p: 1995 (9)	- até 1976: 5.000t de minério c/ 985t de Pb (4)		- Local da lavra a céu aberto, pilhas de estéreis e de rejeitos da concentração (britagem e gravimetria). Estas com até 200m de comprimento x 5m de largura x 2,5 m de altura (9)	- O beneficiamento no local consistia de britagem e concentração por gravimetria. A polpa, colocada em tanques para decantação, após retirada era empilhada próximo à planta de beneficiamento (9) - de 1969 a 1975 o minério era produzido a partir de material coluvionar enriquecido e somente a partir do final de 1975 passou a ser produzido do minério in situ alterado (4)
Mina do Perau, 33km de Adrianópolis, sub-bacia do Ribeirão Grande	d: 1974 (12; 13) i: 1975 (12) p: 1986 (9)	- até 1976: 45.988t de minério c/ 3.950t de Pb (4) - até 1979: 98.580t de minério c/ 6.331t de Pb (12) - até 1985: 247.099 de minério c/ 16.061t de Pb (13)	- em 1979: 10.329t de minério (7) - em 1986: 18.000t de minério c/ 1.350t de Pb (13)	- Galerias subterrâneas e pilhas de estéreis e de minérios abandonadas (9) - Pilhas de estéreis com até 300m de comprimento x 5m de largura e 6m de altura (9)	- Por volta de 1920 foram descobertos indícios de mineralizações de cobre exploradas a céu aberto durante a Segunda Guerra (13) - Até 1977 a lavra foi efetuada a céu aberto passando, a partir deste ano a ser subterrânea (13) - Pertenceu até 1965 à Mineração Cimento Portland Rio Branco, quando então foi adquirida pela São Marcos Condutores Elétricos S/A (13)
Mina de Canoas 25km Adrianópolis, sub-bacia do Rib. Grande	d: 1980-1981 (14) i: 1988 (14) p: 1995 (9)	- até 1992: 150.000t de minério c/ 4.500t de Pb (14) - até 1995: 343.000t de minério c/ 9.604t de Pb (2; 1)		- Galerias e pilhas de esteréis e de minérios abandonadas (9) - Há indícios na área da atuação de processos erosivos (9)	- Altos teores de zinco do minério possibilitaram o seu aproveitamento econômico, tendo sido obtidos na Usina de Panelas, aproximadamente 18.000 t de concentrado, com teor de cerca de 50% de zinco (11).

(1) MORAES 1997, (2) DAITX 1996, (3) CETESB 2000, (4) FLEISCHER 1976, (5) ACCIARI et al. 1988, (6) ZACARELLI 1988, (7) CETESB s.d., (8) FERREIRA 1994, (9) CORSI 1998, (10) DAITX 1985, (11) PLUMBUM 1995 apud DAITX 1996 e CORSI 1998, (12) SILVA C. R. et al. 1982, (13) SILVA et al. 1988, (14) DAITX & VENUSSO 1992, (15) VENUSSO 1995 apud CORSI 1998, (16) LEONARDOS 1937 apud BARBOUR et al. 1988, (17) MELCHER 1968 apud MORAES 1997, (18) CETESB 1988, (19) CETESB 1991a, (20) CETESB 1996b, (21) ODAN et al. 1978, (22) MÁRIO TAGUSHI (comunicação verbal, empresário local), (23) CETESB – Recortes de Notícias.

Os dados de produção indicam que a Mina de Painelas foi responsável por cerca de 45% do total de minérios produzidos, Perau por cerca de 9% e Canoas por 11%. Apesar da ausência de dados, as demais minas do distrito, incluindo as Minas de Barrinha e Furnas, seriam responsáveis por aproximadamente 6% (DAITX 1985) e a Mina do Rocha por quase 30% da produção total.

3.5. MATERIAL E MÉTODOS

3.5.1. INVESTIGAÇÃO DE CAMPO, COLETA E ANÁLISES LABORATORIAIS

Foram realizadas duas expedições de campo (maio de 1999 e abril de 2000) nas quais foram visitadas todas as principais minas de Pb-Zn-Ag da região (Rocha, Perau, Canoas, Barrinha, Painelas e Furnas), efetuadas observações de campo, medições *in situ* utilizando o multissensor HORIBA U10 (pH, OD e condutividade elétrica) e coletadas 18 amostras de água (9 em cada uma das visitas) e 5 de sedimentos (maio de 1999).

Como pode ser observado, a data das coletas não são representativas de períodos distintos (p.e., seco ou chuvoso) e a coletas das amostras também não foram sistemáticas, o que justifica-se, pois, as visitas tiveram apenas o intuito de somar informações ao grande número de dados existentes. Como será visto adiante os resultados destas análises foram adicionados ao banco de dados constituído.

As amostras de água, coletadas para a análise de metais, foram colocadas em frascos de polietileno, preservadas com HNO₃ (0,3mL para cada 100mL de amostra) e resfriadas a menos de 4° C até o momento da análise. A extração de metais da água foi feita utilizando-se 5mL de HCl, adicionados a 100mL de amostra em béquers. Após quinze minutos de banho-maria em chapa aquecida o conteúdo destes foi filtrado em filtro de membrana de 0,45 µm de porosidade e transferido para balão volumétrico para ajuste do volume, conforme AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA 1995). Este tratamento é proposto para a extração de metais levemente adsorvidos ao material particulado, o que considerou-se neste trabalho como potencialmente biodisponível.

A análise da concentração dos elementos Pb, Cr, Cd, Ni, Co, Zn, Cu e Fe, além do Ca e Mg, foi efetuada em Espectrofotômetro de Absorção Atômica (EAA) por Emissão de Chama, modelo SpectraAA, Varian. Foram adotados brancos analíticos e análises em duplicatas das amostras. Com relação às condições de medida para cada elemento analisado (comprimentos de onda e de fenda) foram utilizadas as indicadas pelo fabricante do aparelho.

As amostras de sedimento foram coletadas utilizando-se pá plástica. Ainda no local da coleta foram pré-peneiradas em peneira plástica de 2mm e colocadas em recipiente plástico (HERR & GRAY 1997). A composição química foi determinada por Fluorescência de Raios X (FRX). O pré-tratamento das amostras envolveu a secagem em estufa a uma temperatura de 60° por 24h e obtenção da granulometria inferior a 63µm por peneiramento. Para a confecção das pastilhas, as amostras foram misturadas em aparelho Mixer Mill, Spex, USA e prensadas durante 1 minuto a 119 Mpa em prensa HTP40, Herzog, Alemanha. As análises de FRX foram feitas em espectrômetro de fluorescência de raios X sequencial Philips, modelo PW 2404, equipado com tubo de raios X contendo ânodo de ródio.

O tratamento dos resultados das análises de sedimentos foi efetuado pelo método de análise quantitativa de solos e sedimentos desenvolvido pelo Laboratório de Geoquímica Analítica do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), utilizando o programa computacional SUPERQ 2.1. Todos os resultados analíticos obtidos foram integrados ao banco de dados juntamente com os demais dados compilados, conforme descrito a seguir.

3.5.2. TRATAMENTO COMPUTACIONAL E GERENCIAMENTO DOS DADOS

Uma revisão dos estudos de contaminação de metais na bacia do Rio Ribeira de Iguape foi efetuada abrangendo os anos de 1980 (CETESB s.d.) e 1986 (EYSINK *et al.* 1988); os períodos de 1989-90 (CETESB 1991a, FERREIRA 1994) e 1996-99 (CETESB 1996b, MORAES 1997, SILVA 1997, CORSI 1998, LA ROSA 1999, CUNHA & FIGUEIREDO 1999, CETESB 2000, CUNHA *et al.* 2000); além dos dados de duas das três estações da rede de monitoramento da CETESB, quais sejam a localizada a 3km do município de Itaóca (CETESB 1982-99) e a localizada na cidade de Registro (CETESB 1978-99).

A Bacia do Rio Ribeira de Iguape foi dividida em segmentos para facilitar a análise espacial e geoquímica da contaminação por metais. No caso das sub-bacias do Rio Ribeira de Iguape, a escolha dos segmentos levou em conta, além da presença de mineralizações, a existência de dados de contaminação por estes elementos. Foram, então, escolhidas as seguintes sub-bacias: a) Sub-bacia do Ribeirão do Rocha, na qual localiza-se a mina do Rocha; b) Sub-bacia do Ribeirão Grande, na qual localizam-se as minas de Barrinha, Perau e Canoas; c) Sub-bacia do Rio Betari, a qual possui em sua área a mina de Furnas e d) Sub-bacias de Pilões, Ivaporunduva e Piririca ou Região do Piririca, onde encontram-se indícios de mineralização aurífera. Dados coletados em pontos situados em outras sub-bacias (do Rio

Jacupiranga, do Rio Iporanga, do Rio Pardo, do Rio Juquiá e do Rio Una da Aldeia), sem a influência direta de atividades de mineração, também foram colocados no banco de dados para efeito de comparação com os dados das sub-bacias que possuem atividade mineral.

O Rio Ribeira de Iguape que, além de receber os afluentes das sub-bacias acima, possui em suas margens a usina e mina de Panelas, também será analisado em segmentos. A sua segmentação levou em conta aspectos considerados na morfologia e ecologia de rios (SCHÄFER 1985) e a subdivisão geomorfológica da região. O primeiro segmento será referido como Alto Ribeira, o segundo segmento como Médio Ribeira e o terceiro como Baixo Ribeira. Estes trechos do Rio Ribeira de Iguape correspondem aproximadamente àqueles situados respectivamente no âmbito das zonas geomorfológicas Serrana, Sublitorânea e Litorânea, respectivamente (FIGURA 3.2).

Todos os dados de análises de metais em água e sedimento de rio, potencial hidrogeniônico (pH), vazão, potencial redox (Eh), oxigênio dissolvido (OD), condutividade elétrica (CE) foram compilados e colocados em um banco de dados utilizando os *softwares* ACCESS e ARC VIEW. Neste último, as informações puderam ser recuperadas seletivamente conforme a análise efetuada, por autor, por datas, por segmento, etc. Desta forma, afim de explorar algumas ferramentas deste último *software* que possibilitam diferentes formas de recuperação dos dados foram efetuados três tipos de análise. A primeira análise foi feita a partir da recuperação de dados em todo o banco de dados e foi denominada de análise geral; a segunda análise foi feita de forma geral, mas em cada um dos segmentos e a terceira análise compreendeu uma análise espaço-temporal considerando os três segmentos do Rio Ribeira de Iguape (Alto, Médio e Baixo). Estas diferentes formas de análises foram empregadas para facilitar o diagnóstico da contaminação da bacia, avaliar a qualidade dos dados e distinguir particularidades de cada segmento.

3.6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O banco de dados possui 645 registros de amostragem de água e 177 de sedimento, totalizando 822 registros e encontra-se na forma digital, em arquivo do programa computacional EXCEL em ANEXO.

Para cada registro (informações dispostas na horizontal) foram preenchidos 31 campos (informações dispostas na vertical), conforme a disponibilidade de dados. Os 31 campos formulados para o banco de dados correspondem a: identificador único do ponto (total de 92), numeração ou código do autor, nome do autor e ano da publicação do trabalho, segmento que o ponto pertence, tipo (água ou sedimento), data da coleta, pH, OD, Eh, CE,

vazão, concentrações de 10 metais (Pb, Cu, Fe, Mn, Ni, Cr, Zn, Cd, As e Ba) e a classificação do resultado. Esta classificação foi elaborada a partir da comparação entre os valores de metais obtidos pelos autores e os valores limites na água, estabelecidos pela Resolução nº 20 do CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA (BRASIL 1986) e de referência para sedimento, apresentados na TABELA 3.2.

TABELA 3.2. – Valores limites de metais na água e de referência no sedimento utilizados para classificar os resultados colocados no banco de dados

ÁGUA											
Valores Limite (mg/L)	Estabelecido por:	Zn	Cu	Pb	As	Mn	Cr total	Ni	Ba	Fe Solúvel	Cd
águas Classe 2	CONAMA 1986	0,18	0,02	0,03	0,05	0,1	0,05	0,025	1	0,3	0,001
águas salinas Classe 5	CONAMA 1986	0,17	0,05	0,01	0,05	0,1	0,05	0,1	1	0,3	0,005
águas salobras Classe 7	CONAMA 1986	0,17	0,05	0,01	0,05	-	0,05	0,1	-	-	0,005
SEDIMENTO											
Valores de Referência (µg/g)	Sugerido por:	Zn	Cu	Pb	As	Mn	Cr	Ni	Ba	Fe	Cd
sedimento de rio não poluído	Pádua 1997 (compilado de vários autores)	< 90	< 25	< 40	< 3	<300	<25	<20	<20	<17000	< 6
sedimento marinho	SEMA (1980) e GESAMP (1974)	< 20	< 10	< 20	-	-	-	-	-	-	-

Considerando que a Bacia do Rio Ribeira de Iguape pertence a Classe 2, os teores de metais presentes na água foram comparados aos limites máximos recomendados para esta classe. Os resultados dos pontos situados no segmento Baixo Ribeira, sob a influência marinha, foram comparados com os limites máximos recomendados para águas de Classe 5 e 7, conforme a mesma resolução.

Os valores de referência para sedimentos de rio poluído, utilizados para comparação com os valores observados, foram aqueles compilados por PÁDUA (1997) a partir de vários trabalhos nacionais e internacionais. No caso dos sedimentos situados no segmento Baixo Ribeira, estes foram comparados com os valores de SEMA (1980¹ *apud* Eysink *et al.* 1988) e GESAMP (1974² *apud* Eysink *et al.* 1988).

Ainda com relação aos teores de metais na água, a única exceção da não utilização dos limites estabelecidos pela Resolução nº 20 do CONAMA, foi o de 0,3mg/L de Fe

¹ SEMA, *Avaliação dos projetos de metais pesados*. Coordenadoria de Controle da Poluição do Solo. SEMA, MINTER. Brasília. 1980.

² GESAMP. *Report of the sixth session, 22-28 march, 1974*. IMCO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. Geneva, WHO, 5, 43p.

solúvel. Este elemento foi comparado com o limite de 1mg/L de Fe total, colocado por PÁDUA (1997), para manutenção de organismos aquáticos dulcícolas, já que a maioria das análises apresentadas no banco de dados para este metal correspondem ao seu conteúdo total.

Assim, após a comparação entre os resultados de metais na água e no sedimento obtidos e os valores limites para água ou de referência para sedimento, os resultados foram classificados em categorias de 1 a 7. A categoria 1 corresponde àqueles resultados que não possibilitam a verificação se estão abaixo do valor limite ou de referência pois, além de terem sido expressos como “< que ” este valor é superior ao valor de referência utilizado. Um exemplo deste tipo de resultado seria a expressão de um resultado de análise de Pb na água igual a < 0,05mg/L Pb. Comparando-se este resultado ao valor de referência utilizado de 0,03mg/L não podemos definir com exatidão se o resultado é inferior ao valor de referência. Geralmente este tipo de resultado ocorre quando o limite de detecção utilizado pela análise é superior ao valor limite ou de referência.

A categoria 2 corresponde a resultados também expressos como “< que” mas igual ou inferior ao limite de referência. Um exemplo seria um resultado de análise de Pb na água expresso como < 0,03mg/L. Neste caso, também não se sabe o valor absoluto da concentração, mas sim que esta é inferior ao valor de referência adotado. Os resultados classificados nas categorias 3 e 4 correspondem, respectivamente, àqueles que estão acima e abaixo do valor de referência. Um exemplo de resultado categoria 3 seria uma concentração de 0,09mg/L de Pb na água e de categoria 4 um resultado de 0,01mg/L de Pb.

A categoria 5 corresponde a resultados expressos como metal não detectado na amostra e a categoria 6 como metal não determinado. A categoria 7 foi elaborada pois alguns resultados de concentrações de Fe no sedimento foram expressos como > 10.000ppm. Considerando que o valor de referência adotado foi de 17.000ppm, observa-se a impossibilidade de se estabelecer se a concentração deste elemento poderá estar acima ou não deste valor de referência.

A elaboração destas categorias teve como objetivo analisar se os resultados estão acima ou abaixo dos valores permitidos ou sugeridos para metais na água e no sedimento (categorias 3, 4 e 5), avaliar a qualidade desses resultados (categorias 1, 2 e 7) e quantificar quais os metais que foram pouco analisados (categoria 6).

Devido à ausência de homogeneidade quanto aos métodos utilizados pelos diversos levantamentos e autores foram elaboradas as TABELAS 3.3 e 3.4, onde estão resumidas algumas das características das análises dos metais em água e sedimento. Na TABELA 3.5 é apresentada a classificação dos procedimentos de digestão ou análise utilizados pelos autores.

TABELA 3.3. Resumo dos registros de amostragem de metais na água da Bacia do Rio Ribeira de Iguape colocados no banco de dados

AUTOR	data de coletas	parâmetros	n° registros	ELEMENTOS-TRAÇO NA ÁGUA					laboratório
				aparelho analítico	digestão das amostras		especificação	referência	
					ácidos utilizados	classificação do procedimento *			
CETESB 1978-99	set 78 a dez 99	Pb, Cd, Cu, Cr, Zn, Fe, Mn, Ni, As, Ba, pH, OD, CE, vazão	179	AAS	HNO ₃	quase total	metal total	L5012 (CETESB 1978)	CETESB
CETESB 1982-99	jan 82 a dez 99	Pb, Cd, Cu, Cr, Zn, Fe, Mn, Ni, Ba, pH, OD, CE, vazão	115	AAS	HNO ₃	quase total	metal total	L5012 (CETESB 1978)	CETESB
CETESB s.d.	jun, ago, out e dez 80	Pb, Cu, Fe, Mn, Ba, Ni, Cr, Zn, pH, OD, vazão	46	AAS	-	-	metal total	-	-
EISINK et al. 1988	out 86	Cd, Pb, Cu, Zn	15	AAS	-	-	metal total	APHA (1980)	-
CETESB 1991a	fev 90	Pb, Cu, Cd, Zn, As, pH, OD, Eh, CE, vaz.	19	AAS	HNO ₃	quase total	metal total	APHA (1985)	CETESB
FERREIRA 1994	out 89 e fev 90	Fe, Pb, Cu, Zn, pH, Eh	33	-	-	-	metal total	-	IAP
CETESB 1996b	out 96 e nov 96	Pb, Cu, Fe, Mn, Ni, Cr, Zn, Cd, As, Ba, pH, OD, CE	7	AAS	HNO ₃	quase total	metal total	L 5012 (CETESB 1978)	CETESB
MORAES 1997	fev 95	Fe, Pb, Zn, Cu, pH, OD, CE	1	AAS	HNO ₃	quase total	metal total	L 5012 (CETESB 1978)	CETESB
SILVA 1997	mai 97	As	7	AAS-HG	-	-	metal total	-	IG-UNICAMP
CORSI 1998	out 97 e mai 98	Fe, Ba, Mn, Ni, Zn, pH	60	ICP-AES	-	total	metal total	-	CENA-USP
DE LA ROSA 1999	set 97 e mar e nov 98	As, pH, OD, CE	25	AAS-HG	-	-	metal total	ZAMBELLO et al. (1999)	IG-UNICAMP
	nov 98	Pb, Mn, Fe, Ba, pH, OD, CE		ICP-OES	HNO ₃ + HCl (1:3)	quase total	metal total	-	CPRM
CUNHA & FIGUEIREDO 1999	mai 99	Pb, Cu, Fe, Mn, Ni, Cr, Zn, Cd, As, Ba, pH, OD, CE	4	ICP-AES	HNO ₃ + HCl (1:3)	quase total	metal dissolvido	-	CPRM
CETESB 2000	out-dez 96, jan, mar-dez 97, nov 98	Pb, Cu, Fe, Mn, Ni, Cr, Zn, Cd, As, Ba, pH, OD, CE	108	AAS	HNO ₃	quase total	metal total	L 5012 (CETESB 1978)	DAAI-CETESB
presente estudo	mai 99	Pb, Cu, Zn, Cd, pH, OD, CE	9	AAS	HCl	parcial	metal total	APHA (1986)	CRHEA-USP
presente estudo	abr 00	Pb, Cu, Fe, Zn, As, pH, OD, Eh, CE, vaz.	9	AAS (As por AAS-HG)	sem digestão	-	metal total	-	IG-UNICAMP
CUNHA et al. 2000	abr 00	Pb, Cu, Fe, Mn, Ni, Cr, Zn, Cd, As, Ba, pH, OD, CE, vaz.	8	ICP-AES	HNO ₃ + HCl (1:3)	quase total	metal dissolvido	-	CPRM

* ver TABELA 3.5.

TABELA 3.4. Resumo dos registros de amostragem de metais no sedimento da Bacia do Rio Ribeira de Iguape colocados no banco de dados

AUTOR	data de coletas	parâmetros	número de registros	ELEMENTOS-TRAÇO NO SEDIMENTO					
				digestão	aparelho	classificação *	granulometria	referência	laboratório
CETESB s.d.	jun, ago, out, dez 80	Pb, Cu, Mn, Ni, Cr, Zn, Ba	13	-	-	-	-	-	-
EISINK et al. 1988	out 86	Pb, Cu, Zn, Cd	13	-	-	-	-	APHA (1980)	-
LOPEZ 1989	?	Pb, Cu, Ni, Zn	3	HF + HNO ₃	AAS	total	< 104 µm ou < 100 mesh	-	-
CETESB 1991a	fev 90	Pb, Cu, Zn, Cd, As, pH, Eh	19	HNO ₃ + HCl (1:3)	AAS	quase total	< 180 µm ou < 80 mesh	APHA (1985)	-
FERREIRA 1994	out 89 e fev 90	Pb, Cu, Zn	18	HNO ₃ + HF + HClO ₄	AAS	total	< 2µm	-	Dep. de Geologia-IPT
MORAES 1997	fev, ago, nov de 90, mai de 91 e fev 95	Pb, Cu, Fe, Zn, Ba	4	HNO ₃ + HCl (1:3)	AAS	quase total	< 63 µm ou < 250 mesh	L 5600 (CETESB 1994)	CETESB
SILVA 1997	fev, ago, nov de 90 e mai de 91	As	7	-	AAS-HG	total	< 177 µm ou < 80 mesh	-	GEOLAB
CORSI 1998	out 97, mai 98	Pb, Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, As	60	-	AAS (As por AAS-HG)	total	< 2µm	-	GEOLAB
DE LA ROSA 1999	set 97, mar 98	Pb, Cu, Fe, Mn, Ni, Cr, Zn, Cd, As, Ba	19	HNO ₃ + HCl (3:1)	ICP/OES	quase total	-	-	GEOLAB
CUNHA & FIGUEIREDO 1999	mai 99	Pb, Cu, Fe, Mn, Ni, Cr, Zn, Cd, As, Ba	4	HNO ₃ + HCl (1:3)	ICP/AES	quase total	<104 µm ou < 150 mesh	-	CPRM
CETESB 2000	nov 98	Pb, Cu, Zn, Cd, As	12	-	-	-	-	-	DAAI-CETESB
presente estudo	mai 99	Pb, Cu, Ni, Cr, Zn, As, Ba,	5	sem digestão	FRX	total	< 63 µm ou < 250 mesh	-	IG-UNICAMP

* ver TABELA 3.5.

TABELA 3.5. Classificação dos procedimentos de digestão ou análise utilizados pelos diferentes autores (LICHT 1998)

CLASSIFICAÇÃO	PROCEDIMENTOS DE DIGESTÃO E ANÁLISE
Total	- análise por espectrografia ótica de emissão, fluorescência de raios X ou ativação neutrônica - decomposição por HF combinado com outros ácidos fortes
Quase total	- digestão por ácidos minerais concentrados e a quente
Fraca ou parcial	- tratamento com ácidos quentes em concentrações de 0,1 a 1M (solúvel a quente), idealizado para a remoção de elementos fracamente ligados, ou associados a frações particulares da amostra

3.6.1. ANÁLISE GERAL DO BANCO DE DADOS

3.6.1.1. ÁGUA

3.6.1.1.1. Metais

Na FIGURA 3.5. (APÊNDICE 1) apresenta-se o total de registros de cada elemento na água e a sua distribuição em categorias descritas anteriormente. Os elementos mais detectados na água (soma das categorias 1, 2, 3 e 4) foram Mn (100%), Fe (99,6%), Zn (95,8%), As (92,5%), Ba (92,5%) e Ni (90,2%), seguidos do Cu (89,3%), Pb (84,5%), Cr (81,9%) e o menos detectado foi o Cd (72,7%). Todavia, destaca-se que enquanto alguns elementos foram analisados até mais de 600 vezes (caso do Pb), outros como o As, foram analisados somente 200 vezes (ver APÊNDICE 1). Os elementos que mais apresentaram problemas de análise, com o limite de detecção superior ao valor limite mais restritivo (categoria 1), foram Pb e Cd, em cerca de 27% e 19%, respectivamente, além do Cu com 10,2%, do Ni com 9,2% e Cr com 4%. Estes problemas dificultam uma análise mais consistente pois não permitem determinar a conformidade do resultado aos valores limites estabelecidos.

O elemento que mais vezes ultrapassou o limite máximo recomendado (categoria 3) foi o Fe em 47,5% do total de análises, seguido do Mn em 26,5%, do Zn em 11,9%, do Ni em 10,8%, do Cu 10,4%, do Pb em 9,2% e do Cd em 4,8%. O As e o Ba não ultrapassaram em nenhum momento este limite e o Cr ultrapassou em apenas 0,5% do total de análises efetuadas para este metal.

Devido à homogeneidade quanto aos métodos de coleta, análise e localização dos pontos, que permitem um acompanhamento mais sistemático das variações temporais e espaciais, os dados obtidos pela Rede de Monitoramento da Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo (CETESB 1978-99) foram analisados separadamente e serão

discutidos a seguir. Estes dados correspondem a 44,3% do total de 645 registros de água e referem-se aos seguintes pontos: a) ponto 7 (FIGURA 3.1.), a 3 km de Itaóca (115 registros ou 17,8% do total) e b) ponto 15 (FIGURA 3.1.), em Registro (179 registros ou 26,5% do total).

Nas FIGURAS 3.6 e 3.7 (APÊNDICES 2 e 3) apresentam-se a distribuição, em categorias, do total de registros destes dois pontos para todos os elementos analisados, respectivamente. Da mesma forma que na análise geral de todos os dados, destaca-se a porcentagem de resultados classificada como categoria 1 de Pb e Cd, principalmente. No ponto de Itaóca estas porcentagens corresponderam a 41,7% do total de resultados de Pb e 25,7% de Cd. Já no ponto de Registro este tipo de resultado foi observado em 34,78% do total de resultados analisados de Pb e 27,48% de Cd.

A distribuição temporal das concentrações de Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Ni, Fe, Mn e Ba nos dois pontos da Rede de Monitoramento da CETESB será discutida a seguir. No gráfico que mostra as concentrações de Pb no ponto 7 e a classificação dos resultados (FIGURA 3.8), distingue-se dois períodos mais críticos com relação à presença deste elemento na água, quais sejam, de 1986-92 e 1995-96. No primeiro, o teor de Pb encontrado ultrapassou em até 28 vezes o limite estabelecido. Já no ponto 15, foram identificados como períodos críticos os anos compreendidos entre 1978-79 e 1986-92, nos quais a maior concentração de Pb obtida ultrapassou o limite estabelecido em até 10 vezes, como mostra a FIGURA 3.9. Ainda neste ponto, o Pb na água ultrapassou o limite de 0,03mg/L nos meses de novembro de 1996 e julho 1998, ou seja, após a paralisação das atividades de mineração.

A análise dos resultados de Cd no ponto 7, apresentada na FIGURA 3.10, mostra a existência de alguns picos de maior concentração deste elemento entre os anos de 1990-93 e entre 1995-96, nos quais o valor de referência foi ultrapassado em até 40 vezes. No ponto 15, maior frequência de resultados categoria 3 foi constatada entre os anos de 1991-1992, quando a maior concentração de Cd ultrapassou em até 20 vezes o limite CONAMA (FIGURA 3.11). Ainda com relação aos resultados de Pb e Cd obtidos pontos 7 e 15, observou-se a ocorrência de resultados categoria 1 intercalados aos resultados categoria 3, o que prejudicou uma melhor delimitação dos períodos críticos da contaminação por estes elementos apontados anteriormente

No gráfico da FIGURA 3.12, que mostra as concentrações de Zn no ponto 7, percebe-se que entre os anos de 1986-92 este elemento ultrapassou o limite de 0,18mg/L em várias ocasiões, alcançando até quase 5 vezes este valor. Para o ponto 15, o período distinguido como mais crítico com relação a este elemento foi o intervalo entre os anos de 1990-92, no qual o maior teor foi cerca de 2 vezes o valor de referência (FIGURA 3.13).

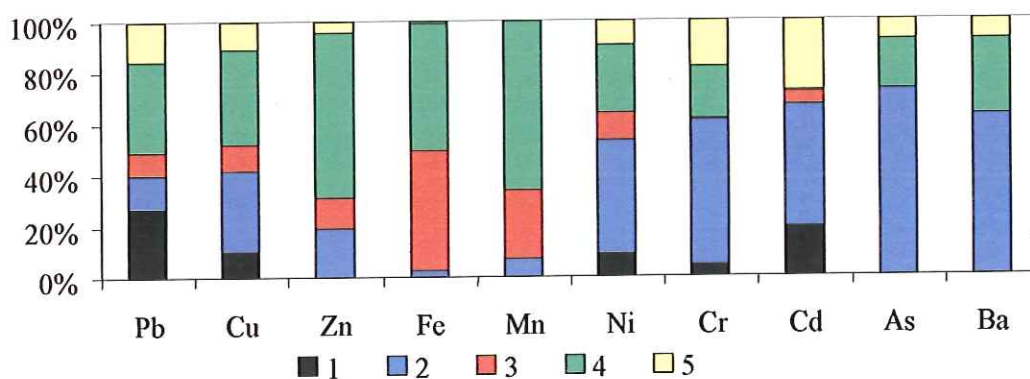


FIGURA 3.5. Distribuição em categorias (1 a 5) dos resultados de metais na água da Bacia do Rio Ribeira de Iguape

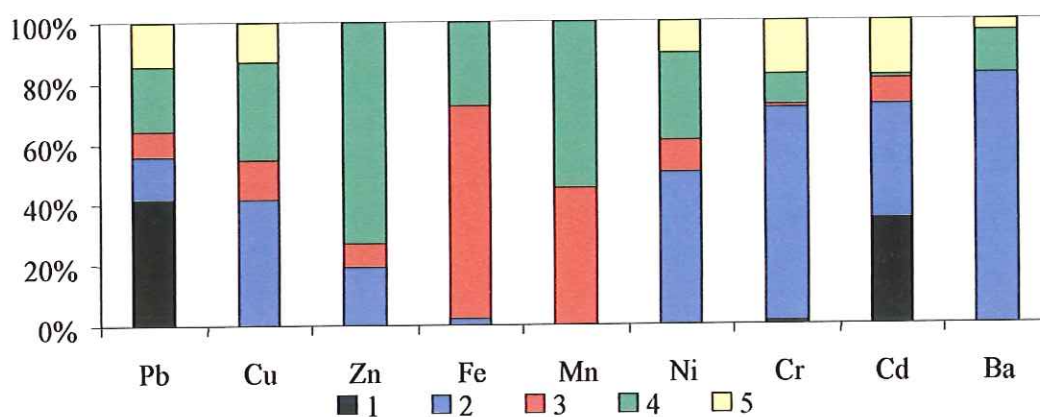


FIGURA 3.6. Distribuição em categorias (1 a 5) dos resultados de análises de metais na água do Ponto 7 - Estação da Rede de Monitoramento da CETESB - Itaóca

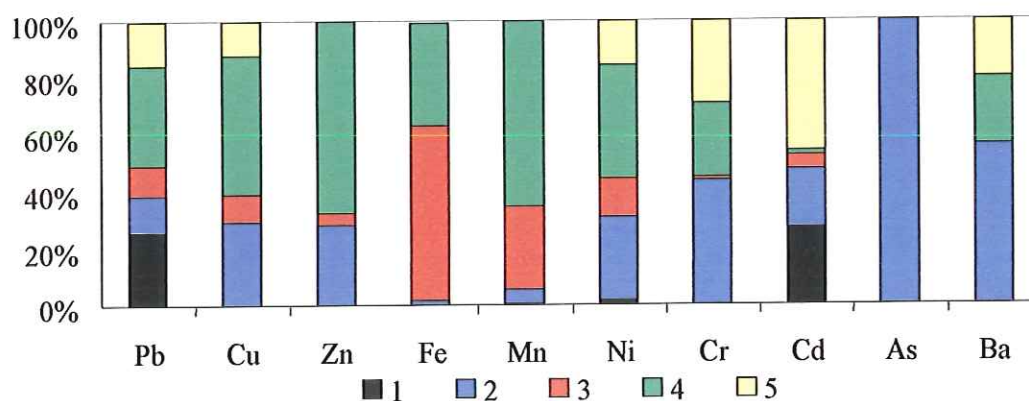


FIGURA 3.7. Distribuição em categorias (1 a 5) dos resultados de análises de metais na água do Ponto 15 - Estação de Monitoramento da CETESB em Registro

1= resultados que não possibilitam a verificação da sua adequação aos valores limites de metais na água (limite de detecção analítico superior ao valor limite); 2 = resultados não absolutos mas inferiores aos valores limites de metais na água; 3 = concentrações acima dos valores limites de metais na água; 4 = concentrações acima dos valores limites de metais na água e 5 = não detectado.

FIGURA 3.8. Concentrações de Pb na Água do Ponto 7

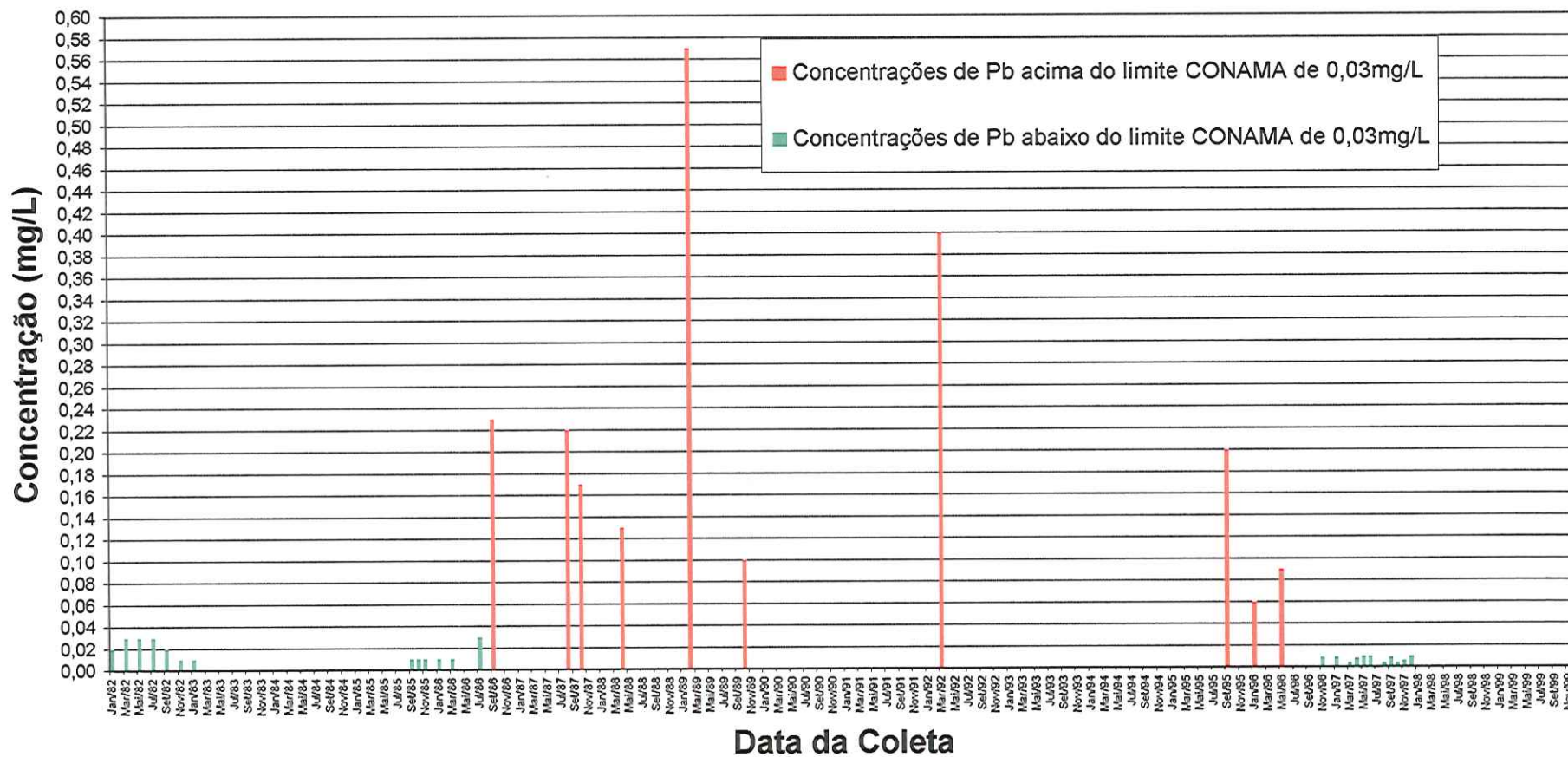


FIGURA 3.9. Concentrações de Pb na Água do Ponto 15

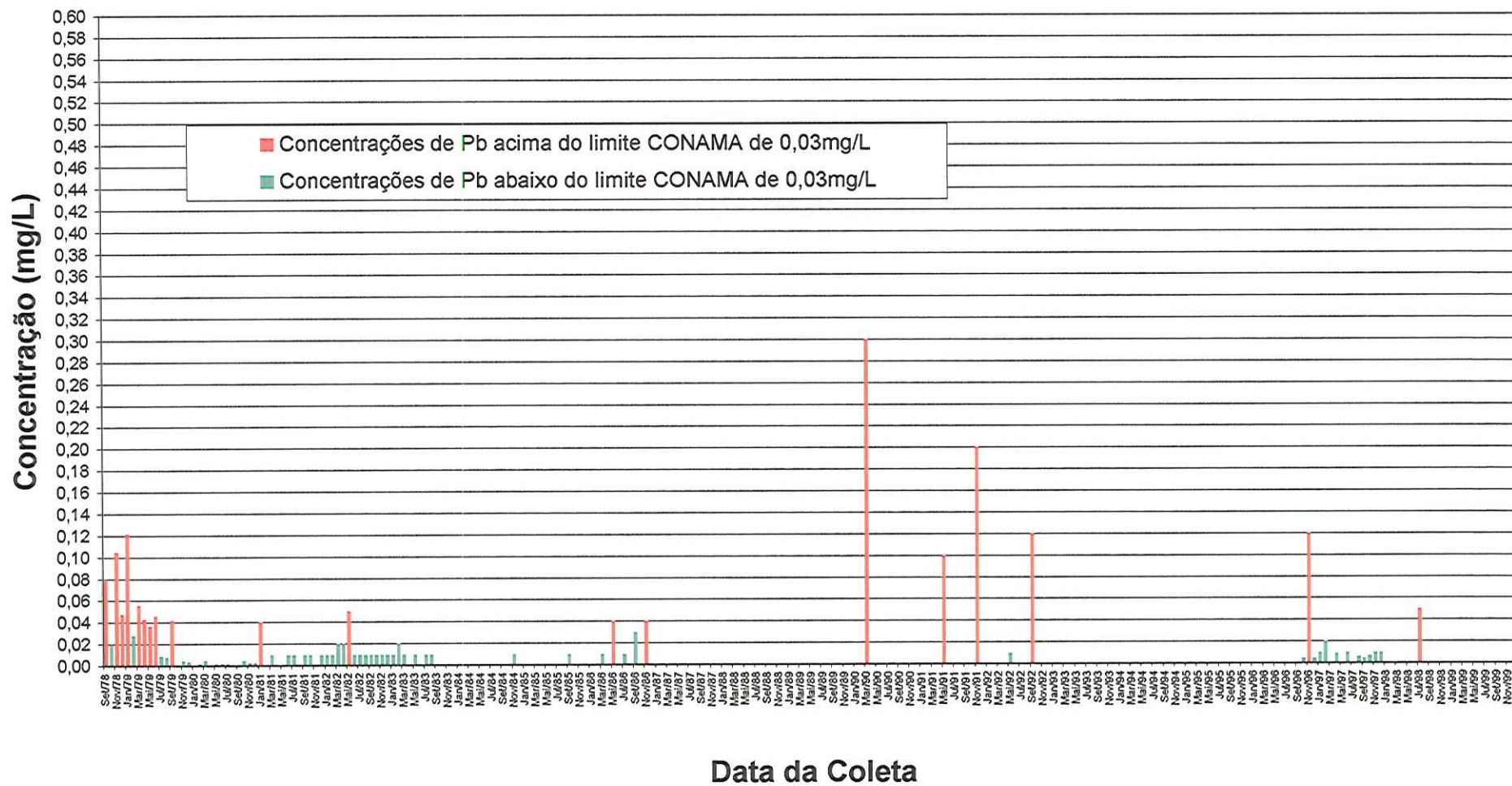


FIGURA 3.10. Concentrações de Cd na Água do Ponto 7

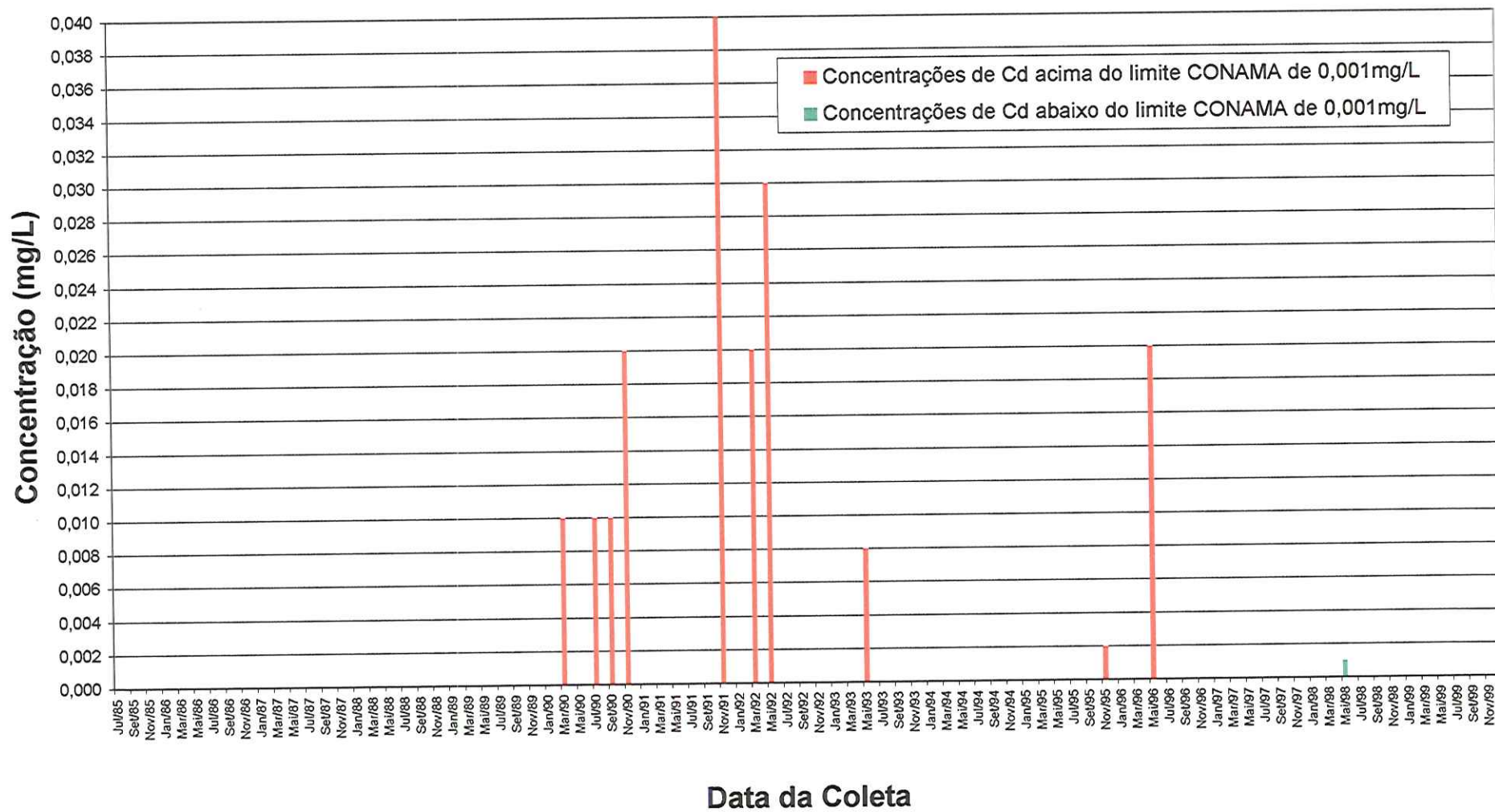


FIGURA 3.11. Concentrações de Cd na Água do Ponto 15

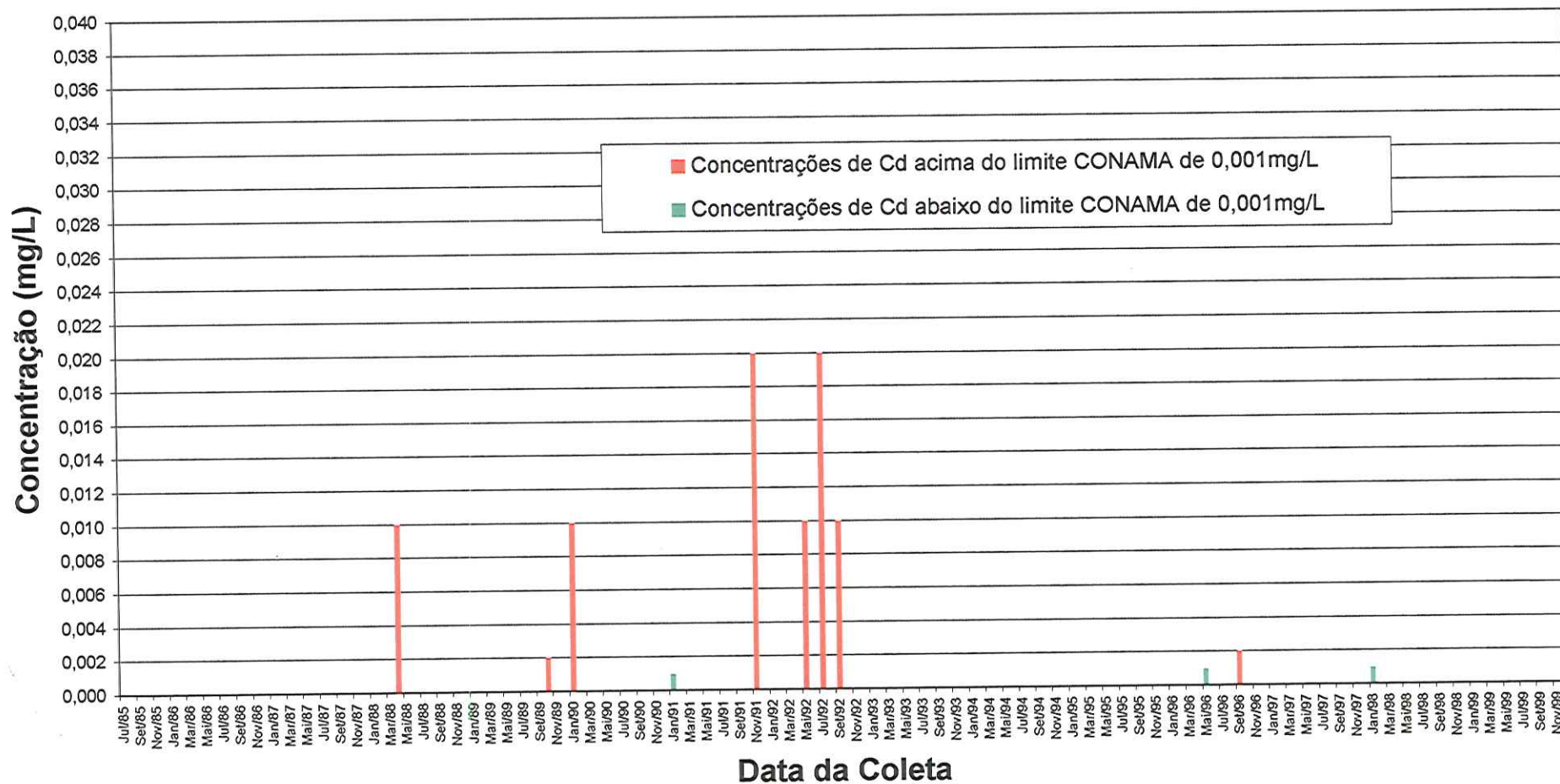


FIGURA 3.12. Concentrações de Zn na Água do Ponto 7

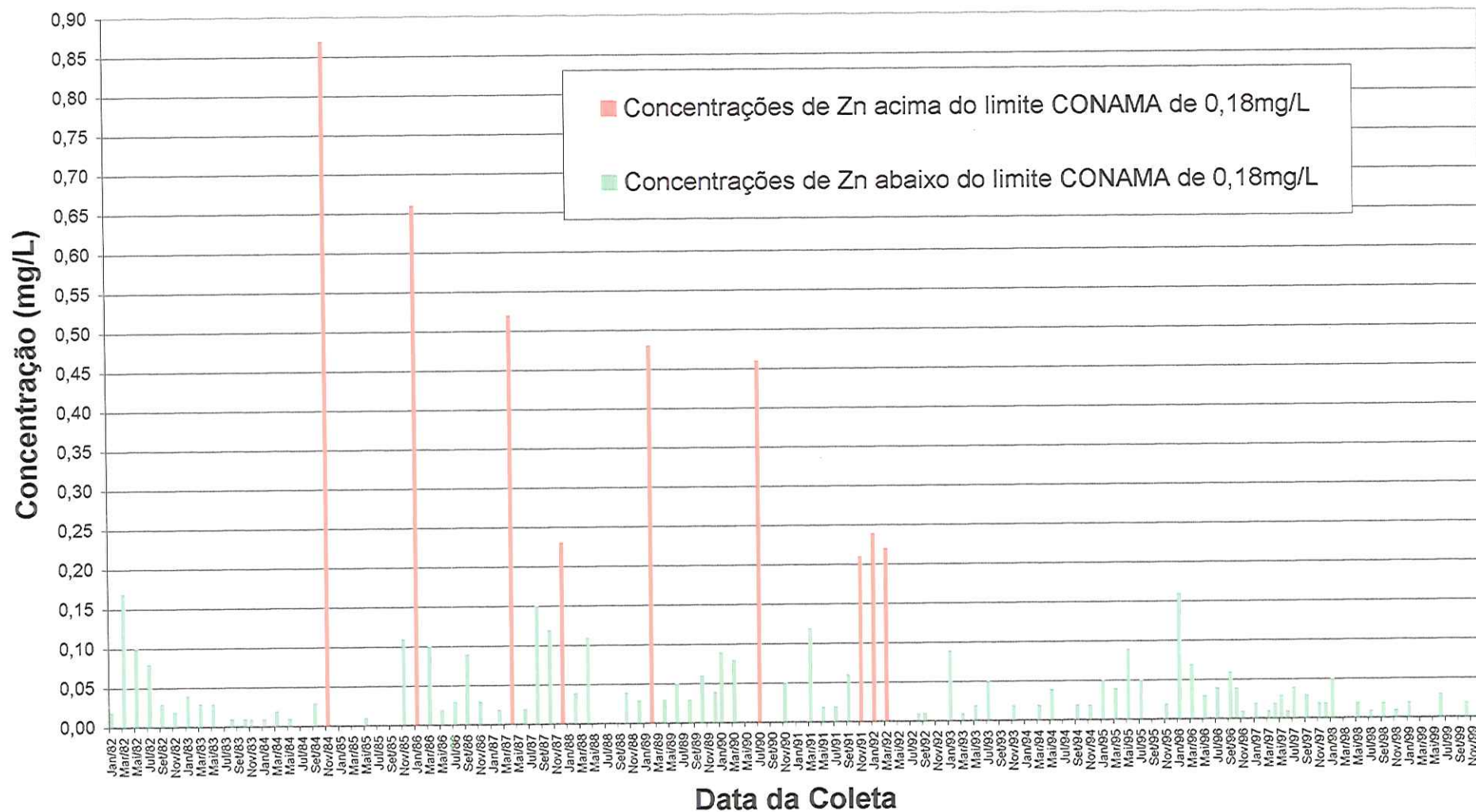
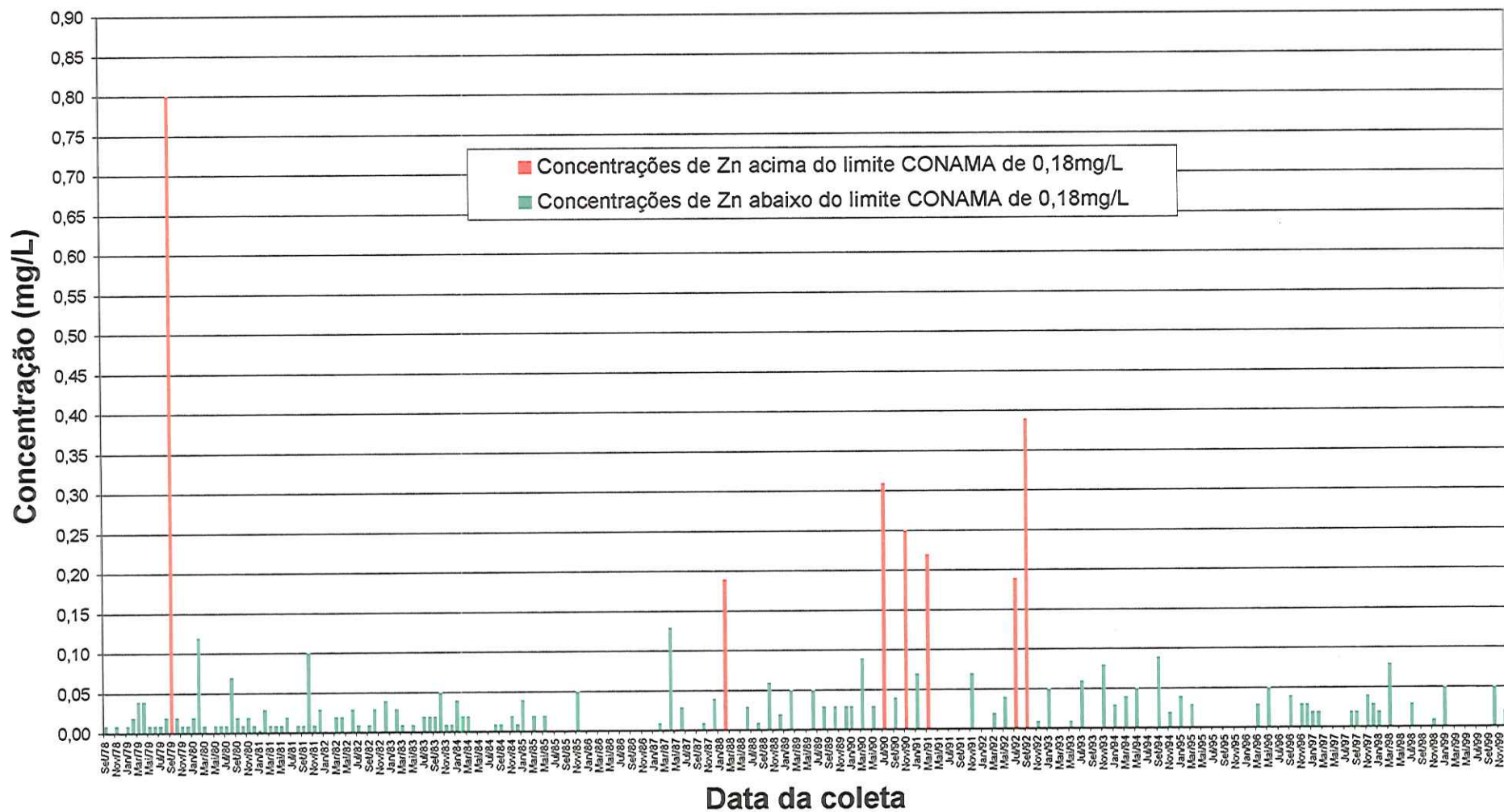


FIGURA 3.13. Concentrações de Zn na Água do Ponto 15



Ainda no ponto 7, nota-se dois períodos em que a concentração de Cu foi superior ao limite CONAMA com maior frequência (FIGURA 3.14). O primeiro período abrange os anos de 1987-92 e o segundo de 1996-97. Nestes, o valor de referência de 0,02mg/L foi ultrapassado em até 9,5 vezes. Já no ponto 15, as concentrações deste elemento foram encontradas acima do limite nos anos de 1979, 1982, 1983, 1991 e 1992, além de 1996, 1997 e 1999 (FIGURA 3.15). O maior teor obtido foi em 1998, quando o limite estabelecido foi ultrapassado em 4,5 vezes.

Com relação ao Ni no ponto 7 (FIGURA 3.16), os períodos em que as concentrações deste elemento ultrapassaram o limite estabelecido com maior frequência, foram aqueles compreendidos entre os anos de 1985-86 e 1990-92. Nestes intervalos o valor limite para o Ni na água foi ultrapassado em até 5,6 vezes. No ponto 15, as concentrações deste elemento ultrapassaram o valor mais restritivo com maior frequência nos períodos de 1982-83 e 1989-94 (FIGURA 3.17). Ainda nos anos de 1996, 1997, 1998 e 1999, o Ni foi encontrado na água em níveis acima do permitido pela legislação.

Como apresentado nas FIGURAS 3.18 e 3.19, o Cr somente foi detectado em valores acima do limite estabelecido em setembro de 1992 no ponto 15 e em outubro de 1996 no ponto 7 e ponto 15. Por outro lado, nos dois pontos as concentrações de Fe e Mn foram superiores aos valores considerados de referência ao longo de todo o período analisado (FIGURAS 3.20, 3.21, 3.22, 3.23). Já os teores de Ba não foram superiores ao limite CONAMA em nenhuma ocasião, em nenhum dos dois pontos, como são apresentados nas FIGURAS 3.24 e 3.25.

3.6.1.1.2. Variáveis Físicas e Químicas

Foi efetuada uma análise das variáveis físicas e químicas pH, Eh, CE e vazão da água dos pontos da Rede de Monitoramento da Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo. Optou-se por esta análise pois o monitoramento destas variáveis, nestes pontos, tem sido sistemática, com frequência e continuidade estabelecidas, o que permite comparar os resultados destas variáveis com os resultados de concentrações dos metais e estabelecer associações entre estas.

No ponto 7 (Itaóca) a condutividade elétrica (CE) média foi de $113,13\mu\text{S}/\text{cm} \pm 36,14$, com máximas de $213\mu\text{S}/\text{cm}$ (junho/1988) e $350\mu\text{S}/\text{cm}$ (dezembro de 1988) e maior frequência de resultados superiores a $140\mu\text{S}/\text{cm}$ no período de 1986 a 1992 (FIGURA 3.26). O pH médio ficou em $7,42 \pm 0,52$, com mínimo de 5,4 (maio/1982) e máximo de 8,5 (abril/1987). O OD médio foi de $8,17\text{mg}/\text{L} \pm 1,29$, mínimo de 0,7mg/L (abril de 1988), máximo de 10,9mg/L (julho de 1986) e maior frequência de valores abaixo do limite

FIGURA 3.14. Concentrações de Cu na Água do Ponto 7

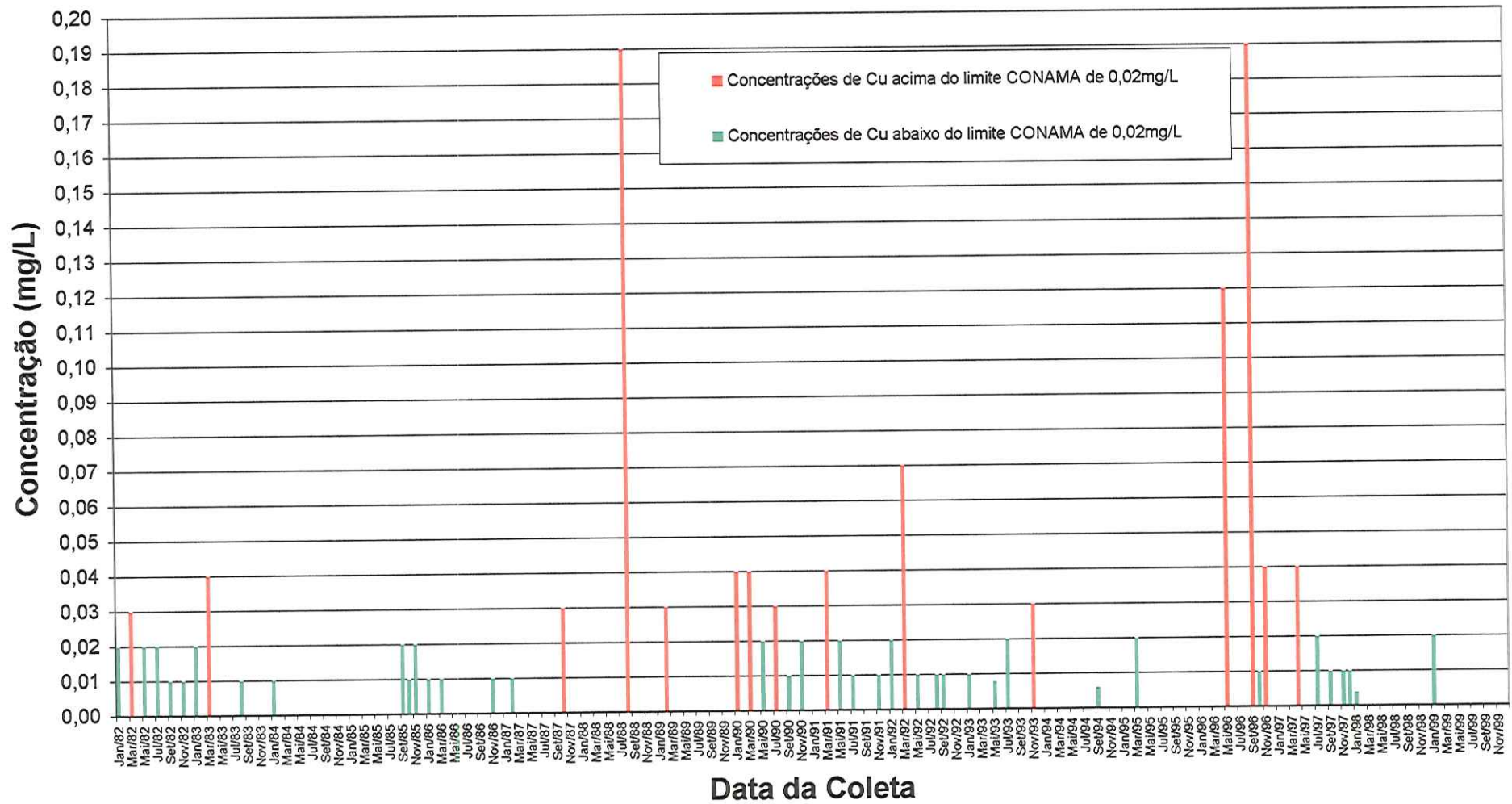


FIGURA 3.15. Concentrações de Cu na Água do Ponto 15

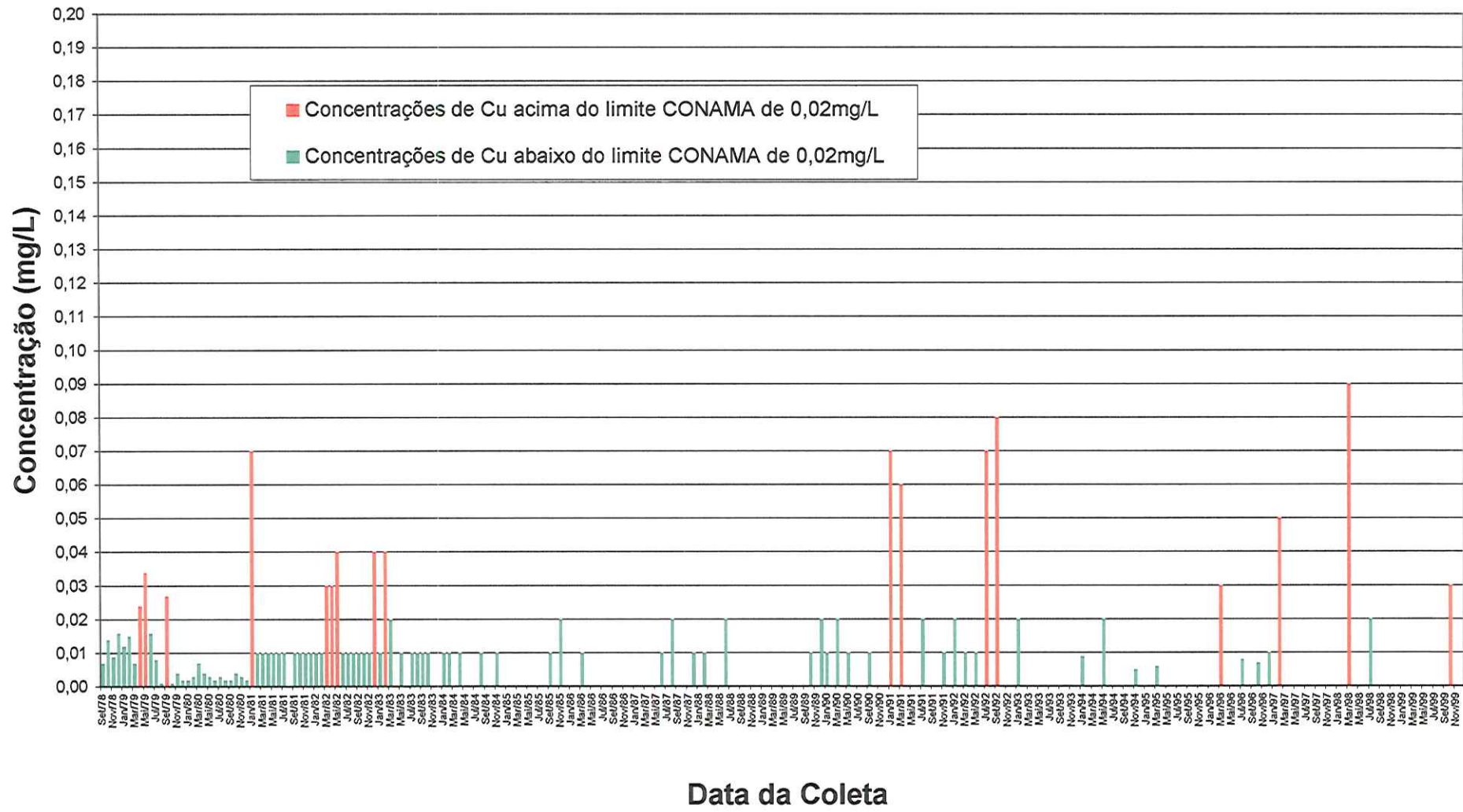


FIGURA 3.16. Concentrações de Ni na Água do Ponto 7

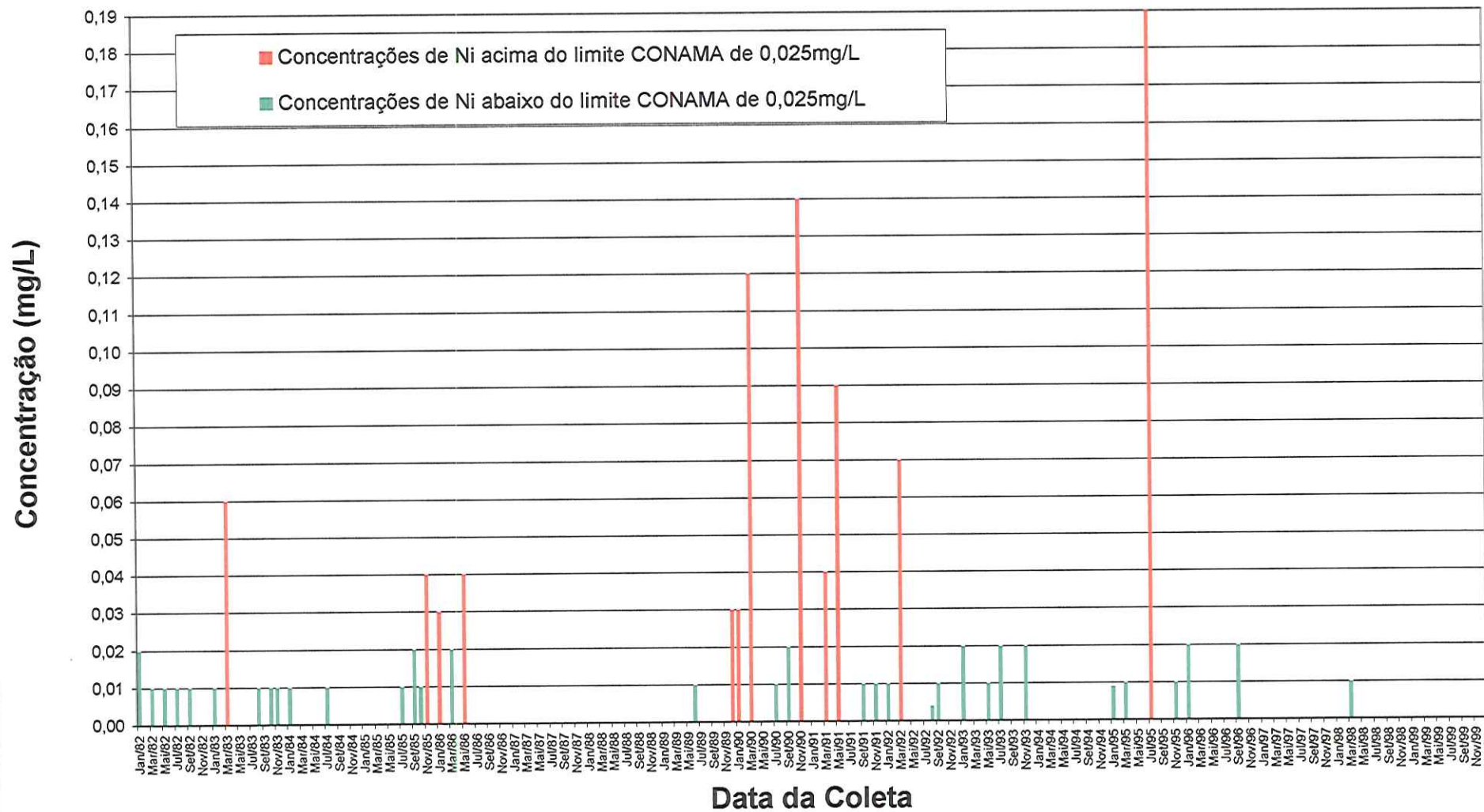


FIGURA 3.17. Concentrações de Ni na Água do Ponto 15

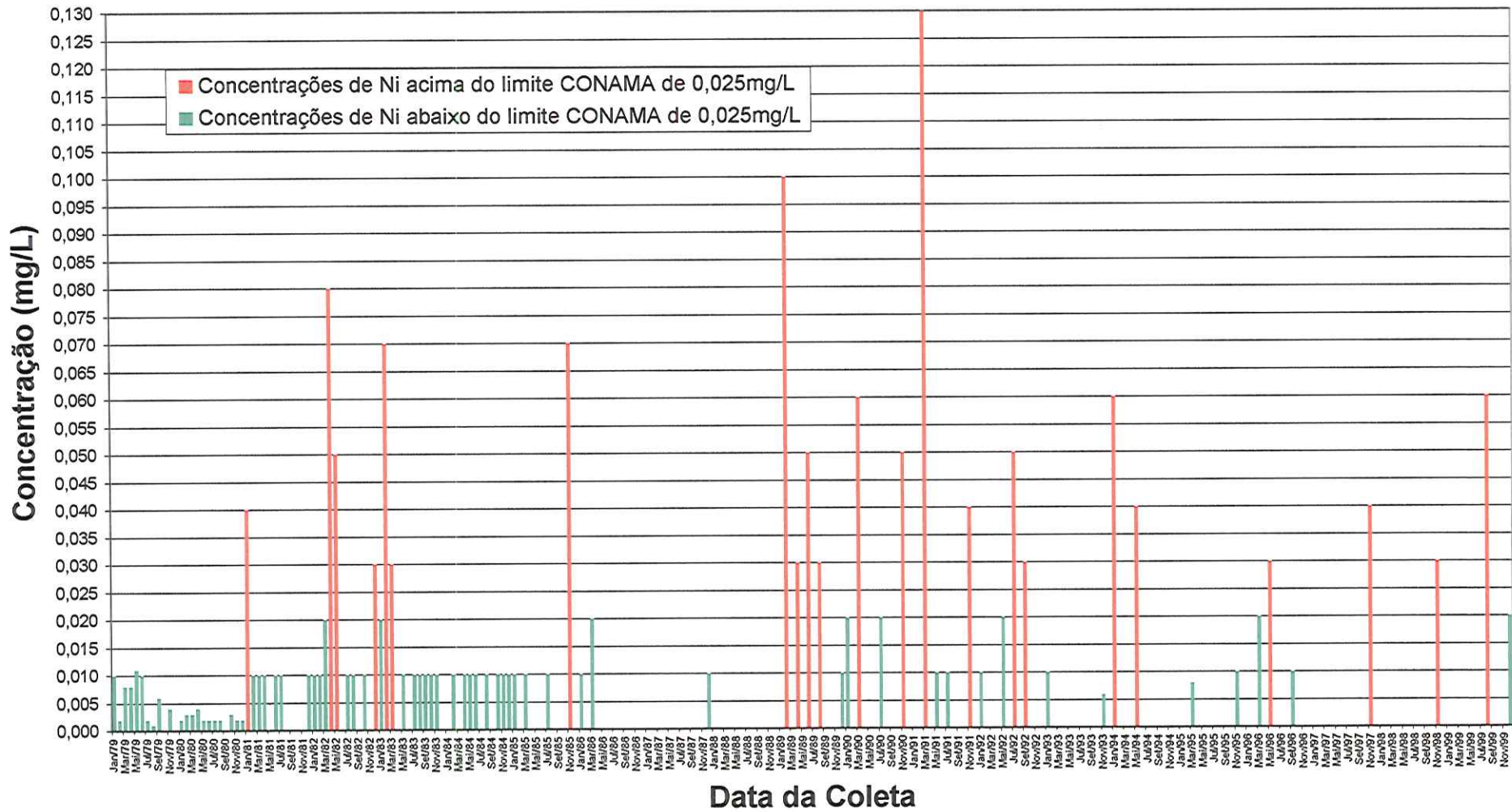


FIGURA 3.18. Concentrações de Cr na Água do Ponto 7

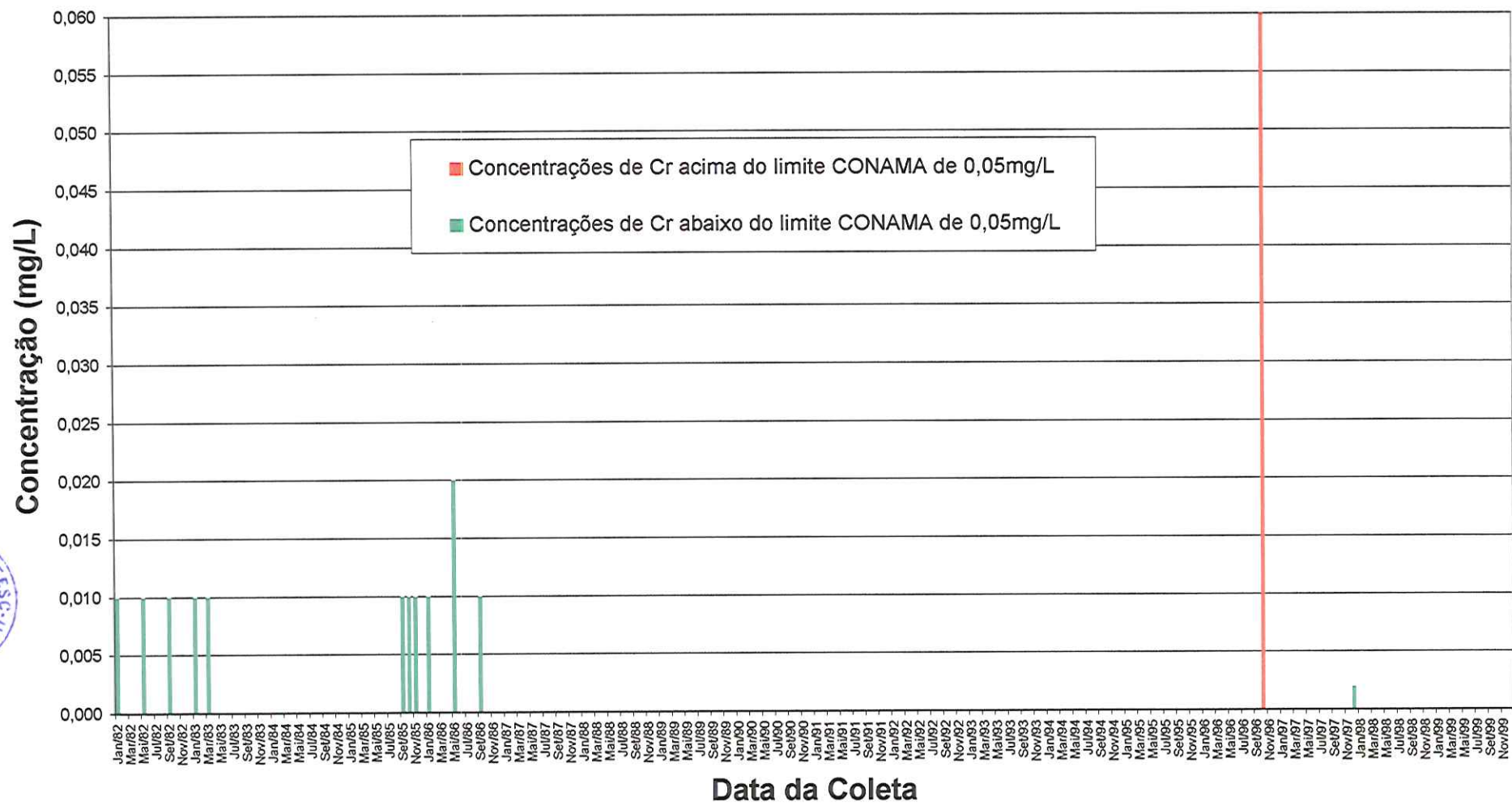


FIGURA 3.19. Concentrações de Cr na Água do Ponto 15

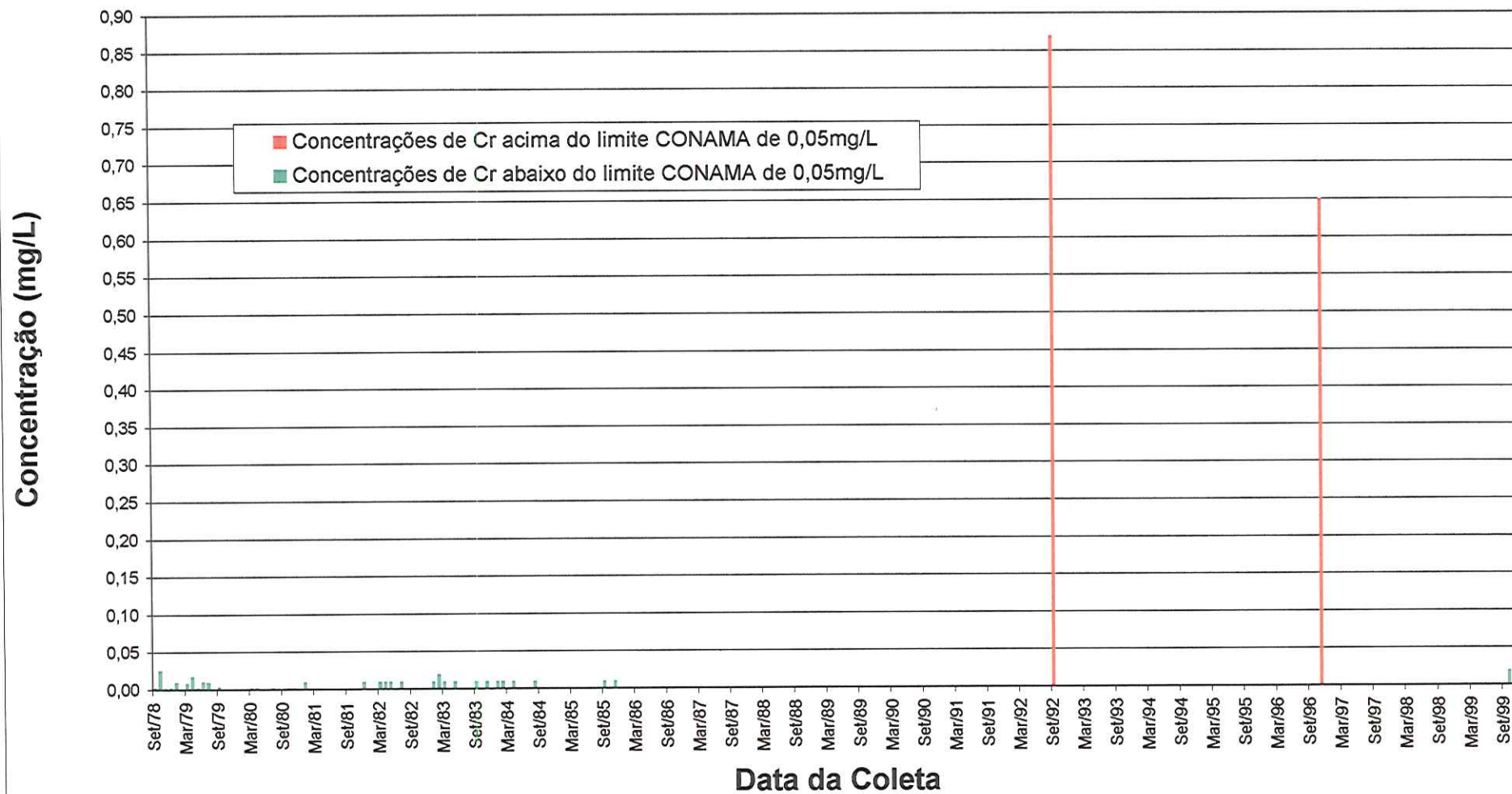


FIGURA 3.20. Concentrações de Fe na Água do Ponto 7

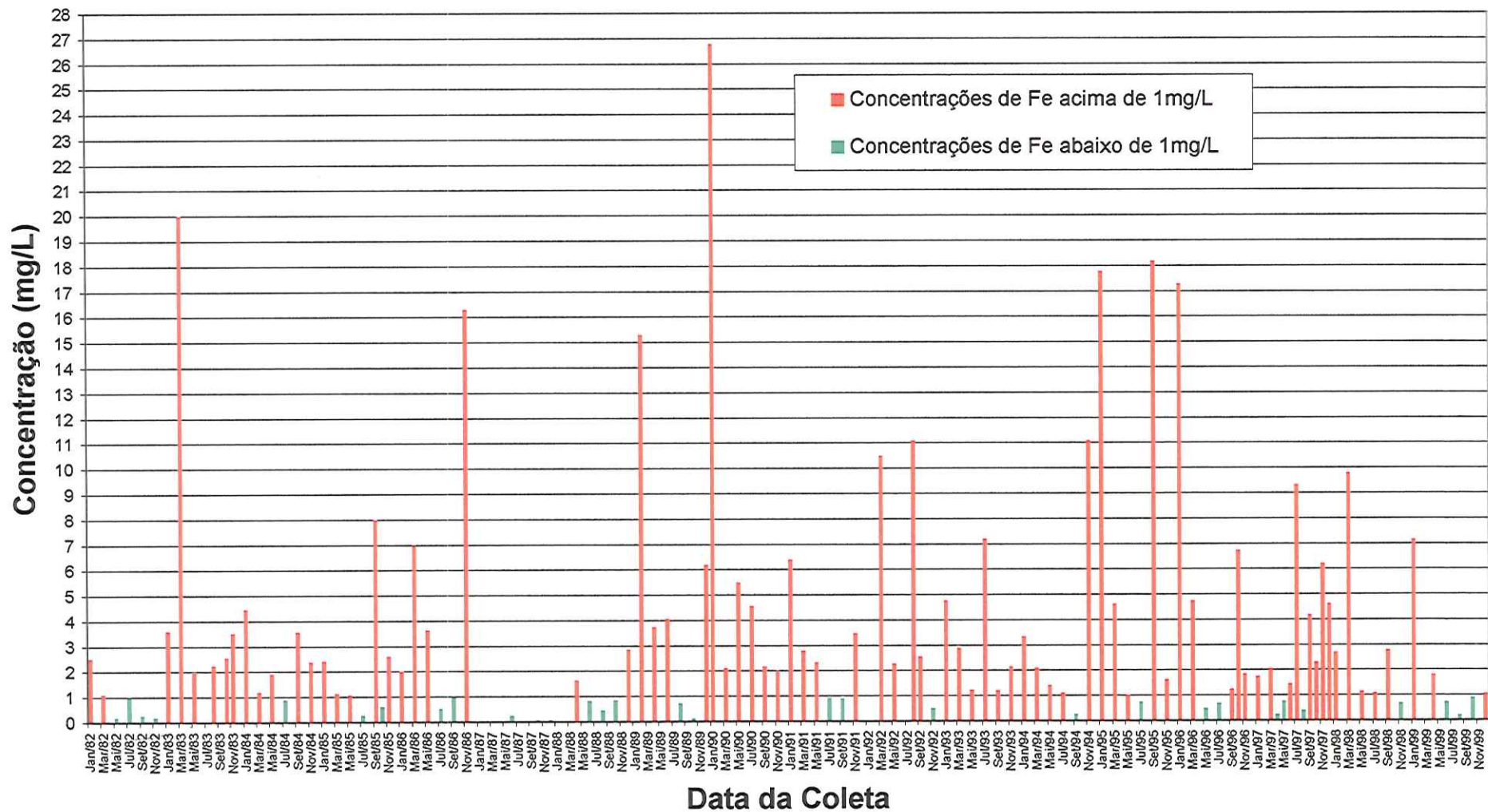


FIGURA 3. 21. Concentrações de Fe na Água do Ponto 15

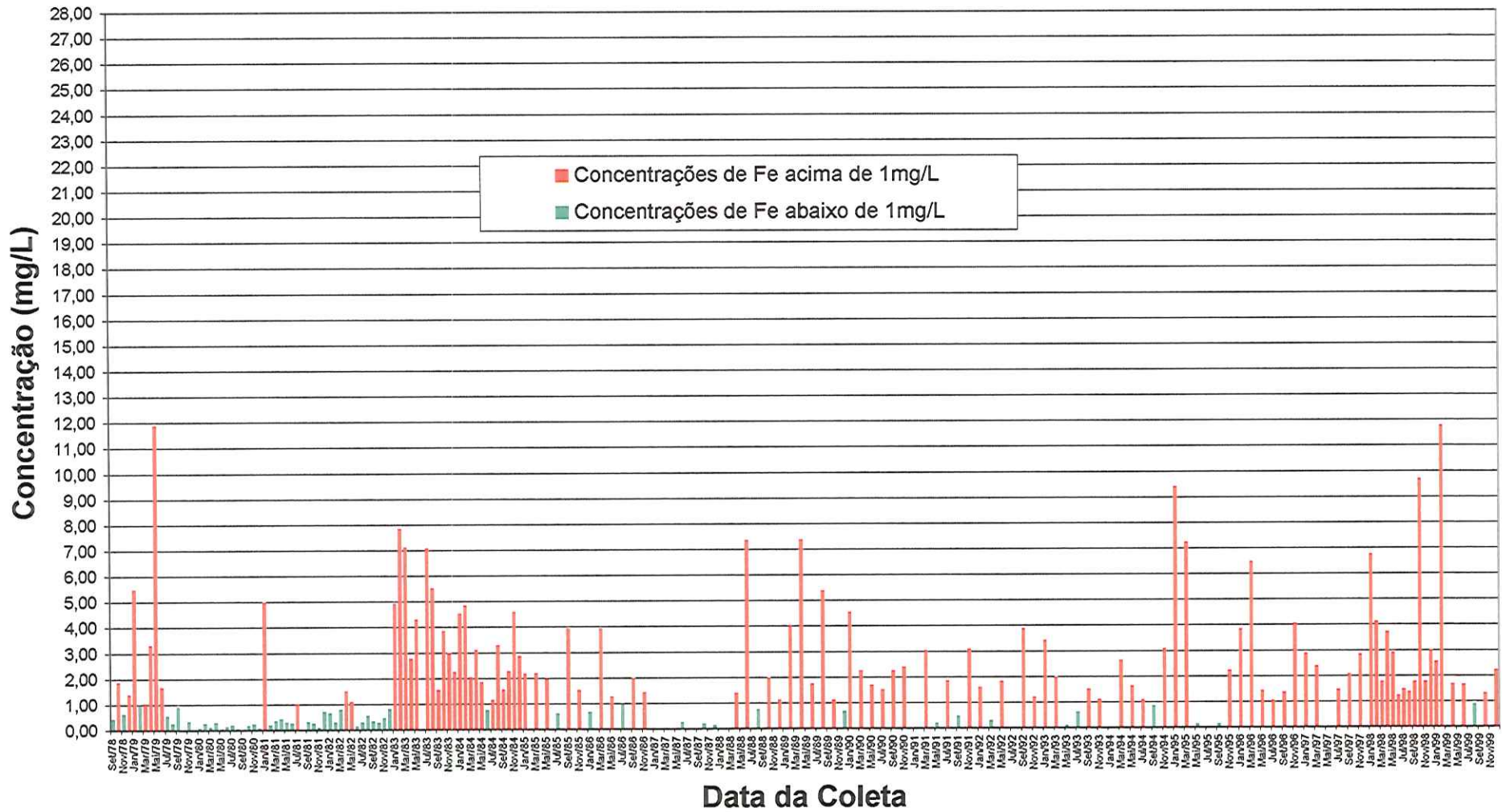


FIGURA 3.22. Concentrações de Mn na Água do Ponto 7

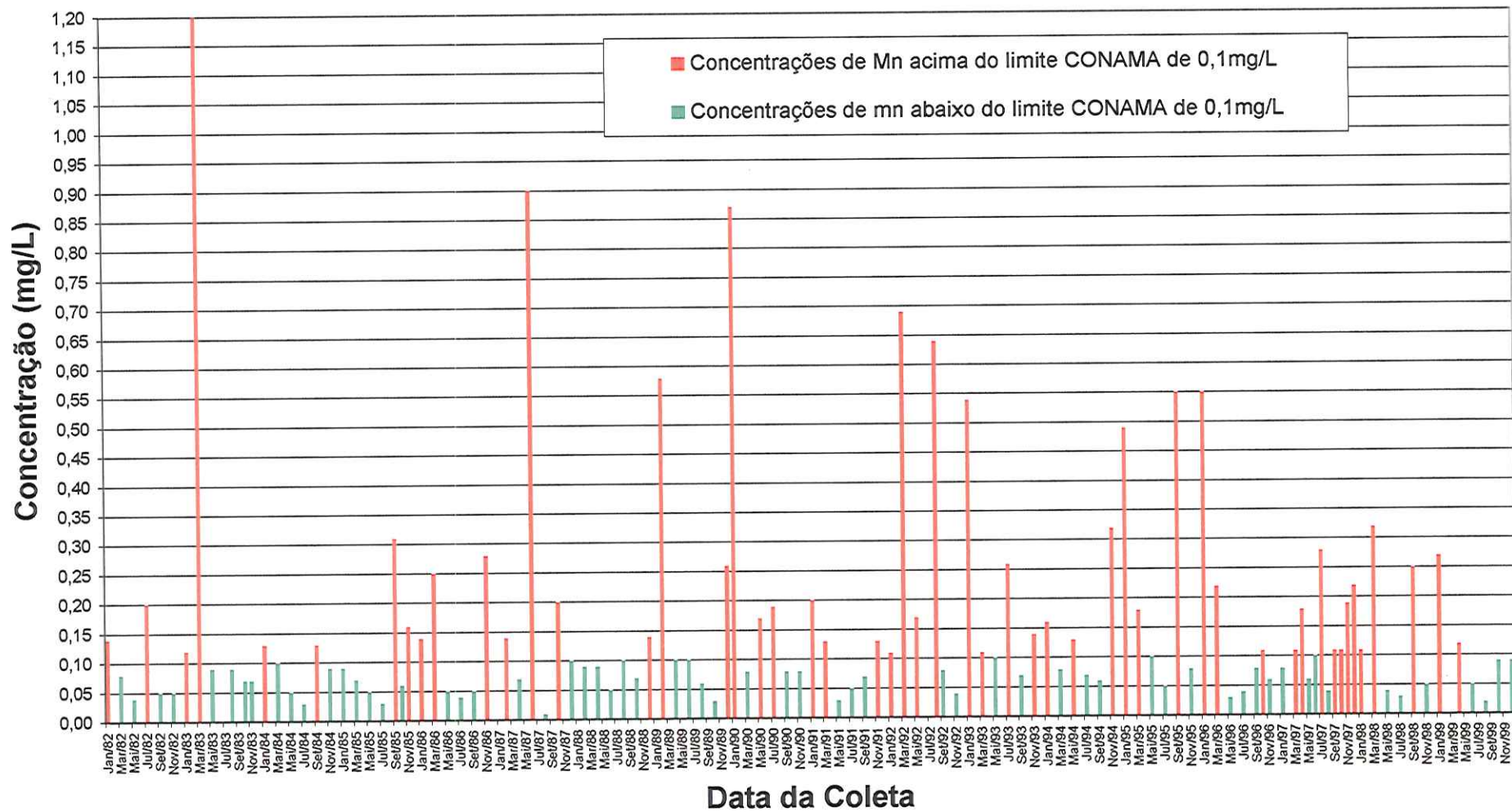
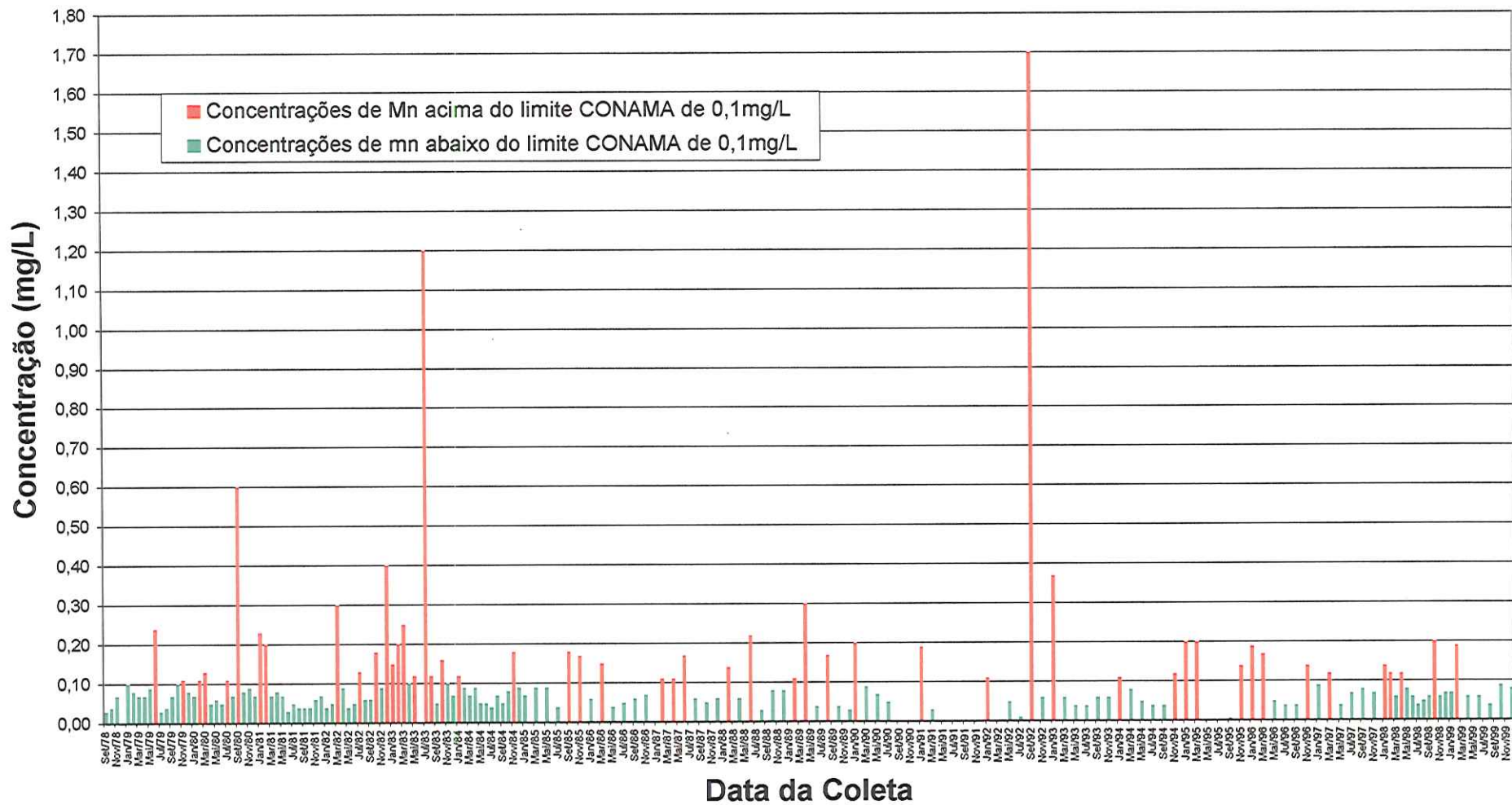


FIGURA 3.23. Concentrações de Mn na Água do Ponto 15



3.24. Concentrações de Ba na Água do Ponto 7

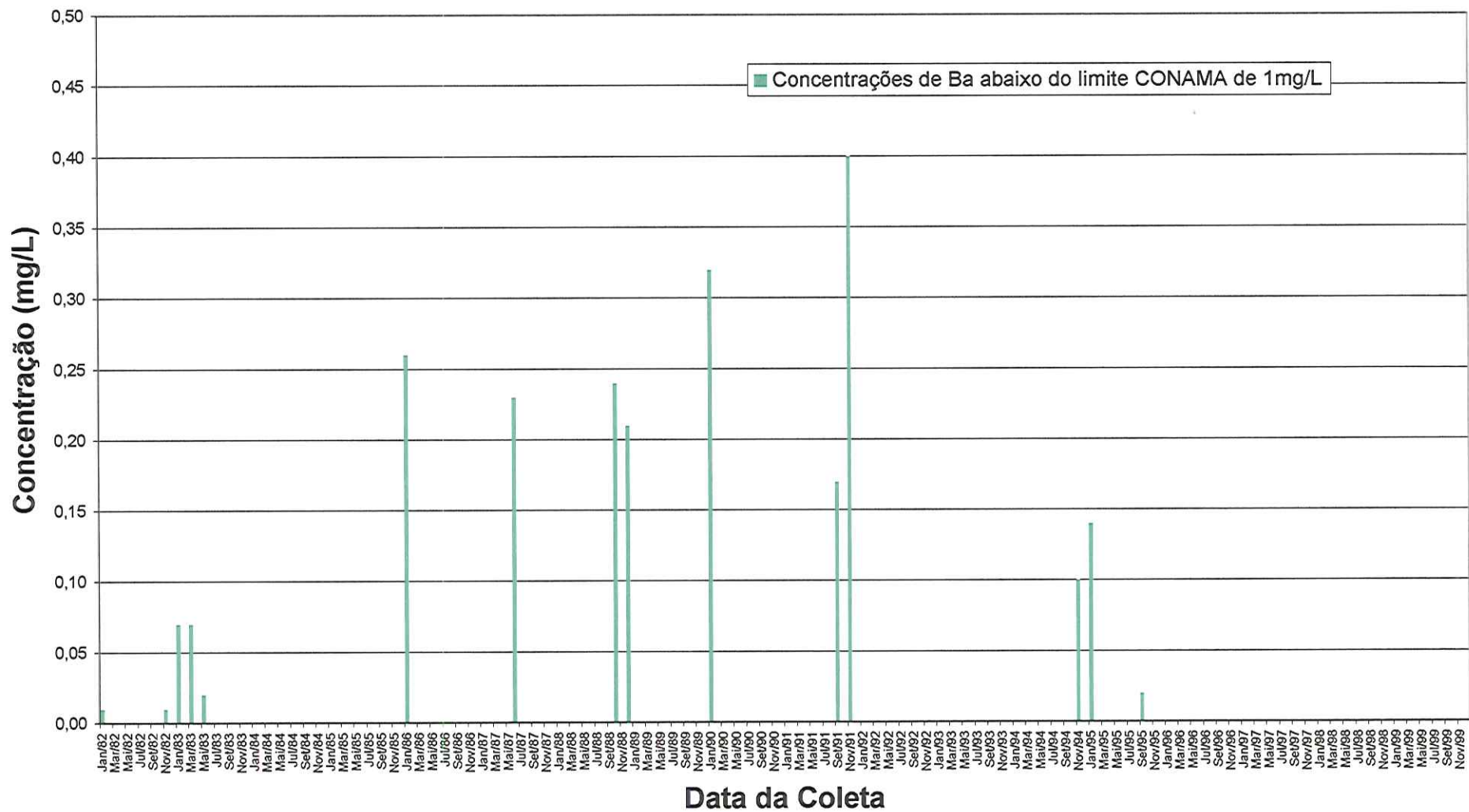


FIGURA 3.25. Concentração de Ba na Água do Ponto 15

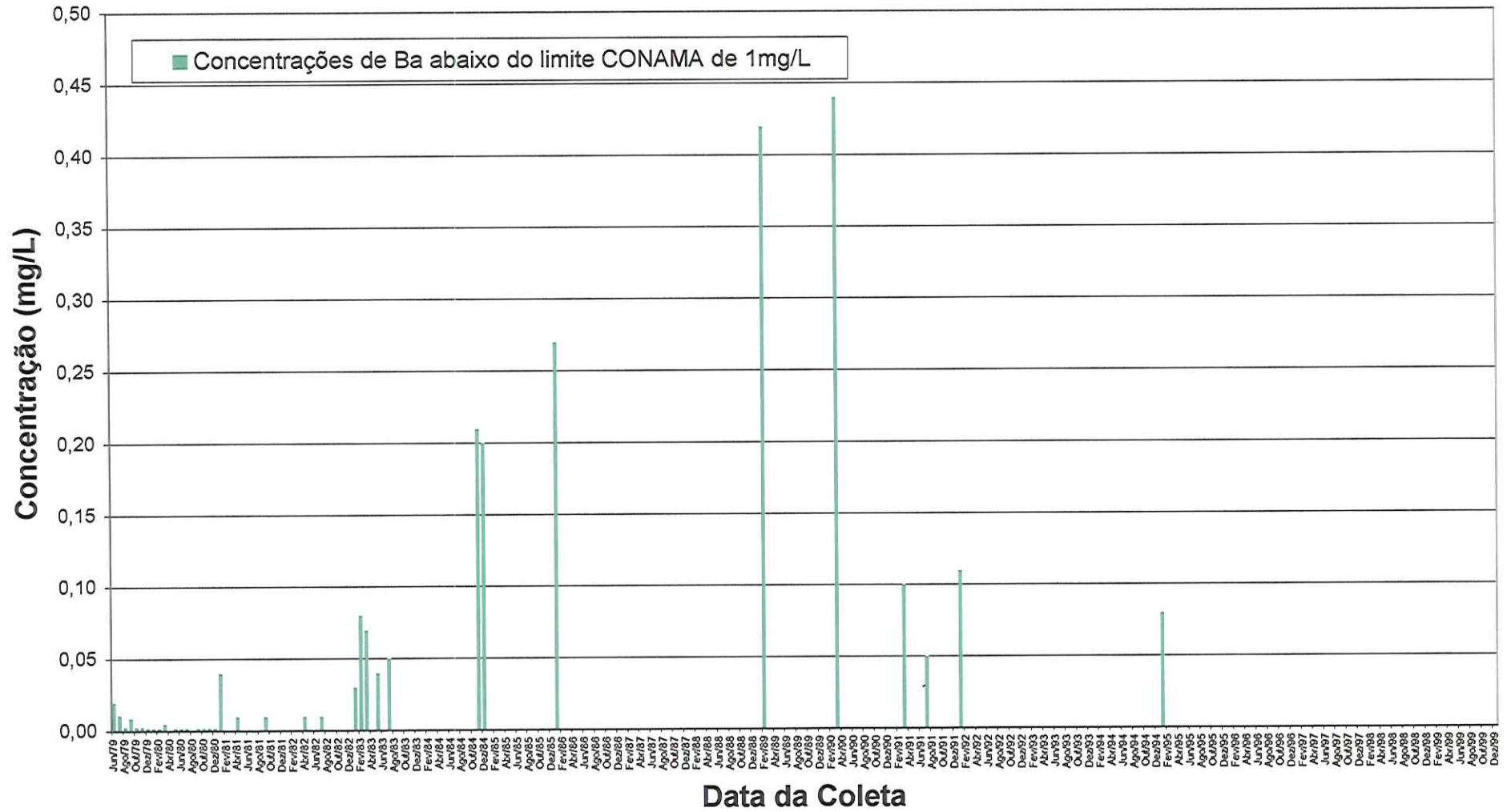
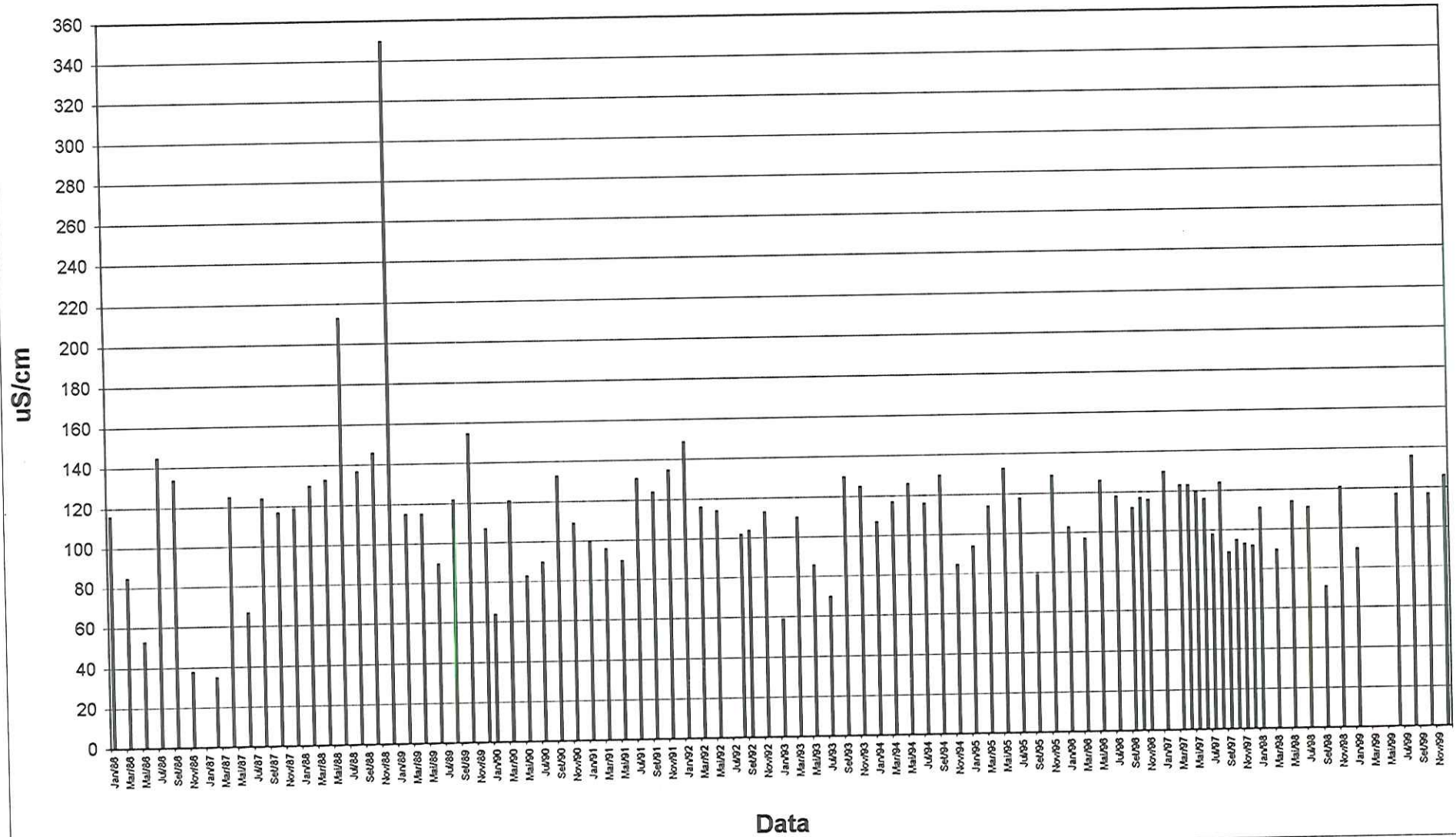


FIGURA 3.26. Condutividade Elétrica no Ponto 7



estabelecido pelo CONAMA no ano de 1988, com 0,7mg/L em abril de 1988, 3,8mg/L em junho de 1988 e 4,6mg/L em outubro de 1988 (FIGURA 3.27). A vazão média do Rio Ribeira de Iguape neste ponto foi de $129,98\text{m}^3/\text{s} \pm 76,37$, com mínimas abaixo de $40\text{m}^3/\text{s}$ e máximas em torno de $400\text{m}^3/\text{s}$ (FIGURA 3.28).

No ponto 15 (Registro) a CE média foi de $72\mu\text{S}/\text{cm} \pm 13,38$, mínima de $27\mu\text{S}/\text{cm}$ (novembro de 1998) e máxima de $125\mu\text{S}$ (maio de 1992) (FIGURA 3.29). O pH médio neste ponto foi de $6,75 \pm 0,63$, mínimo de 4,6 (julho de 1991) e máximo de 8,6 (junho de 1989). O OD médio foi de $7,33\text{mg}/\text{L} \pm 1,14$, mínimo de 3,8 mg/L (fevereiro e dezembro de 1998) e máximo de 9,7 mg/L (julho de 1996) (FIGURA 3.30). A média da vazão do Rio Ribeira de Iguape neste ponto foi $467,87\text{m}^3/\text{s} \pm 218,58$ (FIGURA 3.31), com mínimas abaixo de $200\text{m}^3/\text{s}$ e máximas em torno de $1000\text{m}^3/\text{s}$.

3.6.1.2. SEDIMENTO

Na FIGURA 3.32 (APÊNDICE 4) apresenta-se o total de registros de análise de cada elemento no sedimento e a sua distribuição nas categorias elaboradas. Todos os elementos foram detectados em todas as análises efetuadas, com exceção do Cd e do Ni, que não foram detectados em 2,3% do total de análises efetuadas para ambos. O As e o Cd tiveram o resultados de análises classificados como categoria 2, ou seja, do tipo “< que”, mas em conformidade aos limites mais restritivos, em 8,73% e 41,08% do total de análises, respectivamente.

O elemento que mais vezes ultrapassou o valor de referência foi o Ba em 97,72% do total de análises, seguido do Pb em 83,52%, do Cu em 79%, do Mn em 72,9%, do Ni em 72,7%, do As em 71,42%, do Cr em 68,3% e do Zn em 63,6%. As concentrações de Cd foram superiores ao valor de referência em apenas 10% do total das análises.

3.6.1.3. DISCUSSÃO

Com relação à análise geral dos registro de água foi observado que o Cd e o Pb, além do Cu e do Ni foram os elementos que mais problemas apresentaram com relação às análises laboratoriais na água, alcançando as maiores porcentagens de resultados categoria 1. Estes resultados podem estar camuflando resultados que poderiam estar sendo classificados na categoria 3. Assim, quando considerados os resultados classificados nas categorias 1 e 3 em conjunto, ou seja, resultados que representariam a possibilidade de não enquadramento aos limites estabelecidos, o Pb apresenta uma porcentagem de 36,3%, o Cd de 23,9%, o Cu 20,6% e o Ni 20% do total de resultados, aumentando sobremaneira a porcentagem de resultados que apresentariam um risco potencial ao meio ambiente.

FIGURA 3.27. Oxigênio Dissolvido no Ponto 7

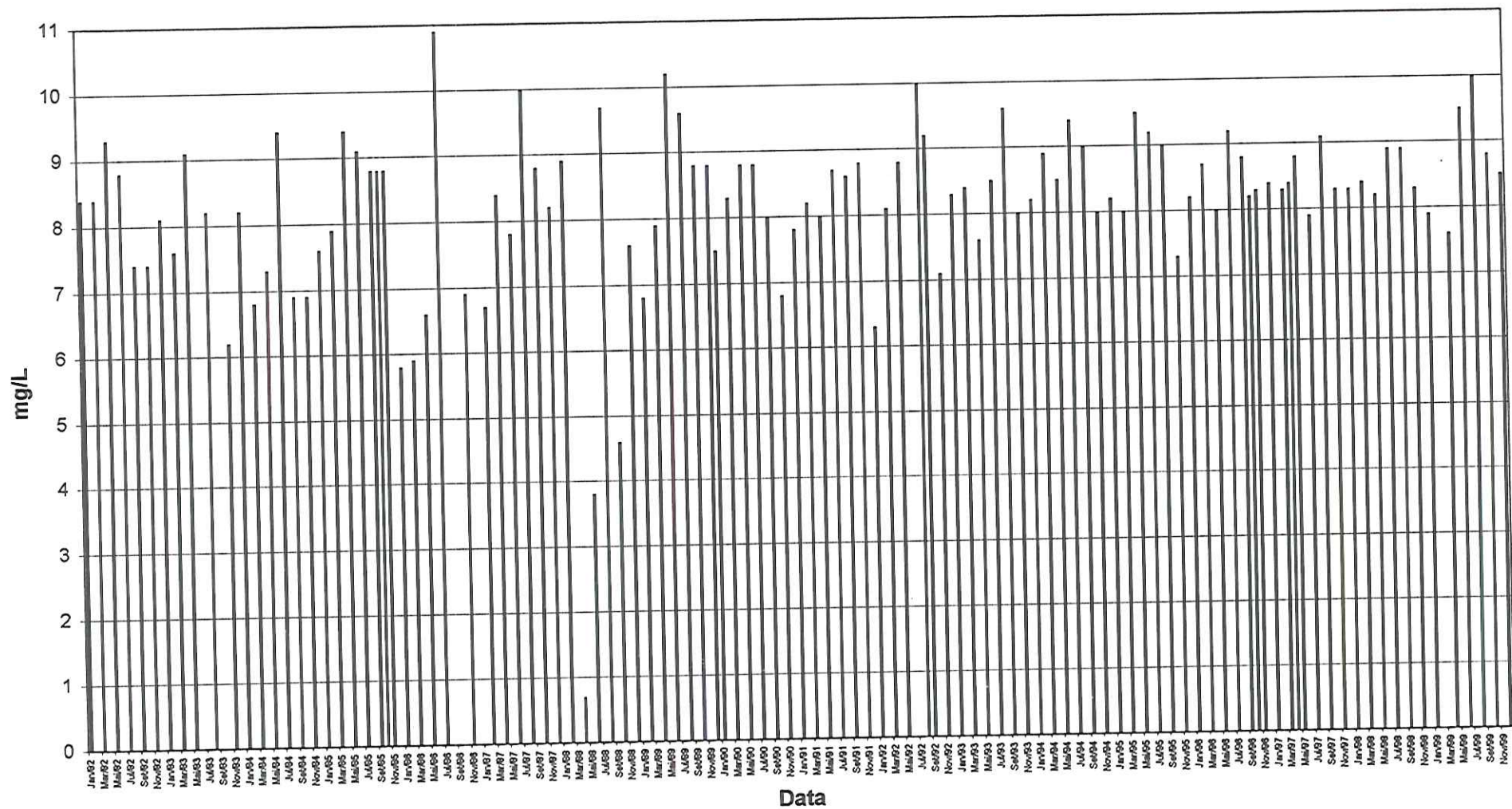


FIGURA 3.28. Vazão do Rio Ribeira no Ponto 7

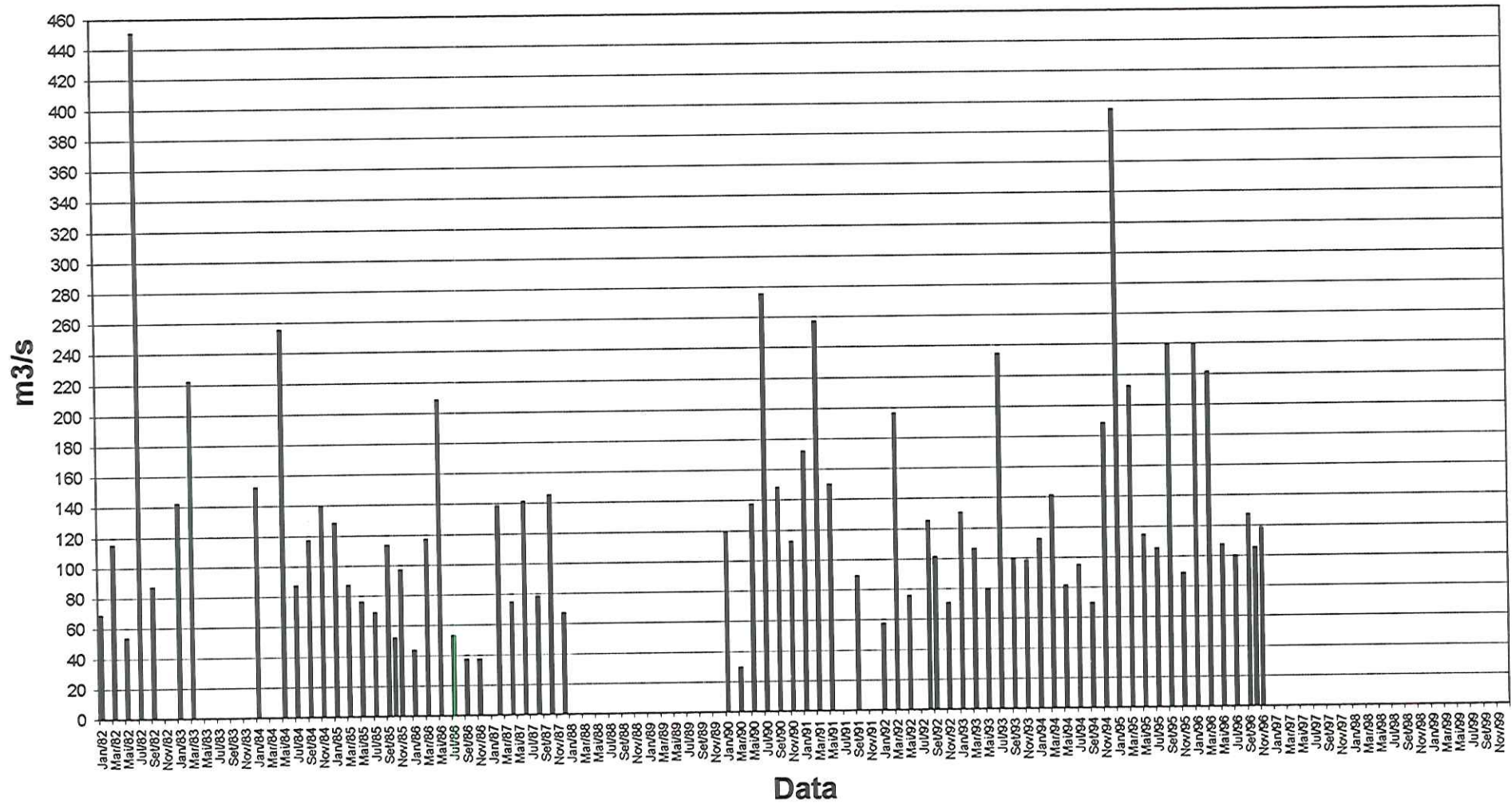


FIGURA 3.29. Condutividade Elétrica no Ponto 15

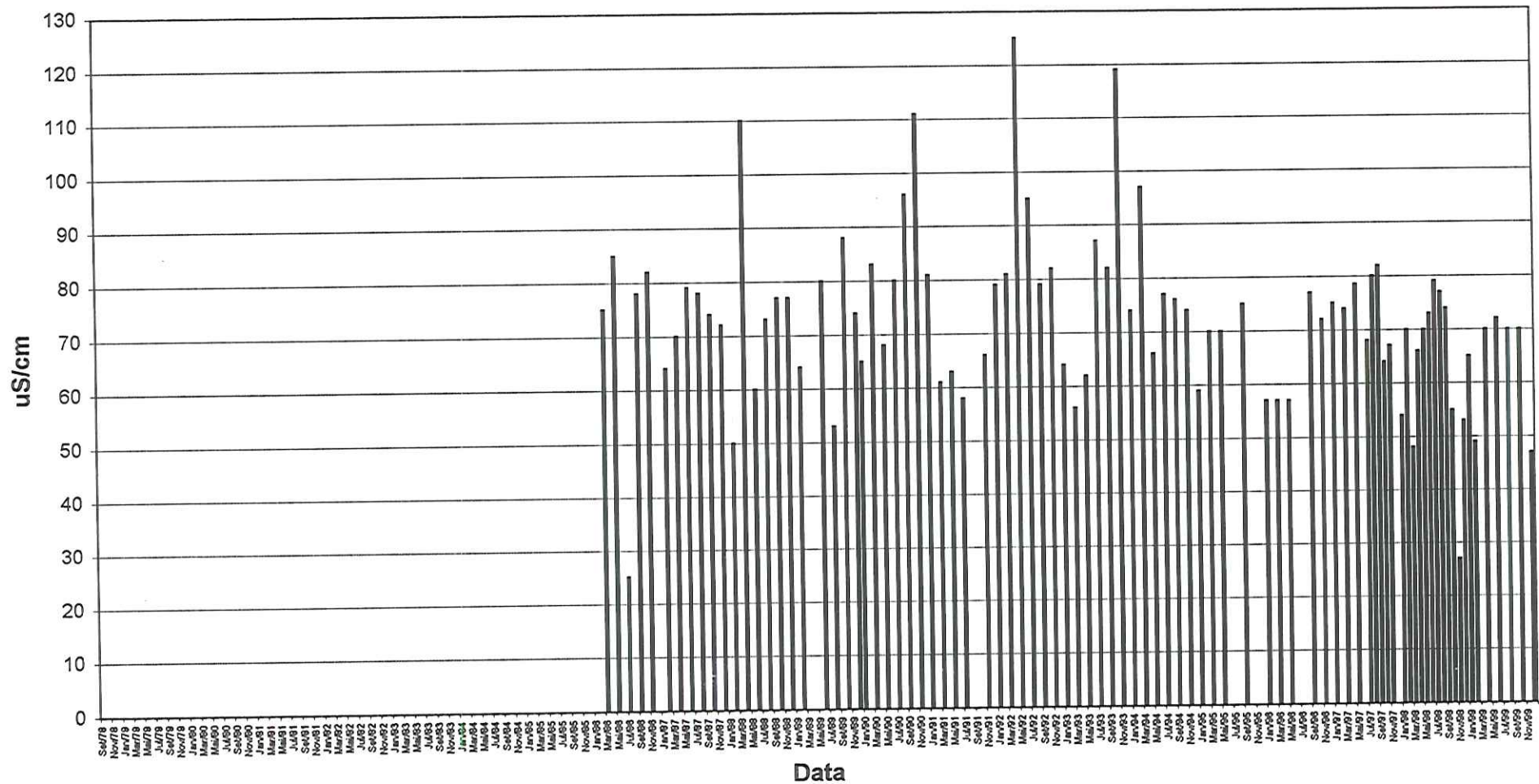


FIGURA 3.30. Oxigênio Dissolvido no Ponto 15

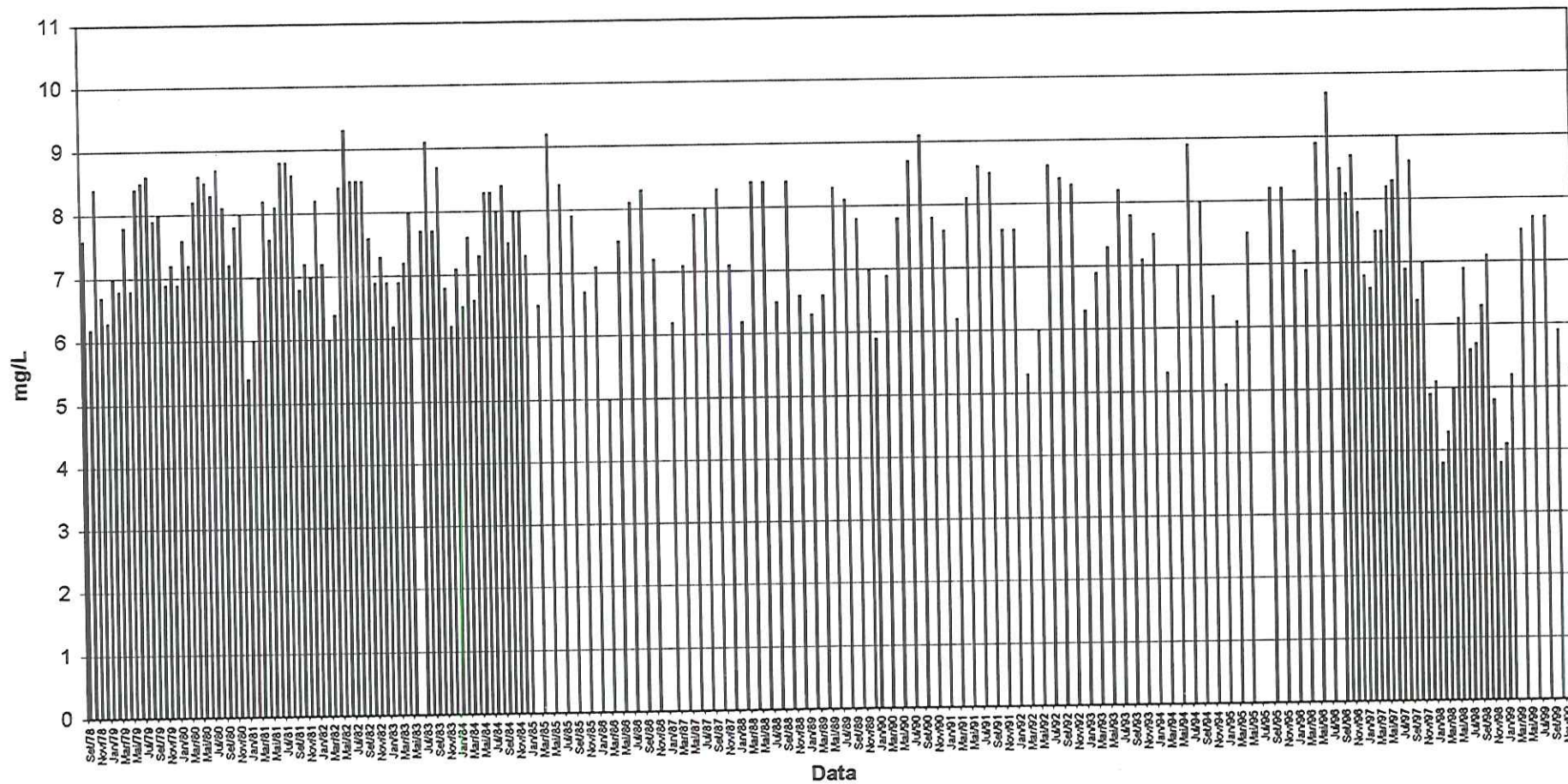
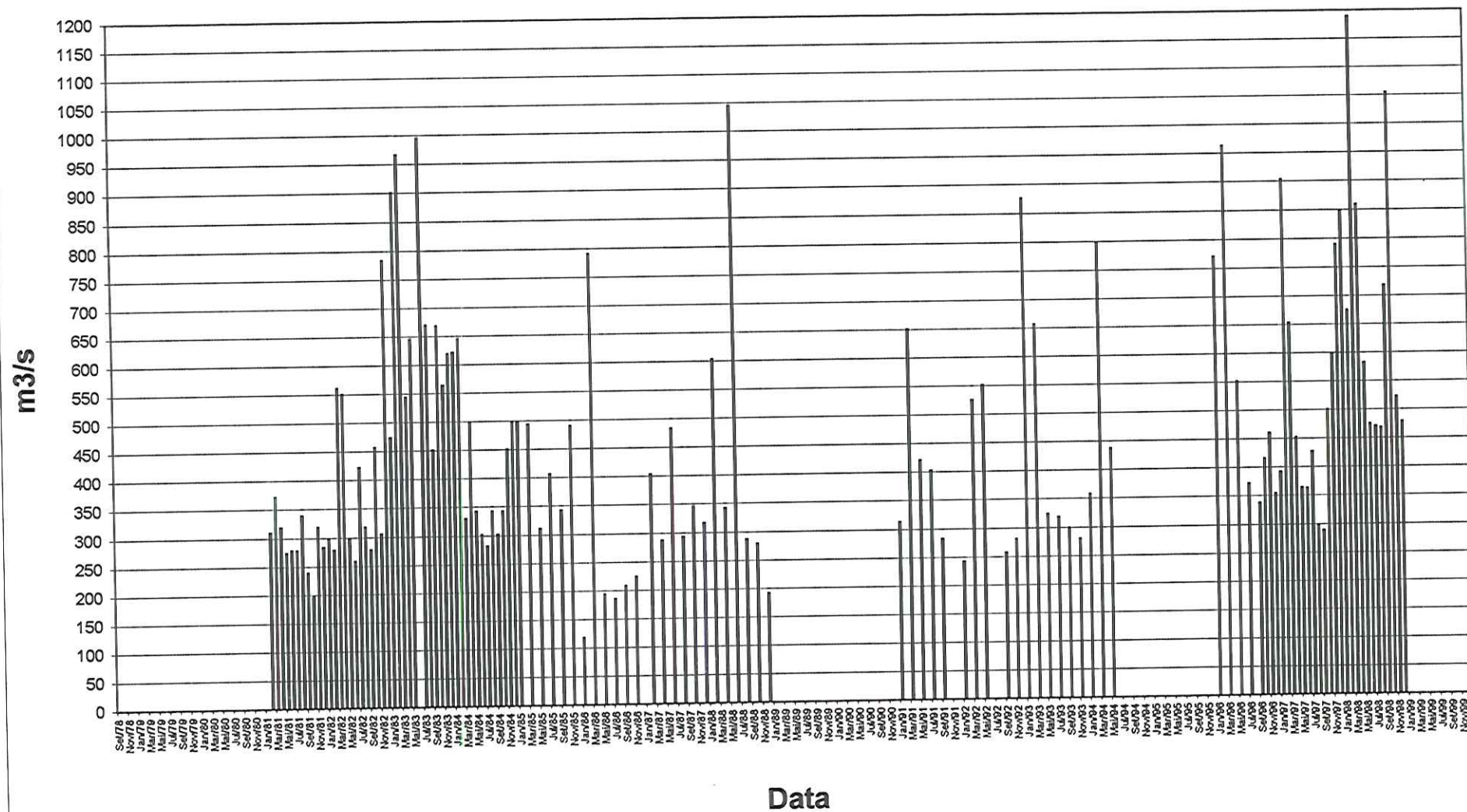


FIGURA 3.31. Vazão do Rio Ribeira no Ponto 15



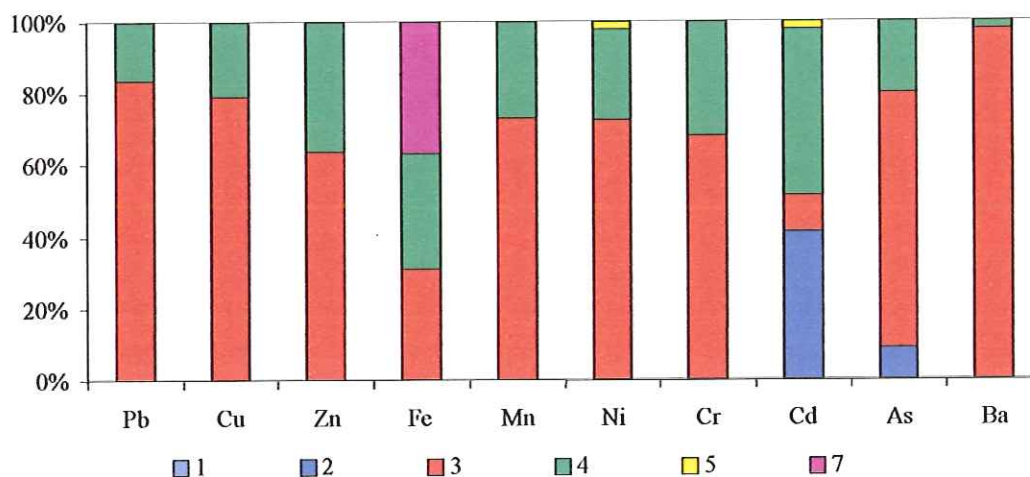


FIGURA 3.32. Distribuição em categorias dos resultados de metais nos sedimentos da Bacia do Rio Ribeira de Iguape

1= resultados que não possibilitam a verificação da sua adequação aos valores de referência para metais no sedimento (limite de detecção analítico superior ao valor de referência); 2 = resultados não absolutos, mas inferiores aos valores de referência para metais no sedimento; 3 = concentrações acima dos valores de referência para metais no sedimento; 4 = concentrações acima dos valores de referência para metais no sedimento; 5 = não detectado e 7 = concentrações de Fe < 10.000ppm, não possibilitando a verificação da sua adequação aos valor de referência para este metal = 17.000ppm.

Ni 20% do total de resultados, aumentando a porcentagem de resultados que apresentariam um risco potencial aos ecossistemas aquáticos.

Por outro lado, somando-se as categorias 2 e 4, representantes de resultados que se enquadram aos limites estabelecidos, temos que o Ba e o As são os elementos que apresentam menor risco potencial com 92,5% do total de resultados, seguido do Zn com 83,9%, do Cr com 77,4%, do Mn com 73,3% e do Ni com 70,2%.

Por meio da análise temporal da contaminação por metais, efetuada a partir dos dados da Rede de Monitoramento da CETESB, foi possível identificar dois períodos mais críticos de contaminação da água por metais. O primeiro foi melhor distinguido no ponto 15, pois abrangeu o final da década de 70 e início da década de 80. Já o segundo período identificado foi situado entre a segunda metade da década de 80 até o ano de 1992. Também entre os anos de 1995 e 1996 vários dos metais foram obtidos na água acima do limite estabelecido pela legislação.

A análise dos parâmetros físicos e químicos nos pontos da Rede de Monitoramento da CETESB mostrou que os parâmetros que melhor podem ter refletido a influência da atividade mineral na qualidade da água foram a CE e o OD no ponto 7 (Itaóca), a jusante da Usina de Panelas. A maior ocorrência de valores de CE acima de 140 μ S/cm entre 1986 e 1992, além de valores de OD abaixo do estabelecido pela legislação no ano de 1988, poderia ser um indicativo de que, neste período, a qualidade da água estaria sendo comprometida.

Somado às informações do histórico da atividade mineral de que, neste mesmo período, houve um aumento da produção da Mina do Rocha (1985), início da produção da Mina de Canoas (1988), conseqüente incremento na atividade da Usina de Painelas e maior ocorrência de concentração de metais acima do limite mais restritivo, não é descartada a associação entre a deterioração da qualidade da água e a atividade mineral a montante do ponto 7.

Com relação aos sedimentos, a alta porcentagem de resultados classe 3 para a maioria dos metais analisados, mostra que este compartimento da bacia está, em geral, contaminado. As concentrações dos metais na água que ultrapassaram os valores de referência foram menos freqüentes que no sedimento, indicando a maior tendência destes elementos de serem incorporados neste último compartimento.

3.6.2. ANÁLISE GERAL POR SEGMENTO

3.6.2.1. ÁGUA

3.6.2.1.1. Metais

Na TABELA 3.6 apresenta-se a distribuição dos resultados das análises dos metais classificados como 3 nos segmentos estudados da Bacia do Rio Ribeira de Iguape, com relação ao total de análises de água. Nota-se que uma melhor comparação entre os segmentos fica comprometida principalmente pela ausência ou pelo número reduzido de análises de alguns elementos na água, principalmente da Sub-bacia do Ribeirão Grande e da Região do Piririca. Além disso, os resultados classificados na categoria 1 também prejudicam a análise, principalmente no caso dos resultados de Pb nos segmentos Alto e Médio Ribeira e na sub-bacia do Ribeirão Grande. Nos demais segmentos a análise deste elemento mostrou uma maior porcentagem de resultados categoria 3 na Sub-bacia do Rocha (22,2%), quando comparada a Sub-bacia do Rio Betari (8,9%), e ausência de resultados desta categoria no segmento Baixo Ribeira.

As porcentagens de resultados de Cu, classificados como categoria 3, apresentaram certa homogeneidade nos segmentos da sub-bacia do Rocha (16,1%), do Betari (13,3%) e do Alto Ribeira (13,2%). No Médio Ribeira foram encontradas menores porcentagens (9,8%) e no Baixo Ribeira as concentrações de Cu não foram superiores ao limite estabelecido em nenhuma ocasião. Já na Sub-bacia do Ribeirão Grande, foi detectado em concentrações inferiores a 0,05mg/L em todos os pontos e na Região do Piririca não foi analisado.

TABELA 3.6. Parâmetros físicos e químicos e % de resultados de análises de metais na água classificados na categoria 3 (superior ao limite CONAMA) com relação ao número total de análises de cada elemento nos segmentos

Segmento	médias ± desvio padrão, (n = número de registros)				total e categ.3	Pb		Cu		Zn		Fe		Mn		Ni		Cr		Cd		As		Ba	
	pH	OD (mg/L)	Eh (mV)	CE (µS/cm)		n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%
sub-bacia do Betari	7,62± 0,54 (42)	8,95± 0,74 (42)	295± 68 (6)	157 ± 45 (37)	total	45	100	45	100	43	100	35	100	34	100	36	100	32	100	40	100	39	100	32	100
					categ.3	4	8,88	6	13,33	5	11,62	2	5,71	3	8,82	0	0	0	0	0	0	0	3	7,5	0
sub-bacia do Rocha	7,74± 0,48 (61)	8,6 ± 1,13 (37)	247,5 ± 75 (19)	173 ± 126 (37)	total	63	100	62	100	62	100	55	100	30	100	30	100	29	100	35	100	34	100	30	100
					categ.3	14	22,2	10	16,12	1	1,61	25	45,45	10	33,33	0	0	0	0	1	2,85	0	0	0	0
sub-bacia Grande	6,88± 0,35 (62)	11,1 (2)	-	239 (2)	total	2	100	2	100	62	100	61	100	61	100	61	100	1	100	2	100	3	100	61	100
					categ.3	0	0	0	0	41	66,12	1	1,63	0	0	16	26,22	0	0	0	0	0	0	0	0
região do Pírrica	6,95± 0,4 (5)	8,6 ± 1,2 (5)	-	65 ± 23,65 (5)	total	5	100	-	-	-	-	5	100	5	100	-	-	-	-	-	-	19	100	5	100
					categ.3	1	20	-	-	-	-	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	0	0	0
Alto Ribeira	7,46± 0,48 (186)	8,26 ± 1,25 (180)	246 ± 93,5 (18)	110,5 ± 30,5 (144)	total	190	100	189	100	182	100	169	100	166	100	165	100	158	100	170	100	65	100	153	100
					categ.3	16	8,4	25	13,2	14	7,7	112	66,3	67	40,4	14	8,5	0	0	10	5,9	0	0	0	0
Baixo Ribeira	6,83± 0,64 (221)	7,4± 1,1 (220)	280 ± 52,5 (7)	72,9± 15,9 (98)	total	216	100	213	100	206	100	191	100	191	100	204	100	173	100	195	100	31	100	164	100
					categ.3	21	9,7	21	9,8	8	3,9	110	57,6	53	27,7	25	12,25	2	1,2	8	4,1	0	0	0	0
Litorâneo	6,65± 0,57 (6)	7,4± 0,5 (6)	298± 117 (4)	298± 295 (5)	total	10	100	10	100	10	100	-	-	-	-	-	-	-	-	10	100	8	100	-	-
					categ.3	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	0	0
sub-bacia Jacupiranga	7 (1)	7,2 (1)	-	-	total	1	100	1	100	1	100	-	-	-	-	-	-	-	-	1	100	1	100	-	-
					categ.3	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	0	0
sub-bacia Iporanga	7,8 ± 0,28 (4)	9,2 ± 0,66 (4)	-	-	total	4	100	4	100	2	100	4	100	4	100	4	100	2	100	-	-	-	-	2	100
					categ.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-
sub-bacia do Juquiá	6,3 ± 0,3 (6)	7,47 ± 0,69 (6)	-	-	total	6	100	6	100	6	100	4	100	6	100	6	100	6	100	-	-	-	-	6	100
					categ.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-
sub-bacia do Pardo	7,45 ± 0,1 (4)	8,4 ± 0,9 (4)	-	-	total	4	100	4	100	2	100	4	100	4	100	4	100	2	100	-	-	-	-	2	100
					categ.3	0	0	0	0	0	0	1	25	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-
sub-bacia Una Aldeia	5,6 (1)	2,4 (1)	410 (1)	-	total	1	100	1	100	1	100	-	-	-	-	-	-	-	-	1	100	1	100	-	-
					categ.3	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	0	0

A porcentagem de resultados categoria 3 de Zn na sub-bacia do Ribeirão Grande (cerca de 66%), foi bastante superior quando comparada aos demais segmentos (11,6% na Sub-bacia do Betari, 5,6% ao longo de todo o Rio Ribeira de Iguape e 1,6% na Sub-bacia do Rocha). Também, para este elemento, foram observadas maiores porcentagens de resultados categoria 3 no segmento Alto Ribeira (7,7%) com relação ao Médio Ribeira (3,9%) e o Baixo Ribeira (0%).

As concentrações de Fe foram superiores ao limite considerado para a água (1mg/L) em apenas 1,6% e o Mn em nenhuma ocasião na Sub-bacia do Ribeirão Grande. Nos demais segmentos as porcentagens de resultados categoria 3 foram de 5,7% e 8,8% na Sub-bacia do Betari, 45,5% e 33,3% na Sub-bacia do Rocha, 66,6% e 40,4% no Alto Ribeira e 57,6% e 27,7% no Médio Ribeira, respectivamente para o Fe e o Mn. No segmento Baixo Ribeira estes elementos não foram analisados.

Da mesma forma que para o Pb, a análise dos resultados de Cd, por ter apresentado uma grande porcentagem de resultados categoria 1, permite uma análise com ressalvas, principalmente quando analisados os segmentos Alto e Médio Ribeira. Assim, a quantidade de resultados categoria 3 foi 7,5% na Sub-bacia do Rio Betari e 2,8% na Sub-bacia do Rocha. Na Região do Piririca este elemento não foi analisado na água e ao longo dos três segmentos do Rio Ribeira de Iguape apresentou uma diminuição nas porcentagens do Alto Ribeira (5,9%), para o Médio Ribeira (4,1%) e para o segmento Baixo Ribeira (0%).

A porcentagem de resultados de análise do Ni categoria 3 na água foi de 26,2% na Sub-bacia do Ribeirão Grande, 8,5% no Alto Ribeira e 12,2% no Médio Ribeira. Por outro lado, em nenhum momento o limite CONAMA foi ultrapassado nas sub-bacias do Betari e do Rocha. No segmento Baixo Ribeira e na Região do Piririca este elemento não foi analisado. Com relação ao Cr, este elemento foi detectado em concentrações acima do limite estabelecido somente em duas ocasiões no Médio Ribeira. Já o As e o Ba, não ultrapassaram o limite para a água em quaisquer dos segmentos da Bacia do Rio Ribeira de Iguape.

3.6.2.1.2. Variáveis físicas e químicas

Do exposto na TABELA 3.6, pode-se observar que, com relação ao pH, as sub-bacias do Rio Betari ($7,62 \pm 0,54$) e do Rocha ($7,74 \pm 0,48$) apresentaram médias um pouco superiores às encontradas na Sub-bacia do Ribeirão Grande ($6,95 \pm 0,4$) e da Região do Piririca ($6,88 \pm 0,35$). Ao longo do Rio Ribeira de Iguape pode-se verificar também uma variação entre as médias encontradas, sendo estas superiores no Alto Ribeira ($7,46 \pm 0,48$), decaindo no Médio ($6,83 \pm 0,64$) e Baixo Ribeira ($6,65 \pm 0,57$).

Apesar das poucas medidas efetuadas na Sub-bacia do Ribeirão Grande (11,1 mg/L), a média de OD encontrada foi superior às da Sub-bacia do Betari (8,95mg/L \pm 0,74), do Rocha (8,6mg/L \pm 1,13) e da Região do Piririca (8,6mg/L \pm 1,2). Ao longo do Rio Ribeira de Iguape, observou-se que as maiores médias de OD ocorreram no segmento do Alto Ribeira (8,26mg/L \pm 1,25), decaindo nos segmentos do Médio (7,4mg/L \pm 1,1) e Baixo Ribeira (7,4mg/L \pm 0,5).

Entre os diferentes segmentos também foi observada uma variação nas médias de CE. Dessa maneira, a média de CE apresentada pela Sub-bacia do Ribeirão Grande foi a maior (239 μ S/cm), seguida da Sub-bacia do Rocha (173 μ S/cm) e da Sub-bacia do Betari (157 μ S/cm). As médias encontradas ao longo do Rio Ribeira de Iguape foram de 110,5 μ S/cm no segmento que abrange o seu alto curso, de 72,9 μ S/cm no seu médio e de 298 μ S/cm no seu baixo curso, refletindo, neste último segmento, a influência marinha. Na região do Piririca a média de CE obtida foi de 65 μ S/cm, a menor encontrada de todos os segmentos analisados. Com relação às medias de Eh, estas ficaram entre 246mV e 298mV, caracterizando em toda a bacia águas oxidantes.

A comparação das médias de dados de CE (condutividade elétrica) encontradas nas sub-bacias do Ribeirão Grande, Rocha, Betari e da região do Piririca confirmam a existência de uma menor contaminação aquática nesta última, apesar de não ser descartada a possibilidade de contaminação neste segmento. Ainda com relação à análise dos parâmetros físico-químicos, foi observado maiores valores de pH e OD no segmento do Alto Ribeira, quando comparados aos do Médio Ribeira.

Esta particularidade estaria refletindo as diferenças de morfologia e ecologia do rio em questão, além da geologia. A dissolução das rochas carbonáticas, intercaladas entre os metassedimentos e metavulcânicas pelos quais o Rio Ribeira de Iguape corta, principalmente em seu alto vale, libera para a água espécies carbônicas que aumentam a alcalinidade da água e seu pH. Também devido a existência de maiores declividades no Alto Ribeira, ocorre uma maior oxigenação da água e aumento de OD neste trecho. Já na baixa porção, as menores declividades propiciam o desenvolvimento de uma variedade maior de formas aquáticas e, conseqüentemente de uma maior biomassa, que ao se degradar consome oxigênio, diminuindo suas concentrações dissolvidas na água e propiciando o aumento da acidez.

3.6.2.2. SEDIMENTO

Conforme mostra a TABELA 3.7, a porcentagem de resultados categoria 3 de Pb nos sedimentos dos diversos segmentos analisados variou de aproximadamente 78% a 94% do

TABELA 3.7. Distribuição em % dos resultados de análises de sedimento classificados como categoria 3 (superior ao limite de referência) com relação ao número total de análises de cada elemento nos diferentes segmentos.

Segmento	n = número de registros	Pb		Cu		Zn		Fe		Mn		Ni		Cr		Cd		As		Ba	
		n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%
Betari	total	15	100	15	100	15	100	2	100	1	100	6	100	3	100	10	100	10	100	4	100
	categoria 3	13	86,66	11	73,33	12	80	2	100	1	100	5	83,33	3	100	0	0	8	80	4	100
Rocha	total	23	100	84	100	22	100	-	-	-	-	2	100	2	100	4	100	6	100	1	100
	categoria 3	19	82,6	30	35,71	17	77,27	-	-	-	-	2	100	2	100	0	0	6	100	1	100
Grande	total	61	100	61	100	61	100	29	100	61	100	1	100	1	100	61	100	61	100	1	100
	categoria 3	49	80,32	61	100	35	57,37	1	3,45	40	67,2	1	100	1	100	8	13,11	36	59	1	100
região do Piririca	total	16	100	16	100	16	100	16	100	16	100	16	100	16	100	16	100	16	100	16	100
	categoria 3	15	93,7	16	100	14	87,5	16	100	16	100	14	87,5	16	100	5	31,25	16	100	16	100
Alto Ribeira	total	28	100	24	100	24	100	4	100	11	100	12	100	28	100	18	100	14	100	12	100
	categoria 3	24	85,7	11	45,8	13	54,2	4	100	8	72,7	5	41,6	24	85,7	0	0	8	57,1	12	100
Baixo Ribeira	total	16	100	13	100	13	100	3	100	7	100	7	100	7	100	9	100	8	100	8	100
	categoria 3	15	93,7	6	46,2	8	61,5	3	100	5	71,4	5	71,4	1	14,3	0	0	8	100	8	100
Litorâneo	total	9	100	9	100	9	100	1	100	-	-	-	-	-	-	9	100	8	100	1	100
	categoria 3	7	77,7	3	33,3	4	44,4	1	100	-	-	-	-	-	-	0	0	6	75	0	0
Jacupiranga	total	1	100	1	100	1	100	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	2	100	-	-
	categoria 3	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	2	100	-	-

total analisado, sendo a menor porcentagem encontrada no segmento Baixo Ribeira (77,7%) e as maiores na Região do Piririca, Médio Ribeira (93,7% em ambos) e Alto Ribeira (85,7%). Já as porcentagens de resultados categoria 3 de Cu no sedimento apresentaram heterogeneidade, sendo de 100% nos segmentos da Sub-bacia do Ribeirão Grande e Região do Piririca, 73,3% na Sub-bacia do Betari e 35,7% na Sub-bacia do Rocha. Ao longo do Rio Ribeira de Iguape, as porcentagens ficaram em torno de 46%, tanto no Alto Ribeira quanto no Médio Ribeira, diminuindo para 33,3% no segmento Baixo Ribeira.

A exemplo do Pb, as porcentagens de concentrações de Zn que foram superiores ao valor de referência foram um pouco mais elevados no segmento que compreende o Médio Ribeira (54,2%) com relação ao Alto Ribeira (61,5%), decaindo na região do Baixo Ribeira (44,4%). Nos demais segmentos, as porcentagens deste elemento que ultrapassaram o limite foram de 87,5% na Região do Piririca, 80% na Sub-bacia do Betari, 77,3% na Sub-bacia do Rocha e 57,4% na Sub-bacia do Ribeirão Grande.

As porcentagens de teores de As categoria 3 apresentaram o mesmo comportamento que o Pb e o Zn ao longo do Rio Ribeira de Iguape, ou seja, foram maiores no segmento do Médio Ribeira (100%) quando comparados ao Alto Ribeira (57,1%) e Baixo Ribeira (75%). Ainda com relação a este elemento, as porcentagens de resultados que foram maiores que o valor de referência para sedimento de rio não poluído foram de 100% na região do Piririca e na Sub-bacia do Rocha, 80% na Sub-bacia do Betari e 59% na Sub-bacia do Ribeirão Grande.

As concentrações de Cr no sedimento ultrapassaram o limite em todas as análises efetuadas, exceto nas analisadas nos segmentos do Alto e Médio Ribeira, nos quais as porcentagens de resultados categoria 3 foram de 85,7% e 14,3%, respectivamente. Já as concentrações de Ba no sedimento só não foram superiores ao limite em uma amostra pertencente à região do Baixo Ribeira, nos demais segmentos os resultados foram 100% classificadas como categoria 3. Por outro lado, concentrações de Cd superiores ao valor de referência somente foram observadas na Sub-bacia do Ribeirão Grande (13%) e Região do Piririca (31,2%).

Com relação ao Fe e o Mn destaca-se as menores porcentagens de resultados categoria 3 na Sub-bacia do Ribeirão Grande, principalmente do Fe, alcançando estes elementos as porcentagens de 3,45% e 65,6%, respectivamente. Nos demais segmentos a porcentagem de resultados categoria 3 do Fe e do Mn foi de 100%, exceto nos segmentos do Alto e Médio Ribeira, onde a porcentagem de teores de Mn superiores ao limite foi cerca 72%.

Nos segmentos fora da influência da atividade mineral, somente foram efetuadas análises de metais na Sub-bacia de Jacupiranga. Apesar do pequeno número de análises feitas para a determinação de As, foram obtidos valores acima do limite para sedimento de rio não poluído nas duas ocasiões em que este elemento foi analisado.

3.6.2.3. DISCUSSÃO

Este tipo de análise deve ser considerada com ressalvas, pois as coletas efetuadas pelos diferentes autores, em geral, não apresentam homogeneidade de metodologia analítica, de volume de dados e nem de frequência. Com exceção dos dados coletados pela Rede de Monitoramento da CETESB, as coletas foram concentradas em períodos específicos, ou ainda, em áreas restritas. Este é o caso das coletas realizadas nas sub-bacias do Rocha (FERREIRA 1994), do Ribeirão Grande (CORSI 1998) e de Pilões, Ivaporunduva e Piririca (LA ROSA 1999).

FERREIRA (1994), por exemplo, coletou as amostras durante um período de grande atividade na Mina do Rocha, após a instalação da usina de beneficiamento e ainda durante o período que todos os rejeitos eram lançados no Ribeirão do Rocha. Além disso, utilizou digestão total das amostras, o que justifica os teores elevados de alguns metais encontrados pelo autor, principalmente nos sedimentos. Já CORSI (1998), além de também ter utilizado uma análise considerada do tipo total, efetuou suas coletas após a paralisação das Minas de Canoas, Perau e Barrinha e não analisou os teores de alguns metais, como o As, o Cr e o Cd na água da Sub-bacia do Ribeirão Grande.

Apesar das restrições colocadas acima, algumas peculiaridades puderam ser distinguidas relacionadas ao tipo de mineralização (tipo Perau e Painelas) e conteúdo de metais no minério. Estas diferenças no tipo de mineralização refletiram ainda, nos valores de *background* de metais na água e sedimento (APÊNDICES 5 e 6) e na contaminação dos diferentes segmentos como será visto abaixo.

Os resultados exibidos na Sub-bacia do Ribeirão Grande, por exemplo, refletiram algumas diferenças significativas que podem estar relacionadas diretamente ao tipo de mineralização, já que duas (Perau e Canoas) das três minas existentes neste trecho são do tipo Perau. Quando comparados aos outros segmentos, a porcentagem de resultados categoria 3 de Zn e Ni na água é superior aos demais e, de Fe e Mn inferior. Também nos sedimentos as porcentagens de resultados categoria 3 de Fe e Mn foram inferiores às encontradas nos demais segmentos, além do As e do Pb.

Em quase todos os segmentos, para todos os elementos analisados, foram observados resultados categoria 3 no sedimento, exceto Cd. As concentrações deste elemento somente

foram superiores ao valor de referência na Sub-bacia do Ribeirão Grande (13%) e na Região do Piririca (31,2%). Ainda nestes dois segmentos as porcentagens de resultados de análise de Cu no sedimento classificados como categoria 3 foram de 100%, superior às porcentagens encontradas nos demais segmentos que variaram de 33 a 73%.

A maior contaminação de Zn na água da Sub-bacia do Ribeirão Grande pode ser relacionado ao tipo de minério que apresenta maiores quantidade de Zn (MACEDO 1986; DAITX 1996), sendo que este metal foi até produzido pela Mina de Canoas (TABELA 3.1). Já no sedimento, as porcentagens de resultados de análises de Zn superiores ao valor de referência, foram menores quando comparadas aos demais segmentos. Associado às menores concentrações de Fe e Mn encontradas, tanto na água, quanto no sedimento, poderia se supor que este elemento teria maior afinidade em ocorrer em solução ou associado a outros complexos presentes na água do segmento da Sub-bacia do Ribeirão Grande.

A menor concentração de Fe e Mn, tanto na água quanto no sedimento da Sub-bacia do Ribeirão Grande, poderia indicar também menor aporte destes elementos das áreas fontes para as drenagens e, conseqüentemente, menores concentrações de seus complexos na água. Neste caso, os metais no sedimento estariam associados a outras espécies, principalmente o Cu e o Cd encontrados no sedimento em maior porcentagem em concentrações acima do limite nesta sub-bacia, em contraposição ao Pb e As, encontrados em menores porcentagens. De fato, MACEDO (1993) já havia observado em seu estudo, realizado nesta sub-bacia, que Cu, Pb e Zn estariam pouco adsorvidos aos óxidos de Fe e Mn, pois as concentrações encontradas destes elementos independiam das concentrações daqueles.

Ainda com relação à Sub-bacia do Ribeirão Grande, as maiores porcentagens de resultados de Cu e as menores de As no sedimento classificados na categoria 3, também podem ser relacionadas ao tipo da mineralização. Na região dos jazimentos do tipo Perau são citadas ocorrências de minerais de Cu (BARBOUR & OLIVEIRA 1979; SILVA *et al.* 1988; DAITX 1996) e observadas menor freqüência de minerais que contem As (tetraedrita-tenantita e arsenopirita), quando comparada às minas do tipo Panelas (BARBOUR *et al.* 1988).

A partir de análises de concentrações de metais no sedimento de vários pontos da Sub-bacia do Ribeirão Grande, CORSI (1998), por meio de análises estatísticas, já havia constatado uma boa correlação entre Cu, Cd e Zn e entre o Pb e Mn. Também distinguiu duas tendências interessantes ao longo dessa sub-bacia, quais sejam, a de crescimento dos teores de Cu e Zn em direção às minas Perau e Canoas e crescimento dos teores de Pb, Mn e As em direção à Mina da Barrinha. Estes resultados corroboram a observação feita acima de

que as minas pertencentes ao tipo Perau contribuem para uma maior contaminação de Zn e Cu e as do tipo Pannels contribuem com Pb, As, além de Mn para os ecossistemas.

A mesma autora também observou que foram encontrados concentrações de Pb, Mn e Fe muito mais elevadas nos sedimentos na coleta realizada em outubro (época chuvosa) com relação à realizada em maio (época seca). Esta constatação pode ser relacionada à característica do Pb, além dos demais metais, de ocorrer associado a jarositas e plumbojarositas no minério oxidado (OLIVEIRA *et al.* 1996), além de adsorvidos aos óxi-hidróxidos formados a partir do Fe e Mn disponíveis na superfície dos perfis de alteração (IMBERNON 1998), como observado na Mina de Canoas (tipo Perau). Por consequência da maior pluviosidade este material supérgeno poderia ser carregado para as drenagens na forma de particulados.

Ainda com relação ao Zn, nota-se também uma grande porcentagem de valores acima dos limites na sub-bacia do Betari, tanto para a água (2 vezes mais que no Ribeira e 6 vezes menos que na Sub-bacia do Ribeirão Grande) quanto para o sedimento. Esta característica também estaria relacionada à peculiaridade do minério extraído na Mina de Furnas que, apesar de ser do tipo Pannels, possui maiores quantidades de Zn quando comparado ao minério das demais minas do mesmo tipo (BARBOUR *et al.* 1988).

Na região aurífera do Piririca nota-se a existência de uma contaminação pronunciada nos sedimentos de suas sub-bacias. As porcentagens encontradas de resultados categoria 3, foram iguais ou até mesmo superiores às das sub-bacias que tiveram intensa atividade de mineração (sub-bacias do Rocha, Betari e Ribeirão Grande). Entretanto, na água, a contaminação não mostrou-se tão pronunciada, apesar das poucas análises efetuadas, o que pode estar relacionado ao não revolvimento de massas rochosas e exposição destas a atuação de processos erosivos e de desestabilização química de seus constituintes.

A ocorrência dos metais no sedimento estaria, então, mais associada a um transporte físico de formas insolúveis, já que estas teriam tempo de se formar nos perfis de alteração antes de serem arrastadas para as drenagens, o que nem sempre acontece nas áreas que foram submetidas à intensa atividade mineral e onde existem pilhas de rejeitos. Nestas, a procura do equilíbrio químico dos metais pode vir a ocorrer no compartimento aquático, onde, dependendo das condições físico-químicas, seriam associados ao material particulado por mecanismos de sorção ou precipitação, sendo incorporado aos sedimentos em formas mais instáveis que as formadas nos perfis de alteração. Neste caso, o potencial de contaminação aquática é maior.

De fato, análises de difratometria de raios X e de MEV-EDS (microscópio eletrônico de varredura) efetuadas em sedimentos da Região do Piririca por LA ROSA (1999)

indicaram que o As ocorre associado aos oxihidróxidos de Fe presentes no sedimento. Ainda no estudo da autora supracitada, as análises dos produtos da alteração superficial do minério confirmaram a associação do Cu, Pb e As a sulfatos e sulfoarsenatos (minerais da família da alunita-jarosita) e do As a arsenatos de Fe (escorodita) e oxihidróxidos de Fe.

Por outro lado, como os sulfatos e sulfoarsenatos são mais instáveis e susceptíveis à lixiviação que os arsenatos e oxihidróxidos de Fe, existe a possibilidade de que Cu e Pb, além do Zn e Cd, possam estar sendo liberados nos perfis de alteração e conduzidos em solução para a sua posterior adsorção e/ou co-precipitação aos complexos inorgânicos presentes na água da região. A ausência de análises de Cu na água, além de outros elementos de interesse, e o reduzido número de análises de metais na água desta região não permitem a confirmação desta hipótese, entretanto, o Pb foi detectado na água em dois pontos na Região do Piririca por LA ROSA (1999).

Assim, considera-se a possibilidade de um pequeno aporte de metais para a água, possivelmente de Pb, Cu e Zn, além do Cd, principalmente quando estes são lixiviados dos perfis de alteração e liberados para a posterior associação a compostos inorgânicos na água, os quais, por sua vez, poderiam estar se associando aos particulados e alcançando o Rio Ribeira de Iguape. Já as concentrações expressivas de Fe e As nos sedimentos seriam resultantes do aporte físico dos arsenatos férricos formados nos perfis de alteração, além dos oxi-hidróxidos de Fe. Já a não ocorrência de As nas águas da região acima do limite estabelecido, seria devido a característica que estes minerais possuem de adsorver fortemente este elemento, imobilizando-o na fase sólida, como destacou KWONG *et al.* (1997).

A observação de que a média de CE encontrada na região do Piririca é bem menor que nas sub-bacias do Ribeirão Grande, Rocha e Betari (TABELA 3.6) também sugere uma menor presença de metais na água, apesar da forte contaminação dos seus sedimentos.

Ao longo do Rio Ribeira de Iguape foi observado que as maiores porcentagens de resultados categoria 3 de Cd, Cu, Zn, Fe e Mn na água foram encontradas no segmento do Alto Ribeira, quando comparado ao Médio Ribeira. Já com relação aos sedimentos, alguns elementos (Pb, Zn e As) apresentaram maiores porcentagens de resultados categoria 3 no segmento do Médio Ribeira, quando comparados ao segmento do Alto Ribeira. Esta observação pode ser um indicativo de que os sedimentos do Médio Ribeira estariam funcionando como fontes secundárias de contaminação por metais. Os metais provenientes do Alto Ribeira, associados aos particulados e transportados em suspensão (MORAES (1997), seriam aprisionados nas porções de menor energia do Médio Ribeira, sendo subsequentemente erodidos e re-introduzidos a jusante.

3.6.3. ANÁLISE ESPAÇO-TEMPORAL

A numeração dos pontos citada a seguir, corresponde àquela que está no mapa da FIGURA 3.1 (página 22). Trata-se de uma numeração única, estabelecida pelo presente trabalho, afim de possibilitar uma comparação entre dados coletados no mesmo ponto, em datas e de autores diferentes ao longo do Rio Ribeira de Iguape. Como pode ser observado no mapa, os pontos de 1 a 10 pertencem aos segmento denominado de Alto Ribeira; os pontos de 11 a 17 ao segmento do Médio Ribeira e; do 18 ao 21 ao segmento Baixo Ribeira.

3.6.3.1. RIO RIBEIRA DE IGUAPE E ESTUÁRIO

O acompanhamento da qualidade da água da Bacia do Rio Ribeira Iguape foi iniciado em janeiro de 1978 com a implantação da Rede de Monitoramento de Qualidade de Água Interiores da CETESB, na cidade de Registro. A análise das concentrações de metais na água, entretanto, somente começou a ser feita a partir de setembro do mesmo ano. Em 1980 (CETESB s.d.) foi realizado o primeiro levantamento de concentrações de metais na água e no sedimento, em vários pontos da bacia. Deste modo, nota-se que apesar da atividade mineral remontar ao início do século XX (TABELA 3.1, página 28), a avaliação da contaminação somente foi iniciada no final da década de setenta e início da de oitenta do mesmo século, impossibilitando uma análise temporal que contemplasse todo o período de atividades minerais. A seguir são analisados os resultados obtidos ao longo do Rio Ribeira de Iguape nos três segmentos.

3.6.3.1.1. ÁGUA

No monitoramento realizado em 1980 abrangendo os meses de junho, agosto, outubro e dezembro (CETESB s.d.), somente no mês de outubro o Pb foi encontrado no ponto 7 (0,035mg/L) a uma concentração acima do limite estabelecido de 0,03mg/L. Já no levantamento efetuado em 1986 (EYSINK *et al.* 1988), este elemento ultrapassou este limite em quatro estações do segmento Alto Ribeira, quais sejam, os pontos 4, 7, 8 e 9, com concentrações de 0,08mg/L, 0,21mg/L, 0,11mg/L e 0,05mg/L, respectivamente. Outro período no qual as concentrações de Pb foram superiores ao limite CONAMA foi em outubro de 1989, quando foram obtidos teores de 0,05mg/L no ponto 2 (FERREIRA 1994) e 0,1mg/L no ponto 7 (CETESB 1982-99). Posteriormente, somente em novembro de 1996 (CETESB 1978-99; 1996; 2000), nos pontos 12 e 15, situados no Médio Ribeira, é que o Pb foi encontrado novamente acima dos limites, com concentrações de 0,09mg/L e 0,12mg/L, respectivamente. Os gráficos da FIGURA 3.33, mostram os resultados mais representativos.

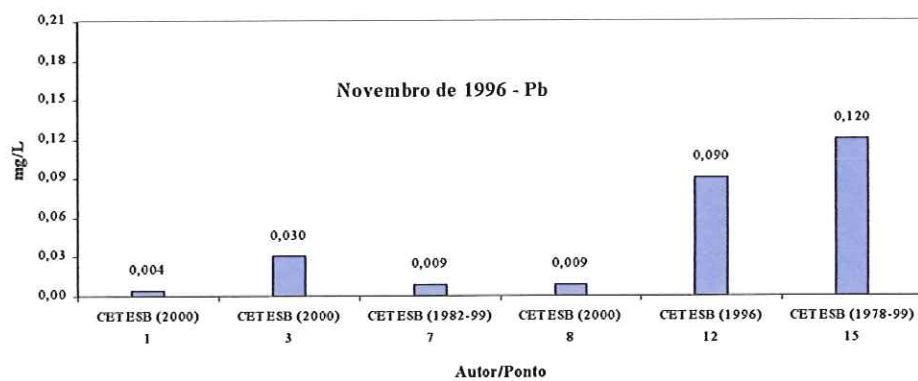
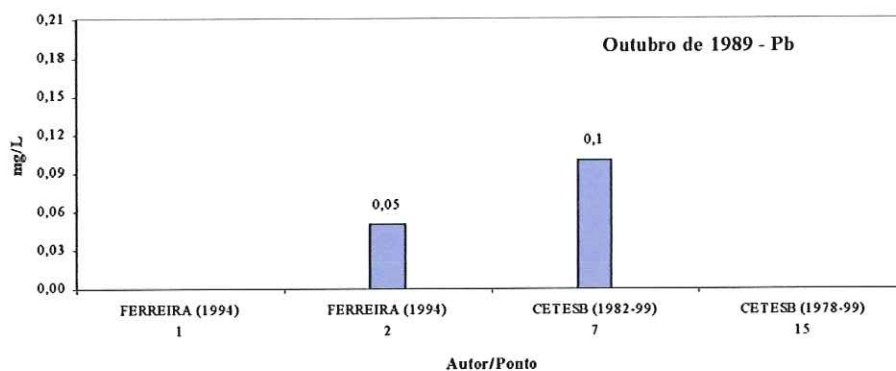
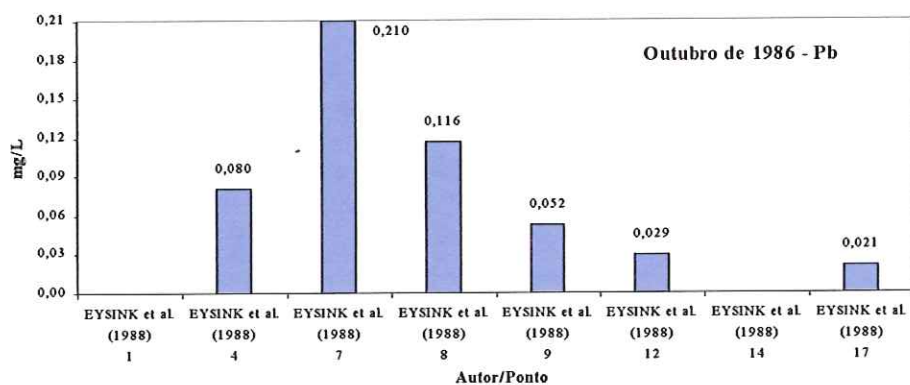
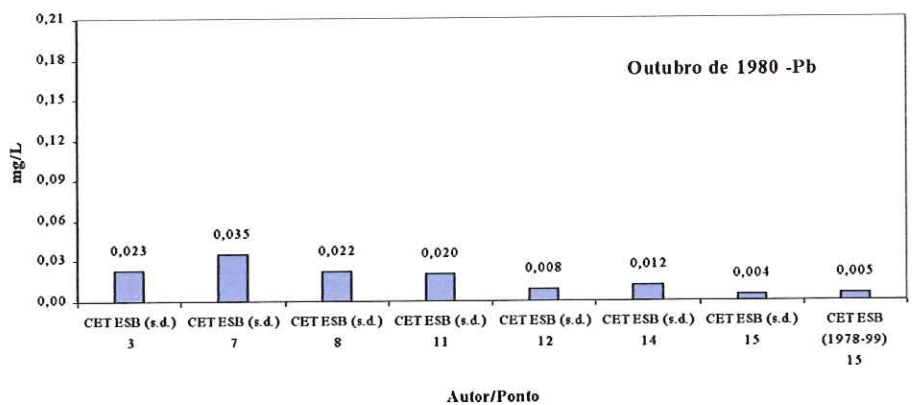


FIGURA 3.3. Concentrações de chumbo (Pb) na água do Rio Ribeira de Iguape obtidas nos anos de 1980, 1986, 1989 e 1996.

Apesar de ter sido analisado nos levantamentos efetuados no ano de 1980 (CETESB s.d.), o Cu não ultrapassou o limite de 0,02mg/L neste período. No monitoramento realizado em outubro de 1986 (EYSINK *et al.* 1988), foi encontrada uma concentração de 0,036mg/L no ponto 7, ultrapassando o limite estabelecido pelo CONAMA. Nos levantamentos efetuados nos meses de outubro de 1989 e fevereiro de 1990 (CETESB 1991a; FERREIRA 1994), quando detectado, foi encontrado em concentrações menores que 0,02mg/L. No levantamento efetuado nos meses de outubro, novembro e dezembro de 1996 (CETESB 2000), as concentrações deste elemento foram superiores ao limite estabelecido somente no mês de novembro nos pontos 1, 3, 7 e 8, situados no segmento do Alto Ribeira, com concentrações de 0,05mg/L, 0,06mg/L, 0,04mg/L e 0,04mg/L, respectivamente.

Já nos monitoramentos realizados mensalmente no ano de 1997 (CETESB 1978-9; 2000), os teores de Cu encontrados ultrapassaram o limite estabelecido em abril, nos pontos 3 (0,03mg/L) e 7 (0,04mg/L) e em julho nos pontos 3 (0,07mg/L) e 8 (0,07mg/L). No levantamento de abril de 2000, foram superiores ao limite nos pontos 1, 3, 8 e 12, com concentrações de 0,04mg/L, 0,027mg/L, 0,035mg/L e 0,04mg/L. Nestes últimos três pontos a comparação entre as frações total (presente estudo) e dissolvida (CUNHA *et al.* 2000), demonstrou que a porção dissolvida de Cu na água correspondeu a cerca de 70% do total. Apesar do ponto 1 situar-se a montante das atividades de mineração de Pb-Ag-Zn, a concentração de Cu dissolvido ultrapassou o limite de 0,02mg/L.

No levantamento efetuado no ano de 1980 (CETESB s.d.), as concentrações de Zn foram superiores ao limite CONAMA somente em outubro, nos pontos 7, 8 e 11, com teores de 0,23mg/L, 0,26mg/L e 0,19mg/L, respectivamente. Em outubro de 1986 (EYSINK *et al.* 1988) o limite para este elemento somente foi ultrapassado no ponto 7, quando foi obtida uma concentração de 0,79mg/L Zn. Já nos levantamentos de outubro de 1989 e fevereiro de 1990 não foi detectado em concentrações superiores a 0,07mg/L nos pontos analisados. Durante os monitoramentos realizados de outubro de 1996 a dezembro de 1997, além do de novembro de 1998 (CETESB 2000), suas concentrações não foram superiores ao limite em nenhuma ocasião nos pontos em que foi amostrado. Entretanto, em maio de 1999 (presente estudo) foi detectado em concentrações superiores a 0,18mg/L nos pontos 5 e 6, situados ao lado do local de disposição de rejeitos da Usina de Panela, com concentrações de 0,76mg/L e 3,42mg/L, respectivamente.

Teores de Mn foram superiores ao limite CONAMA em quatro dos sete pontos analisados no mês de outubro de 1980 (CETESB s.d.). As concentrações encontradas foram de 0,13mg/L no ponto 3, 0,28mg/L no ponto 7, 0,26mg/L no ponto 8, 0,19mg/L no ponto 11

e 0,14mg/L no ponto 12. Nos estudos realizados nos meses de outubro de 1986 (EYSINK *et al.* 1988), outubro de 1989 e fevereiro de 1990 (CETESB 1991a; FERREIRA 1994) este elemento não foi analisado. Por outro lado, em 1996, as concentrações encontradas ultrapassaram o limite estabelecido em outubro no ponto 7 (0,11mg/L) e em novembro nos pontos 3 (0,13mg/L) e 15 (0,14mg/L).

Durante o ano de 1997 (CETESB 2000), o Mn foi detectado em concentrações superiores a 0,1mg/L nos meses de janeiro no ponto 3 (0,12mg/L) e no mês de março nos pontos 3, 7, 8 e 15 (com as concentrações de 0,12mg/L, 0,11mg/L, 0,23mg/L e 0,12mg/L, respectivamente). Em abril do mesmo ano, suas concentrações foram superiores ao limite no ponto 7 (0,18mg/L) e, em julho, nos pontos 3 (0,2mg/L), 7 (0,28mg/L) e 8 (0,15mg/L). Ainda no mesmo ano, nos meses de setembro e outubro, o limite no ponto 7 foi ultrapassado, apresentando nas duas ocasiões a concentração de 0,11mg/L. Já nos meses de novembro e dezembro foi encontrado em concentrações superiores ao limite estabelecido no ponto 3 com 0,16mg/L e 0,24mg/L; no ponto 7 com 0,19mg/L e 0,22mg/L e; no ponto 8 com concentrações de 0,15mg/L e 0,26mg/L, respectivamente aos dois meses amostrados.

O Fe só não foi analisado nos levantamentos efetuados em outubro de 1986 (EYSINK *et al.* 1988) e outubro de 1989 (FERREIRA 1994). No levantamento feito no ano de 1980 (CETESB s.d.) não ultrapassou o limite de 1mg/L em nenhum ponto em junho e em agosto, entretanto, em outubro e dezembro do mesmo ano, só não ultrapassou o limite nos pontos 15 (outubro), 11 e 14 (dezembro). Em fevereiro de 1990 (CETESB 1991a) este elemento foi detectado nos pontos 1 (1,7mg/L) e 2 (1,67mg/L), ultrapassando o limite em ambos. Já nos meses de outubro, novembro e dezembro de 1996 (CETESB 2000) foi detectado em vários pontos (3, 7, 8 e 15), com concentrações superiores a 1mg/L, inclusive no ponto 1, localizado a jusante do deságüe da Mina do Rocha. Durante 1997 (CETESB 2000), os teores deste elemento também foram superiores ao limite nos meses de janeiro (pontos 1, 3, 7, 8 e 15), março (pontos 3, 7, 8, e 15), junho (pontos 3, 7 e 8), julho (3, 7, 8 e 15), setembro (pontos 3, 7, 8 e 15), novembro (3, 7, 8 e 15) e dezembro (pontos 3, 7 e 8). Em 1998 (CETESB 2000), no monitoramento realizado no mês de novembro, ultrapassou o limite no ponto 15 alcançando a concentração de 1,8mg/L.

O Ni e o Cr, apesar de terem sido analisados em várias ocasiões, não ultrapassaram o limite estabelecido pelo CONAMA, com exceção do Cr em novembro de 1996 (CETESB 1996b; 2000) no ponto 15 (0,65mg/L) e o Ni em novembro de 1997 (CETESB 2000) no ponto 12 (0,03mg/L) e no ponto 15 (0,04mg/L). O As, o Cd e o Ba não ultrapassaram o limite em nenhuma ocasião em que foram analisados, tanto nos segmentos do Alto Ribeira e Médio, quanto no Baixo Ribeira.

De todos os elementos analisados na água a montante do deságüe do Ribeirão do Rocha e das atividades minerais (ponto 1), o Fe e o Cu foram os elementos que apresentaram médias de concentração acima do limite estabelecido, sendo estas de $2,36\text{mg/L} \pm 1,56$ ($n = 7$) e $0,028\text{mg/L} \pm 0,02$ ($n = 4$), respectivamente. Os demais elementos detectados neste ponto foram o Pb com média de $0,003\text{mg/L} \pm 0,0006$ ($n = 3$), o Zn com média de $0,015\text{mg/L}$ ($n = 7$) $\pm 0,009$ e o Mn com média de $0,067\text{mg/L} \pm 0,03$ ($n = 5$).

3.6.3.2. SEDIMENTO

No monitoramento efetuado nos meses de junho, agosto, outubro e dezembro de 1980 (CETESB s.d.), as concentrações de Pb no ponto 7 variaram de 161ppm a 1467ppm; no ponto 8 de 121ppm a 195ppm; no ponto 11 de 85ppm a 142ppm e no ponto 12 de 56ppm a 98ppm. Já no levantamento efetuado no mês de outubro de 1986 (EYSINK *et al* 1988), as concentrações foram de 3,95ppm no ponto 1; 989ppm no ponto 4; 3450ppm no ponto 7; 828ppm no ponto 8 e; 356ppm no ponto 12. A partir deste último as concentrações decresceram para 356ppm (ponto 14), 211ppm (ponto 17), 198ppm (ponto 18) e 82ppm (ponto 19). Estas concentrações indicam que os sedimentos estavam poluídos por este metal desde o Alto Ribeira até o segmento Baixo Ribeira (pontos 18 e 19).

Em fevereiro de 1990, CETESB (1991a) e FERREIRA (1994) efetuaram coleta de sedimento no ponto 1, obtendo as concentrações de 5ppm e 116ppm, respectivamente. Também foi efetuada análise de Pb no sedimento do ponto 2 por FERREIRA (1994), quando foi obtida a concentração de 1534ppm deste elemento. Nos demais pontos do segmento Alto Ribeira, quais sejam, os pontos 4, 7, 8 e 10, as concentrações encontradas correspondentes foram de 358ppm, 144ppm, 105ppm e 52ppm, evidenciando um decréscimo da concentração de Pb ao longo do Rio Ribeira de Iguape neste trecho.

Já no Médio Ribeira foram obtidas concentrações de 155ppm Pb no ponto 12, 175ppm no ponto 7 e 153ppm no ponto 16, mostrando que houve um aumento de Pb no sedimento deste trecho. No segmento Baixo Ribeira, ainda nesta data, a concentração do Pb encontrada na entrada do Valo Grande (ponto 18) foi de 30ppm, na Barra do Ribeira (ponto 19) foi de 33ppm e na saída do Valo Grande no Mar Pequeno foi de 54ppm, caracterizando, neste último, um sedimento marinho poluído. Nos levantamentos efetuados em novembro de 1998 (CETESB 2000) e maio de 1999 (presente estudo), apesar da diminuição das concentrações no sedimento, este foi caracterizado como poluído em todos os pontos, com exceção apenas dos pontos 1 (novembro de 1998) e do ponto 3 (maio de 1999). Para uma visualização de alguns destes dados foram elaborados os gráficos da FIGURA 3.34.

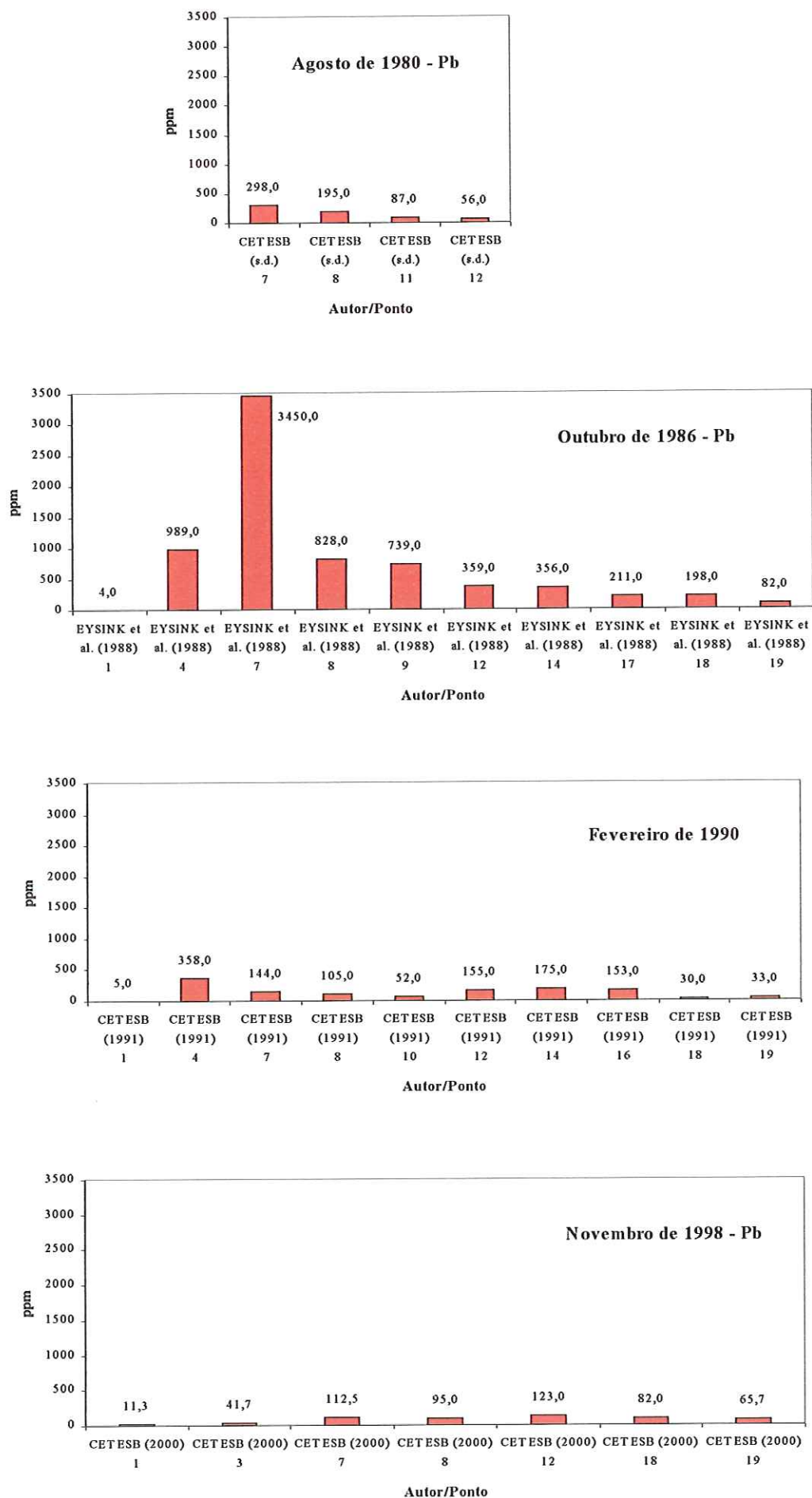


FIGURA 3.34. Concentrações de chumbo (Pb) nos sedimentos do Rio Ribeira de Iguape obtidas nos anos de 1980, 1986, 1990 e 1998

Com relação ao Cu, o sedimento foi caracterizado como poluído em vários pontos nas coletas efetuadas no ano de 1980 (CETESB s.d.). Nas quatro coletas efetuadas neste ano (junho, agosto, outubro e dezembro), as concentrações variaram de 50ppm a 82ppm nos pontos situados no Alto Ribeira e de 12ppm a 69ppm nos pontos do Médio Ribeira. Em outubro de 1986 (EYSINK *et al.* 1988) as concentrações de Cu foram crescentes do ponto 1 (6,72ppm) ao ponto 4 (30,6ppm) e deste ao ponto 7 (60ppm), sendo os sedimentos deste trecho também caracterizados como poluídos. O ponto 8 (20ppm) e o ponto 9 (14,2ppm) apresentaram um decréscimo nas concentrações e o ponto 12 (28,4ppm) apresentou novamente um acréscimo. A partir deste ponto as concentrações decresceram caracterizando sedimentos de rio não poluídos. Entretanto, no ponto 19, pertencente ao segmento Baixo Ribeira, a concentração encontrada foi de 13,1ppm, ultrapassando o limite estabelecido para sedimento marinho que é de 10ppm.

Nos estudos desenvolvidos em fevereiro de 1990, as concentrações de Cu encontradas por FERREIRA (1994) nos pontos 1 e 2 foram de 53,5ppm e 440ppm, respectivamente. Levantamento efetuado no mesmo mês por CETESB (1991a), encontrou uma concentração de 3,2ppm no ponto 1 e 4,4ppm no ponto 4, valores bem menores que aqueles encontrados por FERREIRA (1994). Esta diferença, assim como aquelas encontradas para o Pb, provavelmente refletem as metodologias de digestão utilizadas e a diferença com relação à granulometria analisada. Apesar das amostras terem sido coletadas no mesmo mês, FERREIRA (1994) utilizou uma digestão total e granulometria inferior a $2\mu\text{m}$, enquanto CETESB (1991a) digestão quase total e granulometria menor que $177\mu\text{m}$ (TABELAS 3.3 e 3.4).

Ainda analisando os dados levantados por CETESB (1991a) em fevereiro de 1990, as concentrações de Cu encontradas no ponto 7 foram de 12ppm; no ponto 8 de 8,9ppm; no ponto 10 de 6,6ppm e no ponto 12 de 5,7ppm. Já nos pontos 14 e 16 as concentrações foram superiores à dos pontos 10 e 12, alcançando as concentrações de 8,4ppm e 10,3ppm, respectivamente. No segmento Baixo Ribeira (pontos 18, 19, 20 e 21) as concentrações de Cu encontradas no sedimento foram inferiores a 6ppm.

Em novembro de 1998 (CETESB 2000), foram caracterizados como sedimentos de rio não poluídos por Cu as amostras coletadas nos pontos 1 (13,8ppm), ponto 3 (13ppm) e ponto 7 (22,2ppm). Os pontos 8, 12, 18 e 19 apresentaram concentrações de 29,2ppm, 32ppm, 34,8ppm e 13,1ppm, caracterizando, sedimentos de rio poluído por este elemento nos três primeiros e marinho poluído no último. Dos três pontos amostrados ao longo do Rio Ribeira de Iguape em maio de 1999 (presente estudo), as concentrações de Cu encontradas

foram de 14ppm no ponto 3; 14,6ppm no ponto 5 e 29ppm no ponto 8, sendo apenas este último caracterizado como sedimento poluído por Cu.

Em todas as amostras coletadas durante o monitoramento realizado em 1980 (CETESB s.d.), nas quais o Zn foi analisado, o sedimento foi caracterizado como poluído por este elemento. Em junho, observou-se no ponto 7 a concentração de 207ppm, enquanto o ponto 11 esta foi de 147ppm Zn. No mês de agosto este elemento foi encontrado em concentrações de 267ppm, 403ppm, 437ppm e 170ppm, nos pontos 7, 8, 11 e 12, respectivamente.

No levantamento efetuado em outubro de 1986 (EYSINK *et al.* 1988), as concentrações de Zn observadas foram de 14,6ppm no ponto 1, alcançando 157ppm no ponto 4 e 1470ppm no ponto 7, representando um acréscimo do primeiro para o último de cerca de mais de nove vezes. Do ponto 8 ao 9 e deste ao 12 houve declínio das concentrações de 261ppm, 126ppm e 68,5ppm, caracterizando neste último um sedimento de rio não poluído. Entretanto, no ponto 14, a concentração do Zn passou novamente a ultrapassar o limite apresentando nesta ocasião o teor de 111ppm. Do ponto 17 ao ponto 19 houve declínio das concentrações, entretanto, ainda neste último, a concentração foi superior ao limite considerado para sedimento marinho não poluído, alcançando 58,9ppm.

No monitoramento realizado pela CETESB (1991a), em fevereiro de 1990, as concentrações de Zn nos pontos 1 e 4 foram de 9ppm e 13ppm, respectivamente. Entretanto, a exemplo do que aconteceu com o Pb e o Cu neste mesmo trecho, FERREIRA (1994), encontrou concentrações muito superiores, obtendo no ponto 1 o teor de 116ppm e no ponto 2 a concentração de 735ppm de Zn. Dando continuidade a análise dos dados levantados por CETESB (1991a), as concentrações deste elemento não apresentaram grandes variações a partir do ponto 4, tanto no Alto Ribeira, quanto no Médio e Baixo Ribeira, apresentando teores entre 11ppm e 24ppm, não sendo caracterizado em nenhum destes segmentos como sedimento poluído.

No levantamento efetuado em novembro de 1998 (CETESB 2000), a exemplo do Cu e do Pb, as concentrações do Zn foram maiores no Médio Ribeira quando comparados às concentrações encontradas no Alto Ribeira. Assim, os teores obtidos nos pontos 1 (40,6ppm), 3 (51,2ppm) e 7 (73,3ppm) caracterizaram sedimento de rio não poluído. Já os pontos 8, 12, 18 e 19, com concentrações de 99,8ppm, 103,3ppm, 101,3ppm e 85,12ppm, respectivamente, caracterizaram sedimentos de rio poluído por Zn nos três primeiros e marinho poluído no ponto 19. No levantamento efetuado em maio de 1999 (presente estudo), as concentrações de Zn encontradas foram 54,5ppm, 111ppm e 98,2ppm, nos pontos 3, 5 e 8, respectivamente, caracterizando sedimento de rio poluído nestes dois últimos pontos.

O Mn, que só foi analisado nos levantamentos efetuados no ano de 1980 (CETESB s.d.) e 1999 (presente estudo), apresentou concentrações inferiores ao limite para sedimento poluído na coleta de junho de 1980, apresentando teores de 104ppm no ponto 7 e 167ppm no ponto 11. Já no mês de agosto os pontos 8 (436ppm) e 11 (471ppm) apresentaram concentrações maiores que aquelas encontradas nos pontos 7 (287ppm) e 12 (185ppm), caracterizando naqueles pontos sedimentos poluídos. Em outubro de 1980, as concentrações de Mn variaram de 318ppm a 436ppm, caracterizando nos pontos 7, 8, 11 e 12 sedimentos poluídos por este elemento. Ainda em dezembro, o sedimento coletado no ponto 7 apresentou teor de 235ppm, caracterizando um sedimento de rio não poluído, entretanto, o incremento nas concentrações deste elemento nos pontos 8 e 11, exibindo teores de 340ppm e 571ppm, respectivamente, caracterizaram nestes pontos sedimentos poluídos por este metal. Em maio de 1999 (presente estudo), o Mn foi analisado nos pontos 3 e 8, apresentando no primeiro concentração de 616ppm e no segundo 534ppm, sendo ambos caracterizados como sedimento poluído por este elemento.

O Ba foi analisado nas quatro coletas efetuadas no ano de 1980 (CETESB s.d.; junho, agosto, outubro e dezembro), sendo o sedimento, em todos os pontos e ocasiões, caracterizado como poluído com concentrações que variaram de 634ppm a 15500ppm. Neste período as maiores concentrações foram obtidas no ponto 7, onde variou de 1620ppm (agosto) a 15500ppm (outubro) e as menores no ponto 11, onde variou de 634ppm (junho) a 3660ppm (outubro). Os teores de Ba obtidos em maio de 1999 (presente estudo), no geral, foram menores que as das coletas de 1980 mas, ainda sim, os sedimentos foram caracterizados como poluído. Nos três pontos em que este elemento foi analisado, quais sejam, os pontos 3, 5 e 8, as concentrações encontradas foram de 125,6ppm, 757ppm e 459,6ppm, respectivamente.

Com relação ao Ni, nas coletas efetuadas em 1980 (CETESB s.d.) as concentrações variaram no ponto 7 de 6ppm a 39ppm, no ponto 8 de 32ppm a 40ppm, no ponto 11 de 35ppm a 89ppm e no ponto 12 de 16ppm a 53ppm. No ponto 8 e 11, em todas as coletas, as concentrações de Ni ultrapassaram o limite de sedimento de rio não poluído. Em maio de 1999 (presente estudo), as concentrações deste elemento não caracterizaram o sedimento como poluído. Nesta ocasião, foram obtidas as seguintes concentrações: 8,2ppm no ponto 3; 26ppm no ponto 5 e; 12,7ppm ponto 8.

Em contraposição ao Ni, o Cr apresentou menores concentrações nas amostras coletadas em 1980, não sendo o sedimento considerado como poluído por este elemento em nenhum momento. Assim, as concentrações variaram de 3ppm a 11ppm no ponto 7, de 9ppm a 16ppm no ponto 8, de 8ppm a 23ppm no ponto 11 e de 4ppm a 21ppm no ponto 12. No

entanto, a exemplo do Ni, o Cr apresentou as maiores concentrações no ponto 11. Já no levantamento efetuado em maio de 1999, as concentrações deste elemento foram superiores que no levantamento anterior, alcançando as concentrações de 44ppm, 97ppm e 56ppm, nos pontos 3, 5 e 8, respectivamente, sendo o sedimento caracterizado em todos como poluído por Cr.

Nas coletas de outubro de 1986 e fevereiro de 1990, nas quais o Cd foi analisado, observou-se que comparativamente as concentrações encontradas em 1986 foram maiores que as de 1990. Assim, as concentrações deste elemento foram de 5,52ppm e 0,25ppm no ponto 7, de 0,77ppm e 0,3ppm no ponto 8 e de 0,76 e 0,3ppm no ponto 14, respectivamente às datas de outubro de 1986 e fevereiro de 1990. Da mesma forma que nestes dois levantamentos, em maio de 1999, o Cd não foi encontrado em concentrações que caracterizassem sedimento poluído. Nesta ocasião, nos dois pontos em que foi analisado, quais sejam os pontos 3 (2,7ppm) e 8 (3,3ppm) foi encontrado em teores inferiores a 6ppm.

O As no sedimento somente foi analisado nos levantamentos efetuados nos meses de fevereiro de 1990 (CETESB 1991a), novembro de 1998 (CETESB 2000) e maio de 1999 (presente estudo). Comparando-se estas datas, observa-se que as concentrações encontradas em fevereiro de 1990 foram superiores às encontradas nos demais períodos. Neste levantamento todos os pontos foram caracterizados como sedimento poluído, exceto o ponto 1. Assim, foi observado que do ponto 1 (1,7ppm) para o 4 (6ppm) houve um incremento de cerca de 3,5 vezes e, deste para o 7 (24ppm), um aumento de 4 vezes nas concentrações. Os pontos 8 e 10 apresentaram concentrações de As de 19ppm e 16ppm, respectivamente, sendo que a partir destes, no segmento do Médio Ribeira houve um acréscimo nas concentrações. Neste trecho, nos pontos 12, 14 e 16; foram obtidas as concentrações de 29ppm, 28ppm e 27ppm, respectivamente.

Nos pontos do segmento Baixo Ribeira as concentrações de As em fevereiro de 1990 (CETESB 1991a) variaram de 6ppm a 8ppm, ainda sim caracterizando sedimentos poluídos por este elemento. Em novembro de 1998 (CETESB 2000), as concentrações obtidas de As foram de 0,53ppm no ponto 3; 1,45ppm no ponto 7 e 2,65ppm no ponto 8, todos caracterizados como sedimento de rio não poluídos por As. Já nos segmentos Médio Ribeira e Baixo Ribeira, apesar das concentrações encontradas serem inferiores às obtidas em fevereiro de 1990, o sedimento ainda sim foi caracterizado como poluído por este elemento, apresentando teores de 4,23ppm no ponto 12; 3,1ppm no ponto 18 e 2,5ppm no ponto 12. Nos pontos 3, 5 e 8, as concentrações encontradas em maio de 1999 foram de 1,7ppm, 11,9ppm e 13,6ppm, respectivamente, sendo os dois últimos caracterizados como sedimento poluído por As.

Todos os elementos analisados no sedimento do ponto 1, localizado a montante do deságüe do Ribeirão do Rocha e das atividades minerais, apresentaram médias de concentração abaixo do limite estabelecido, sendo estas de 34ppm ($n = 4$) \pm 54,7 para o Pb, 19,3ppm ($n = 4$) \pm 23,2 para o Cu e 36,8ppm ($n = 4$) \pm 33,7 para o Zn (APÊNDICE 6).

3.6.3.3. DISCUSSÃO

A seguir é feita uma análise temporal dos dados apresentados acima, com ênfase nos resultados de Pb, já que este elemento foi analisado em praticamente todos os levantamentos efetuados ao longo do Rio Ribeira de Iguape.

Os levantamentos de 1980 já apontavam para a presença de sedimentos poluídos na Bacia do Rio Ribeira de Iguape, sendo que a maior intensidade pôde ser percebida nos pontos a jusante da Usina de Pannels. Neste mesmo período, também foram detectados na água a presença de alguns metais acima do limite exigido pela legislação, também no ponto situado a jusante da mesma usina.

O levantamento de outubro de 1986 evidenciou uma deterioração significativa da qualidade da água e do sedimento em toda a bacia. A comparação dos dados levantados em 1980 e 1986 mostra que neste último as concentrações de metais na água e no sedimento foram muito superiores àquelas obtidas em 1980. No caso do Pb, o acréscimo foi de até 40 vezes na água e mais de 20 vezes no sedimento.

A observação de dados levantados em outubro de 1986 e outubro de 1989 evidenciaram principalmente, um acréscimo nas concentrações de metais na água e no sedimento a montante da Usina de Pannels. Nestas ocasiões foram constatadas concentrações de Pb até 3,5 vezes superior às encontradas em outubro de 1980. A presença destes elementos na água, a jusante da desembocadura do Ribeirão do Rocha, demonstra a influência da atividade da Mina do Rocha na degradação da qualidade da água neste período. Ainda neste trecho de jusante do deságüe do Ribeirão do Rocha e montante da Usina de Pannels, as concentrações de Pb encontradas no sedimento foram superiores aos valores de referência em até quase 25 vezes em outubro de 1986 e até quase 9 vezes em fevereiro de 1990.

A partir da década de 90 observa-se que houve uma redução da contaminação por metais na bacia do Rio Ribeira de Iguape. As concentrações de Pb de 1986 para 1998-2000 decaíram em até 32 vezes no sedimento e até a níveis não detectáveis na água no segmento do Alto Ribeira. Apesar deste decréscimo as concentrações deste elemento no sedimento, em alguns pontos da bacia, ainda foram até cerca de 10 vezes superiores às encontradas a montante das áreas de mineração em 1998.

A análise espacial apontou para uma maior contaminação no segmento do Alto Ribeira, próximo às minas e usinas, principalmente no período de maior atividade destas. Entretanto, mais recentemente tem sido observada a contaminação por alguns metais no segmento do Médio Ribeira. Neste trecho em várias ocasiões a partir de 1990, as concentrações de Pb na água e no sedimento foram superiores às encontradas no segmento do Alto Ribeira. A presença deste elemento foi observada principalmente nos meses de outubro e novembro, quando ultrapassou os valores de referência na água em até 4 vezes (novembro de 1996) e no sedimento em até 3 vezes (novembro de 1998).

Considerando que nestes meses começam a ocorrer as primeiras chuvas de maior magnitude na região, poderia se supor que os metais aprisionados nos sedimentos de várzeas pudessem estar sendo erodidos e re-introduzidos novamente no sistema.

3.7. CONCLUSÕES

Apesar das dificuldades relacionadas à heterogeneidade dos dados compilados (diferentes métodos de coleta, análises e localização dos pontos utilizados pelos autores) e à ausência de acompanhamentos sistemáticos das variações temporais e espaciais em toda a bacia, foi possível efetuar um diagnóstico da contaminação por metais ao longo do Rio Ribeira de Iguape. A constituição do banco de dados e a composição de um painel histórico da atividade mineral foram as peças fundamentais para a elaboração deste diagnóstico.

O tratamento computacional do banco de dados permitiu uma análise da qualidade dos dados de contaminação de metais na água e no sedimento da bacia de 1978 a 1999 e o melhor dimensionamento dos problemas relacionados à análise de alguns elementos na água, quais sejam, o Pb, o Cd, o Cu e o Ni. Além disso, possibilitou a distinção de diferentes formas de contaminação em alguns dos segmentos analisados em virtude, principalmente, das peculiaridades da mineralização e do desenvolvimento da atividade mineral.

Do ponto de vista temporal os resultados apontaram para uma maior contaminação durante a época de atividade das minas, além de uma maior magnitude da contaminação próxima a estas. Os períodos mais críticos distinguidos durante a atividade mineral foram: a) final da década de 70 a início da década de 80 e b) de 1985 a 1992.

O primeiro período poderia ser relacionado à atividade da Mina do Perau (iniciada em 1975) e ao incremento na lavra do Rocha (1979). Esta maior produtividade das minas deve ter refletido também na produção da Usina de Panelas e no lançamento de rejeitos do beneficiamento no Rio Ribeira de Iguape. O declínio da produção no início da década de 80 propiciou uma melhora na qualidade da água e do sedimento do Rio Ribeira de Iguape.

O segundo período crítico deve-se à implantação da usina de concentração do Rocha em 1985 e ao início das atividades de Canoas em 1988. Já a diminuição da contaminação em 1992 coincide com a proibição do lançamento direto dos rejeitos das Usina de Panelas e do Rocha nas drenagens naturais (Rio Ribeira de Iguape e Ribeirão do Rocha, respectivamente).

Como visto, a análise espacial apontou para uma maior contaminação no segmento do Alto Ribeira. Entretanto, mais recentemente foi observada a contaminação por alguns metais (Pb, Ni, Cu, As, Cr) no segmento do Médio Ribeira.

A hipótese de que a contaminação por metais neste segmento seria de origem natural, resultante da erosão das rochas da Região do Piririca não é descartada, pois acredita-se que este segmento, assim como os demais estudados neste trabalho, contribuem para a contaminação da Bacia do Rio Ribeira de Iguape.

Dessa forma, a contaminação do Médio Ribeira é relacionada à ciclagem dos sedimentos contaminados na bacia, ou seja, a ocorrência de uma dinâmica de transferência de espécies químicas provenientes do Alto Ribeira de Iguape (que recebe os afluentes dos segmentos da sub-bacias do Rocha, Ribeirão Grande, Betari e Região do Piririca) principalmente para os remansos e várzeas do Médio Ribeira e, possivelmente destes para o Baixo Ribeira e estuário.

O pH neutro a alcalino e o Eh oxidante das águas do Rio Ribeira de Iguape, somado à provável abundância de óxidos de metais na água (Fe e Mn), resulta na formação de complexos insolúveis aos quais os metais são co-precipitados ou adsorvidos. Assim, na forma de material em suspensão, estes elementos são transportados por longas distâncias até serem retidos em locais de menor velocidade do fluxo fluvial. No Rio Ribeira de Iguape as planícies de inundação constituem importantes armadilhas para este material. Assim, principalmente durante as primeiras chuvas de maior intensidade, a erosão destes sedimentos de várzea contaminados contribuiria para a re-suspensão e até desestabilização destes materiais e afluxo de metais para os corpos d'água.

Por fim, apesar da paralisação das atividades minerais ter ocorrido em 1995, nota-se a permanência de um risco potencial de contaminação na bacia devido à reconcentração e redistribuição de metais nos sedimentos da bacia e à existência de pilhas abandonadas de rejeitos na Sub-bacia do Ribeirão do Rocha (Mina do Rocha), na Sub-bacia do Rio Betari (Mina de Furnas) e ao lado do Rio Ribeira de Iguape, próximo à cidade de Adrianópolis, Mina e Usina de Panelas. A partir do diagnóstico efetuado, pode-se confirmar então, que estas pilhas de resíduos abandonadas e os sedimentos contaminados constituem atualmente as duas principais fontes de metais para o Rio Ribeira de Iguape e seu estuário.

4. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, QUÍMICA E TOXICOLÓGICA DOS REJEITOS DA MINA DO ROCHA, ADRIANÓPOLIS, PR.

4.1. INTRODUÇÃO

O estudo mineralógico e geoquímico de rejeitos de mineração são importantes para aplicações ambientais pois, a maioria dos minerais presentes nestes rejeitos, são sensíveis às mudanças das condições ambientais, especialmente temperatura, umidade, pH e Eh. Elementos liberados pela oxidação e dissolução destes minerais podem, então, ser incorporados em minerais secundários por precipitação, sorção ou troca de íons, e contaminar a superfície, as águas subterrâneas e superficiais a partir da sua desestabilização (WALDER & CHAVEZ JR. 1995; LIN 1997; KWONG *et al.* 1997; BOULET & LAROCQUE 1998).

A comparação entre a mineralogia e a geoquímica das amostras de rejeitos pode auxiliar a determinação da especiação de metais (BENVENUTTI *et al.*, 1997). Por exemplo, se minerais primários ou secundários que contem metais em sua estrutura não são identificados nas análises mineralógicas, mas as análises geoquímicas apontam a existência de uma concentração de metais, pode-se inferir que: a) os metais estão adsorvidos (nas argilas, matéria orgânica, óxidos-hidróxidos); b) estão na solução sólida, resultado da co-precipitação com óxidos/hidróxidos/sulfatos e, neste caso, deve-se verificar a existência destes; ou c) estão presentes em fases microscópica.

Pode-se dizer, então, que a conjugação dos estudos mineralógicos e geoquímicos de rejeitos auxiliam o entendimento de alguns dos processos de interação atuantes entre a fase sólida e líquida e a determinação da especiação dos contaminantes. Estas informações possibilitam ainda, identificar e avaliar potenciais riscos para o ambiente local. A comparação das concentrações observadas de alguns poluentes com valores de referência tem sido utilizada para a classificação de resíduos como perigosos. Inferências a respeito da especiação de elementos que possuem potencial de causar toxicidade também podem indicar os caminhos que estes poluentes podem percorrer e o alvos biológicos que podem ser afetados.

No presente trabalho foram efetuadas análises químicas de amostras de sedimento e químicas e mineralógicas dos rejeitos de mineração de Pb-Ag, afim de determinar as concentrações de alguns metais presentes nestes materiais; avaliar a sua mobilidade nas pilhas; entender como ocorre o fluxo de elementos potencialmente tóxicos da geosfera para a

hidrosfera; e avaliar o potencial de risco que estes podem estar causando aos ecossistemas aquáticos superficiais.

Para esta avaliação do risco potencial foram conduzidos bioensaios com organismos fito e zooplanctônicos. Nestes testes de toxicidade, os organismos foram expostos em contato com o rejeitos e examinadas as reações de dose-resposta para determinação da existência ou não de efeitos agudos ou crônicos causados a estes (HOFFMAN 1995). Este tipo de avaliação foi utilizada como uma ferramenta adicional para detectar a presença de contaminantes nas águas e comprovar os efeitos nocivos das misturas destes aos organismos aquáticos que dependem dos corpos receptores.

4.2. ÁREA DE ESTUDO

O presente estudo foi desenvolvido na área da Mina do Rocha, pertencente ao Distrito Mineral de Pb-Zn-Ag do Vale do Ribeira e localizada na porção nordeste do Estado do Paraná, próximo à divisa com o Estado de São Paulo, a 24 km da cidade de Ribeira (FIGURA 3.1, página 22). Está inserida no âmbito da bacia do Ribeirão do Rocha, sub-bacia do Rio Ribeira de Iguape, situada a margem direita deste. Descoberta em 1939 e com atividade iniciada em 1956, teve seu primeiro pico de produção em 1965, declinando a partir de 1971. Após 1979 houve um incremento nas atividades e, em 1985, com a instalação de usina de concentração do minério por flotação, alcançou novamente a posição de uma das maiores produtoras da região.

A exaustão das minas do Perau em 1986 e de Pannels em 1987, além do fechamento da Mina de Furnas em 1993, somados ao aumento das exigências ambientais por parte dos órgãos de fiscalização ambiental, levou à paralisação da Usina de Pannels. O fechamento desta, que processava todo o minério da região em novembro de 1995, levou à paralisação das atividades minerais da Mina do Rocha, além de Barrinha e Canoas, já que a baixa tonelagem do minério não compensava os esforços de transporte para outras usinas.

Durante o período de funcionamento, a Mina do Rocha produziu mais de 800.000t de minério, quase 30% da produção total de 3Mt de minério extraído das principais minas do distrito. Com a instalação de usina de beneficiamento no local, em 1985, foram gerados rejeitos que, em grande parte, foram dispostos diretamente nas drenagens da área, uma vez que somente a partir de 1992 foi proibido o lançamento no Ribeirão do Rocha. A partir deste ano, os rejeitos passaram, então, a serem acumulados em pilhas dispostas nas proximidades da usina de beneficiamento.

Atualmente, a área compreendida pela mina e usina de concentração do Rocha encontra-se totalmente abandonada. Entretanto, alguns equipamentos utilizados para o beneficiamento ainda estão no local, conforme mostra a foto da FIGURA 4.1. Na área existem também várias “bocas de minas” e trincheiras de pesquisa abandonadas, além de uma área de retirada do minério a céu aberto onde observa-se sinais da atuação de processos erosivos. Os rejeitos provenientes do processo de flotação estão dispostos ao longo do Ribeirão do Rocha a cerca de 8 metros deste. A proximidade entre as pilhas de rejeitos e o Ribeirão do Rocha propicia o carregamento de partículas para o mesmo. No local são visíveis os sinais de ocorrência de processos erosivos (ravinação e caminhos de enxurradas).

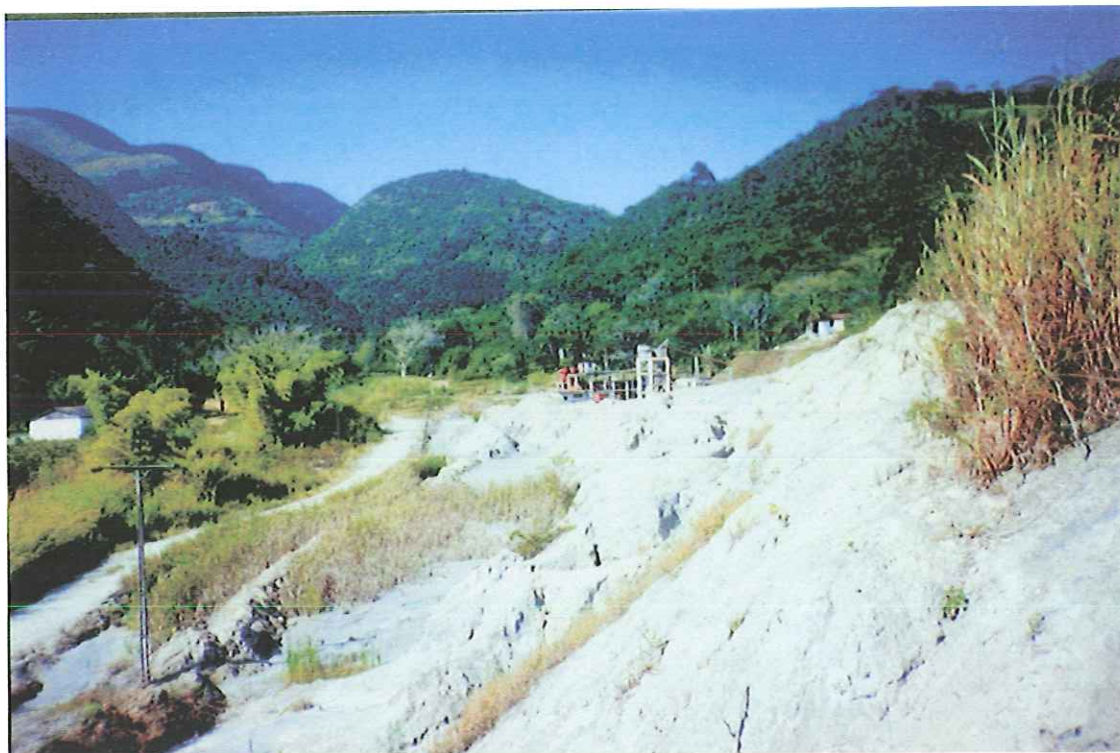


FIGURA 4.1. Usina de concentração e pilhas de minério da Mina do Rocha abandonadas (direita da foto) e Ribeirão do Rocha (esquerda da foto)

4.3. ASPECTOS DA FISIOGRAFIA, GEOLOGIA E MINERALIZAÇÃO

A Mina do Rocha localiza-se numa área de relevo montanhoso com desníveis superiores a 500m, onde as máximas elevações em seu entorno alcançam altitudes de até 800m e as drenagens ocorrem de forma encaixada. A principal drenagem da área é o Ribeirão do Rocha, afluente da margem direita do Rio Ribeira de Iguape. Medições efetuadas neste e em alguns de seus afluentes (apresentado no banco de dados do ANEXO) mostraram que suas águas apresentam potencial hidrogeniônico (pH) neutro a levemente alcalino ($7,74 \pm 0,48$, $n=61$) e potencial redox (Eh) oxidante ($247,5\text{mV} \pm 75$, $n=19$). A concentração média de oxigênio dissolvido (OD) foi de $8,6\text{mg/L}$ ($\pm 1,1\text{mg/L}$, $n=37$) e a condutividade elétrica (CE) média de $173\mu\text{S/cm}$ com desvio padrão de $126\mu\text{S/cm}$ ($n=37$), evidenciando alta concentração de íons na água.

A vazão do Ribeirão do Rocha, encontrada logo a jusante das pilhas de rejeitos, medida em abril de 2000, foi de $0,9\text{m}^3/\text{s}$ e a poucos metros do seu deságue no Rio Ribeira de Iguape foi de $1,7\text{m}^3/\text{s}$ em fevereiro de 1990 (CETESB 1991a) e em abril de 1997 (CETESB 2000).

Nas áreas adjacentes a geologia é composta por seqüências vulcanossedimentares e sedimentares do Paleo e Mesoproterozóico, representadas por rochas carbonáticas e terrígenas metassedimentares, além de metabásicas. Estas seqüências foram atingidas por magmatismo granítico durante o Neoproterozóico e início do Paleozóico e por magmatismo de natureza alcalino carbonatítica no Mesozóico (CAMPANHA & SADOWSKI 1998).

A geologia local foi descrita por CHIODI F^o *et al.* (1982), JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION AGENCY (JICA, 1981, 1982, 1983) e ACCIARI JR. *et al.* (1988). As rochas identificadas no âmbito da Mina do Rocha são metacalcários, mica-xistos, calcixistos, metadolomitos e filitos, além de metabasitos. Esta litologias encontram-se posicionadas no flanco oeste de uma sinclinal com estruturação N25-40E e mergulho de 40-70 E. Todo este pacote foi intrudido por diques de diabásio alcalino, com direções preferenciais NW-SE e espessuras de 1 a 2 m com até 30m de comprimento. A mineralização primária ocorre em veios encaixados principalmente em calcários dolomíticos e dolomitos metamorfizados, de direção preferencial de NNW-SSE, constituídos por galena (70-80%), pirita (5-20%), esfalerita (1-5%), calcopirita (1%) e quantidades traço de arsenopirita, tennantita-tetraedrita, calcocita e argentita (SILVA 1997). A mineralização é epigenética, formada a partir de estoque de metais disseminados nos sedimentos pré-existent, os quais foram remobilizados e concentrados por salmouras hidrotermais em zonas de alívio durante eventos termo-tectônicos regionais (CHIODI *et al.* 1982). As concentrações máximas e mínimas encontradas no minério do Rocha, são de 1,9-30,4% de

Pb, 0,12-5,73% de Cu e 0,02-5,2% de Zn, conforme dados compilados de vários autores por BARBOUR *et al.* (1988).

Os métodos de lavra empregados foram mineração a céu aberto, numa pequena área, e mineração subterrânea do tipo *room and pillar*, com abertura de painéis de 10m de altura. O minério era britado e moído até atingir uma granulometria inferior a 100 *mesh* e depois concentrado com a aplicação de técnicas de flotação. O concentrado era, então, encaminhado para a metalurgia da Usina de Panela.

Os rejeitos da flotação possuem coloração cinza que varia do amarelado no topo a cinza mais escuro na base e granulometria correspondente a areia fina (0,147mm). Estão dispostos em pilhas numa área de aproximadamente 300m de comprimento por 20m de largura e de 6 a 8m de altura, paralela ao Ribeirão do Rocha, distando cerca de 8m deste. Nas pilhas há evidências de processos erosivos atuantes, o que indica a ocorrência de aporte destes para a drenagem (foto da FIGURA 4.1). Abandonadas desde 1995, essas pilhas de rejeito atualmente exibem, em barranco, um padrão geral de empilhamento onde distinguem-se, visual e texturalmente, três níveis.

Ensaio de lixiviação efetuados com material coletado destas pilhas, executados conforme a NBR 10.005 da ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT 1987a), permitiram classificá-los, de acordo com a NBR 10.004 (ABNT 1987b), como resíduos Classe 1 (perigosos), tóxico TL (teste de lixiviação) D008 e D009, por possuir chumbo e cromo total em teores maiores do que o admitido pela referida norma. Estes resultados são citados no ESTUDO de impacto ambiental do aproveitamento hidrelétrico de Tijuco Alto – Rio Ribeira de Iguape (EIA-UHE Tijuco Alto 1991).

4.4. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras do rejeito foram coletadas em cerca de 10 perfis distribuídos ao longo dos 300m de comprimento das pilhas. Em cada perfil foram retiradas amostras dos três diferentes níveis reconhecidos. Como apresentaram homogeneidade entre si, as amostras do topo, meio e base foram retiradas em profundidades igualmente afastadas a partir do topo (NBR 10.007 da ABNT 1987c). Para as análises químicas, mineralógicas e toxicológicas foram utilizadas amostras compostas destes três níveis, designados de RT, RM e RB, correspondentes às amostras do topo, meio e base, respectivamente. Amostras de solo, designadas de S, também foram coletadas em barranco próximo a usina da Mina do Rocha e analisadas quimicamente.

Duas amostras de sedimentos de corrente do Ribeirão do Rocha foram coletadas concomitante à coleta das amostras de rejeitos, em maio de 1999, sendo um ponto localizado a montante e outro ao lado das pilhas. As amostras foram coletadas nos primeiros 30mm do substrado, utilizando pá plástica. Ainda no local da coleta foram pré-peneiradas em peneira plástica de 2mm e colocadas em recipiente plástico (HERR & GRAY 1997).

A composição química dos rejeitos, sedimentos e solo foi determinada por Fluorescência de Raios X (FRX) e da mineralogia dos rejeitos e solo por Difratria de Raios X. O pré-tratamento das amostras envolveu a secagem em estufa a uma temperatura de 60° por 24h e obtenção da granulometria inferior a 63µm por peneiramento (sedimentos e rejeitos) e por pulverização em almofariz (solos e rejeitos). Para a confecção das pastilhas, as amostras foram misturadas em aparelho Mixer Mill, Spex, EUA e prensadas durante 1 minuto a 119 Mpa em prensa HTP40, Herzog, Alemanha. As análises de FRX foram feitas em espectrômetro de fluorescência de raios X sequencial Philips, modelo PW 2404, equipado com tubo de raios X contendo ânodo de ródio.

As análises dos sedimentos e do solo foram efetuadas utilizando um método de análise quantitativa de solos e sedimentos desenvolvido pelo Laboratório de Geoquímica Analítica do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), enquanto que as análises dos rejeitos foram efetuadas utilizando um método semi-quantitativo. Os programas computacionais utilizados para estas análises foram o SUPERQ 2.1 e o SEMIQ.

A análise de DRX foi efetuada em aparelho Siemens D5000 (radiação de $\text{CoK } \alpha$ e $\lambda = 1,790260 \text{ \AA}$). A varredura foi feita entre 4-70° (2 θ) com velocidade de leitura de 2° (2 θ) minuto⁻¹ e tempo de contagem de 2 segundos. Para a identificação das fases minerais nos difratogramas gerados, foi utilizado o programa computacional EVA 2.0.

Para a determinação da concentração de alguns metais potencialmente biodisponíveis, as amostras de rejeito e solo também foram secas em estufa a 60° por 24 h e pulverizadas em almofariz. Em erlenmeyers (molho de 3 h em solução de HNO₃ 30%) foram colocados 3g de cada amostra e 75mL de HCl 0,1M. Na seqüência, foram submetidos a agitação horizontal a 200rpm por duas horas, a temperatura ambiente. A suspensão foi filtrada em papel de filtro quantitativo e os metais potencialmente disponíveis determinados em aparelho de Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) por Emissão de Chama, modelo SpectraAA, Varian (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA 1995). Foram adotados brancos analíticos, análises em duplicatas das amostras e as condições de medida para cada elemento analisado (comprimentos de onda e de fenda) indicadas pelo fabricante do aparelho.

A toxicidade aguda dos rejeitos foi avaliada em bioensaios que utilizaram a alga Clorofícia *Selenastrum capricornutum*. Para a execução destes bioensaios, foi seguida a Norma L5.020 da CETESB (1986), e utilizada a proporção rejeito/água destilada de 1:4, usual para testes com sedimentos (BURTON 1991) e com resíduos sólidos (ABNT 1987d). Após agitação manual com bastão de vidro e de decantação por cerca de três horas, foi utilizado o sobrenadante para a execução dos bioensaios. Devido à total ausência de turbidez não foi efetuada filtração. Em erlenmeyers de 250mL foram colocados 50mL destas amostras e adicionados os inóculos iniciais de concentração conhecida de células de *S. capricornutum*/mL, além dos nutrientes utilizados nos meios de cultura. Os controles, constituídos por meio de cultivo com ausência da amostra, também foram colocados em erlenmeyers e inoculados pela mesma concentração algal das amostras.

Os testes foram realizados em trélicas com as amostras e em duplicata com os controles. Durante os testes foram mantidas condições não limitantes de luz, temperatura, agitação e suprimentos de nutrientes. O crescimento das algas obtido após 96 horas de exposição nas amostras RT, RM e RB e nas amostras controle (C), subtraído o número de algas correspondentes ao inóculo, possibilitou o cálculo do efeito de inibição de crescimento, expressos em porcentagem em relação ao controle. A avaliação do crescimento algal, realizada a cada 24 h, foi feita por contagem de organismos ao microscópio óptico Carl Zeiss (modelo Standard 25), utilizando câmara de Neubauer. A análise estatística dos dados seguiu a Norma 5.017 (CETESB 1987).

Para os testes de toxicidade também foram utilizados, como organismos-teste, o microcrustáceo zooplancônico *Daphnia similis*, de acordo com os procedimentos das normas L 5018 da CETESB (1994d). Nestes bioensaios os organismos jovens de *D. similis* (neonatos com 0 a 24hs) foram inicialmente expostos às amostras totais, sem diluição. No caso de ocorrência de 100% de mortalidade, os organismos foram expostos a amostras diluídas em diferentes concentrações, em testes preliminares e definitivos. Nestes últimos buscou-se estabelecer o intervalo em que se encontra a concentração do agente tóxico que causa efeito agudo (letalidade) a 50% dos organismos-teste, ou seja, a concentração letal mediana (CL50) em 48 horas de exposição. Para o cálculo da CL50 (48h) foi utilizado o programa computacional Trimmed Spearman-Kärber (HAMILTON *et al.* 1977).

A execução de testes com organismos aquáticos partiu do pressuposto de que estes rejeitos em ambiente aquático possam ser, total ou em parte, utilizados como *habitat* para organismos aquáticos. Assim, foram realizados os bioensaios com o intuito de verificar a existência de transferência dos contaminantes para a coluna d'água e a verificação ou não de efeito tóxico. De fato, as pilhas encontram-se muito próximas ao Ribeirão do Rocha e as

evidências de campo indicam aporte de material destas para a drenagem. Além disso, existe um projeto de implantação de um lago artificial no local, resultado de um barramento a jusante para geração de energia.

Não foram efetuados estudos ecológicos nas drenagens da Sub-bacia do Rocha que pudessem confirmar a presença de organismos do grupo ou família das espécies utilizadas nos testes, quais sejam a alga do Grupo Clorofíceas *Selenastrum capricornutum* e o microcrustáceo planctônico do Grupo Cladocera *Daphnia similis*. Em um estudo conduzido por CETESB (1991a) em fevereiro de 1990, foram encontrados organismos do Grupo das algas Clorofíceas em pontos ao longo do Rio Ribeira de Iguape, tanto a montante como a jusante do deságüe do Ribeirão do Rocha e organismos do Grupo do microcrustáceo utilizado, em pontos situados também a jusante deste deságüe .

Reconhece-se que a utilização de organismos-teste das mesmas espécies que são encontradas em campo seriam de maior relevância ecológica, entretanto, como a execução dos bioensaios buscou ser apenas uma ferramenta adicional, a utilização da *Daphnia similis* justifica-se devido a sua ampla utilização na avaliação de efluentes industriais (CETESB 1994d). Já a utilização de organismos fitoplanctônicos, como as microalgas utilizadas no presente trabalho, justifica-se pois, sendo produtores primários das cadeias tróficas dos ecossistemas aquáticos, qualquer alteração na sua comunidade pode ser um indicativo de que outras estruturas e funções do ecossistema também estejam sendo atingidas (ASSELBORN & DOMITROVIC 2000).

4.5. RESULTADOS

Os resultados da composição química dos rejeitos estão representados na TABELA 4.1. Dentre os metais analisados, as concentrações de Pb foram as maiores, alcançando até 2,2% na fração total da amostra RB e até quase 3,2% na fração de granulometria inferior a 63µm da amostra RT. O S na fração total foi encontrado a uma porcentagem de 0,2% na fração total dos níveis RT e RB e na fração inferior a 63µm a uma porcentagem de 0,42% no nível RT, 0,12% no nível RM e 0,06% no nível RB.

Já as concentrações de Cu e Zn alcançaram até 880ppm e 760ppm na fração total e até 1580ppm e 450ppm na fração inferior a 63µm, respectivamente. Resultados de análises efetuadas por SILVA (1997) em amostras de rejeitos, também provenientes de processo de flotação, apontaram para concentrações de 2,6% de Pb, 8800ppm de Cu e 10520ppm de Zn. As diferenças são devidas, em grande parte, às peculiaridades dos minérios primários. O rejeito analisado por SILVA (1997), processado na Usina de Panelas, tinha como origem o

minério da Mina de Canoas, também pertencente ao distrito mineral da Mina do Rocha, entretanto, mais rico em Zn e Cu.

TABELA 4.1 Resultados semi-quantitativos obtidos por FRX do rejeito da Mina do Rocha

Amostra *	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
RT (s/ peneiramento)	26,7	0,15	3,9	2,9	0,2	14,6	29,4	1,04
RT (fração < 63µm)	16,8	<0,05	2,1	2,8	0,15	12,4	25,1	0,58
RM (sem peneiramento)	19,7	0,18	3,8	2,4	0,25	14,8	32,6	1,17
RM (fração <63µm)	12,2	0,10	2,4	1,9	0,13	10,0	23,2	0,62
RB (sem peneiramento)	19,4	0,16	3,5	2,6	0,24	15,5	33,9	1,15
RB (fração <63µm)	11,7	0,08	2,1	1,5	0,14	10,8	22,5	0,55
S (sem peneiramento)	66,3	1,08	10,9	6,7	0,37	0,8	0,7	1,26
SO-3 obtido (**)	33,0	0,29	6,0	2,21	0,08	7,6	21,1	1,4
SO-3 recomendado (**)	33,93	0,33	5,8	2,22	0,07	8,42	20,71	1,4

Amostra *	Pb	Cu	Zn	Sr	S
	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
RT (s/ peneiramento)	1,2	700	690	320	2020
RT (fração < 63µm)	3,18	1580	<50	200	4200
RM (sem peneiramento)	0,48	132	550	370	860
RM (fração <63µm)	1,95	620	450	240	1200
RB (sem peneiramento)	2,2	880	760	340	2020
RB (fração <63µm)	0,58	310	<50	210	600
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
S (sem peneiramento)	158	49	137	77	339
SO-3 obtido (**)		<	50	210	0,02
SO-3 recomendado (**)	0,0013	17	50	222	0,013

* RT, RM e RB são amostras compostas dos rejeitos do topo, meio e base do perfil das pilhas, respectivamente e S amostra composta de solo, horizonte B, retirada em área próxima ao beneficiamento da Mina do Rocha

** a amostra de referência SO-3 é de um solo calcário

A comparação das concentrações químicas dos óxidos e metais presentes nas frações totais e menor que 63µm do rejeito, demonstrou que Pb e Cu, além do S ocorrem em maiores concentrações nas frações menores que 63µm nos estratos do topo (RT) e do meio (RM), o mesmo não ocorrendo no estrato da base (RB). Ainda comparando as concentrações encontradas nas frações totais com as de granulometria menor que 63µm, observa-se que o Zn, o Sr e todos os óxidos ocorrem em maiores concentrações nas frações totais nos três níveis.

Comparando-se os resultados entre os três estratos, foi notado que, tanto na fração total, quanto na menor que 63µm, o SiO₂ e o Fe₂O₃ ocorrem em maior proporção no nível

RT. Já o TiO_2 , o K_2O e o MnO ocorrem em maior concentração na fração total no nível RB. Já o Al_2O_3 ocorre na fração total em maior concentração no nível RT e na fração menor que $63\mu\text{m}$, no nível RB. O CaO e o MgO apresentam comportamentos bem próximos, ocorrendo ambos, na fração total, em maior concentração no nível RB e em menor concentração no nível RT. Entretanto, quando comparadas as concentrações deste óxidos na fração menor que $63\mu\text{m}$, nota-se uma maior concentração destes no nível RT que nos níveis RM e RB.

O valor de 158ppm de Pb encontrado na amostra de solo foi bem inferior ao limite de 500ppm que pode colocar risco à saúde humana conforme o INTERDEPARTMENTAL COMMITTEE ON THE REDEVELOPMENT OF CONTAMINATED LAND (ICRCL 1987). Da mesma forma, as concentrações totais de Cu (49ppm) e Zn (137ppm), considerados como contaminantes fitotóxicos, mas que normalmente não colocam a saúde humana em risco, também foram inferiores aos limites de 130ppm e 300ppm (ICRCL 1987). Os resultados das análises químicas da amostra de solo encontram-se na TABELA 4.1.

Com relação à composição química dos sedimentos (fração < que $63\mu\text{m}$), coletadas no Ribeirão do Rocha, a montante e ao lado das pilhas, os resultados mostraram que os únicos elementos que apresentaram incremento significativo de um ponto para o outro foram o Pb e o S, de cerca de 6,5 e 2 vezes, respectivamente, demonstrando que as pilhas de rejeitos tem contribuído para o aporte destes elementos para o Ribeirão do Rocha. As concentrações de As, Ba, Cr, Cu e Ni, encontradas nos dois pontos, caracterizaram o sedimento como poluído por todos estes elementos, conforme PÁDUA (1997). Ainda considerando estes limites, o sedimento foi caracterizado como poluído por Pb somente no ponto situado ao lado das pilhas. Os resultados são apresentados na TABELA 4.2 e nos gráficos da FIGURA 4.2.

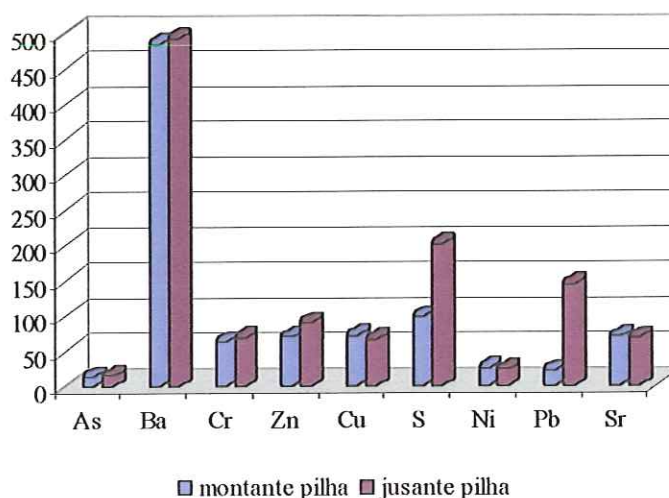


FIGURA 4.2. Resultados da análise de FRX das amostras de sedimento

TABELA 4.2. Resultados da análise química total (FRX) de amostras de sedimentos do Ribeirão do Rocha, coletados a montante e ao lado da pilha de rejeitos

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Total
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
montante pilha	65,63	12,88	5,02	0,32	0,63	0,50	0,34	2,66	0,77	0,096	88,84
ao lado da pilha	65,28	12,89	4,86	0,29	0,67	0,52	0,31	2,57	0,73	0,099	88,22
MESS-2 (*) obtido	59,32	16,20	6,30	0,046	2,30	2,25	1,89	3,25	0,81	0,217	92,58
MESS-2 (*) recomendado	59,4 _± 2,3	16,2 _± 0,49	6,22 _± 0,31	0,047	nd	nd	nd	nd	nd	0,28 _± 0,03	82,15
TILL-1 (*) obtido	59,40	13,61	6,77	0,12	2,06	2,65	2,92	2,07	0,94	0,276	90,82
TILL-1 (*) recomendado	60,90	13,70	6,82	0,18	2,15	2,72	2,71	2,22	0,98	0,220	92,60

Amostra	As	Ba	Co	Cr	Cu	Ga	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
montante da pilha	13,5	486	24	62	71	13,8	3,0	27,6	25,4	22	104,4
ao lado da pilha	14,9	494	18	68	65,6	13,8	2,5	27,1	23,4	144	100,5
MESS-2 (*) obtido	21,3	980	12,3	115	43,5	24,5	2,1	18,3	54	19,5	127
MESS-2 (*) recomendado	20,7 ₊ 0,8	nd	13,8 ₊ 1,4	106 ₊ 8	39,3 ₊ 2	nd	2,85 ₊ 0,1	nd	49,3 ₊ 1,8	21,9 ₊ 1,2	nd
TILL-1 (*) obtido	18	676	17,4	64	47,3	21,7	1,8	10,7	24,1	22,2	36
TILL-1 (*) recomendado	18,0	702	18,0	65	47,0	nd	2,0	10	24,0	22,0	44,0

Amostra	S	Sb	Sr	Th	U	V	Y	Zn	Zr
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
montante da pilha	98	<9	69	28,4	<4	61	39,6	70	742
ao lado da pilha	202	<9	67	26	<4	63	34,8	89	610
MESS-2 (*) obtido	1714,9	5,4	134	17	2,5	249	25,5	172	139
MESS-2 (*) recomendado	1800 ₊ 400	1,09 ₊ 0,1	125 ₊ 10	nd	nd	252 ₊ 10	nd	172 ₊ 16	nd
TILL-1 (*) obtido	250	6,5	299	8,5	<4	111	33,3	94	468
TILL-1 (*) recomendado	<500	7,8	291,0	5,6	2,2	99	38	98	502

nd - não determinado

(**) materiais de referência internacionais, cujos intervalos de confiança representam a repetibilidade da medida e o intervalo de confiança do fornecedor, respectivamente.

Com relação ao Zn, apesar de ter mostrado um pequeno aumento do ponto de montante para o situado próximo aos rejeitos, não ultrapassou o limite estabelecido de 90ppm, alcançando uma concentração bem próxima a este no ponto de jusante (89ppm). As concentrações de As, Ba e Cr encontradas, caracterizaram o sedimento como poluído por estes elementos, entretanto, mostraram acréscimo inferior a 10% de um ponto para o outro. Estes resultados podem estar indicando a existência de fontes naturais de contaminação na

área ou, ainda, a ocorrência de outros focos de contaminação. De fato, FERREIRA (1994), já apontava a existência de locais a montante da área usina de beneficiamento sob a influência da atividade mineral (áreas abandonadas de disposição de minério bruto, moído e concentrado, bocas de mina, trincheiras de pesquisa, etc) como potenciais fontes de contaminação.

Quanto aos resultados da análise de metais potencialmente biodisponíveis, dos cinco elementos analisados, o Pb foi o que apresentou maiores concentrações, seguido pelo Fe, Cu, Zn e Mn, conforme mostra a TABELA 4.3. A concentração de Pb no estrato do topo (RT) foi cerca de 2,5 vezes maior que as concentrações encontradas no níveis RM e RB. O Cu também apresentou uma maior concentração no nível RT, sendo esta cerca de 3,8 vezes maior que nos demais. Já o Fe, o Zn e o Mn, apresentaram pequenas variações entre um nível e outro.

TABELA 4.3. Concentrações potencialmente biodisponíveis de alguns metais presentes nos rejeitos da Mina do Rocha (ppm)

Amostra *	Pb	Cu	Zn	Fe	Mn	Mg
RT1	82	2,533	1,4282	12,23	1,214	133,4
RT2	78	2,747	1,3091	12,07	1,256	132,16
RT3	84	2,695	1,4853	11,749	1,254	130,92
média	81,3	2,66	1,41	12,02	1,24	132,2
desvio padrão	3,1	0,11	0,09	0,24	0,02	1,2
RM1	28	0,661	1,0356	10,649	1,126	125,42
RM2	36	0,769	1,7878	11,429	1,058	126,62
RM3	30	0,637	1,3656	8,766	1,068	141,78
média	31,3	0,69	1,40	10,28	1,08	131,3
desvio padrão	4,2	0,07	0,38	1,37	0,04	9,1
RB1	26	0,721	1,2763	9,831	0,991	112,76
RB2	40	0,715	1,4158	9,432	0,988	118,54
RB3	34	0,684	1,4377	8,543	0,979	134,26
média	33,3	0,71	1,38	9,27	0,99	121,9
desvio padrão	7,0	0,02	0,09	0,66	0,01	11,1
S	0,42	ND	0,55	0,19	2,94	6,88

* RT, RM e RB são amostras compostas dos rejeitos do topo, meio e base do perfil das pilhas, respectivamente e S amostra composta de solo, horizonte B, retirada em área próxima ao beneficiamento da Mina do Rocha

A análise dos difratogramas obtidos por DRX, não possibilitou a distinção de diferenças significativas quanto à mineralogia dos três estratos de rejeitos. As duas classes reconhecidas de minerais foram: (1) primários, incluindo minérios e minerais de ganga e; (2) secundários, incluindo os minerais provavelmente formados *in situ*, já na área de disposição dos rejeitos. A mineralogia primária é caracterizada principalmente por dolomita, calcita,



quartzo, muscovita, galena, magnetita, pirita, hematita, além de cloritas e esmectitas. Entre os minerais secundários reconhecidos estão presentes a anglesita, piromorfita e gipso. Quanto à mineralogia do solo, foi reconhecida a presença dos seguintes minerais: quartzo, muscovita, dolomita, hematita, anidrita, illita, gibbsita, halloisita, caolinita e argilas montmorilonitas.

Os resultados dos bioensaios com organismos fitoplânctônicos, apresentados na TABELA 4.4, mostram um efeito de inibição de 85%, 45,4% e, 78,3%, respectivamente para o topo (RT), meio (RM) e base (RB). Estes resultados indicam que o rejeito estudado apresenta elementos que provocam inibição média de cerca de 70% no crescimento algal e que esta inibição também pode estar ocorrendo nas drenagens a jusante das pilhas causando conseqüentes alterações na cadeia alimentar do ecossistema aquático local.

TABELA 4.4. Resultados do bioensaio de toxicidade nas amostras de rejeitos do topo (RT), meio (RM) e base (RB) das pilhas de rejeitos da Mina do Rocha utilizando a alga *Selenastrum capricornutum*

AMOSTRA		CRESCIMENTO (cels/mL)	MÉDIA (cels/mL)	EFEITO	pH	
					Início	Fim
C1	Controle	9.149.400	9.916.775	controle	7,0	8,0-9,0
C2	Controle	10.684.150			7,0	8,0-9,0
RT1	Rejeitos - Topo	1.826.000	1.483.716	85,0 %	6,0	7,0
RT2	Rejeitos - Topo	1.254.000			6,0	7,0
RT3	Rejeitos - Topo	1.371.150			6,0	7,0
RM1	Rejeitos - Meio	4.848.200	5.411.066	45,4 %	6,6	7,0
RM2	Rejeitos - Meio	4.886.500			6,0	7,0
RM3	Rejeitos - Meio	6.498.500			6,0	7,0
RB1	Rejeitos - Base	1.848.950	2.152.633	78,3 %	6,0	7,0
RB2	Rejeitos - Base	2.268.500			6,5	7,0
RB3	Rejeitos - Base	2.340.450			6,6	7,0

(Data de Início: 16/05/2000 Data Término: 22/05/2000)

As amostras RT, RM e RB apresentaram toxicidade aguda para o microcrustáceo *Daphnia similis*. Os valores da CL50 (48h) obtidos foram de 8,3% para o nível RT, de 26,3% para o nível RM e 2% para o nível RB, conforme mostra a FIGURA 4.4.

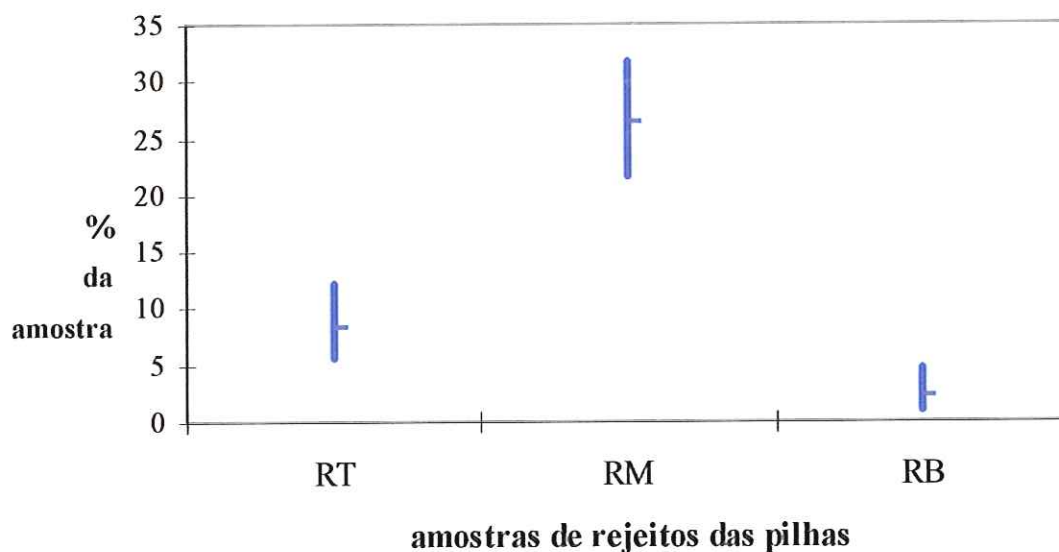


FIGURA 4.3: Concentração letal média (CL50-48h) das amostras de rejeito do topo (RT), meio (RM) e base (RB) das pilhas para o microcrustáceo *Daphnia similis* e respectivo intervalo de confiança (95%)

4.6. DISCUSSÃO

Os resultados de FRX das amostras de rejeitos indicaram que o Fe e a Si não possuem a tendência de se movimentar no perfil ao contrário do Ca e Mg. Assim, a medida que os elementos de alta solubilidade (Ca, Mg e K) movem-se ao longo do perfil, aqueles permanecem concentrando-se no topo. Por outro lado, as concentrações crescentes da base para o topo de Ca e Mg nas frações inferiores a $63\mu\text{m}$ e decrescentes na fração total, indicam a translocação destes elementos e a possibilidade de estarem precipitando como minerais secundários (sulfatos e carbonatos) nos níveis RT e RM. Ainda nestes níveis, a maior concentração de S na granulometria inferior a $63\mu\text{m}$, também poderia ser um indicativo de que este elemento estaria se precipitando como minerais secundários na pilha, e neste caso, na forma de sulfatos hidratados. De fato, entre os minerais secundários identificados na análise mineralógica estão a anglesita (PbSO_4) e o gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), além de piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$).

Estes minerais provavelmente são formados durante o verão, quando a taxa de evaporação é alta e a água acumulada na zona inferior sobe para as porções superiores da

pilha ao longo do capilares. Nesta jornada as águas carregam com ela constituintes dissolvidos e formam minerais eflorescentes na superfície (FAILEY & SCRIVENS 1994; KWONG *et al.* 1997). Entre estes constituintes dissolvidos pode-se imaginar o Ca e o Mg, resultantes da dissolução dos minerais primários dolomita e calcita, e o S, o Fe, o Pb, resultantes da desestabilização da galena, pirita e magnetita, além de Cu e Zn.

A não identificação de minerais que contenham em sua estrutura Cu e Zn, apesar destes terem sido detectados nos rejeitos pela análise geoquímica, sugere que estes elementos ocorram sorvidos a outros minerais (por adsorção e/ou co-precipitação) ou estejam presentes em fases microscópicas.

A análise dos metais potencialmente biodisponíveis também confirma a hipótese da armadilha temporária dos sulfatos para o Pb e o Cu, já que no topo do perfil (RT) as concentrações de Pb e Cu foram superiores em cerca de 2,5 e 3,8 vezes, respectivamente, que os teores encontrados para estes elementos nos níveis RM e RB. Já o Zn, ao contrário do Pb e do Cu, apresentou diferenças sutis nas concentrações potencialmente disponíveis entre os três níveis e, ainda maiores teores no rejeitos total que na fração menor que 63µm. Estas observações podem estar indicando a tendência deste elemento em permanecer associado a minerais residuais ou ainda fortemente sorvido a minerais secundários.

A constatação de que os sedimentos do Ribeirão do Rocha apresentaram enriquecimento de Pb e S, reforça a idéia da desestabilização dos sulfatos formados nas pilhas. Dessa forma, estes minerais secundários, presentes principalmente no topo e meio do perfil, serviriam apenas como armadilhas temporárias para o Pb e, possivelmente para o Cu. Assim, devido à sua alta solubilidade, durante os períodos de maior pluviosidade estes seriam dissolvidos e liberariam os metais a eles associados.

Entretanto, as condições geoquímicas locais (pH neutro a alcalino e Eh oxidante), reflexo da mineralogia das rochas adjacentes e dos rejeitos, indicam que estes elementos permaneceriam em solução na forma de complexos inorgânicos, podendo assim alcançar as drenagens naturais ou ser novamente retidos nas pilhas adsorvidos e/ou co-precipitados a outros minerais. Caso alcancem o Ribeirão do Rocha, estes metais, associados aos complexos inorgânicos, provavelmente co-precipitariam junto a carbonatos ou seriam adsorvidos aos oxihidróxidos de Fe e Mn na forma de películas sobre as partículas dos argilo-minerais. Resultados de análises sequenciais de amostras de sedimentos do Ribeirão do Rocha, aliás, obtidos por FERREIRA (1994), já haviam confirmado esta tendência de associação dos metais analisados (Pb, Cu, Zn).

A composição química dos solos e do sedimento obtida por FRX mostrou semelhanças quanto ao conteúdo dos principais óxidos, o que seria uma evidência de que

aqueles seriam fontes naturais para os sedimentos. A análise mineralógica dos solos, identificou, ainda, a presença de argilas, tanto do grupo das montmorilonitas quanto do grupo das caolinitas, que constituem potenciais sítios para a associação de metais. FERREIRA (1994) também já havia constatado a presença nos sedimentos do Ribeirão do Rocha destas argilas, além de óxidos de ferro.

Tanto os bioensaios com as algas *Selenastrum capricornutum* quanto os testes de toxicidade com *Daphnia similis*, constataram maior toxicidade nos estratos do topo e da base, e não somente no topo, como seria esperado, uma vez que neste nível foram encontradas as maiores concentrações de Pb e Cu biodisponíveis. Este fato poderia indicar que o método de digestão utilizado seria inadequado para o material analisado, ou ainda, que existem no nível da base outros contaminantes, não analisados, que poderiam estar causando a toxicidade. Dentre estes contaminantes podemos citar o Cr, o Cd e o As, encontrados nos sedimentos.

Destaca-se que os resultados dos testes de toxicidade são uma indiscutível evidência do risco de poluição ambiental aquática que as drenagens locais estão sujeitas. Este risco deve-se, principalmente, à permanência das pilhas de rejeito dispostas sem qualquer medida de contenção nas proximidades das drenagens.

A concentração média de Pb encontrada nos rejeitos da Mina do Rocha foi cerca de 13.000ppm (1,3%), o que por si só já classificaria o resíduo como perigoso, já que a concentração máxima de poluente na massa bruta do resíduo, utilizado pelo Ministério do Meio Ambiente da França e adotada pela ABNT (1987b) para classificar resíduos, é de 1000mg/kg, ou seja, 1000ppm. Conforme a norma, se pelo menos um poluente estiver acima do limite máximo, deve ser disposto em instalações adequadas, o que não acontece no local.

4.7. CONCLUSÕES

As análises químicas e mineralógicas dos rejeitos e sedimentos indicaram que sulfatos hidratados de Ca, Pb e Cu estariam sendo formados nas pilhas, constituindo armadilhas temporárias para estes elementos. Apesar da possibilidade de desestabilização destes minerais e liberação dos metais associados, as condições geoquímicas locais (pH neutro a alcalino e Eh oxidante) apontam para a ocorrência de mecanismos naturais de atenuação destes contaminantes.

Assim, ao serem liberados dos sulfatos, os metais associados permaneceriam em solução na forma de complexos inorgânicos, podendo alcançar as drenagens naturais ou serem novamente retidos nas pilhas adsorvidos e/ou co-precipitados a outros minerais. Caso

alcancem o Ribeirão do Rocha, provavelmente co-precipitariam junto a carbonatos ou seriam adsorvidos aos oxihidróxidos de Fe e Mn na forma de películas sobre as partículas dos argilo-minerais.

A existência destes mecanismos naturais de atenuação nas pilhas e nos sedimentos, entretanto, não justifica a permanência destas pilhas no local sem qualquer medida para a sua contenção pois, a atuação destes mecanismos não exclui o risco para a saúde humana ou para os ambientes aquáticos locais.

O potencial para a contaminação física por metais, quer seja pelo transporte físico para as drenagens, resultado da atuação de processos erosivos, quer seja pelo transporte eólico, existe e pode apresentar um risco ao ambiente. Além disso, a presença da pilha próximo ao Ribeirão do Rocha pode levar ao assoreamento.

Há que se ressaltar, ainda, que a ocorrência de maiores concentrações de Pb, além do Cu nas frações inferiores que $63\mu\text{m}$ e sua maior ocorrência no topo das pilhas, podem estar caracterizando um maior risco a população vizinha, uma vez que estas partículas ao serem ressuspensas no ar, principalmente no período seco, pela ação do vento, podem estar sendo inaladas ou até mesmo ingeridas pelas pessoas. Este risco pode ainda ser grande no caso de crianças, já que o acesso a área onde se encontram as pilhas está livre e apresenta grande atrativo para as brincadeiras de criança.

No presente trabalho não foram efetuadas avaliações acerca da exposição humana a estes rejeitos, ou seja, determinação da existência de rotas de exposição (ingestão, inalação, dermal). Entretanto, sabe-se, por exemplo, que crianças ingerem substâncias que não são consideradas comida.

Os dados químicos e toxicológicos levantados no presente trabalho confirmam a classificação do resíduo como perigoso e apontam para a sua disposição totalmente inadequada no local, com o agravante de estar situado às margens de uma drenagem e próximo a uma comunidade ribeirinha. Assim, considerando o potencial de toxicidade dos rejeitos, supõe-se que este esteja colocando em risco não só a saúde do ecossistema natural como humano local e que medidas de remediação urgentes devem ser tomadas.

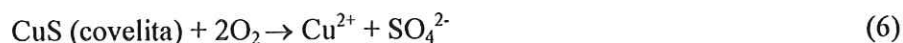
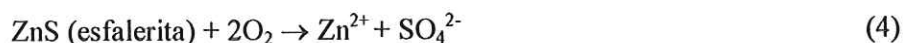
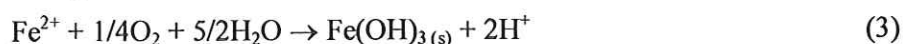
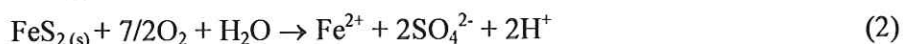
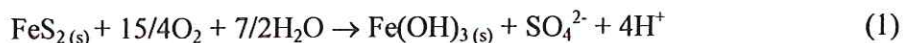
5. AVALIAÇÃO DE ALTERNATIVAS PARA A REMEDIAÇÃO DA ÁREA DE DISPOSIÇÃO DE REJEITOS DA MINA DO ROCHA, ADRIANÓPOLIS - PR

5.1. INTRODUÇÃO

Rejeitos resultantes do processamento de minério sulfetado, quando dispostos sem cuidados técnicos adequados e expostos à alteração, podem colocar em risco de contaminação o ambiente de entorno. Estes resíduos, geralmente finamente moídos (*tailings*; KELLY 1988), podem conter concentrações dos mais variados metais, tais como cádmio (Cd), cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe), níquel (Ni), chumbo (Pb), zinco (Zn), arsênio (As), que possuem potencial tóxico (FREEDMAN 1995).

Um dos maiores problemas relacionados ao abandono deste tipo de rejeito diz respeito às drenagens de entorno que estão sob sua influência (BENVENUTI *et al.* 1997). Nos últimos anos têm sido muito estudadas as drenagens ácidas de mina ou AMD (*acid mine drainage*; KLEINMANN *et al.* 1981; FILLION *et al.* 1990; UMA 1992; CASSIANO 1994; SALOMONS 1995; GRAY 1997), entretanto, têm sido reconhecidas também as drenagens de minas com valores de pH neutro, alta salinidade e conteúdo de metais que podem afetar a qualidade do sistema hídrico local (CIDU *et al.* 1997; WALDER & CHAVEZ, JR 1995.; BANKS *et al.* 1997; BOULET & LAROCQUE 1998; SCHWARTZ & PLOETHNER 2000; IRIBAR *et al.* 2000).

Este tipo de drenagem pode ocorrer devido: a) à oxidação da pirita que gera a acidez (Eq. 1, 2 e 3); b) à oxidação de outros sulfetos que não geram acidez, mas aumentam a salinidade e a liberação de metais (Eq. 4, 5 e 6); c) à dissolução da calcita que neutraliza a acidez (Eq. 7 e 8); e, d) à exsolução do gás carbônico que também neutraliza a acidez (Eq. 9). As equações abaixo descrevem estes processos (WALDER & CHAVEZ, JR 1995; MELLO & ABRAHÃO 1998; IRIBAR *et al.* 2000):





A recuperação de áreas onde estão dispostos rejeitos de mineração com potencial risco de contaminação, exigem um entendimento do comportamento específico do metal às condições locais (clima, atividade biológica, mineralogia, hidrodinâmica, geologia, pedologia, geoquímica e topografia) que influenciam os parâmetros físico-químicos (pH, Eh, temperatura, condutividade elétrica, OD, alcalinidade) e, conseqüentemente, os processos de interação existentes (sorsão/dessorção e solubilização/precipitação). Estes, por sua vez, determinam a transformação e o transporte dos metais no ambiente, além de influenciar a toxicidade destes.

A aproximação em relação à determinação dos dois primeiros fatores auxilia a previsão do destino e do comportamento dos metais pesados no ambiente e, finalmente, pode indicar a forma mais adequada para conduzir a remediação do local afetado. Entretanto, é a utilização de testes de toxicidade que permite avaliar, de forma mais direta e completa, os potenciais riscos para os ambientes.

Afim de melhor entender como ocorre a interação entre os rejeitos de mineração de Pb-Zn-Ag de uma área abandonada e avaliar algumas estratégias de remediação, foram conduzidos três tipos de experimentos de intemperismo simulado (testes cinéticos) em tanques contendo estes materiais: a) testes de lixiviação com cobertura seca, b) testes de lixiviação sem cobertura seca e c) testes com coberturas úmidas. O primeiro e o segundo tipos de experimentos consistiu na adição de água, sem a utilização de soluções ácidas, e análise das águas percoladas, afim de avaliar a lixiviação de alguns metais potencialmente tóxicos. O terceiro tipo teve o intuito de avaliar o potencial de toxicidade desses resíduos sólidos sobre o ambiente aquático e a qualidade da água durante o processo de inundação inicial, ou seja, com lâmina d'água pouco espessa.

As amostras retiradas dos tanques foram analisadas quanto ao conteúdo de alguns metais potencialmente biodisponíveis e efetuadas algumas análises físico-químicas. Bioensaios de toxicidade também foram realizados com estas amostras, afim de verificar seu efeito em organismos fito e zooplancônicos. Após a execução dos experimentos foram também retiradas amostras dos tanques e o seu conteúdo químico comparado ao dos rejeitos analisados antes da sua colocação nos tanques experimentais. Por fim, testes de toxicidade também foram efetuados com organismos expostos a estes rejeitos em ambiente aquático. Os

resultados destas análises possibilitaram avaliar alternativas para a remediação da área e subsidiaram a escolha da proposta feita pelo presente trabalho.

5.2. ÁREA DE ESTUDO

O projeto de implantação da Usina Hidrelétrica (UHE) de Tijuco Alto, a montante das cidade de Adrianópolis (PR) e Ribeira (SP), prevê a formação de um lago artificial como resultado do barramento do Rio Ribeira de Iguape. Neste trecho está inserida a área de disposição dos rejeitos resultantes do processo de concentração por técnicas de flotação do minério de chumbo e prata da Mina do Rocha.

Informações acerca do empreendimento são encontradas no ESTUDO de impacto ambiental do aproveitamento hidrelétrico de Tijuco Alto – Rio Ribeira de Iguape (EIA-UHE Tijuco Alto 1991), COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB 1994a, b, c), FIGUEIREDO (1996). O empreendimento em questão tem o objetivo básico de gerar energia elétrica para uma fábrica de alumínio, localizada na cidade de Mairinque, no Estado de São Paulo, a mais de 300km de distância do local de instalação da barragem.

Como visto no capítulo anterior, estes rejeitos ocupam uma área de cerca de 6000m² e volume de aproximadamente 40.000m³. Possuem granulometria correspondente a areia fina (0,147mm) e exibem em barranco, um padrão geral de empilhamento onde distinguem-se, visual e texturalmente, três níveis. Apresentam altas concentrações de alguns metais potencialmente tóxicos, como por exemplo média de 13.000ppm de Pb e foram classificados como resíduos perigosos devido a sua toxicidade. A presença destes rejeitos em ambiente aquático inibiu o crescimento de algas em até 85% e causou toxicidade aguda em microcrustáceos, conforme verificado nos resultados dos bioensaios também apresentados no capítulo anterior.

A área de inundação do lago será de 51,8km², quando atingido seu nível máximo “maximorum”, na cota 301m, e caso os rejeitos não sejam retirados do local serão recobertos pela lâmina d’água. No estudo de impacto ambiental do aproveitamento hidrelétrico de Tijuco Alto – Rio Ribeira de Iguape (EIA-UHE Tijuco Alto 1991), apresentado pelo proponente do empreendimento, está previsto que, caso este seja aprovado pelos órgãos ambientais, as medidas tomadas com relação aos rejeitos incluem a sua retirada do local em que se encontram atualmente, recolocação no interior das galerias subterrâneas da mina situadas acima da cota 300 e tamponamento das entradas.

5.3. METODOLOGIA

5.3.1. COLETA DAS AMOSTRAS

As amostras do rejeito foram coletadas em 10 perfis distribuídos ao longo dos 300m de comprimento das pilhas. A coleta foi realizada no mês de maio (início da época seca) e os rejeitos não apresentavam saturação. Em cada perfil foram retiradas amostras dos três diferentes níveis reconhecidos, já que estes apresentaram homogeneidade entre si, em profundidades igualmente afastadas a partir do topo, designadas de RT, RM e RB, correspondentes às amostras do topo, meio e base, respectivamente, conforme a NBR 10.007 da ABNT (1987c). Amostras de solo (horizonte B), designadas de S, foram coletadas de um barranco não modificado por atividades antrópicas, nas proximidades da usina da Mina do Rocha e utilizada como barreira seca nos testes de lixiviação.

5.3.2. EXPERIMENTOS EM MICROCOSMOS

Os testes, conduzidos em duplicata, foram efetuados em 6 tanques (T1 a T6) de fibra de vidro com 0,453m de diâmetro, 0,640m de altura e capacidade de armazenamento de 0,078m³, colocados em local protegido nas dependências do Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (CRHEA-USP), conforme mostra a foto da FIGURA 5.1. Nos tanques T1 a T4 foram efetuados testes de lixiviação, sendo que nos dois primeiros (T1 e T2) foi colocado, além das amostras de rejeito, uma cobertura seca constituída pela amostra de solo (S). Após a composição das amostras, estas foram colocadas nos tanques, conforme o empilhamento encontrado no campo, ou seja, cerca de aproximadamente 0,016m³ das amostras B, M, T e cerca de 0,01m³ de amostra S nos tanques T1 e T2 e cerca de 0,017m³ de cada nível dos rejeitos (B, M e T) nos tanques T3 e T4.

Nestes tanques, uma peça de filtro foi colocada na base para prevenir a migração de sólidos para o compartimento de coleta dos lixiviados. Ainda afim de conter os rejeitos nos tanques, as amostras foram colocadas sobre uma camada de areia quartzosa lavada que preencheu a porção cônica (0,014m³). Os tanques permaneceram abertos no topo e selados na base para imitar as condições atmosféricas das pilhas. Os rejeitos foram regados com água deionizada em sete ocasiões, nas quais foram utilizadas taxas de adição diferentes agrupadas em três etapas.

Na primeira etapa foram adicionados 22,5L de água, equivalentes a média mensal de chuvas do mês de janeiro (cerca de 140mm) em uma única aspersão. Na segunda etapa foi utilizada a média mensal do mês de março (94mm) que, transformada para a área dos



FIGURA 5.1. Tanques experimentais: 1 a 4 de lixiviação com recipientes para coleta dos lixiviados e 5 e 6 com cobertura úmida

tanques, correspondeu a cerca de 15L adicionados em três aspersões de 5L cada uma. Na terceira etapa foram colocados cerca de 6,9L em cada tanque correspondente a média do mês agosto (cerca de 44mm), em três aspersões de 2,3L. Estas aspersões foram efetuadas com intervalos de 14 a 16 dias entre uma e outra, com exceção do intervalo entre a primeira e a segunda aspersão que foi de seis dias. O volume total de água adicionado correspondeu a uma precipitação de 280mm, ou seja, uma média de cem dias, simulada em oitenta. As médias pluviométricas adotadas foram baseadas na série histórica (1938-82) obtida pelo Departamento de Águas e Energia Elétrica na estação pluviométrica da cidade de Ribeira (SÃO PAULO 1989).

MELLO & ABRAHÃO (1998), destacam que o intervalo entre chuvas e porosidade do substrato deve ser considerado no entendimento das reações produtoras de acidez e alcalinidade. Por isso, afim de simular estiagem entre uma chuva e outra e verificar se entre estes intervalos estariam se formando minerais secundários e ainda se estes estariam sendo subsequentemente dissolvidos foi efetuada a aspersão nos tanques T1 a T4 com intervalo de dias, conforme descrito acima.

Os efluentes, designados de T1, T2, T3 e T4, foram coletados em pequenos tambores com fecho hermético, acoplados aos tanques de maneira a evitar acesso de oxigênio à base dos mesmos (SHAW *et al.* 1998). No dia seguinte à colocação da água deionizada, ou seja nos 1º, 6º, 21º, 36º, 50º, 65º e 80º dias de experimento, sempre no mesmo horário, os efluentes foram retirados dos tambores, transferidos para frascos menores e identificados.

Diferente dos tanques T1, T2, T3, e T4, os tanques T5 e T6 tiveram suas bases vedadas, para que a água colocada sobre os rejeitos funcionasse como uma cobertura úmida. Nestes experimentos foi utilizada a proporção de água/rejeito de 4:1, ou seja, foram adicionados aproximadamente 0,013m³ de amostras compostas dos três níveis dos rejeitos e 52L de água deionizada em cada tanque. O experimento durou 29 dias e foi realizado em duas fases, sendo que foram efetuadas nove coletas do sobrenadante. Na primeira fase, sem aeração, foram efetuadas cinco coletas, sendo a primeira logo após a colocação da água e as demais nos 2º, 4º, 6º e 8º dias. Após quatorze dias foi instalada uma bomba de aquário e iniciada a segunda fase com aeração contínua. Nesta fase foram efetuadas quatro coletas, sendo a primeira após 2 horas de aeração no 22º dia e as demais nos 25º, 27º e 29º dias do experimento.

Em cada coleta, tanto dos efluentes dos testes de lixiviação (T1 a T4), quanto do sobrenadante (T5 e T6), foram retiradas três alíquotas. A alíquota de 100mL retirada para a análise de metais biodisponíveis (Pb, Cr, Cd, Ni, Co, Zn, Cu, Fe), foi colocada em frascos de polietileno e preservada com HNO₃ (0,3ml para cada 100ml de amostra). A segunda alíquota (100mL), coletada em vidro âmbar, foi retirada para análise dos parâmetros de pH, condutividade elétrica (CE), dureza e alcalinidade; e, a terceira alíquota (300mL) para a execução de bioensaios com fito e zooplâncton.

5.3.3. ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA RETIRADAS DOS TANQUES

As medidas de pH e CE foram feitas utilizando-se aparelhos portáteis de mesa de laboratório Digimed. A determinação da alcalinidade total foi obtida pelo método da titulação potenciométrica e a dureza pelo método da titulação do EDTA, conforme descrito por MATHEUS *et al.* (1995).

A extração de alguns metais trocáveis foi feita utilizando-se 5mL de HCl, adicionados a 100mL de amostra em béquers. Após quinze minutos de banho-maria em chapa aquecida, o conteúdo destes foi filtrado em filtro de membrana (0,45µm) e transferido para balão volumétrico para ajuste do volume, conforme AMERICAN PUBLIC HEALTH

ASSOCIATION (APHA 1995). Este tratamento é proposto para a extração de metais levemente adsorvidos ao material particulado, o que considerou-se neste trabalho como potencialmente biodisponível. A análise do conteúdo dos elementos Pb, Cr, Cd, Ni, Co, Zn, Co, Cu e Fe, além do Ca e Mg, foi efetuado em Espectrofotômetro de Absorção Atômica (EAA) por Emissão de Chama, modelo SpectraAA, Varian. Foram adotados brancos analíticos e análises em duplicatas das amostras. Com relação às condições de medida para cada elemento analisado (comprimentos de onda e de fenda) foram utilizadas as indicadas pelo fabricante do aparelho.

5.3.4. BIOENSAIOS COM AS AMOSTRAS DE ÁGUA RETIRADAS DOS TANQUES

Para avaliar a toxicidade dos lixiviados e sobrenadantes dos tanques foram executados bioensaios com fitoplâncton e zooplâncton, organismos produtores e consumidores primários, respectivamente. A escolha destes organismos-teste levou em conta a facilidade da manutenção e cultivo em laboratório, a padronização existente e a disponibilidade destes no Laboratório de Ecofisiologia e Ecotoxicologia de Organismos Aquáticos do Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (CRHEA) da Universidade de São Paulo (USP).

Para os bioensaios com fitoplâncton foi utilizada a alga Clorofícia *Selenastrum capricornutum*, seguindo os procedimentos da Norma L 5020 da CETESB (1986). Durante os testes foram mantidas condições não limitantes de luz, temperatura, agitação e suprimentos de nutrientes. O crescimento das algas obtido após 96 horas de exposição, subtraído o número de algas correspondentes ao inóculo, nas amostras-teste e em amostras controle (C), possibilitou o cálculo do efeito de inibição de crescimento, expressos em porcentagem em relação ao controle. A avaliação do crescimento algal, realizada a cada 24 h, foi feita por contagem de organismos ao microscópio óptico Carl Zeiss, modelo Standard 25, utilizando câmara de Neubauer. A análise estatística dos dados seguiu a Norma 5.017 (CETESB 1987).

Nos testes de toxicidade aguda com zooplâncton foram utilizados como organismos-teste o microcrustáceo *Daphnia similis* e nos de toxicidade crônica, *Ceriodaphnia dubia*, de acordo com os procedimentos das normas L 5018 e L 5022 da COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB 1994d; 1991c), respectivamente.

Nos testes de toxicidade aguda, organismos jovens de *D. similis* (neonatos com 0 a 24hs) foram inicialmente expostos às amostras totais, sem diluição. No caso de ocorrência de

100% de mortalidade, os organismos foram expostos a amostras diluídas em diferentes concentrações, em testes preliminares e definitivos. Nestes últimos buscou-se estabelecer o intervalo em que se encontra a concentração do agente tóxico que causa efeito agudo (letalidade) a 50% dos organismos-teste, ou seja, a concentração letal mediana (CL50) em 48 horas de exposição. Para o cálculo da CL50 (48h) foi utilizado o programa computacional Trimmed Spearman-Kärber (HAMILTON *et al.* 1977).

Em caso de não ocorrência de toxicidade aguda, foram efetuados testes crônicos do tipo semi-estático, para verificação do efeito das amostras sobre a reprodução e o crescimento do organismos-teste. Para a execução destes, foram utilizadas amostras sem diluição, às quais os neonatos de *Ceriodaphnia dubia*, com idade máxima de 8 horas, foram expostos por sete dias. Para cada amostra foram preparadas dez réplicas, sendo utilizado um organismo em cada béquer, contendo 15 mL de amostra. A amostra testada foi renovada a cada 48 horas e a alimentação algal fornecida diariamente. A cada troca foram observados o número de neonatos em cada béquer e a mortalidade dos adultos.

Para a análise estatística dos dados, inicialmente foram feitos os testes de normalidade (teste de chi-quadrado) e homogeneidade (teste de Hartley). Quando constatado que os dados eram paramétricos, estes foram analisados por meio de análise de variância (ANOVA) utilizando os métodos de Dunnett e Tukey e quando não-paramétricos, utilizando os métodos de Steels Many One-Rank e Kruskal-Wallis. A partir desta análise foi possível avaliar se houve diferença significativa entre a média de fecundidade obtida nas amostras e no controle. Quando houve diferença estatisticamente significativa as amostras foram consideradas tóxicas. Estas análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o programa computacional TOXTAT 3.3 (GULLEY *et al.* 1994).

Ainda a partir dos resultados dos testes de toxicidade crônica, foi obtida a taxa intrínseca do crescimento populacional (r) dos organismos-testes, utilizando a equação de crescimento populacional para meio ilimitado, conforme COSTA (2001) e FORBES & CALOW (1999). De acordo com ALMEIDA *et al.* (2000), este parâmetro engloba informações das variáveis mortalidade e fecundidade dos testes e possui maior relevância ecológica, já que reflete os efeitos que a população-teste estaria sujeita e não apenas as respostas fisiológicas dos organismos isoladamente.

Afim de avaliar a adequação dos organismos-teste para utilização nos bioensaios, foram feitos testes de sensibilidade do tipo estático e agudo (48h), com organismos das culturas de *Daphnia similis* e de *Ceriodaphnia dubia*. A substância de referência utilizada para a primeira foi o dicromato de potássio e para a segunda o cloreto de sódio. O

procedimento e a análise estatística destes testes seguiu aqueles, descritos anteriormente, para determinação da toxicidade aguda.

5.3.5. ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE REJEITOS E SOLOS RETIRADAS DOS TANQUES PÓS-EXPERIMENTO

Após o término dos experimentos, foram retiradas amostras dos tanques utilizando-se amostrador do tipo *corer* (FIGURA 5.2). As amostras correspondentes ao solo colocados nos tanques 1 e 2 (S1 e S2) e dos rejeitos dos níveis do topo (RT1 a RT6), do meio (RM1 a RM6) e da base (RB1 a RB6) dos seis tanques foram acondicionadas em potes plásticos (FIGURA 5.3) e refrigeradas em freezer a temperatura inferior a 4°C até o momento da execução das análises. De cada amostra foram separadas três alíquotas, as quais foram utilizadas para execução das análises químicas, para análise de alguns metais potencialmente biodisponíveis e para a realização de testes de toxicidade.

A composição química dos rejeitos e solos, após a retirada dos tanques, foi determinada por Fluorescência de Raios X (FRX). Para as análises de FRX, todas as amostras foram secas em estufas a uma temperatura de 60° por 24h. As amostras de rejeitos totais, assim como a de solo, foram pulverizadas em almofariz. Subseqüentemente, foram pesadas 9g de cada amostra às quais foram adicionadas 1,5g de cera. Para a confecção das pastilhas as amostras foram misturadas em aparelho Mixer Mill, Spex e prensadas durante 1 minuto a 119 Mpa em prensa HTP40, Herzog. As análises de FRX foram feitas utilizando espectrômetro de fluorescência de raios X seqüencial Philips, modelo PW 2404, equipado com tubo de raios X contendo ânodo de ródio. As análises do solo foram efetuadas utilizando um método de análise quantitativa de solos e sedimentos desenvolvido pelo Laboratório de Geoquímica Analítica do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), enquanto que as análises dos rejeitos foram efetuadas utilizando um método semi-quantitativo. Os programas utilizados foram o SUPERQ 2.1 e o SEMIQ.

Para a determinação da concentração de alguns metais potencialmente biodisponíveis, as amostras de rejeito e solo também foram secas em estufa a 60° por 24 h e pulverizadas em almofariz. Em erlenmeyers (molho de 3 h em solução de HNO₃ 30%) foram colocados 3g de cada amostra e 75ml de HCl 0,1M. Na seqüência, foram submetidos a agitação horizontal a 200rpm por duas horas a temperatura ambiente. A suspensão foi filtrada em papel de filtro quantitativo e os metais potencialmente disponíveis determinados em aparelho de Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) por Emissão de Chama,



FIGURA 5.2. Retirada de amostras dos tanques pós-experimento utilizando-se amostrador de sedimentos do tipo *corer*



FIGURA 5.3. Fatias retiradas de cada nível para análises químicas(FRX), metais biodisponíveis e de toxicidade pós-experimento

modelo SpectraAA, Varian (APHA 1995). Foram adotados brancos analíticos, análises em duplicatas das amostras e as condições de medida para cada elemento (comprimentos de onda e de fenda) indicadas pelo fabricante do aparelho.

5.3.6. BIOENSAIOS COM AS AMOSTRAS DE REJEITOS RETIRADAS DOS TANQUES PÓS-EXPERIMENTO

Para a execução dos testes de toxicidade aguda com os rejeitos e solos retirados dos tanques experimentais, foram pesados 50g de amostras, colocadas em erlenmeyers e adicionados 200mL de água destilada. A proporção rejeito/água destilada de 1:4, tem sido utilizada tanto para testes com sedimentos (BURTON 1991), quanto com resíduos sólidos (ABNT 1987d). Após 24 h de agitação em mesa e decantação do material em suspensão, o sobrenadante foi retirado e utilizados para a realização dos bioensaios agudos utilizando-se como organismos-teste o microcrustáceo *Daphnia similis* (CETESB 1994d). Da mesma forma que nos testes de toxicidade aguda realizados com os efluentes e sobrenadante dos tanques, foram feitos testes com amostras totais (100%) e amostras diluídas em testes preliminares e definitivos. Para o cálculo da CL50 (48h) também foi utilizado o programa computacional Trimmed Spearman-Kärber (HAMILTON *et al.* 1977).

5.4. RESULTADOS

5.4.1. EXPERIMENTO DE LIXIVIAÇÃO EM TANQUES

Os resultados de dureza, alcalinidade, condutividade elétrica (CE) e pH dos tanques T1 e T2 estão apresentados nas FIGURAS 5.4 (a, b) e 5.5 (a, b) e dos tanques T3 e T4 nas FIGURAS 5.6 (a, b) e 5.7 (a, b). Nestes gráficos observa-se que, ao longo do desenvolvimento do experimento, houve um aumento crescente na alcalinidade que variou nos tanques T1 e T2 de 49mg/L CaCO₃ a 175,6 mg/L CaCO₃ e nos tanques T3 e T4 de 32,1mg/L CaCO₃ a 148,5mg/L CaCO₃.

Com relação à dureza, os lixiviados coletados dos tanques apresentaram maiores valores na primeira coleta, a partir da qual exibiram queda apresentando novamente crescimento ao final do experimento. Dessa forma, nos tanques T1 e T2 os valores iniciais de dureza variaram de 456 mg/L CaCO₃ a 504 mg/L CaCO₃, os quais decaíram para valores em torno de 234 mg/L CaCO₃ e novamente apresentaram crescimento até atingirem concentrações de 300 mg/L CaCO₃ no T1 e 460 mg/L CaCO₃ no T2. Ainda quanto à dureza,

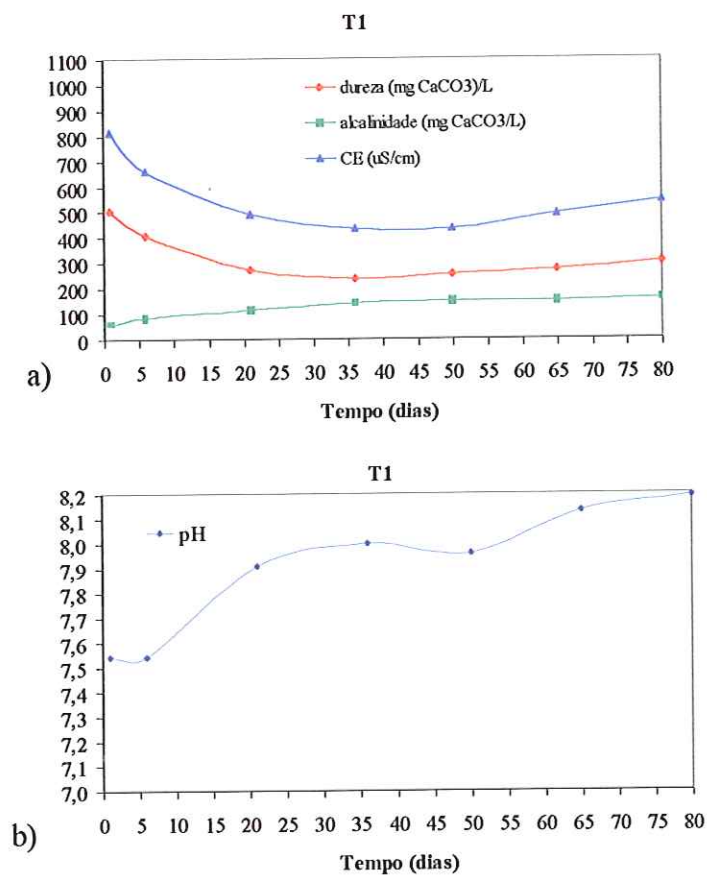


FIGURA: 5.4. Resultados de dureza, alcalinidade, CE (a) e pH (b) obtidos nos lixiviados do Tanque 1

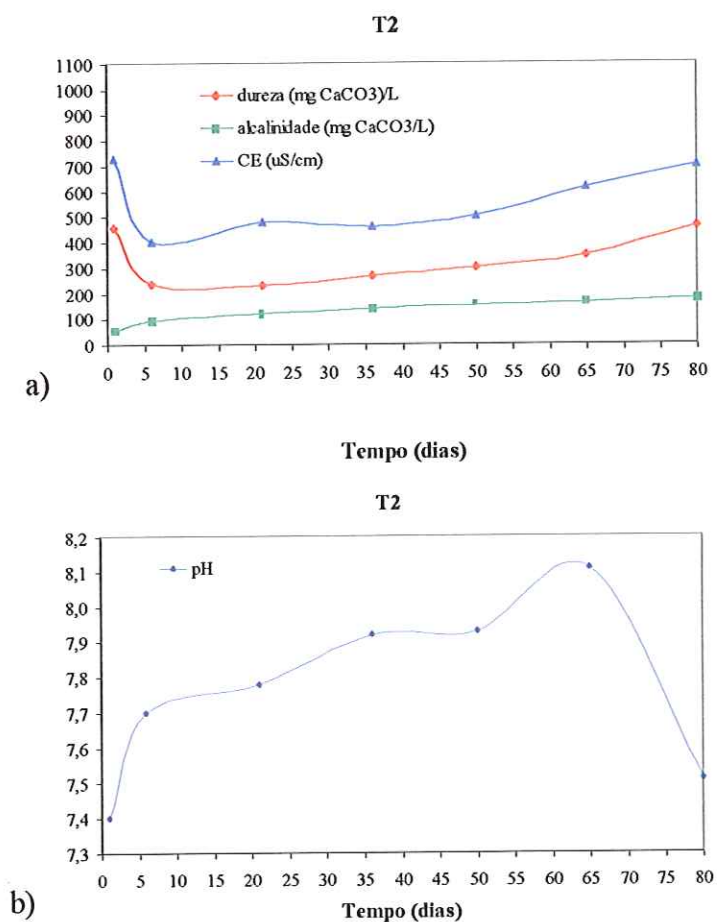


FIGURA: 5.5. Resultados de dureza, alcalinidade, CE (a) e pH (b) obtidos nos lixiviados do Tanque 2

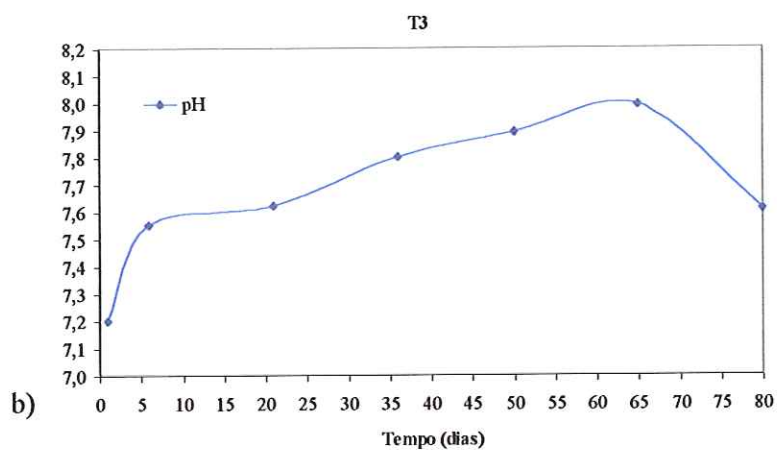
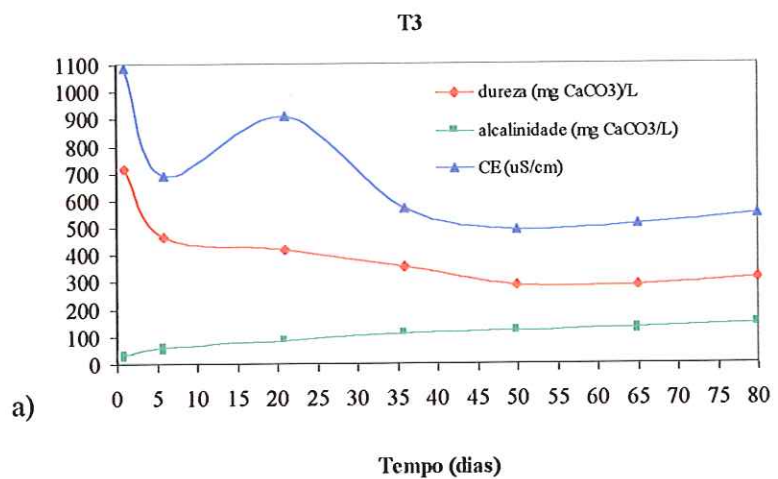


FIGURA: 5.6. Resultados de dureza, alcalinidade, CE (a) e pH (b) obtidos nos lixiviados do Tanque 3

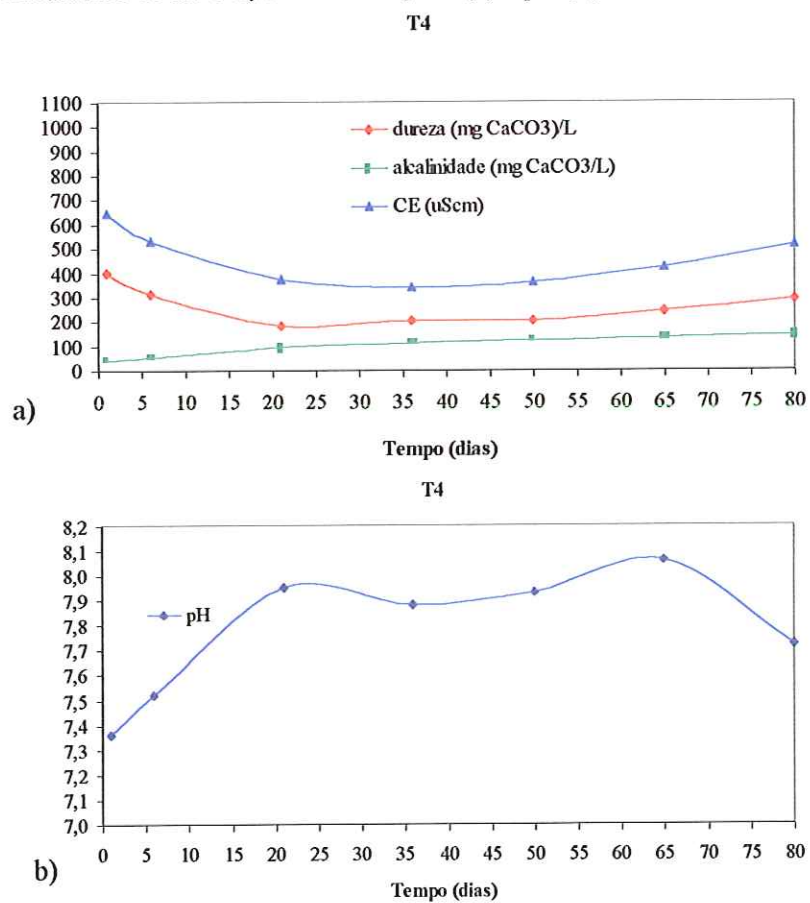


FIGURA: 5.7. Resultados de dureza, alcalinidade, CE (a) e pH (b) obtidos nos lixiviados do Tanque 4

o tanque T4 apresentou uma concentração de 395 mg/L CaCO₃ na primeira coleta (1º dia de experimento), 182 mg/L CaCO₃ na terceira (21º dia) e o teor de 290 mg/L CaCO₃ ao final do experimento. Por outro lado, o tanque T3 apresentou valores iniciais de dureza bem superiores aos demais tanques, atingindo a concentração de até 716 mg/L CaCO₃, alcançando, todavia, a menor concentração do final do experimento (312 mg/L CaCO₃).

Também no tanque T3, foram observados os maiores valores de CE, os quais variaram de 490 µS/cm a 1085 µS/cm. Nos demais tanques os menores e maiores valores encontrados foram de 430 µS/cm e 810 µS/cm (T1), 400 µS/cm e 725 µS/cm (T2) e 340 µS/cm e 645 µS/cm (T4). Com relação ao pH, os valores de pH obtidos variaram de 7,4 a 8,2 nos tanques T1 e T2 e de 7,2 a 8 nos tanques T3 e T4. Tanto nos tanques com cobertura (T1 e T2), quanto nos sem cobertura foi observado menores valores no início do experimento.

Considerando os limites estabelecidos para a manutenção de organismos aquáticos dulcícolas (PÁDUA 1997), observa-se que os valores de alcalinidade ultrapassaram o limite de 100 mg/L CaCO₃ a partir da terceira coleta (21º dia) nos tanques T1 e T2 e, a partir da quarta coleta (36º dia) nos tanques T3 e T4. No caso da dureza, o limite superior de 100 mg/L CaCO₃, foi ultrapassado em todas as coletas, sendo que no tanque T3 este limite foi ultrapassado em até sete vezes. Em todas as coletas as águas foram classificadas como dura (entre 150 e 300 mg/L de CaCO₃) ou muito dura (>300 mg/L CaCO₃), segundo VON SPERLING (1998).

Os valores de pH permaneceram dentro da faixa exigida pela Resolução do CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE - CONAMA nº 20 (BRASIL 1986). Por outro lado, a CE ultrapassou, em várias ocasiões nos quatro tanques, o valor limite de 400 µS/cm para amostras ambientais considerado por REEVE (1994). Entretanto, o limite de 1400 µS/cm, recomendado por WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO 1984), não foi ultrapassado.

As concentrações de Pb, Fe e Zn, potencialmente biodisponíveis, além de Ca e Mg encontradas nas amostras dos tanques T1 a T4 (FIGURA 5.8) foram confrontados aos valores limites colocados pela Resolução CONAMA 20 (BRASIL 1986) para preservação da vida aquática (águas de classe II, conforme classificação da bacia em que se encontra a área de estudo). Entretanto, nesta resolução não é especificada que tipo de digestão da amostra deve ser feita. Assim, tem sido mais comum a utilização da digestão de amostras com ácido nítrico, que caracteriza uma digestão quase total e sua comparação com os valores limites da Resolução CONAMA 20.

O Zn somente ultrapassou o limite CONAMA de 0,18 mg/L na coleta do primeiro dia do tanque T3, quando foi encontrado o teor de 0,2 mg/L, nos demais a concentração

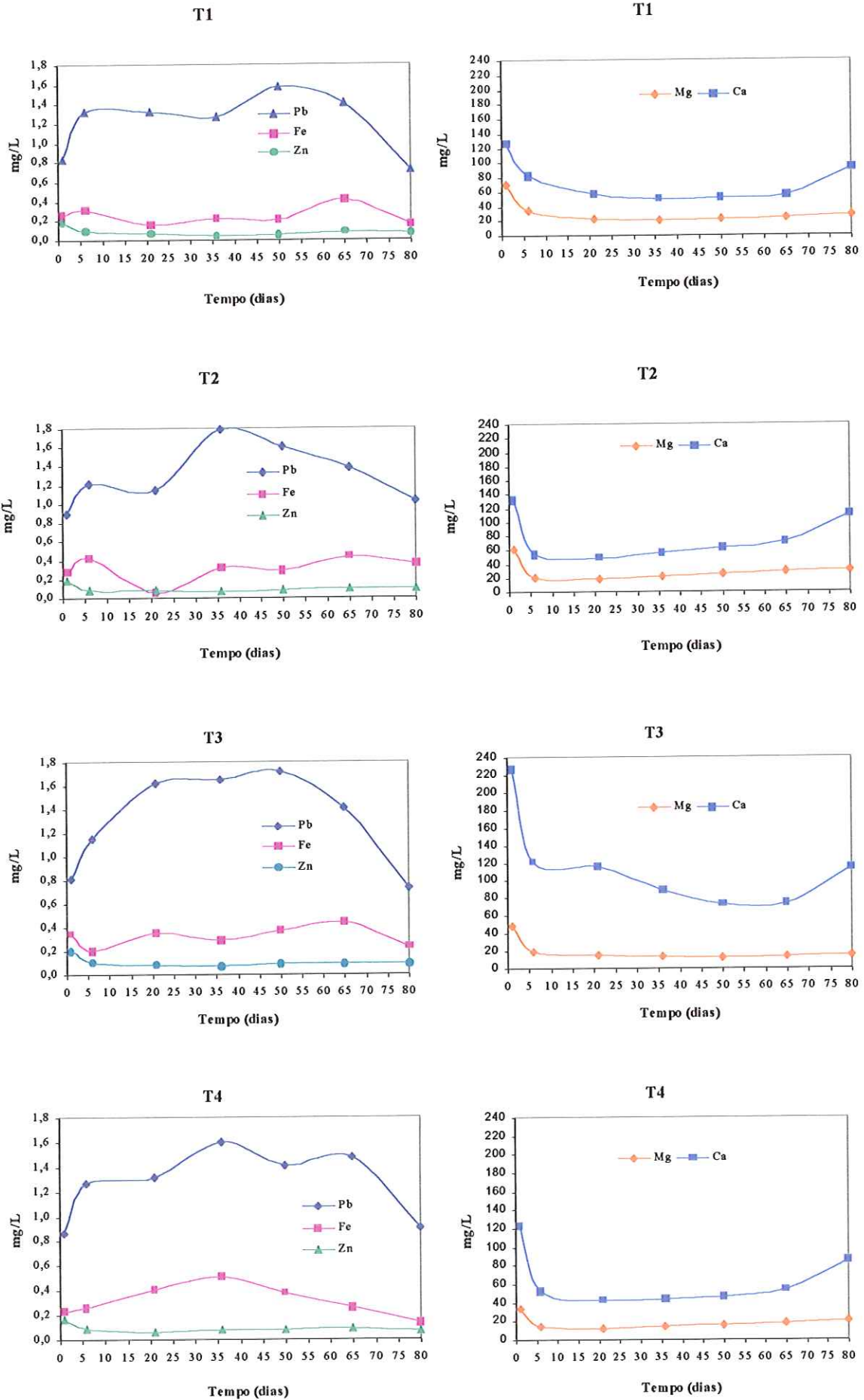


FIGURA 5.8. Concentrações de metais biodisponíveis nos lixiviados dos tanques T1 a T4

encontrada foi de 0,18mg/L (T1 e T2) e 0,16mg/L (T4). A partir desta coleta as concentrações nos quatro tanques foram menores e a média inferior foi 0,05mg/L.

O Pb biodisponível ultrapassou o limite de 0,03mg/L em todas as coletas, sendo que os maiores teores foram obtidos na quarta (36º dia) ou quinta coleta (50º dia) e apresentaram média de 1,7mg/L nos quatro tanques, o que correspondeu a um aumento de cerca de 56,6 vezes o limite estabelecido para a preservação da vida aquática. No início e final do experimento foram obtidas as menores concentrações que ficaram entre 0,72mg/L e 1mg/L, ainda representando cerca de 24 e 33 vezes o limite do CONAMA 20.

As concentrações do Fe biodisponível encontradas, foram comparadas ao limite estabelecido para Fe solúvel de 0,3mg/L. Assim, tanto no tanque T1, quanto no T2, os maiores teores de Fe foram encontrados nas amostras da penúltima coleta (65º dia), as quais apresentaram teor médio de 0,42mg/L. Ainda nestes tanques, os menores teores de Fe foram aqueles obtidos nas amostras da terceira coleta (21º dia), cuja média foi de 0,1mg/L. Já nos tanques T3 e T4 as concentrações de Fe encontradas foram um pouco mais elevadas e variaram de 0,2mg/L a 0,43mg/L no T3 e de 0,14mg/L a 0,5mg/L no T4.

Com relação às concentrações de Ca e Mg, estas apresentaram o mesmo comportamento. Assim, após uma alta concentração na primeira coleta, houve uma queda de até 3 e 4 vezes, respectivamente, nas concentrações das coletas intermediárias, mostrando ao final do experimento um aumento nas concentrações. Os resultados de Ni, Co, Cd, Cu, Cr, Mn biodisponíveis ficaram abaixo do limite de quantificação.

O bioensaio com algas, efetuado com amostras dos tanques T1 a T4 retiradas durante a primeira coleta (1º dia), mostraram um efeito de inibição de 96,2%, 95,1%, 99,6% e 51,3%, respectivamente para as amostras T1, T2, T3 e T4, conforme mostra a TABELA 5.1.

Com exceção da amostra do tanque T3 da primeira coleta (1º dia), que causou toxicidade aguda com CL50 (48h) de 66,9%, as demais amostras coletadas dos tanques T1, T2, T3 e T4, submetidas aos testes de toxicidade com o zooplâncton *Daphnia similis*, não causaram toxicidade a estes organismos. Sendo assim, foram conduzidos testes de toxicidade crônica utilizando o organismo-teste *Ceriodaphnia dubia* com amostras da segunda coleta (6º dia), da terceira coleta (21º dia), da quarta coleta (36º dia) e da quinta coleta (50º dia).

TABELA 5.1. Resultados do bioensaio de toxicidade utilizando a alga *Selenastrum capricornutum* nas amostras do lixiviado dos tanques T1, T2, T3 e T4 retiradas no 1º dia de experimento (primeira coleta).

AMOSTRA	COLETA	CRESCIMENTO (cels/mL)	MÉDIA (cels/mL)	EFEITO	pH	
					Início	Fim
C1	Controle	9.912.900	9.759.783	controle	7	8
C2	Controle	7.533.950			7	8-9
C3	Controle	11.950.000			7	8-9
T1	1º	402.050	372.075	96,2%	7	7
T1	1º	342.100			7	7
T2	1º	542.850	474.375	95,1%	7	7
T2	1º	405.900			7	7
T3	1º	35.200	38.225	99,6%	7	7
T3	1º	41.250			7	7
T4	1º	7.347.050	4.755.870	51,3%	7	7
T4	1º	2.164.690			7	7

(Data de Início: 05/06/2000 Data Término: 09/06/2000)

Na TABELA 5.2 são apresentados os valores de sobrevivência, fecundidade média e classificação da toxicidade das amostras, de acordo com os resultados obtidos nos testes de toxicidade e sua análise estatística. Também são apresentados os valores da taxa intrínseca de crescimento populacional (r) e sua diferença em relação ao controle para as mesmas amostras.

Na avaliação da performance reprodutiva individual, as análises estatísticas apontaram que os resultados dos testes realizados com as amostras da 4ª coleta não foram consideradas paramétricos e que, ainda neste bioensaio, apesar da média de natalidade por fêmea ter sido menor na amostra T4, a que apresentou diferença significativa do controle e entre todos os tratamentos foi a amostra T3.

Ainda observando este tipo de avaliação, nota-se que nenhuma das amostras analisadas do tanque T4 foram apontadas como tóxica para a *Ceriodaphnia dubia*, sendo que as amostras dos demais tanques foram consideradas tóxicas em pelo menos duas das quatro coletas analisadas. De fato, o bioensaio com fitoplâncton evidenciou uma menor inibição ao crescimento da alga *Selenastrum capricornutum* em contato com a amostra T4, apesar destes terem sido executados em data distinta das amostras analisadas quanto à toxicidade para o zooplâncton.

A análise da performance reprodutiva populacional, por meio da análise da taxa de crescimento populacional (r) e da diferença percentual desta em relação ao controle, também constatou a inexistência de um acréscimo ou decréscimo linear da toxicidade em função do tempo. Entretanto, foi possível verificar que das amostras da segunda coleta (6º dia) para as demais analisadas (21º, 36º e 50º dias) houve um decréscimo da toxicidade. Além disso, este

tipo de análise confirmou a menor toxicidade das amostras do tanque T4 que na terceira coleta (21º dia) apresentou taxa de crescimento superior ao do controle.

TABELA 5.2. Performance reprodutiva individual e populacional dos organismos-teste nos bioensaios crônicos com *Ceriodaphnia dubia*

AMOSTRA		performance reprodutiva individual			performance reprodutiva populacional	
tanque	coleta	mortalidade das fêmeas	média de neonatos	classificação	taxa de crescimento populacional (r)	diferença em relação ao controle
controle		0	10		0,510	
T1	2 ^a	0	5,4	não tóxica	0,347	- 32 %
T2	2 ^a	10%	3,2 *	tóxica	0,130	- 74,4 %
T3	2 ^a	10%	2,4 *	tóxica	0,187	- 63,3 %
T4	2 ^a	0	5	não tóxica	0,345	- 32,2%
controle		0	14,7		0,482	
T1	3 ^a	20%	5,8 *	tóxica	0,324	- 32,7 %
T2	3 ^a	10%	9,7	não tóxica	0,429	- 11,1 %
T3	3 ^a	10%	11,2	não tóxica	0,436	- 9,6 %
T4	3 ^a	0	14,8	não tóxica	0,496	+ 2,8 %
controle		0	14,7		0,482	
T1	4 ^a	0	13,9	não tóxica	0,474	- 1,6 %
T2	4 ^a	0	14,0	não tóxica	0,482	- 0,2 %
T3	4 ^a	10%	10,9 *	tóxica	0,427	- 11,4 %
T4	4 ^a	10%	9,6	não tóxica	0,404	- 16,1 %
controle		0	17,6		0,609	
T1	5 ^a	10%	11,5 *	tóxica	0,525	- 13,6 %
T2	5 ^a	10%	10,5 *	tóxica	0,508	- 16,6 %
T3	5 ^a	10%	13,0	não tóxica	0,550	- 9,6 %
T4	5 ^a	0	14,2	não tóxica	0,568	- 6,7 %

* diferença estatisticamente significativa com relação ao controle

5.4.2. EXPERIMENTO COM COBERTURA ÚMIDA

Os resultados dos parâmetros físicos e químicos são apresentados nos gráficos das FIGURAS 5.9. Nestes gráficos observa-se que, ao longo do desenvolvimento do experimento, houve um aumento crescente na dureza, alcalinidade e CE do sobrenadante, além de um decréscimo dos valores de turbidez. Os valores de pH obtidos nas amostras do tanque T6 no início do experimento, foram de 6,6 no 1º dia de experimento e 7,1 no 2º dia, aumentando a partir da 4º dia para 7,5, atingindo até 8 na última coleta (29º dia). Já os valores de pH encontrados no tanque T5 não apresentaram grandes variações, sendo o menor valor obtido 7,6 e o maior 8,1.

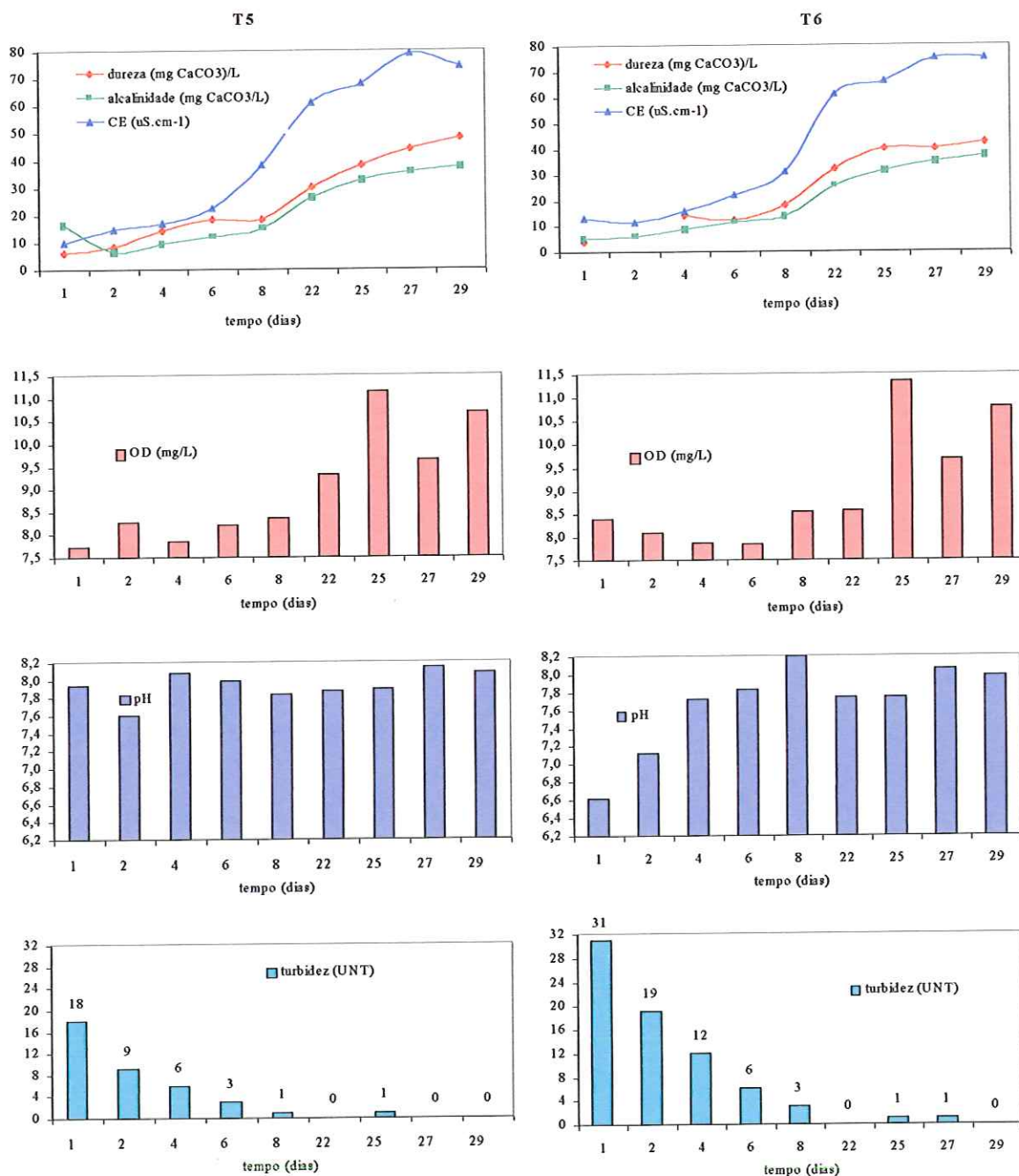


FIGURA 5.9. Parâmetros físico-químicos da água dos tanques 5 e 6

Afim de simular processos naturais, como ventos, foi implantada aeração nos tanques o que propiciou um aumento esperado nas concentrações de OD de 7,7mg/L a 8,6mg/L, encontrados na primeira fase do experimento, para 9,2mg/L a 11,3mg/L na segunda fase. Esta concentração foi maior no segundo dia após a aeração, atingindo média em torno de 11mg/L, decaindo para 9mg/L cinco dias após a aeração, mostrando novamente aumento para valores maiores que 10mg/L. Aparentemente a aeração causou uma pequena

aceleração na tendência que já se pronunciava do aumento nos valores de dureza, alcalinidade e CE.

A turbidez no início do experimento foi maior devido a ressuspensão de material sólido após a adição da água nos tanques. Apesar desta operação ter sido feita com cuidado, a ressuspensão foi inevitável devido a granulometria dos rejeitos. O maior valor encontrado foi de 31 unidades nefelométricas de turbidez (UNT), abaixo do valor máximo permitido para águas destinadas à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas que é de 40 UNT, conforme estabelecido pela Resolução CONAMA nº 20 (BRASIL 1986). Entretanto, PÁDUA (1997), a partir de uma compilação de vários autores, coloca que o teor recomendado para a manutenção de organismos aquáticos dulcícolas é de 2 a 5 UNT.

Ainda considerando esta compilação, os valores de alcalinidade encontrados variaram de 4,9 mg/L de CaCO_3 a 37,3 mg/L de CaCO_3 e permaneceram abaixo do limite máximo estabelecido de 100mg/L de CaCO_3 . Da mesma forma, a dureza variou de 4 a 48mg/L de CaCO_3 , também permanecendo abaixo do limite máximo recomendado para a manutenção de organismos aquáticos dulcícolas (PÁDUA 1997) e classificada como água de dureza moderada (VON SPERLING 1998). Estes valores de dureza ficaram abaixo dos encontrados nas águas do Ribeirão do Rocha em fevereiro de 1990 em dois pontos, quais sejam os valores 74,8mg/L de CaCO_3 e 87,9mg/L de CaCO_3 (CETESB 1991a).

Tanto os valores de pH, quanto de OD permaneceram dentro da faixa exigida pela Resolução CONAMA nº 20 (BRASIL 1986). A CE encontrada nos tanques T5 e T6 variou de 9,5 a 75 $\mu\text{S}/\text{cm}$, não ultrapassando o valor limite de 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, considerado por REEVE (1994) para amostras ambientais, nem o valor de 1400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ estabelecido por WHO (1984).

Da mesma forma que para as amostras coletadas dos tanques de lixiviação, as concentrações de Pb, Fe e Zn biodisponíveis (FIGURA 5.10 a e b) obtidas do sobrenadante dos tanques T5 e T6, foram confrontados aos valores limites colocados pela Resolução nº 20 CONAMA (BRASIL 1986).

O Zn somente ultrapassou o limite CONAMA de 0,18mg/L na coleta do primeiro dia, quando o teor médio encontrado foi de 0,22mg/L. A partir deste dia os teores encontrados não apresentaram grandes variações, permanecendo entre 0,06mg/L e 0,12mg/L até o final do experimento.

O Pb biodisponível ultrapassou o limite de 0,03mg/L em todas as coletas, sendo que a menor concentração obtida foi de 28 vezes este valor e a maior de 87 vezes. Assim, a partir do primeiro dia de experimento, quando foram encontradas as maiores concentrações deste elemento (média de 2,4mg/L) houve decréscimo destas que atingiram no 4º dia valores de até 2,6 vezes menores que o da primeira. A partir 6º dia, novamente houve um incremento

nas concentrações, as quais permaneceram entre 1,4mg/L e 1,6mg/L, na maior parte da fase do experimento em que houve aeração.

As concentrações do Fe biodisponível, foram comparadas com o limite estabelecido para Fe solúvel, que é de 0,3mg/L. Assim, no primeiro dia de experimento a concentração média encontrada foi de 1,6mg/L, ou seja, mais de cinco vezes o limite estabelecido. Nos demais dias de experimento a concentração manteve-se próxima a 0,3mg/L.

Como está apresentado na FIGURA 5.10 (c e d), as concentrações de Ca e Mg, após apresentarem uma alta concentração de até 14,9mg/L Ca e 8,4mg/L Mg, na primeira coleta, apresentaram uma queda de até 4,6 e 10 vezes, respectivamente, na segunda coleta. A partir desta, entretanto, as concentrações dos dois elementos, que apresentaram o mesmo padrão, mostraram um incremento progressivo nos teores, atingindo concentrações próximas àquelas observadas na primeira coleta. Os resultados de Ni, Co, Cd, Cu, Cr, Mn biodisponíveis ficaram abaixo do limite de quantificação.

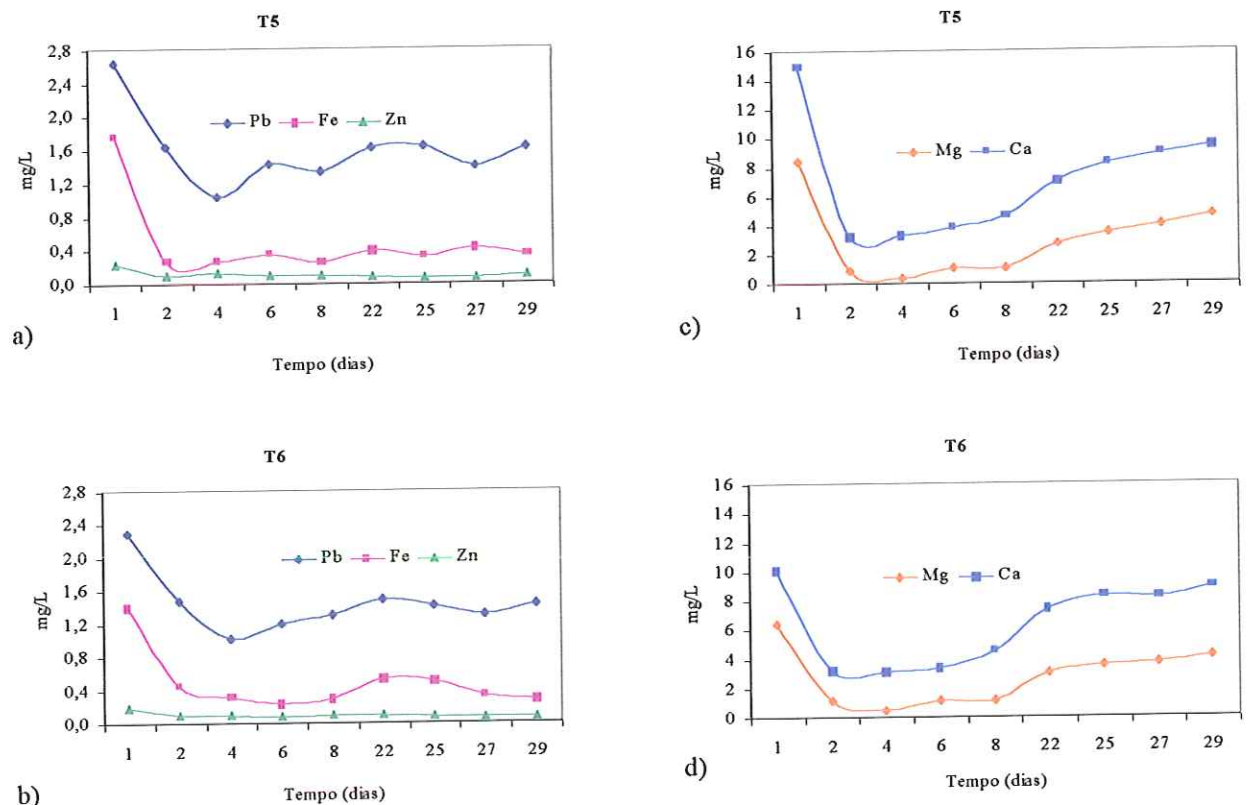


FIGURA 5.10. Concentrações de Pb, Fe e Zn potencialmente biodisponíveis no sobrenadante dos tanques 5 e 6 (a e b) e de Ca e Mg nos tanques 5 e 6 (c e d)

Os bioensaios com algas foram efetuados em amostras dos sobrenadantes dos tanques T5 e T6 coletados na primeira coleta (1º dia de experimento) e terceira coleta (4º dia de experimento). Os resultados, apresentados na TABELA 5.3, evidenciam um efeito de inibição de 47,8% e 50,5% das amostras dos tanques T5 e T6 no 1º dia e de 28,3% e 42,1% das amostras T5 e T6 no 4º dia, respectivamente.

TABELA 5.3. Resultados do bioensaio de toxicidade utilizando a alga *Selenastrum capricornutum* nas amostras do sobrenadante retirados dos tanques 5 e 6 em 30 de maio e 2 de junho.

AMOSTRA	COLETA	CRESCIMENTO (cels/mL)	MÉDIA (cels/mL)	EFEITO	pH	
					Início	Fim
C1	Controle	9.912.900	9.759.783	controle	7	8
C2	Controle	7.533.950			7	8-9
C3	Controle	11.950.000			7	8-9
T5	1º	3.328.350	5.090.025	47,8%	6-7	9
T5	1º	6.851.700			6-7	8
T6	1º	4.508.550	4.833.825	50,5%	6-7	7
T6	1º	5.159.100			6-7	7
T5	3º	9.440.550	6.992.475	28,3%	6-7	8
T5	3º	4.650.000			6-7	8
T6	3º	6.255.650	5.648.400	42,1%	6-7	8
T6	3º	5.041.150			6-7	7

(Data de Início: 05/06/2000 Data Término: 09/06/2000)

Todas as amostras retiradas dos tanques T5 e T6 apresentaram toxicidade aguda para o microcrustáceo *Daphnia similis*. Os testes efetuados com as amostras diluídas mostraram que no início do experimento a toxicidade das amostras era maior, pois a CL50 (48h) ocorreu em concentrações que ficaram em torno de 10-13% na primeira coleta. A partir desta, a determinação da CL50 (48h), em concentrações maiores, demonstrou uma diminuição da toxicidade do sobrenadante ao longo do tempo. Assim, a concentração letal média (CL50-48h) aumentou de 10,6% e 13,88% para até 73,17% e 81,35%, para os tanques T5 e T6 respectivamente, ao final do experimento, conforme está apresentado nas FIGURAS 5.11 a e b.

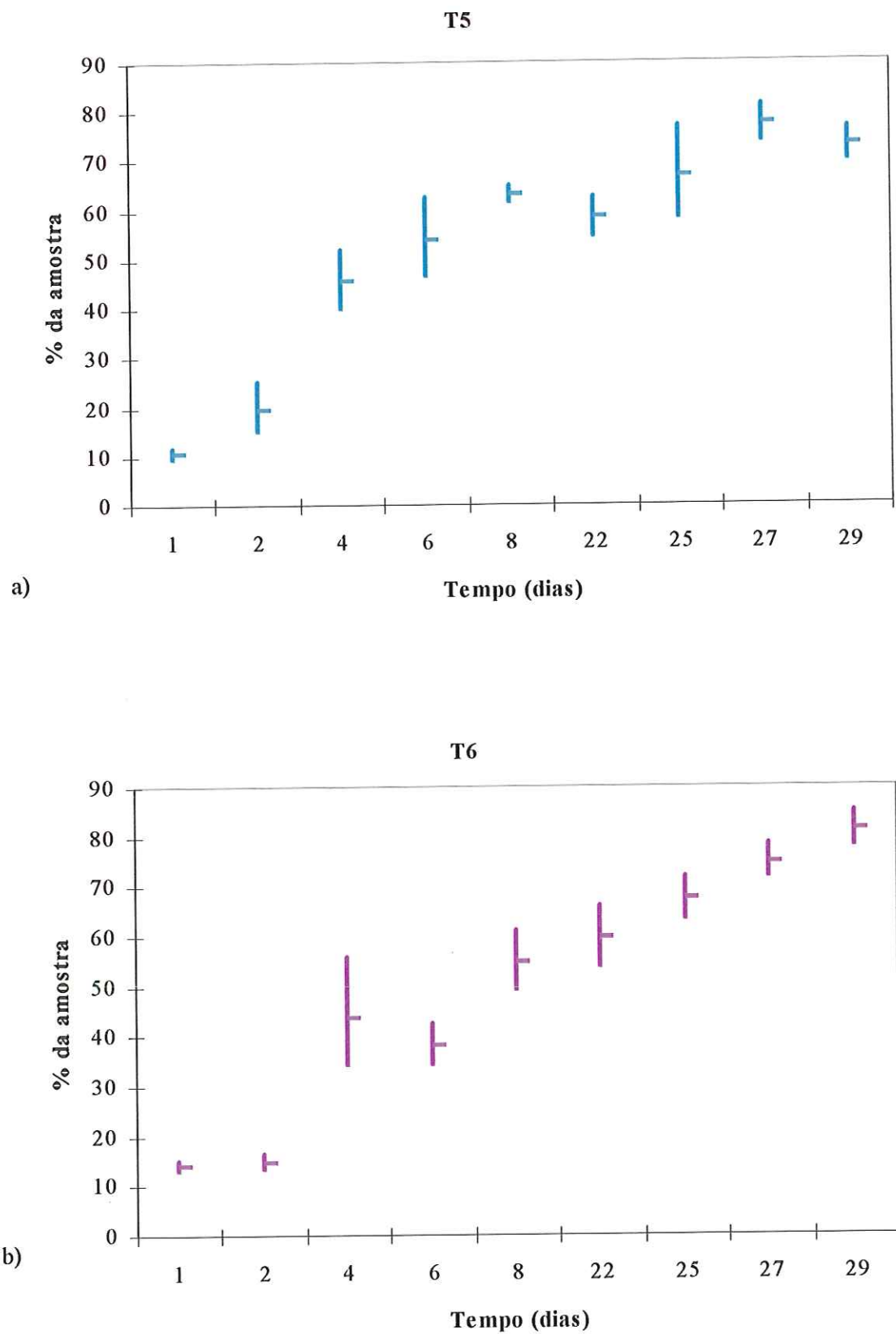


FIGURA 5.11. Concentração letal média (CL50 – 48h) das amostras do tanques 5 (a) e tanque 6 (b) a organismos de *Daphnia similis* e respectivos intervalos de confiança.

5.4.3. MATERIAL RETIRADO DOS EXPERIMENTOS

Os resultados das análises químicas das amostras retiradas dos tanques, foram comparados aos resultados destas mesmas amostras antes da sua colocação nestes. Dessa forma, procurou-se verificar se houve decréscimo ou acréscimo das concentrações dos metais e óxidos nos diferentes níveis dos rejeitos e no solo. Os gráficos apresentados nas FIGURAS 5.12 (Pb, S, Cu, Zn), 5.13 (SiO₂, MgO, CaO) e 5.14 (Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ e MnO) mostram os resultados das análises de FRX das amostras retiradas dos tanques pós experimento e aqueles obtidos nas amostras antes da colocação nos tanques (RT, RM e RB), já apresentados no capítulo anterior. A seguir são comparadas as médias das réplicas dos resultados obtidos no topo

Com relação ao Pb nota-se que nos tanques com cobertura seca T1 e T2 houve um decréscimo nas concentrações de 4,16% no topo, um aumento de 16,6% no meio e uma diminuição de 68,2% na base. Nos tanques sem cobertura seca, este elemento apresentou um incremento de 10,4% no topo e no meio e uma queda de 68,6% na base. Também nos tanques com cobertura úmida houve um acréscimo nas concentrações de Pb de 10,4% no topo e de 16,6% no meio, além de queda de 64% na base.

O Zn apresentou diminuição nas concentrações nos tanques com cobertura, tanto no topo (10,8%), no meio (16,3%) quanto na base (44%). Nos tanques sem cobertura apresentou também uma queda de 10% no topo, entretanto, houve um aumento no seu teor no nível do meio de 50%, além de queda na base de 38%. Da mesma forma, que no experimento sem cobertura seca, nos tanques com cobertura úmida o Zn apresentou queda nas concentrações do topo de 2,2%, aumento no meio de 27,3% e decréscimo na base de 29,6%.

Nos tanques T1 e T2, houve um decréscimo de 1,4% nas concentrações de Cu no topo. Ainda considerando os rejeitos do topo, nos tanques T3 e T4, sem cobertura, foi notado um aumento de 9,3% de Cu. Já nos tanques T5 e T6, o decréscimo dos teores deste elemento foram de cerca de 42,8%. Nos estratos do meio e base, em todos os tanques experimentais o Cu foi lixiviado, não sendo mais detectado.

O S foi encontrado no topo dos tanques com cobertura seca em concentrações 2,5% inferior no topo. Ainda nos experimento T1 e T2, este elemento apresentou acréscimo de 10,5% no estrato do meio e decréscimo de 59,4% no nível basal. Nos tanques sem cobertura seca, o S apresentou incremento de 3,2% e 12,2% nas concentrações dos níveis do topo e do meio, respectivamente, apresentando queda de 40,6% no estrato da base. Nos tanques de experimento subaquático, as concentrações deste elemento apresentaram um decréscimo de 10,9% no topo e de 23,3% na base, ocorrendo, entretanto, um aumento de 14,5% no meio.

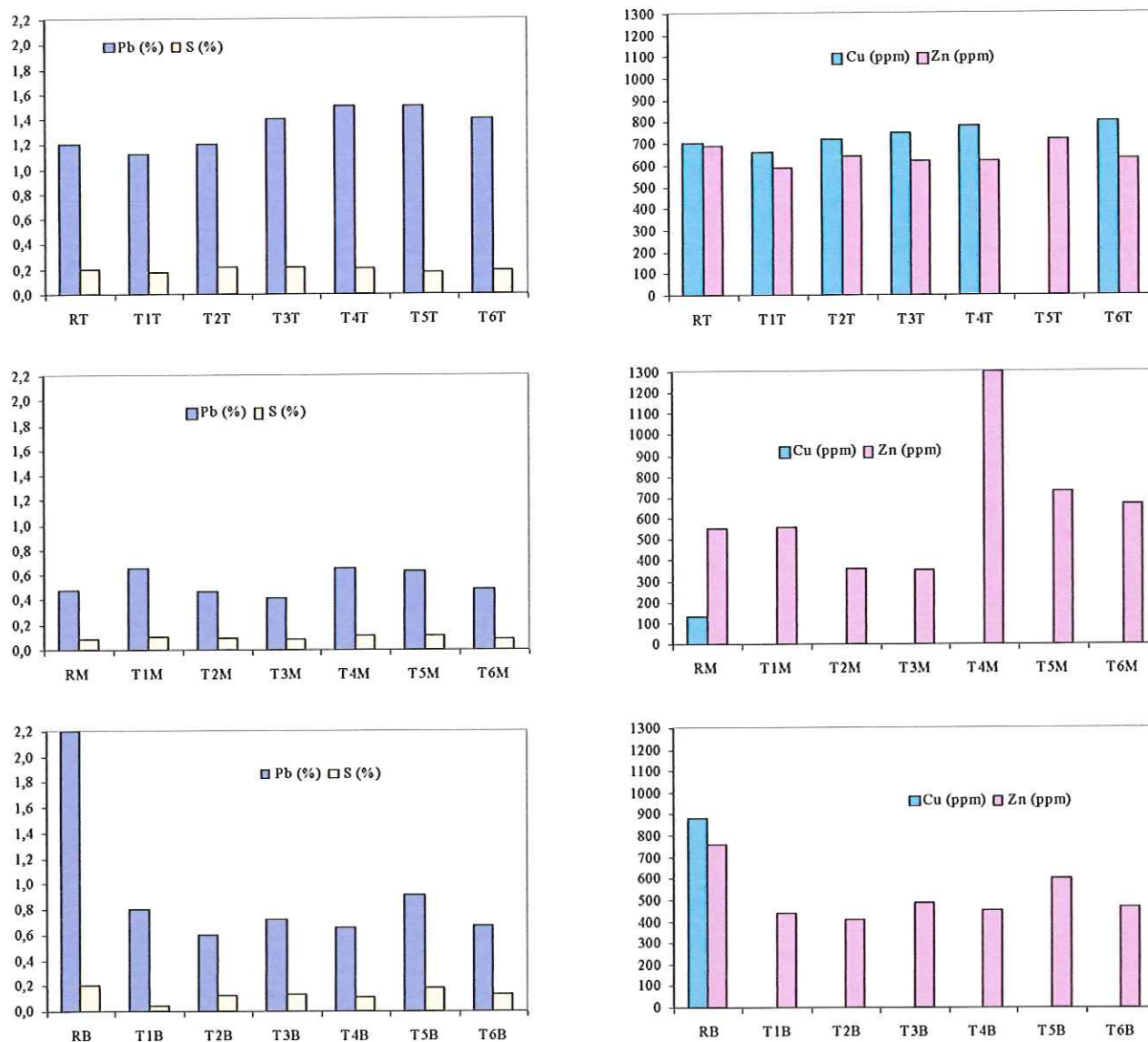


FIGURA 5.12. Concentrações obtidas por FRX de Pb (%), S (%), Zn (ppm) e Cu (ppm) nas amostras retiradas dos tanques 1 a 6 do topo (RT1 a RT6), meio (RM1 a RM6) e da base (RB1 a RB6), comparadas às concentrações nas amostras analisadas antes do experimento (RT, RM e RB)

A análise dos resultados das concentrações dos óxidos (FIGURAS 5.13 e 5.14) nas amostras de rejeitos retiradas dos tanques após o experimento, mostrou que nos tanques T1 e T2 (com cobertura de solo), diferente dos tanques sem cobertura seca e com cobertura úmida, houve um aumento nas concentrações de Al_2O_3 (6,4%) no estrato do topo. Este incremento provavelmente relaciona-se ao aporte do solo para o rejeito deste nível. Este óxido, nos demais tanques, em todos os níveis, apresentou decréscimo das concentrações que variaram de 6,5% a 17%.

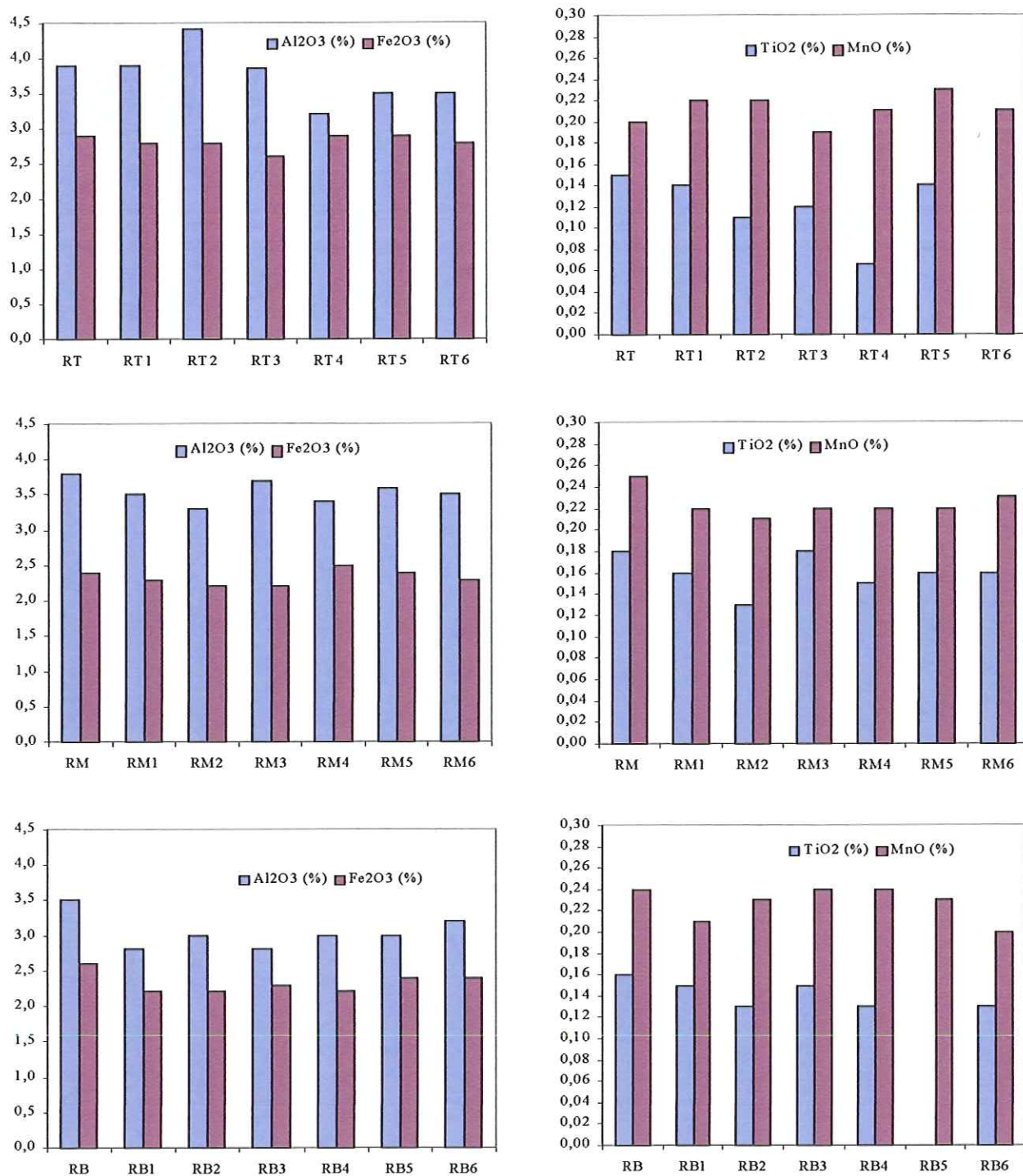


FIGURA 5.13. Concentrações obtidas por FRX de Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ e MnO (%) nas amostras retiradas pós-experimento dos tanques 1 a 6 do topo (RT1 a RT6), meio (RM1 a RM6) e da base (RB1 a RB6), comparadas às concentrações nas amostras analisadas antes do experimento (RT, RM e RB)

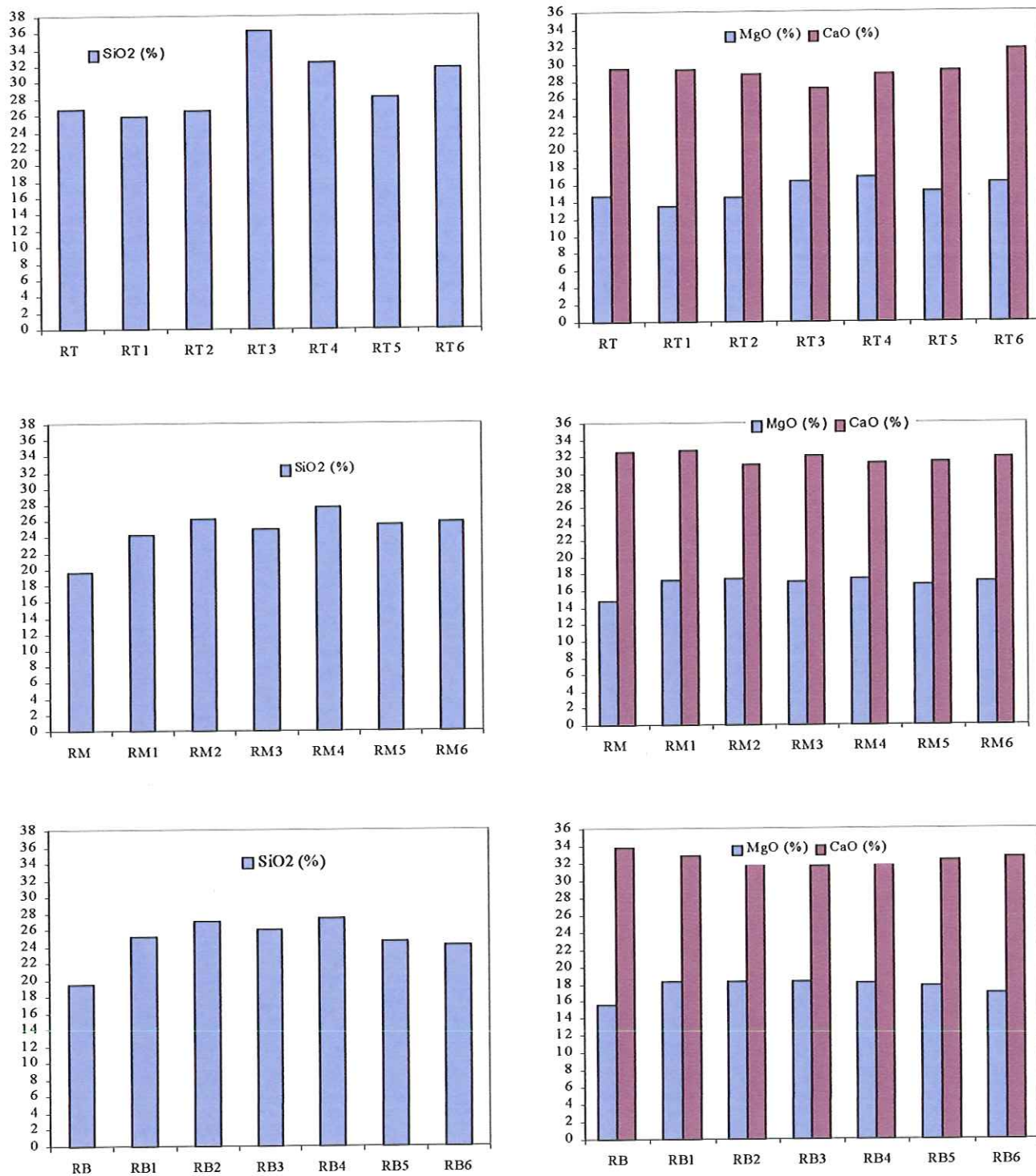


FIGURA 5.14. Concentrações obtidas por FRX de SiO₂, MgO e CaO (%) nas amostras retiradas pós-experimento dos tanques 1 a 6 do topo (RT1 a RT6), meio (RM1 a RM6) e da base (RB1 a RB6), comparadas às concentrações nas amostras analisadas antes do experimento (RT, RM e RB)

A média das concentrações de Fe_2O_3 obtidas nas amostras retiradas dos três tipos de experimento, mostrou em todos os estratos um decréscimo. No tanque com cobertura seca, os teores de Fe_2O_3 decresceram cerca de 3,4% no topo, 6,2% no meio e 15,4% na base. Já no tanque sem cobertura os decréscimos médios foram de 5,2% no topo, 2,1% no meio e 13,4% na base e nos tanque de cobertura úmida foram de 1,7%, 2,1% e 23,2%, respectivamente nos níveis do topo, meio e base.

O CaO apresentou decréscimos nas concentrações em todos os níveis nos três tipos de experimento, com exceção do nível do topo dos tanques com cobertura aquática, que apresentou um aumento médio de 3,2%. Por outro lado, o MgO , teve acréscimo em suas concentrações nos níveis do meio de 14,2% a 16,9% e de 11,9 a 17% nos estratos da base. No nível do topo dos tanques T1 e T2 o decréscimo médio deste óxido foi de 4,7% e nos tanques com cobertura seca e com cobertura úmida o acréscimo foi de 17,8% e 6,8%, respectivamente.

Já o SiO_2 mostrou aumento das concentrações no nível do meio em todos os tanques (28,4% a 33,7%), assim como no estrato da base (25,8% a 38,1%). No nível do topo este óxido mostrou um aumento de 28,6% na sua concentração no experimento sem cobertura, já nos tanques de cobertura seca houve decréscimo de 2% e nos de cobertura úmida de 12%. O óxido MnO , apresentou nos níveis do topo aumento nas concentrações de 10% nos tanques com cobertura seca e com cobertura úmida. No nível intermediário dos tanques houve um decréscimo de cerca de 10% a 12% nos três tipos de experimentos e nos níveis da base o decréscimo variou de 8,3% a 10,4%.

As concentrações de Pb , Cu , Fe , Mn e Zn , considerados como potencialmente biodisponíveis obtidas nas amostras retiradas dos tanques após o término do experimento também foram comparadas àquelas encontradas nas mesmas amostras, antes da sua colocação nos tanques. Estes resultados estão apresentados na FIGURA 5.15.

Em geral, houve aumento nas concentrações potencialmente biodisponíveis dos metais analisados. Após o experimento esta maior disponibilidade já seria de esperar, já que uma vez fora do seu equilíbrio geoquímico e em contato com a água, as fases minerais presentes nos rejeitos tendem a reagir com esta.

O Mn e o Cu , apesar das pequenas concentrações potencialmente biodisponíveis encontradas, apresentaram maior aumento destas frações após os experimentos. Com relação ao Mn , nos rejeitos o aumento foi de até 47% nas amostras do topo, de até 54% no meio e de até 60% na base, sendo pequenas as diferenças de incremento entre os três tipos de experimento. Por outro lado, o aumento das concentrações de Cu potencialmente biodisponível variaram entre um tipo de experimento e outro. Nas amostras do topo, meio e

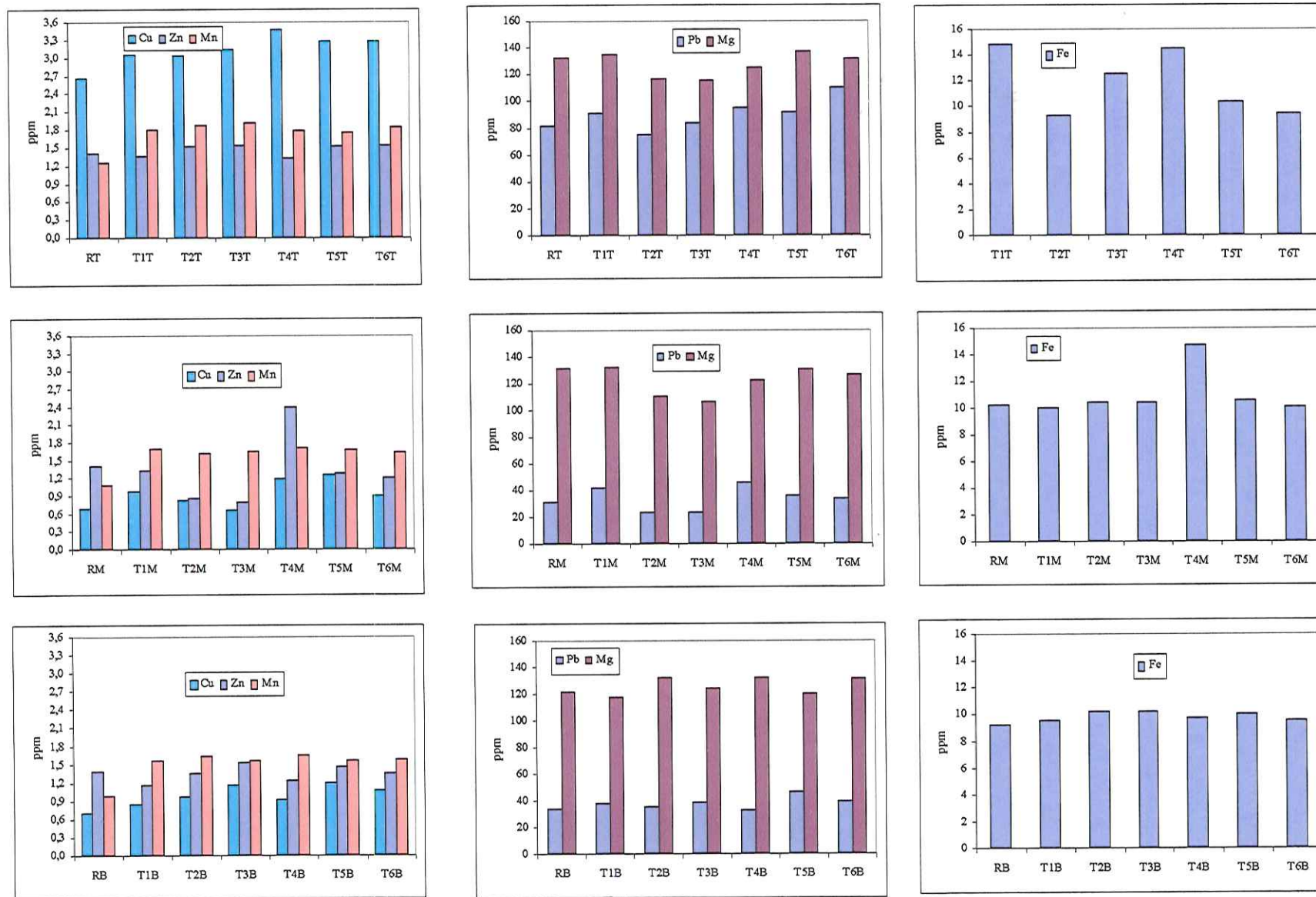


FIGURA 5.15. Concentrações de Pb, Cu, Fe, Mn, Mg e Zn potencialmente biodisponíveis obtidas nas amostras retiradas pós-experimento dos tanques 1 a 6 do topo (T1T a T6T), meio (T1M a T6M) e da base (T1B a T6B), comparadas às concentrações nas amostras analisadas antes do experimento (RT, RM e RB)

base dos tanques o aumento médio nas concentrações deste elemento foram respectivamente, de 15%, 28% e 28% nos tanques com cobertura seca, 27%, 33% e 43% nos sem cobertura e de 26%, 43% e 61,5% nos tanques com cobertura úmida.

O Pb foi o elemento que ocorreu em maiores concentrações potencialmente biodisponíveis e que também apresentou maior acréscimo após o término do experimento. Apesar, das diferenças entre os resultados de uma réplica e outra, as médias das réplicas mostrou que diferente do Mn e do Cu, que apresentaram um padrão crescente do topo para a base nas concentrações biodisponíveis, o Pb apresentou um comportamento mais heterogêneo. Nos tanque T1 e T2, as concentrações potencialmente biodisponíveis de Pb foram menores que nos demais tipos de experimento, aumentando cerca de 1,5% nas amostras do topo, 2,7% nas do meio e 9,6% nas da base.

Nos tanques T3 e T4, onde foram desenvolvidos os experimentos de lixiviação sem cobertura, o aumento nas concentrações de Pb nos rejeitos foi de 9,6 % no topo, 11% no meio e 7,5% na base. As concentrações potencialmente biodisponíveis deste elemento no experimento com cobertura úmida apresentou o maior acréscimo, sendo este de 23,5% no topo, 11,2% no meio e de 28,8% na base.

Com relação ao Fe, as médias das concentrações encontradas nos tanques com cobertura mostrou que no topo e meio não houve acréscimo com relação às encontradas nas amostras antes da sua colocação nos tanques. Ainda neste tipo de experimento houve um acréscimo de 6,5% nas concentrações potencialmente biodisponíveis deste elemento no nível da base.

No experimento sem cobertura os acréscimos nos três níveis correspondeu a cerca de 12,5% no topo, 20,4% no meio e 7,5% na base, e no experimento com cobertura úmida houve um decréscimo nas concentrações de Fe potencialmente biodisponível de cerca de 17,5% no topo e acréscimo de 5,4% na base, permanecendo as concentrações do meio próximas àquelas encontradas na amostra antes da colocação nos tanques.

Todas as amostras de rejeitos retiradas dos tanques após o experimento apresentaram toxicidade aguda para o microcrustáceo *Daphnia similis*. Os gráficos das FIGURA 5.16 mostram os resultados de CL50 (48h), obtidos após a exposição dos organismos-teste às várias diluições das amostras. Comparando-se os resultados de CL50 (48h), observados para as amostras RT, RM e RB, antes da sua colocação nos tanques e os valores obtidos nas amostras retiradas dos tanques, verifica-se que houve uma diminuição da toxicidade destas.

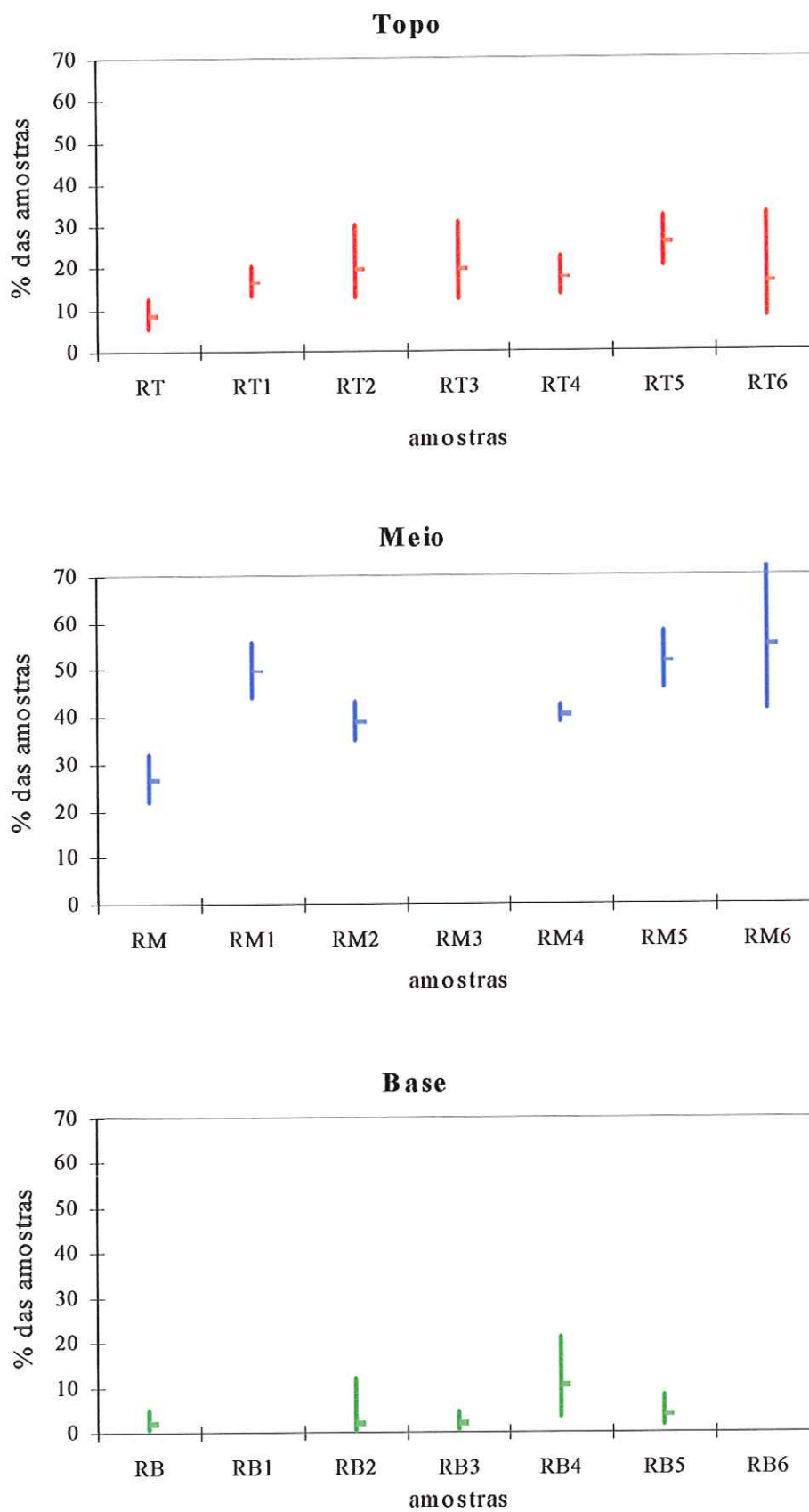


FIGURA 5.16. Concentrações letais médias (CL50 – 48h) obtidas após a exposição de *D. similis* às várias diluições das amostras (%) do topo (RT1 a RT6), meio (RM1 a RM6) e base (RB1 a RB6) retiradas dos tanques pós-experimento, comparadas às CL50 obtidas para as amostras antes da colocação nos tanques (RT, RM e RB)

5.5. DISCUSSÃO

5.5.1. A DINÂMICA DA ÁGUA NOS SUBSTRATOS FORMADOS PELOS REJEITOS

A análise dos resultados físico-químicos das amostras de água retiradas dos tanques T1 a T4 mostraram que os valores de CE e dureza apresentaram o mesmo padrão, estando provavelmente relacionados. Considerando que a dureza indica a concentração de íons, principalmente de Ca e Mg, conclui-se que estes resultados são concordantes. Ainda com relação a dureza, foi observado que os valores desta variável foram maiores no início do experimento, ao contrário, dos valores de alcalinidade que foram menores. Esta diferença de comportamento, nesta fase do experimento, indicaria a ocorrência da dissolução de outros minerais além dos carbonatos, pois a dureza indica a concentração de íons combinados a cloretos e sulfatos, além de carbonatos e bicarbonatos. Já a alcalinidade representa a quantidade de carbonatos e bicarbonatos presentes (ESTEVES 1988).

Apesar dos valores de pH terem permanecido na faixa de neutro a alcalino durante todo o experimento de lixiviação, notou-se, no início deste, que os valores de pH e alcalinidade foram ligeiramente inferiores. Estes poderiam indicar a ocorrência de algumas reações de acidez nesta fase, com consumo de pequenas quantidades de O₂ e necessidade de tamponamento das soluções intersticiais ainda nos microporos das pilhas.

Com relação à simulação das chuvas nos tanques T1 a T4 poderia se dizer que logo após a maior pluviosidade ocorreu uma lixiviação dos sulfatos, principalmente de Ca e Mg, provavelmente formados durante o período seco, indicada pela maior concentração destes íons na água, além da maior dureza.

A retirada de possíveis *coatings* de sulfatos da superfície dos grãos de sulfetos remanescente, poderia então, colocá-los em contato direto com a água adicionada. Assim, a saturação dos rejeitos propiciaria a oxidação destes sulfetos e formação de oxihidróxidos de Fe, além de sulfatos, aos quais o Pb (resultante da oxidação da galena) poderia estar se co-precipitando. Subseqüentemente estes minerais secundários também poderiam estar sendo lixiviados e o Pb associado liberado durante as chuvas intermediárias.

MELLO & ABRAHÃO (1998), já haviam destacado que um pequeno intervalo entre precipitações pluviométricas de baixa intensidade, aliada a uma microporosidade elevada dos substratos, favorecem as reações produtoras de alcalinidade e o maior intervalo entre chuvas e substratos com macroporosidade favorecem as reações produtoras de ácido. BOULET & LAROCQUE (1998), estudando os rejeitos da Mina de Cleveland (Cu-Zn em

skarn), Novo México, EUA, da mesma forma que no presente trabalho, identificaram duas gerações de sulfatos, formados em condições hidrodinâmicas diversas. A primeira geração identificada, apresentava a característica de ocorrer associado a oxihidróxidos e foi considerada como formada em ambiente saturado a partir da dissolução oxidativa de sulfetos. A segunda geração, por sua vez, possuía a característica de ocorrer como *coatings* e ser formada durante períodos de seca quando a evaporação da água intersticial propiciava a precipitação de gesso nos poros saturados por este composto.

De fato, as maiores concentrações de Pb foram encontradas nas amostras retiradas dos tanques de lixiviação durante o período intermediário de chuvas e início da menor pluviosidade simulados. Ao final desta fase, no entanto, houve um decréscimo nas concentrações de Pb nos lixiviados. Por outro lado, o Zn foi detectado em concentrações ligeiramente maiores na primeira coleta dos experimentos de lixiviação, inclusive ultrapassando o limite estabelecido pela legislação (BRASIL 1986). Este comportamento talvez seja um indicativo da facilidade que este elemento possui em ser lixiviado e a não preferência em se manter associado aos sulfatos formados.

Por outro lado, as concentrações de Pb na forma trocável e solúvel encontradas nos lixiviados coletados dos tanques, foram superiores ao limite estabelecido em todas as coletas, o mesmo não ocorrendo com o Fe.

Com relação às concentrações dos elementos potencialmente biodisponíveis, analisados nos rejeitos retirados pós-experimento, comparados com os resultados obtidos antes da execução destes, nota-se que houve um acréscimo nas concentrações de todos os elementos analisados, exceto do Fe e do Zn. As concentrações de Fe apresentaram decréscimo no nível do topo dos tanques com cobertura úmida e se mantiveram no nível do meio dos tanques com cobertura seca e cobertura úmida; nos demais apresentaram acréscimo como os demais elementos analisados, destacando-se entretanto, o acréscimo das frações biodisponíveis nos tanques T3 e T4. Esta observação corrobora a suspeita a existência de pirítas remanescentes, que mesmo em pequenas quantidades estão sujeitas a serem oxidadas.

Ainda com relação ao decréscimo de concentrações potencialmente biodisponíveis do Zn, poderia se supor que isto ocorre devido a incorporação deste elemento em fases mais indisponíveis ou ainda a sua migração para os lixiviados, o que parece ocorrer já que a análise por FRX dos rejeitos retirados dos tanques, no geral, também mostrou um decréscimo relativo do conteúdo deste elemento quando comparado com suas concentrações antes do experimento.

Comparando-se os valores de CE, alcalinidade e dureza encontrados nos experimentos de lixiviação (T1 a T4) com aqueles encontrados nos tanques com cobertura

úmida (T5 e T6), observa-se que no primeiro grupo de experimento os valores foram mais elevados que no segundo. Este fato deve-se provavelmente a maior área de contato entre a água adicionada aos rejeitos dos três níveis dos tanques T1 a T4, além do maior acesso de CO_2 propiciando a formação de ácido carbônico e uma maior lixiviação e dissolução dos carbonatos, além de sulfetos e sulfatos. Ainda considerando a alcalinidade, tanto nos tanques T1 a T4, quanto nos tanques T5 e T6, pode-se inferir que de acordo com os valores de pH encontrados, os íons nos lixiviados estavam mais combinados aos bicarbonatos que aos carbonatos (VON SPERLING 1998).

Entre as réplicas foi possível notar uma maior diferença entre as variáveis analisadas, tais como, maior concentração de Pb, Zn, Fe, Ca, além da dureza e CE no tanque T3, quando comparado ao tanque T4. Já entre as réplicas dos tanques com cobertura T1 e T2, as diferenças foram menores, o mesmo ocorrendo com os tanques T5 e T6. Várias são as causas que podem ser aventadas para a ocorrência destas discrepâncias, como por exemplo, possíveis heterogeneidades do rejeito, percolação preferencial devido a má acomodação dos rejeitos nos tanques (por exemplo, a que ocorreu na parede do tanque T3).

5.5.2. A EFICIÊNCIA DA UTILIZAÇÃO DE COBERTURAS SECAS

Entre os dois tipos de experimentos de lixiviação, foi observado que os resultados de alcalinidade encontrados nos tanques com cobertura (T1 e T2) quando comparados aos dos tanques sem cobertura (T3 e T4), foram ligeiramente maiores. Apesar da possibilidade de maior acesso de gás carbônico (CO_2) nestes dois últimos tanques, propiciando a formação de ácido carbônico, dissolução de carbonatos e formação de bicarbonatos ($>$ alcalinidade), também o maior acesso de oxigênio (O_2) pode ter estimulado as reações de oxidação de alguns cristais de pirita remanescentes. Neste caso, a menor alcalinidade dos lixiviados (cerca de 20% menor) também estaria relacionada a possibilidade desta estar sendo utilizada em reações de tamponamento de solução intersticiais ainda nos microporos das pilhas.

Ainda, nos tanques T3 e T4 as concentrações de Fe, Pb e Ca nos lixiviados foram mais elevadas em cerca de 10%, 8% e 17%, respectivamente, que nos tanques T1 e T2. Também entre os tanques de lixiviação com e sem cobertura estas diferenças poderiam ser relacionadas a maior ou menor oxidação de sulfetos remanescentes, maior liberação de íons e necessidade de tamponamento das soluções intersticiais nos tanques T3 e T4 e formação de sulfatos contendo metais. Ainda com relação às concentrações dos metais analisados nos lixiviados, destaca-se as concentrações de Pb encontradas em todas as coletas. Mesmo quando foram obtidas as menores concentrações estas ultrapassaram o limite da legislação

em até 24 vezes. Já a média dos quatro tanques de lixiviação foi de cerca de 1,7mg/L e representou cerca de até 56 vezes o limite da legislação.

A comparação entre os resultados das análises feitas com os rejeitos antes e após o término dos experimentos de lixiviação possibilitou ainda observar que a cobertura dos rejeitos minimiza o acesso do oxigênio e a oxidação dos sulfetos presentes, minimizando a formação dos sulfatos contendo elementos potencialmente tóxicos no topo, que por sua vez são muito solúveis. Esta colocação é corroborada pela queda das concentrações analisadas por FRX de Cu, Pb e S no topo dos tanques T1 e T2 e aumento nas concentrações destes mesmos elementos no topo dos tanques T3 e T4 sem cobertura. Também nos tanques T3 e T4 foi maior que nos tanques T1 e T2 o acréscimo nas concentrações biodisponíveis de Cu e Pb, principalmente, além do Fe e Zn. Este comportamento reforçaria a idéia de que o Cu também estaria sendo co-precipitado junto aos sulfatos, ao contrário do Zn.

Por outro lado, a ausência de Cu pós-experimento nos níveis do meio e base, ou presença em quantidades muito pequenas, não só nos tanques com e sem cobertura seca, mas também nos de cobertura úmida, poderia indicar a tendência deste elemento em ser solubilizado ou permanecer associado a complexos inorgânicos na água. Destaca-se também o decréscimo dos resultados de Pb obtidos por FRX ocorrido no nível de base de todos os tanques, podendo indicar a desestabilização ocorrida em sulfetos remanescentes presentes neste nível.

5.5.3. A EFICIÊNCIA DA UTILIZAÇÃO DE COBERTURAS ÚMIDAS

Ao observarmos as variáveis físico-químicas, nos tanques T5 e T6, nota-se a relação de crescimento entre os valores de dureza, alcalinidade e CE. Nestes tanques, logo no início do experimento, a alcalinidade foi ligeiramente maior que a dureza no tanque T5. Todavia, já a partir do segundo dia a dureza passa a ser maior, o que ocorre até o fim do experimento. Considerando que o sobrenadante ficou em contato mais direto com o nível do topo e que apresenta maiores concentrações de sulfato que os demais, supõe-se que a maior dureza do que alcalinidade, seja o resultado da dissolução destes minerais, além dos carbonatos, liberando Ca e Mg.

Observou-se também que as concentrações de Pb, Fe e Zn, no geral, foram superiores às obtidas nos tanques T1 a T4, assim como a média dos pH foi menor. As concentrações do Pb superaram em até 87 vezes o limite estabelecido pela legislação (BRASIL 1986). Já o Zn e o Fe ultrapassaram o limite estabelecido apenas na primeira coleta, alcançando no caso deste último uma ultrapassagem de até 5 vezes.

As maiores concentrações destes metais na forma trocável ou em solução pode ser associada à dissolução dos sulfatos ocorrida no início do experimento, já que estes sulfatos ocorrem em maior quantidade no nível do topo, justamente o que permaneceu em contato direto com o sobrenadante. O Pb associado a estes sulfatos seria liberado para a água, assim como o Fe, o Ca e o Mg, permanecendo em solução na forma trocável associados a complexos inorgânicos. Já a partir da terceira coleta a diminuição destes elementos na água, indicaria um equilíbrio entre o CO_2 e a água que levaria a formação de bicarbonatos. Com o aumento destes bicarbonatos e de íons Ca e Mg na água, ocorre o limite de saturação e precipitação de carbonatos, (talvez até mesmo pela evaporação da água dos tanques ou diminuição da quantidade de água retirada durante as coletas) aos quais o Pb co-precipita, diminuindo sua concentração biodisponível na água. Os carbonatos ao precipitarem podem capturar/varrer outros elementos como o Pb presente na água associados a complexos inorgânicos. Como a precipitação de oxihidróxidos de Fe e Mn e carbonatos dependem de um excedente no produto de solubilidade dos mesmos, ao precipitarem varrem os cátions metálicos adjacentes

Entre a primeira fase de experimento, sem aeração, e a segunda fase, com aeração, não foram verificadas grandes diferenças, a não ser uma sutil aceleração nas concentrações de íons dissolvidos, CE e alcalinidade. O aumento destas variáveis refletiriam o maior acesso de gás carbônico na água e formação de ácido carbônico que por sua vez dissolveria carbonatos do substrato, além dos sulfatos.

A comparação entre os resultados das análises de FRX feitas com os rejeitos antes e após o término dos experimentos de lixiviação permitiram obter algumas conclusões a respeito da eficiência ou não da utilização de coberturas úmidas por sobre os rejeitos. Assim, foi observado um aumento nas concentrações de Pb, MgO e CaO e queda de Cu, Zn e S no nível do topo dos rejeitos em contato com a água sobrenadante. Estes dados poderiam estar indicando que houve precipitação de carbonatos de Ca e Mg. Estes, ao se precipitarem, arrastariam o Pb. Por outro lado, o Cu estaria em solução no sobrenadante e o S poderia ter migrado para os nível do meio, constituindo, juntamente com o Zn sulfatos hidratados, já que neste nível houve aumento nas concentrações destes elementos.

5.5.4. AVALIAÇÃO DO RISCO DAS ALTERNATIVAS PROPOSTAS

Os testes de toxicidade realizados com as amostras retiradas dos tanques experimentais (água e rejeitos), assim como a análise de alguns metais potencialmente biodisponíveis analisados, possibilitou efetuar, de forma conjunta, uma análise mais consistente do risco das alternativas propostas. Assim, ao comparar-se as concentrações dos

metais analisados na água retirada dos tanques observa-se que não houve grande diferenças entre os diferentes tipos de experimento. Dentre os elementos analisados, ou ainda, que puderam ser detectados pelos métodos de digestão e analíticos empregados, o Pb foi o que apresentou os maiores teores tendo, inclusive, ultrapassado o limite estabelecido em todas as coletas.

Por outro lado, os testes de toxicidade apresentaram resultados bem diferentes quando comparados os tanques de lixiviação, com ou sem cobertura seca, aos tanques com cobertura úmida. Nos tanques de lixiviação somente foi observada toxicidade aguda para os organismos-testes zooplanctônicos em um dos lixiviados dos tanques sem cobertura, retirado na primeira coleta. Os resultados dos testes nas demais amostras dos tanques de lixiviação analisadas, apontaram para toxicidade crônica apenas em duas amostras retiradas dos tanques T1, T2 ou T3.

Ainda com relação a estes resultados, a análise da performance reprodutiva populacional avaliou que, na segunda coleta, as taxas de crescimento populacional das amostras, quando comparadas aos controles, foi menor que nas amostras retiradas na terceira, quarta e quinta coletas, indicando uma maior inibição no crescimento populacional nas amostras correspondentes ao início do período de chuvas intermediárias. Assim, apesar das maiores concentrações de Pb terem sido obtidas do meio para o fim do período de chuvas intermediárias e início do período mais seco, a maior toxicidade dos lixiviados foi encontrada logo após a maior pluviosidade simulada. Os testes de toxicidade executados com amostras do sobrenadante dos tanques de cobertura úmida apresentaram toxicidade aguda ao longo de todo o experimento, apesar do decréscimo da CL50 (48h) verificado do início para o fim.

Os testes de toxicidade com fitoplâncton feitos com amostras dos dois tipos de experimento, ao contrário daqueles com zooplâncton, resultaram numa toxicidade maior para as amostras retiradas dos tanques de lixiviação. Esta afirmação pode ser feita ao se analisar os resultados dos testes feitos com os lixiviados da primeira coleta e com o sobrenadante das primeira e quarta coletas. Nos testes com os lixiviados verificou-se uma inibição média de 85%, já com o sobrenadante a inibição foi de cerca de 49% na primeira coleta e 35% na quarta coleta. Observa-se que da mesma maneira que com o zooplâncton, houve uma diminuição da toxicidade da primeira para a quarta coleta do sobrenadante.

Tanto em um tipo de experimento, quanto no outro, fica difícil identificar a substância causadora ou inibidora da toxicidade, mesmo porque nem todos os metais que possuem potencial de causar toxicidade foram analisados ou não foram detectados pela metodologia utilizada.

Os valores de dureza das águas retiradas dos tanques foram bem maiores que a das águas utilizadas para o cultivo em laboratório dos organismos-tese, entretanto, parece que esta não foi a causa do efeito tóxico causado pois, as amostras retiradas dos tanques T1 a T4, que apresentaram concentrações de até 10 vezes mais que as encontradas nos tanques T5 e T6 não causaram toxicidade crônica a *Ceriodaphnia dubia*, ao contrário das amostras destes dois últimos tanques que causaram toxicidade aguda a *Daphnia similis* em 100% das amostras.

Em sedimentos predominantemente calcários a liberação de carbonatos para a coluna d'água aumenta a dureza desta e reduz, assim, a toxicidade dos metais presentes (BURTON 1991). Segundo VON SPERLING (1998), a toxicidade é inversamente proporcional ao grau de dureza da água, assim a biota é menos sensível à presença de substâncias tóxicas, em corpos d'água com altos teores de dureza.

Os testes de toxicidade realizados com as amostras dos rejeitos retiradas dos tanques pós-experimento mostrou uma diminuição da CL50 (48h) para a *Daphnia similis*, tanto para o nível do topo, quanto do meio e da base, com relação àqueles realizados com as amostras antes da sua colocação nos tanques. Por outro lado, as análise dos metais biodisponíveis constatou um aumento das concentrações após a realização dos experimentos, principalmente do Cu, do Pb e do Mn, nas amostras retiradas dos tanques. Entretanto, ressalta-se que os testes de toxicidade foram realizados com os solubilizados das amostras e não com as amostras em contato direto com os organismos-teste, como tem sido feito com sedimentos de rio. Mesmo assim, apesar da diminuição dos valores de CL50 (48h), em todos os testes realizados com estas amostras foi constatada toxicidade aguda para o zooplâncton testado.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O principal objetivo do presente trabalho foi o de propor estratégias para a remediação de uma das áreas fontes de contaminação por metais na Bacia do Rio Ribeira de Iguape. Assim, inicialmente foi efetuado um diagnóstico da contaminação na área de estudo e identificadas as atuais fontes destes elementos para os ecossistemas naturais. A partir da escolha de uma destas fontes, qual seja a área de disposição de rejeitos de mineração de chumbo-prata (Pb-Ag) da Mina do Rocha, foram feitas caracterizações químicas, mineralógicas e toxicológicas dos resíduos e conduzidos experimentos que buscaram simular, tanto a permanência destes rejeitos em pilhas no local quanto a sua inundação, já que existe uma proposta de implantação de uma represa no local para geração de energia (Usina Hidrelétrica de Tijuco Alto).

O diagnóstico da contaminação possibilitou uma análise espaço-temporal que distinguiu como potenciais fontes atuais de metais para os ecossistemas as pilhas de rejeitos e minérios abandonadas localizadas no entorno das minas do Rocha, Furnas e Panelas e os sedimentos contaminados. Para este último compartimento observou-se uma dinâmica de transferência de metais provenientes do Alto Ribeira (onde estão as fontes primárias) para o Médio Ribeira e, possivelmente, deste para o Baixo Ribeira e estuário. Além disso, foi possível constatar que os sedimentos da bacia têm ao longo do tempo incorporado os metais liberados das fontes primárias. Do total de resultados de análises de metais no sedimento, cerca de 80% caracterizaram o sedimento como poluído por chumbo (Pb) e cobre (Cu), cerca de 70% por manganês (Mn), níquel (Ni), arsênio (As) e cromo (Cr) e cerca de 60% por zinco (Zn).

A caracterização dos rejeitos da Mina do Rocha evidenciou a periculosidade destes resíduos e a existência de riscos à vida de organismos aquáticos de água doce. A concentração média de chumbo (Pb) encontrada nos rejeitos foi cerca de 13.000ppm (1,3% Pb), o que os classificam como resíduos perigosos (Classe 1) conforme a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Esta norma coloca ainda, que resíduos deste tipo devem ser dispostos em instalações adequadas, o que não acontece no local. A existência de risco à vida de organismos aquáticos foi comprovada pela inibição média de 70% no crescimento de algas (*Selenastrum capricornutum*) e toxicidade aguda em organismos zooplancônicos (*Daphnia similis*) expostos a amostras de água que tiveram contato com os rejeitos, o que mostra também que estes rejeitos em contato com a água liberam substâncias tóxicas.

A partir da caracterização dos rejeitos foi possível definir os principais processos que influenciam a liberação e a atenuação, principalmente do chumbo, nas pilhas e água dos rios. São eles: processos de oxidação dos sulfetos (pilhas) → precipitação como sulfatos (pilhas) → dissolução dos sulfatos (pilhas) → ligação a complexos inorgânicos (água das pilhas) → precipitação como carbonatos ou adsorção a argilo-minerais como películas de oxihidróxidos de Fe e Mn (água e sedimento de rio).

Assim, ao serem liberados dos sulfatos, formados principalmente nas porções superiores das pilhas, os metais associados permaneceriam em solução na forma de complexos inorgânicos, podendo alcançar o Ribeirão do Rocha ou serem novamente retidos nas pilhas adsorvidos e/ou co-precipitados a outros minerais. Caso alcancem a drenagem, provavelmente co-precipitariam junto a carbonatos ou seriam adsorvidos aos oxihidróxidos de Fe e Mn na forma de películas sobre as partículas dos argilo-minerais.

Ou seja, apesar da elevada concentração de alguns metais encontrados nas pilhas (até 3% Pb e 0,16% Cu), a quantidade de carbonatos presentes no rejeito (média de 27,8% de CaO) e as características geoquímicas das águas do entorno (pH neutro a alcalino, Eh oxidante e alta alcalinidade) minimizam a liberação em solução destes para a água dos rios. Entretanto, este fato não justifica a permanência das pilhas no local, nem diminui o risco que estes resíduos podem causar à biota e à comunidade de entorno. O transporte de partículas das pilhas pelo vento, por exemplo, apresenta um risco potencial à comunidade local, já que no topo das pilhas ocorre a precipitação de Pb associado às partículas microscópicas (< 63µm). A suspensão destas partículas no ar, principalmente no período seco, pode estar propiciando a inalação e até a ingestão pelas pessoas. Também supõe-se que devido a granulometria do material ser muito fina, este deve ter se espalhado no entorno atingindo as casas e quintais do povoado situado a menos de 500m das pilhas.

Considerando a preponderância da associação do Pb às fases sólidas, pode-se dizer que o transporte mecânico deste elemento prevalece sobre o transporte químico. Entretanto, não descarta-se a possibilidade de ocorrer transporte químico de outros metais tóxicos, tais como As, Cr e Cd, não detectados pela metodologia analítica utilizada no presente estudo. Neste caso, mesmo que em menores quantidades, estes elementos poderiam estar proporcionando um risco potencial ao ambiente de entorno das pilhas. No que diz respeito a esta colocação, pode-se dizer que os testes de toxicidade constituíram uma ferramenta excelente pois puderam de certa forma preencher a ausência do acompanhamento da mobilidade de tais elementos e também efetuar um prognóstico da qualidade da água dos experimentos desenvolvidos em microcosmos.

Os experimentos que procuraram simular a permanência dos rejeitos em pilhas demonstraram que esta alternativa propicia o aporte de metais dos rejeitos para a coluna d'água. Além disso, comprovaram também, que a presença destes no local coloca em risco a vida de organismos planctônicos de água doce que constituem a base da cadeia alimentar dos ecossistemas aquáticos. As concentrações de Pb disponível para organismos aquáticos presentes nas águas percoladas nestes tanques, foram até mais de 56 vezes superior ao limite de 0,3mg/L Pb estabelecido para a preservação da vida aquática. Ainda nestes percolados houve inibição de 51 a 99% no crescimento de algas (*Selenastrum capricornutum*) e toxicidade crônica para organismos zooplanctônicos expostos (*Ceriodaphnia dubia*).

Já nos experimentos que simularam a inundação das pilhas de rejeitos, as concentrações de Pb disponível para os organismos aquáticos presentes na água retirada do sobrenadante dos tanques, foram até mais de 87 vezes superior ao limite de 0,3mg/L Pb. Amostras desta água causaram a inibição de 28 a 50% no crescimento de algas (*Selenastrum capricornutum*) e toxicidade aguda para organismos zooplanctônicos (*Daphnia similis*). Estes resultados demonstram que a alternativa da submersão dos rejeitos, no caso da opção pela permanência dos rejeitos no local e inundação da área devido à construção da Usina Hidrelétrica de Tijuco Alto, deve ser totalmente descartada pois propiciaria a liberação de metais (Pb, Fe e Zn) para a água da represa e colocaria em risco a sobrevivência da biota aquática.

A tendência de incorporação dos metais aos sedimentos no início do enchimento, notadamente do Pb na forma de carbonatos e oxihidróxidos, não descarta a existência de risco potencial aos ecossistemas aquáticos, pois estes metais poderiam vir a ser incorporados a organismos que vivem e se alimentam no substrato. Não descarta-se também a possibilidade destes metais virem a ser dissolvidos ou desorvidos e liberados novamente em solução na água. Estes processos poderiam ocorrer devido a modificações nas condições físico-químicas reinantes, causadas por várias razões.

No caso da inundação da área devido a instalação de lago artificial, a decomposição da vegetação submersa, ou mesmo o aporte de restos ou solos orgânicos, devido ao desmatamento preliminar ao enchimento, poderiam promover o consumo de oxigênio da água e a instalação de ambiente ácido e anóxico, assim como, no fundo do lago. A acidez e a anoxia poderiam acelerar a dissolução dos carbonatos de fundo ou mesmo o desenvolvimento das feições cársticas do substrato rochoso. Além disso, poderia ocorrer a solubilização do metais potencialmente tóxicos associados tanto às rochas quanto aos sedimentos e o aumento da biodisponibilidade destes.

Assim, embora haja a tendência à redissolução dos metais pesados em meio ácido, essa tendência não se manifesta em ambientes ricos em gás sulfídrico (composto quase sempre presente em grandes quantidades nos sedimentos orgânicos em decomposição). Nestes há a tendência da precipitação de sulfetos. Nesse caso, as descargas através das comportas de fundo da barragem poderiam ser prejudiciais devido a oxidação dos sulfetos, desestabilização destes, formação de ácido sulfídrico e liberação dos metais para a água do rio a jusante do barramento.

A partir do exposto, a alternativa proposta pelo presente trabalho sugere a retirada dos rejeitos do local e sua disposição de maneira que permaneçam insaturados, ou seja, isolados do acesso a água. Uma possível alternativa poderia ser a colocação do material no interior das galerias subterrâneas da Mina do Rocha. Entretanto, a implantação desta medida exigiria um estudo detalhado a respeito da influência do lenço freático ou de outros dutos d'água que possam levar à saturação dos rejeitos. Este alerta reveste-se de importância uma vez que existe a possibilidade do aumento do nível freático local no caso da implantação de lago artificial resultante do barramento do Rio Ribeira de Iguape. O isolamento dos rejeitos poderia ser feito utilizando-se os solos do entorno da mina. Neste caso, cuidados também deveriam ser tomados com relação aos locais de retirada destes, pois não são raros os barrancos de alta declividade no entorno. A retirada de solos de locais de alta declividade associada a supressão da vegetação poderia facilitar a ocorrência de processos erosivos que poderiam culminar com a aceleração do assoreamento das drenagens.

Outras alternativas adequadas para o local também envolvem a utilização de tratamento *ex-situ*, quais sejam técnicas de estabilização/solidificação, separação dos metais por pirometalurgia ou disposição em aterros de resíduos perigosos de acordo com as normas e exigências existentes.

Por fim, em decorrência da existência de risco potencial de contaminação das pessoas que moram no local, sugere-se a condução de estudos relacionados à exposição humana e, no caso de constatação de poluição atingindo humanos, medidas de remediação. Estas poderiam envolver desde a aspiração do pó das casas e recobrimento do solo por material rico em argilas adsorptivas até a retirada da comunidade.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACCIARI JR., D.; RIBEIRO, J. C.; DIAS, J. R. M.; BRANDÃO, W. (1988). *Mina de chumbo e prata do Rocha, Adrianópolis, Paraná*. In: SCHOBENHAUS, C.; COELHO, C. E. S. (coords.) Principais depósitos minerais do Brasil, Brasília, DNPM/CPRM. v. 4, p. 136-145.
- ALLARD, B.; HAKANSSON, K.; KARLSSON, S. (1987). The importance of sorption phenomena in relation to trace element speciation and mobility. In: LANDNER, L. (ed.) *Speciation of metals in water, sediment and soil systems*. Berlin, Springer-Verlag. p. 99-112.
- ALLOWAY, B. J. (1995). *Heavy Metals in Soils*. 2ª ed. London, Blackie Academic & Professional. 368 p.
- ALMEIDA, C. A.; COSTA, J. B.; BERNI, C. R. (2000). Uma abordagem alternativa para a análise estatística dos resultados de testes de toxicidade crônica. In: ESPÍNDOLA, E. L. G. et al. ed. *Ecotoxicologia: perspectivas para o Século XXI*. São Carlos, RiMa, p. 501-520.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (1995). *Standard methods for examination of water and wastewater*. 19th ed. Washington, APHA. 874p.
- ASSELBORN, V. M.; DOMITROVIC, Y. Z. (2000). Aplicación de bioensayos algales uniespecíficos para evaluar los efectos de un efluente textil y la calidad del agua de una laguna receptora (Corrientes, Argentina). In: ESPÍNDOLA, E. L. G. et al. ed. *Ecotoxicologia: perspectivas para o Século XXI*. São Carlos, RiMa, p. 353-364.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1987a). *NBR 10.005 – Lixiviação de resíduos*. Rio de Janeiro, ABNT.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1987b). *NBR 10.004 – Resíduos sólidos: classificação*. Rio de Janeiro, ABNT.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1987c). *NBR 10.007 – Amostragem de resíduos sólidos: procedimento*. Rio de Janeiro, ABNT.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1987d). *NBR 10.006 – Solubilização de resíduos: procedimento*. Rio de Janeiro, ABNT.
- ASWATHANARAYANA, U. (1995). *Geoenvironment: an introduction*. Rotterdam, A. A. Balkema. 270p.

- ATTEWELL, P. (1993). *Ground pollution, environment, geology, engineering and law*. London, Chapman & Hall, 1993. 251p.
- BANKS, D.; YOUNGER, P. L.; ARNESEN, R.; IVERSEN, E. R.; BANKS, S.B. (1997). Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environmental Geology*. Springer-Verlag, v. 32, n. 3, p. 157-174.
- BARBOUR, A. P.; MACEDO, A. B.; HYPÓLITO, R. (1988). Correlação dos elementos prata, chumbo, zinco e ferro com bário em algumas jazidas sulfetadas do Vale do Ribeira, Estados de São Paulo e Paraná. *Boletim IG-USP, Série Científica*, v. 19, p. 1-21.
- BARBOUR, A. P.; OLIVEIRA, M. A. F. (1979). *Pb, Zn, Cu e Ba do Distrito do Perau - modelo sedimentar para sulfetos do Vale do Ribeira*. Boletim IG-USP, v. 10, p. 97-120.
- BENVENUTI, M.; MASCARO, I.; CORSINI, F.; LATTANZI, P.; PARRINI, P.; TANELLI, G.; (1997). Mine waste dumps and heavy metal pollution in abandoned mining pollution in abandoned mining district of Boccheggiano (Southern Tuscany, Italy). *Environmental Geology*. Springer-Verlag, v. 30, n. 3/4, p. 238-243.
- BISTRICHI, A. C.; CARNEIRO, C. D. R.; DANTA, A. S. L.; *et al.* (1981). *Mapa geológico do Estado de São Paulo – 1: 5 000 000*. Divisão de Minas e Geologia Aplicada do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A. São Pulo, IPT. 126 p. (texto e mapa).
- BORMA, L. S.; EHRLÍCH, M.; BARBOSA, M. C.; COSTA, F. J. C. (1996). Estudo sobre a mobilidade de metais pesados em solos argilosos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA DE ENGENHARIA, 8, Rio de Janeiro, 1996. *Anais...* Rio de Janeiro, SBG, v. 1, p. 611-622.
- BOULET, M. P.; LAROCQUE, A. D. L. (1998). A comparative mineralogical and geochemical study of sulfide mine tailings at two sites in New Mexico, USA. *Environmental Geology*, v. 33, n. 2/3, p. 130-142.
- BRASIL (1986). Resolução CONAMA nº 20 de 18 de junho de 1986: publicada no D. O. U. de 30 de julho de 1986. In: *Resolução CONAMA 1984-86*. Brasília, SEMA, p. 72-89.
- BRODIE, G. A.; HAMMER, D. A.; TOMLJANOVICH, D. A. (1988). Treatment of acid drainage with a constructed wetland at the Tennessee Valley Authority 950 Coal Mine. In: HAMMER, D. A. (ed.). *Municipal, industrial and agricultural, constructed wetlands for wastewater treatment*. Michigan, Lewis Publishers. p. 201-209.
- BURTON, G. A., JR. (1991). Assessing the toxicity of freshwater sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 10, p. 1585-1627.

- C.I.M. BULLETIN. (1993). Acid mine drainage in Canada. Canada, v. 86, n. 969, p. 29-30.
- CAMPANHA, G. A. C. (1991). *Tectônica proterozóica no Alto e Médio Vale do Ribeira, Estados de São Paulo e Paraná*. São Paulo. 296p. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- CAMPANHA, G. A. C., SADOWSKI, G. R. (1998). *Cinturão Ribeira: tectônica e questões pendentes sobre sua evolução*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 40, Belo Horizonte, 1998. *Anais...*, BH, SBG-MG, p. 17.
- CASSIANO, A. M. (1994). *Gerenciamento ambiental da drenagem ácida em minas canadenses: pesquisas e tecnologias desenvolvidas*. 18p. Monografia de mestrado, DARM, UNICAMP.
- CHIODI Fº, C. (1984). Contribuição à geologia das regiões sul paulista e leste paranaense: Grupos Açungui e Setuva. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33, 1984, Rio de Janeiro. *Anais...* Salvador, SBG, v. 5, p. 2394-2406.
- CHIODI Fº, C.; ALEGRI, V. BATOLLA JR., F.; FERREIRA, J. C. G. (1982). Geologia e mineralizações da região que abrange as minas do Rocha, Paqueiro e Barrinha, Vale do Ribeira, PR e SP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32, 1982, Salvador. *Anais...* Salvador, SBG, v. 3, p. 1037-1048.
- CIDU, R.; CABOI, R.; FANFANI, L.; FRAU, F. (1997). Acid drainage from sulfides hosting gold mineralization (Furtei, Sardinia). *Environmental Geology*. Springer-Verlag, v. 30, n. 3/4, p. 230-237.
- CLARIDGE, P. G.; DOWNING, B. W. (1993). Environment geology and geochemistry at the Windy Craggy massive sulfide deposit, northwestern British Columbia. *C.I.M. Bulletin*, Canada, v. 86, n. 966, p. 51-57.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1978). *Água – Tratamento preliminar de amostras de água para a determinação de metais por espectrofotometria de absorção atômica – emissão de chama*. Norma CETESB L 5012, São Paulo, CETESB. 6p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1978-1999). *Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo*. São Paulo, CETESB. (volumes editados anualmente desde 1978).
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1986). *Água – Teste de toxicidade com *Chlorella vulgaris**. Norma L 5.020, São Paulo, CETESB, 15p.



- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1987). *Análise estatística de resultados de testes de toxicidade aguda*. Norma L 5017, São Paulo, CETESB, 29p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1988). *Iguape-Cananéia/Vale do Ribeira: caracterização ecológica e avaliação toxicológica da população da bacia*. São Paulo, CETESB. 108p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1991a). *Avaliação da Qualidade Ambiental do Rio Ribeira de Iguape: Considerações Preliminares*. São Paulo, CETESB. 54p + anexos. (Relatório Técnico).
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1991b). *Avaliação da Qualidade Ambiental do Rio Ribeira de Iguape: Relatório de Atividades*. São Paulo, CETESB. 10p + anexos. (Relatório Técnico).
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1991c). *Água – Avaliação de toxicidade crônica, utilizando Ceriodaphnia dubia richard, 1894 (Cladocera, crustacea), método de ensaio*. Norma L 5.022, São Paulo, CETESB, 25p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1994). *Sólidos – Determinação de metais por espectrofotometria de absorção atômica, método da digestão ácida com água régia*. Norma CETESB L 5600, São Paulo. 5p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1994a). Recortes de Notícias, p.3. Conselho deve autorizar hoje a 1ª hidrelétrica no rio Ribeira. Artigo publicado em 26 de maio, por Marcelo Leite. *Folha de São Paulo*, São Paulo.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1994b). Recortes de Notícias, p.16. Conselho aprova hidrelétrica no rio Ribeira. Artigo publicado em 28 de maio, por Paulo Silva Pinto. *Folha de São Paulo*, São Paulo.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1994c). Recortes de Notícias, p.5. Usina de Tijuco Alto obtém licença ambiental. Artigo publicado em 30 de maio de 1984, por Francisca Stella Fagá. *Gazeta Mercantil*, São Paulo.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1994d). *Água – Teste de toxicidade aguda com Daphnia similis Claus, 1876 (Cladocera, Crustacea), método de ensaio*. Norma L 5.018, São Paulo, CETESB, 25p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1996a). *Informações técnicas sobre os níveis de metais pesado no Rio Ribeira*. São Paulo, CETESB. 12p + anexos.

- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1996b). *Avaliação da qualidade do Rio Ribeira de Iguape: relatório complementar (minuta)*. São Paulo, CETESB. 19p + anexos.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (2000). *Qualidade ambiental do Rio Ribeira de Iguape com relação à presença de metais pesados e arsênio*. São Paulo, CETESB. 38p. + anexos.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (s.d.). *Levantamento da qualidade das águas do Rio Ribeira de Iguape*. São Paulo, CETESB. sem paginação.
- COOPER, D. C.; MORSE, J. W. (1998). Extractability of metal sulfide minerals in acid solutions: Application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environmental Science Technology*, v. 32, p. 1076-78.
- CORSI, A. C. (1998). *Estudo da dispersão de metais pesados em água e sedimentos de corrente a partir de mineralizações de Chumbo-Zinco-Prata: o exemplo das jazidas Canoas, Perau e Barrinha (Vale do Ribeira-PR)*. Rio Claro. 134 p. Dissertação de Mestrado em Geociências e Meio Ambiente, IGCE, Universidade Estadual Paulista.
- COSTA, J. B. (2001). *Avaliação ecotoxicológica da água e sedimento de tributários do reservatório de Barra Bonita (Médio Tietê Superior – SP)*. 244p. Dissertação de Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental, EESC, Universidade de São Paulo.
- CUNHA, F. G.; PAOLIELO, M, B; FIGUEIREDO, B. R.; CAPITANI, E. M. (2000). Lead and associated metals in Ribeira Valley, states of Paraná and São Paulo, Brazil: evaluation on the impact on public health. 31st International Geological Congress, Rio de Janeiro, 2000, *Abstracts Volume*, CD-Rom.
- CUNHA, F. G.; FIGUEIREDO, B. R. (1999). Estudos sobre a dispersão de chumbo em água e sedimentos de corrente no Vale do Ribeira, SP-PR, visando à saúde pública. V CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA & VII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, Porto Seguro, *Anais...* 1999, SBGq, Bahia, 1999, p. 80-81.
- DAITX, E. C. (1985). *O estágio atual do conhecimento sobre as mineralizações de Pb-Ag-Zn do Vale do Ribeira (PR e SP)*. São Paulo. 62p. Exame de Qualificação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- DAITX, E. C.; BETTENCOURT, J.S.; ZANARDO, A. (1992). Metatufos traquíticos na área da Mina Perau (Vale do Ribeira, PR): significado geológico e importância na gênese dos corpos sulfetados (Pb-Zn-Cu-Ag-Ba). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA,

- 37, 1992, São Paulo. *Boletim de Resumos Expandidos*....São Paulo SBG-SP, 1992, p. 255-256.
- DAITX, E. C.; VENUSSO, G. C. (1992). Geologia preliminar da jazida de Canoas (Pb-Zn-Ag-Ba), Vale do Ribeira, PR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37, 1992, São Paulo. *Boletim de Resumos Expandidos*....São Paulo SBG-SP, 1992, p. 253-255.
- DAITX, E. C. (1996). *Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo Perau (Pb-Zn-Ag) com base nas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR)*. Rio Claro. 453p. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
- ESTEVES, F. A. (1988). *Fundamentos de Limnologia*. Rio de Janeiro, Interciência. 1988.
- ESTUDO de impacto ambiental do aproveitamento hidrelétrico de Tijuco Alto – Rio Ribeira de Iguape (1991). *Análise dos impactos ambientais, prognósticos e plano de manejo*. São Paulo, Consórcio Intertechne Consultores Associados/Engemin Engenharia e Geologia Ltda./IPEC, v. 4, p. 563-811.
- EVANGELOU, V. P.; CHAPPEL, M. (1998). Remediation of acid drainage through surface coating of iron sulfides. In: DIAS, L. E.; MELLO, J.W.V. *Recuperação de áreas degradadas*. Viçosa, UFV/Departamento de Solos. p. 69-86.
- EYSINK, G. G. J.; PÁDUA, H. B.; PIVA-BERTOLETTI, S. A. E.; MARTINS, M. C.; PEREIRA, D. N. (1988). Metais pesados no Vale do Ribeira e Iguape-Cananéia. *Revista Ambiente*, CETESB, São Pulo, v. 2, n. 1, p 6-13.
- EYSINK, G. G. J.; PÁDUA, H. B.; BERTOLETTI, S. A. E. P. (1987). Considerações preliminares sobre o nível de contaminação por metais pesados e pesticidas organoclorado no complexo estuarino Lagunar Iguape Cananéia e Vale do Ribeira. In: SIMPÓSIO SOBRE ECOSSISTEMA DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA, 1, 1987, Cananéia. *Anais...* São Paulo, ACIESP, vol.3, p. 258-266.
- FAILEY, R. Z.; SCRIVENS, A. J. (1994). *Contaminated land: assessment and redevelopment*. Cheltenham, Stanleu Thornes. 96p.
- FENESSY, M. S.; MITSCH, W. J. (1994). Treating coal mine drainage with na artificial wetland. *Research Journal Water Pollution Control Federation*, Alexandria, v. 61, n. 11/12, p.1691-1701.
- FERREIRA, N. L. S. (1994). *Aspectos da geoquímica ambiental da mina do Rocha - PR*. São Paulo. 94 p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

- FIGUEIREDO, A. L. C. (1996). *Caracterização geomecânica do maciço de fundação de UHE Tijuco Alto (Rio Ribeira – SP/PR)*. 196p, v. 1. Dissertação de Mestrado em Geotecnia, Departamento de Geotecnia, EESC, Universidade de São Paulo.
- FIGUEIREDO, B. R. (2000). *Minérios e ambiente*. Campinas, Editora da UNICAMP.
- FILLION, M. P.; SIROIS, L. L.; FERGUSON, K. (1990). Acid mine drainage research in Canada. *C.I.M Bulletin*, Canada, v. 83, n. 944, p.
- FLEISCHER, R. (1976). A pesquisa de chumbo no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29, 1976, Ouro Preto, *Anais...* Ouro Preto, SBG. v. 1, p. 19-32.
- FORBES, V. E.; CALOW, P. (1999). Is the per capita rate of increase a good measure of population-level effects in ecotoxicology? *Env. Tox. Chem.*, v. 18, n. 7, p. 1544-1556.
- FÖRSTNER, U. (1990). Inorganic sediments chemistry and elemental speciation. In: BAUDO, R *et al.* *Sediments, chemistry and toxicology of in place pollutants*. New York, Lewis Publishers Inc. p. 61-105.
- FREEDMAN, B. (1995). *Environmental ecology: the ecological effects of pollution, disturbance and other stress: toxic elements*. Academic Press, San Diego. p. 62-93.
- GEORGOPOULOU, Z. J.; FYTAS, K.; SOTO, H.; EVANGELOU, B. (1996). Feasibility and cost of creating a iron-phosphate coating on pyrrhotite to prevent oxidation. *Environmental Geology*. Springer-Verlag, v. 28, n. 2, p. 61-69.
- GIBBS, R.J. (1977). Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers. *Geol. Soc. Am. Bull.* V. 88, p. 829-843.
- GIDDINS, J. M. (1992). Aquatic microcosm for ecological assessment of pesticides – summary. In: WORKSHOP ON AQUATIC MICROSCOSM FOR ECOLOGICAL ASSESMENT OF PESTICIDES, 1991, Wintergreen, Virginia. *Workshop Report...* SETAC/RESOLVE, p. 14-37.
- GRAY, N. F. (1997). Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environmental Geology*. Springer-Verlag, v. 30, n. 1/2, p. 62-71.
- GULLEY, D. D.; BOELTER, A. M.; BERGMAN, H. L. (1994). *TOXSTAT 3.4. Computer Program*.
- HAMILTON *et al.* (1977). Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. *Environ. Sci. Technol.*, v. 11, n. 7, p. 714-9.
- HARRIS, M.; HERBERT, S. (1994). *ICE design and practice guide – Contaminated land: investigation, assessment and remediation*. London, Thomas Telford. 77p.

- HERR, C.; GRAY, N. F. (1997). Sampling riverine sediments impacted by acid mine drainage: problems and solutions. *Environmental Geology*. Springer-Verlag, v. 29, n. 1/2, p. 37-45.
- HOFFMAN, D. (1995). *Handbook of the ecotoxicology*. Lewis Publishers.
- IMBERNON, R. A. L. (1998). Os oxi-hidróxidos de ferro como armadilhas para os metais base, Zn-Pb e Cu-Ni, nos chapéus de ferro associados aos depósitos de Canoas, Adrianópolis (PR) e O'Toole, Fortaleza de Minas (MG). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 40, 1998, Belo Horizonte. *Anais...* Belo Horizonte, SBG-MG, v. 5, p. 333.
- INSTITUTO GEOGRÁFICO E CARTOGRÁFICO (1982). *Carta de utilização da terra do Estado de São Paulo. Folhas Itararé e Iguape* (1:250.000).
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (1981). *Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo*. São Paulo, IPT. v. 1, 94p. (Publicação IPT 1183).
- INTERDEPARTMENTAL COMMITTEE ON THE REDEVELOPMENT OF CONTAMINATED LAND (1987). *Guidance on the assessment and redevelopment of contaminated land*, Guidance Note 59/83, ICRL, Department of the Environment, London.
- IRIBAR, V.; IZCO, F.; TAMES, P.; ANTIGÜEDAD, I.; SILVA, A. (2000). Water contamination and remedial measures at the Troya abandoned Pb-Zn mine (The Basque Country Northrn Spain). *Environmental Geology*, Springer-Verlag, v. 39, n. 7, p. 800-805
- JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION AGENCY (1981). *Report on geological survey of Anta Gorda, Brazil, phase I*. 128p.
- JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION AGENCY (1982). *Report on geological survey of Anta Gorda, Brazil, phase II*. 119p.
- JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION AGENCY (1983). *Report on geological survey of Anta Gorda, Brazil, phase III*. 110p.
- JENKINS, K. D.; LEE, C.R.; HOBSON, J. F. (1995). A hazardous waste site at the naval weapons station, concord, CA. In: RAND, G. M. *Fundamentals of aquatic toxicology, effects, environmental fate and risk assessment*. 1125p.
- KELLY, M. (1988). *Mining and the freshwater environmental*. London, Elsevier. 231p
- KLEINMANN, R. L. P.; CRERAR, D. A.; PACELLI, R. R. (1981). Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Mining Engineering*, mar., p. 300-305.

- KWONG, Y. T. J.; ROOTS, C. F.; ROACH, P. KETTLEY, W. (1997). Post-mine metal transport and attenuation in the Keno Hill mining district, central Yukon, Canada. *Environmental Geology*, Springer-Verlag, v. 30, n. 1/2, p. 98-107.
- LA ROSA, R. T. (1999). *Arsênio de metais associados na região aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil*. Campinas. 56p. Dissertação de Mestrado em Geociências (Metalogênese), Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.
- LAROCQUE, A. C. L.; RASMUSSEN, P. E. (1998). An overview of trace metals in the environment, from mobilization to remediation. *Environmental Geology*, Springer-Verlag, v. 33, n. 2/3, p. 85-91.
- LICHT, O. A. (1998). *Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos*. Rio de Janeiro, CPRM. 236p.
- LIN, Z. (1997). Mineralogical and chemical characterization of wastes from the sulfuric acid industry in Falun, Sweden. *Environmental Geology*, Springer-Verlag, v. 30, n. 3/4, p. 152-162.
- LOPEZ, A. G. (1989). *Geoquímica ambiental: análise de solos e sedimentos na região da Mina de Furnas, Iporanga, São Paulo*. São Paulo. sem paginação. (Relatório de Iniciação Científica CNPq).
- MACEDO, A. B. (1986). *Prospecção litogeoquímica na mina do Perau, Paraná*. São Paulo, 162p. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- MACEDO, A. B. (1993). Poluição por mineração na bacia do Ribeirão Grande, Vale do Ribeira, PR. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 5, 1993, Curitiba. *Resumos...Paraná, SBG*, v. 1, p. 70-71.
- MARKER, A.; CUNHA, R. C. A.; GUNTHER, M. A. (1994). Avaliação das águas contaminadas na RMSP. *Saneamento Ambiental*, São Paulo, n. 25, p. 36-9.
- MATHEUS, C. E. *et al.* (1995) *Manual de análises limnológicas*. São Carlos, CRHEA-USP.
- MELLO, J. W. V.; ABRAHÃO, W. A. P. (1998). Geoquímica da drenagem ácida. In: DIAS, L. E.; MELLO, J.W.V. *Recuperação de áreas degradadas*. Viçosa, UFV/Departamento de Solos. p. 45-58.
- MITSCH, W. J.; JORGENSEN, S. E. (eds.) (1989). *Ecological engineering, na introduction of ecotechnology*. New York, J. Wiley. 258p.
- MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, S. (1984). *Heavy Metals in Natural Waters*. New York, Spring Verlag. 267p.

- MORAES, R. P. (1997). *Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguape, São Paulo, Brasil*. Campinas. 94 p. Dissertação de Mestrado em Geociências (Metalogênese), Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.
- NEDER, L. T. C. (1998). *Tratamento de resíduos industriais perigosos, tecnologia de encapsulamento por complexos argilo minerais – CAMs*. 101p. Tese de Doutorado em Saúde Pública, Universidade de São Paulo.
- ODAN, Y.; FLEISCHER, R.; ESPOURTEILLE, F. (1978). Geologia da mina de chumbo de Panelas, Adrianópolis, PR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30, 1978, Recife. *Anais ... Recife, SBG*, v. 4, p. 1545-1552.
- OLIVEIRA, S. M. O.; BLOT, A.; IMBERNON, R. A. L.; MAGAT, P. (1996). Jarosita e plubojarosita nos gossans do Distrito Mineiro de Canoas (PR). *Revista Brasileira de Geociências*. v. 26, p. 3-12.
- ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD (1987). *Guias para la calidad del agua potable*. Volume 2, critérios relativos a la salud y outra información de base. OMS.
- PÁDUA, H. B. (1997). Variáveis físicas, químicas e biológicas para caracterização das águas em sistemas abertos. In: MARTOS, H. L.; MAIA, N. B. coords. *Indicadores ambientais*. Sorocaba, Liber Arte. p 89-98.
- PARABÓLICAS (1998). *Enchentes voltam a castigar Vale do Ribeira*. n. 38, 1998. http://www.socioambiental.org/website/_vti_bin/shtml.dll/parabolicas/edicoes/edicao38/frmanche.html/map
- PINTO, A. C. P.; NEPOMUCENO, A. L. (1998). Testes de predição e controle do processos de drenagemácida na Rio Paracatu Mineração S.A. In: DIAS, L. E.; MELLO, J.W.V. *Recuperação de áreas degradadas*. Viçosa, UFV/Departamento de Solos. p. 59-68.
- POMPÉIA, S. L. (1994). Procedimentos técnicos para recuperação de áreas degradadas por poluição. In: SIMPÓSIO SUL-AMERICANO, 1, SIMPÓSIO DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS, 2, 1994, Foz do Iguaçu. *Anais....Curitiba, FUPEP*, v. 1, p. 63-74.
- RAMAMOORTHY, S; RUST, B. R. (1978). Heavy metal exchange process in sediment water systems. *Environmental geology*, v. 2, n.3, p. 165-172.
- REEVE, R. N. (1994). *Environmental analysis*. ACOL. West Sussex, John Wiley & Sons.
- SALOMONS, W. (1995). Environmental impact of metals derived from mining activities: precesses, predictions, prevention. *Journal of Geochemichal Exploration*, Elsevier, v. 52, p. 5-23.

- SALOMONS, W; FÖRSTNER, U. (1984). *Metals in the Hydrocycle*. Berlin, Springer Verlag. 349p.
- SÃO PAULO (Estado) SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE (1989). *Programa de Educação Ambiental do Vale do Ribeira: os recursos hídricos da Bacia do Rio Ribeira de Iguape e do Litoral Sul*. Por Glauceir Urenik. São Paulo, 1989. v. 4, 40p. (Série Educação Ambiental).
- SÃO PAULO (Estado) ENVIRONMENTAL SECRETARIAT (1997). *Rio on the road: Agenda 21 in São Paulo's daily life*. São Paulo, Environmental Secretariat. 103p.
- SCHÄFER, A. (1985). *Fundamentos de ecologia e biogeografia das águas continentais*. Porto Alegre, Ed. da Universidade, UFRGS. 532p.
- SCHWARTZ, M. O.; PLOETHNER, D. (2000). Removal of heavy metals from mine water by carbonate precipitation in the Grootfontein-Omatoko canal, Namibia. *Environmental Geology*, Springer-Verlag, v. 39, n. 10, p. 1117- 1126.
- SHAW, S. C.; GROAT, L. A.; JAMBOR, J. L.; BLOWES, D. W.; HANTON-FONG, C. J.; STUPARYK, R. A. (1997) Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters. *Environmental Geology*, Springer-Verlag, v. 30, n. 3/4, p. 152-162.
- SILVA, C. R.; TAKAHASHI, A.; CHIODI F^o, C.; BATOLLA JR., F. (1982). Geologia e mineralizações da região Perau-Água Clara, Vale do Ribeira, PR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32, 1982, Salvador. *Anais...* Salvador, SBG, v. 3, p. 1024-1036.
- SILVA, R. H. P. (1997). *Geoquímica e impacto ambiental do arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR)*. Campinas. 100p. Dissertação de Mestrado em Geociências (Metalogênese), Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.
- SMITH, L. A.; MEANS, J. L.; CHEN, A.; ALLEMAN, B.; CHAPMAN, C. C.; TIXIER JR.; J. S.; BRAUNING, S. E.; GAVASKAR, A. R.; ROYER, M. D. (1995). *Remedial options for metals-contaminated sites*. New York, CRC Press. 333 p.
- SPOSITO, G. (1983). Applied Environmental Geochemistry. In: THORNTON, I. (ed.) *Applied Environmental Geochemistry*. London, Academic Press. p. 123-170.
- SUTHERSAN, S. (1997). *Remediation engineering: design concepts*. Boca Raton, CRC. 362p.
- TASSINARI, C. C. G.; BARBOUR, A. P.; DAITX, E. C.; SATO, K. (1990). Aplicação de isótopos de Pb e Sr na determinação da natureza das fontes das mineralizações de chumbo

- do Vale do Ribeira, SP e Pr. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 36, Natal. *Anais...* São Paulo, SBG, 1990, v. 3, p. 1254-1266.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C. (1987). Partitioning of trace metals in sediments relationship with bioavailability. *Hydrobiologia*, v. 149, p.43-52.
- TESSLER, M. G.; SUGUIO, K.; ROBILOTTA, P. R. (1987). Teores de alguns elementos traços metálicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região Lagunar Cananéia Iguape. In: SIMPÓSIO SOBRE ECOSSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA, 1987, Cananéia. *Anais...* São Paulo, ACIESP, v. 2, p. 255-263.
- UMA, K. O. (1992). Origin of acid mine drainage in Enugu. *Environ. Geol. Water Sci.*, Springer-Verlag, v. 20, n. 3, p. 181-194.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (1990). *Handbook on in situ treatment of hazardous waste – contaminated soils*. Washington, USEPA. 157 p.
- VON SPERLING, E. (1998). Qualidade da água em atividades de mineração In: DIAS, L. E.; MELLO, J.W.V. *Recuperação de áreas degradadas*. Viçosa, UFV/Departamento de Solos. p. 95-105.
- WALDER, I. F.; CHAVEZ, JR., W. X. (1995). Mineralogical and geochemical behavior of mill tailing material produced from lead-zinc skarn mineralization, Hanover, Grant County, New Mexico, USA. *Environmental Geology*, Springer-Verlag, v. 26, p. 1-18.
- WILDEMAN, T. R.; LAUDON, L. S. (1988). Use of treatment of environmental problems in mining: non-coal-mining applications. In: HAMMER, D. A. (ed.). *Municipal, industrial and agricultural, constructed wetlands for wastewater treatment*. Michigan, Lewis Publishers. p. 201-209.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (1984). *Guidelines for drinking water quality health criteria and other supporting information*, v. 2. Geneva, WHO, p. 63-315.
- ZACARELLI, M. A. (1988). Mina de chumbo de Panelas, Paraná. In: SCHOBENHAUS, C.; COELHO, C. E. S. (Coords.) *Principais depósitos minerais do Brasil*. Brasília, DNPM/CPRM. v. 4, p. 147-156.
- ZAMBELLO, F. R.; ENZWEILER, J.; FIGUEIREDO, B. R. (1999). Determinação de arsênio em sedimentos e águas por HG-AAS para aplicação ambiental. *Química Nova* (in press).

APÊNDICE 1 – Distribuição em categorias dos resultados encontrados para cada elemento na água da Bacia do Rio Ribeira de Iguape (total de 645 registros)

água	Pb		Cu		Zn		Fe		Mn		Ni		Cr		Cd		As		Ba	
	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%
1	165	27,1	61	10,2	0	0	0	0	1	0,2	47	9,2	16	4	87	19,1	0	0	0	0
2	79	13	190	31,7	111	19,2	13	2,5	36	7,2	225	44,1	231	57,3	217	47,7	147	73,1	287	63
3	56	9,2	62	10,4	69	11,9	251	47,5	133	26,5	55	10,8	2	0,5	22	4,8	0	0	0	0
4	214	35,2	221	37	374	64,7	262	49,6	331	66,1	133	26,1	81	20,1	5	1,1	39	19,4	134	29,5
5	94	15,5	64	10,7	24	4,2	2	0,4	0	0	50	9,8	73	18,1	124	27,3	15	7,5	34	7,5
análises	608	100	598	100	578	100	528	100	501	100	510	100	403	100	455	100	201	100	455	100
1+3	221	36,3	123	20,6	69	11,9	251	47,5	134	26,7	102	20	18	4,5	109	23,9	0	0	0	0
2+4	293	48,2	411	68,7	485	83,9	275	52,1	367	73,3	358	70,2	312	77,4	222	48,8	186	92,5	421	92,5

APÊNDICE 2 - Distribuição em categorias dos resultados encontrados para cada elemento na água do Ponto 7 - Estação da Rede de Monitoramento da CETESB próximo a Itaoca (total de 115 registros) e média dos parâmetros físico e químicos neste ponto

Estação situada a 3km de Itaoca		Pb		Cu		Zn		Fe		Mn		Ni		Cr		Cd		As		Ba		
médias ± desvio padrão (n = número de registros)		categorias	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%		
		1	48	41,73	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0,86	40	34,78	0	0	0	0
pH	7,42 ± 0,52 (115)	2	16	13,91	48	41,75	22	19,13	2	1,8	0	0	58	50,44	81	70,45	43	37,4	0	0	89	82,4
OD (mg/L)	8,2 ± 1,3 (113)	3	10	8,7	15	13,04	9	7,82	79	70,53	52	45,22	12	10,43	1	0,86	10	8,7	0	0	0	0
Eh (mV)	-	4	24	20,86	37	32,17	84	73,05	31	27,67	63	54,78	33	28,7	12	10,43	1	0,86	0	0	15	13,9
CE (µS/cm)	113,1 ± 36,1 (89)	5	17	14,8	15	13,04	0	0	0	0	0	0	12	10,43	20	17,4	21	18,26	0	0	4	3,7
vazão (m³/s)	130 ± 76,4 (72)	análises	115	100	115	100	115	100	112	100	115	100	115	100	115	100	115	100	0	0	108	100

APÊNDICE 3 - Distribuição em categorias dos resultados encontrados para cada elemento na água da estação do Ponto 15 - Rede de Monitoramento de Registro (total de 179 registros) e média dos parâmetros físico e químicos neste ponto

Estação situada em Registro		Pb		Cu		Zn		Fe		Mn		Ni		Cr		Cd		As		Ba		
médias ± desvio padrão (n = número de registros)		categorias	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%		
		1	44	25,7	0	0	0	0	0	0	1	0,6	3	1,75	0	0	47	27,48	0	0	0	0
pH	6,75 ± 0,63 (179)	2	22	12,9	50	29,4	49	28,65	3	1,8	8	4,7	50	29,23	72	44,2	35	20,46	5	100	86	56,6
OD (mg/L)	7,33 ± 1,1 (179)	3	19	11,1	17	10	7	4,1	104	61,9	51	29,8	23	13,45	2	1,23	8	4,7	0	0	0	0
Eh (mV)	-	4	59	34,5	83	48,8	115	67,25	60	35,7	111	64,9	68	39,77	42	25,73	3	1,75	0	0	36	23,7
CE (µS/cm)	72 ± 13,4 (87)	5	27	15,8	20	11,8	0	0	1	0,6	0	0	27	15,8	47	28,84	78	45,61	0	0	30	19,7
vazão (m³/s)	467,9 ± 218,6 (121)	análises	171	100	170	100	171	100	168	100	171	100	171	100	163	100	171	100	5	100	152	100

APÊNDICE 4 – Distribuição em categorias dos resultados encontrados para cada elemento no sedimento (total de 177 registros)

sedimento	Pb		Cu		Zn		Fe		Mn		Ni		Cr		Cd		As		Ba	
	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	53	41,08	11	8,73	0	0
3	142	83,52	128	79	103	63,6	27	31	70	72,9	32	72,7	28	68,3	13	10,07	90	71,42	43	97,72
4	28	16,47	34	21	59	36,4	28	32,2	26	27,1	11	25	13	31,7	60	46,51	25	19,84	1	2,27
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2,3	0	0	3	2,32	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	32	36,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
análises	170	100	162	100	162	100	87	100	96	100	44	100	41	100	129	100	126	100	44	100

APÊNDICE 5 – Valores de *background* de alguns metais na água (mg/L) da Bacia do Rio Ribeira de Iguape

Área de abrangência	Pb (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	As (mg/L)	Cd (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)
Rio Ribeira de Iguape (ponto 1)	0,003 (4) ± 0,0006	0,028 (4) ± 0,019	0,015 (7) ± 0,009	-	-	-	-
sub-bacia do Rocha (pontos 22, 23, 24, 31, 35)	0,006 (8) ± 0,006	0,017 (10) ± 0,018	0,018 (12) ± 0,01	0,003 (1) < 0,002 (13)	< 0,001 (14)	0,98 (14) ± 0,68	0,09 (14) ± 0,11
sub-bacia do Ribeirão Grande (pontos 41,42,52,53,54,59,65, 66)	-	-	0,39 (13) ± 0,32	-	-	0,49 (14) ± 1,27	0,04 (5) ± 0,02
alvo Piririca (pontos 79,80,81)	0,03 (2) ± 0,028	-	-	0,005 (8) ± 0,002	-	0,02 (3) ± 0,005	0,015 (3) ± 0,013
alvo São Pedro (pontos 82, 83, 84, 85, 86)	< 0,005 (2)	-	-	0,0018 (9) ± 0,001	-	0,045 (2) ± 0,021	0,025 (2) ± 0,007
sub-bacia do Rio Betari (ponto 72)	0,005 (7) ± 0,003	< 0,004 (12)	0,03 (5) ± 0,039	0,0115 (2) ± 0,01	< 0,001 (14)	0,314 (12) ± 0,48	0,052 (10) ± 0,06
sub-bacias do Rio Jacupiranga, Iporanga, Pardo, Juquiá, Jacupiranga e Una da Aldeia (pontos 78, 87, 88, 89, 90, 91)	0,002 (14) ± 0,001	0,002 (14) ± 0,001	0,034 (11) ± 0,05	-	-	0,39 (11) ± 0,37	0,016 (14) ± 0,02

* o número dos pontos corresponde a numeração única do banco de dados (ANEXO) e a localização destes fora da influência das minas em cada segmento

APÊNDICE 6 – Valores de background de alguns metais no sedimento (ppm) da Bacia do Rio Ribeira de Iguape

Autor	Área de abrangência *	Pb (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	As (ppm)	Cd (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
CPRM 1974 (apud MORAES 1997)	média geométrica regional em 1292 amostras coletadas em uma área de 11.200km ²	16	18	47	-	-	-	-
CPRM 1978 (apud FERREIRA 1994)	Sequência Açungui – clástico	40	40	88	-	-	-	-
	Sequência Açungui – química	28	28	60	-	-	-	-
	Sequência Açungui – geral	29	29	67	-	-	-	-
MORAES 1997	análise de colunas de sedimento de lagoas em Registro e Sete Barras	33	43	116	-	-	-	-
SILVA 1997	análise de colunas de sedimento de lagoas em Registro e Sete Barras	-	-	-	6	-	-	-
compilação feita no presente trabalho	Rio Ribeira de Iguape (ponto 1)	34 (4) ± 54,7	19,3 (4) ± 23,2	36,8 (4) ± 33,7	0,52 (1)	0,2 (1)	2,36 ± 1,56 (7)	0,067 ± 0,03 (5)
compilação feita no presente trabalho	sub-bacia do Rocha (pontos 22, 23, 24, 31, 35)	59,1 (7) ± 28,5	65,9 (7) ± 32,6	120,8 (7) ± 72,9	11,3 (2) ± 5,2	-	-	-
compilação feita no presente trabalho	sub-bacia do Ribeirão Grande (pontos 41,42,52,53,54,59,65, 66)	41,6 (14) ± 30,1	66 (14) ± 28	91,6 (14) ± 33,6	5,6 (10) ± 6	7,4 (6) ± 4,8	6.180 (5) ± 2132	933,5 (14) ± 922,9
compilação feita no presente trabalho	alvo Piririca (pontos 79,80,81)	83,5 (6) ± 41,7	91,1 (6) ± 32,9	107,6 (6) ± 29,5	204 (6) ± 126	5,5 (6) ± 0,9	54.833 (6) ± 5.115	1.850 (6) ± 333
compilação feita no presente trabalho	alvo São Pedro (pontos 82, 83, 84, 85, 86)	86,1 (10) ± 25,6	77,7 (10) ± 26,8	126,1 (10) ± 22,8	86,7 (10) ± 64,4	6,2 (10) ± 2,3	54.400 (10) ± 13.833	2.200 (10) ± 873
compilação feita no presente trabalho	sub-bacia do Rio Betari (ponto 72)	11,5 (2) ± 7,7	24,1(2) ± 25,2	27,4 (2) ± 21,3	1,9 (2) ± 1,4	-	-	-
compilação feita no presente trabalho	sub-bacias do Rio Jacupiranga e Una da Aldeia (pontos 90, 91)	4 (2) ± 1,4	3,3 (2) ± 0,4	9,5 (2) ± 2,1	6,5 (2) ± 0,7	0,1 (2) ± 0	-	-

* o número dos pontos corresponde a numeração única do banco de dados (ANEXO) e a localização destes fora da influência das minas em cada segmento