

RODOLFO FIGUEIREDO

Caracterização química, mineralógica e disponibilidade de metais pesados em
resíduo e solos proveniente de área de mineração da
região de Adrianópolis - PR

MARINGÁ
PARANÁ – BRASIL
NOVEMBRO - 2018

RODOLFO FIGUEIREDO

Caracterização química, mineralógica e disponibilidade de metais pesados em
resíduo e solos proveniente de área de mineração da
região de Adrianópolis - PR

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do Departamento de Agronomia, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Agronomia.

Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa

MARINGÁ
PARANÁ - BRASIL
NOVEMBRO – 2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

Figueiredo, Rodolfo

F475c

Caracterização química, mineralógica e disponibilidade de metais pesados em resíduo e solos proveniente de área de mineração da região de Adrianópolis - PR / Rodolfo Figueiredo. -- Maringá, PR, 2018.

123 f.: il. color., figs., tabs., maps.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Agronomia, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2018.

1. Química do solo. 2. Mineralogia do solo. 3. Poluição do solo. 4. Metais pesados no solo. 5. Solo - Resíduos. I. Costa, Antonio Carlos Saraiva da, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Agrárias. Departamento de Agronomia. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. III. Título.

CDD 23.ed. 631.41

Marinalva Aparecida Spolon Almeida - 9/1094

FOLHA DE APROVAÇÃO

RODOLFO FIGUEIREDO

Caracterização química, mineralógica e disponibilidade de metais pesados em
resíduo e solos proveniente de área de mineração da
região de Adrianópolis - PR

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do Departamento de
Agronomia, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá, como
requisito parcial para obtenção do título de doutorado em Agronomia pela Comissão
Julgadora composta pelos membros:

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Marcelo Augusto Batista
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Ivan Granemann de Souza Junior
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Felipe Haenel Gomes
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dra. Anny Rosi Mannigel
UNICESUMAR

Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa
Universidade Estadual de Maringá

Aprovada em: 29 de novembro de 2018.

Local de defesa: Sala 102-A, Bloco J-45, *campus* da Universidade Estadual de
Maringá.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Rovilson Ramos Figueiredo e Florisnete Maria de Almeida Figueiredo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade e saúde para enfrentar todas as dificuldades encontradas.

Ao Professor Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa, pela oportunidade, orientação, confiança e paciência durante a realização deste trabalho.

Aos meus pais Rovilson e Florisnete, que sempre incentivaram e acreditaram na realização deste trabalho, com sabedoria e serenidade.

Ao professor Dr. Ivan Granemann de Souza Junior, pela sua contribuição durante as análises químicas e sugestões para realização deste trabalho

Aos professores e funcionários do curso de Pós-Graduação em Agronomia, que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos amigos da graduação e pós-graduação em Agronomia, Andrei Zardin, Leila Cristina Canton, Neuzilene das Graças Rossi, Raquel Romão Sevilha, Raphaela Mulato Cavalcante, Guilherme Seranini, Rodrigo Lima, Luciano Grillo e Eunápio Oliveira.

Aos amigos de longa data Monika Yumi Numoto, Alini Taichi da Silva Machado, Filipe Bertagna, Patricia dos Santos, Camila Ueno.

Aos meus familiares e amigos, que sempre deram força, incentivo e palavras sábias.

Aos professores Carlos Alberto Appoloni do Departamento de Física – UEL, por realizar as análises Fluorescência de Raios-X.

Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP, e ao Departamento de Química, pelo fornecimento de equipamento para as análises de Difração de raios-X.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Estadual de Maringá, pela oportunidade concedida.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudo.

Ao conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Processos 475030/2008 e 485221/20-12-8) e à Fundação Araucária (Protocolo 19008/2011), pelo financiamento da pesquisa.

EPÍGRAFE

Por vezes sentimos que aquilo que fazemos é
uma gota no meio de um oceano. Mas sem
ela o oceano seria menor.

(Madre Tereza de Calcutá)

BIOGRAFIA

RODOLFO FIGUEIREDO, filho de Rovilson Ramos Figueiredo e Florisnete Maria de Almeida Figueiredo nasceu em Apucarana no Paraná, no dia 19 de junho de 1987, mudou-se em 2006 para Maringá para cursar Agronomia no Centro Universitário de Maringá (UNICESUMAR). Em 2012, iniciou o curso de mestrado no Programa de Pós-graduação em Agronomia da Universidade Estadual de Maringá (UEM), na área concentração em Solos e Nutrição de Plantas. No ano de 2014 iniciou o curso de pós-graduação a nível de doutorado na área de Solos e Nutrição de Plantas no mesmo programa.

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Identificação dos resíduos coletados no pátio da mineradora	17
Tabela 02: Valores de pH em água, teores de chumbo total (Pb_{Total}) e zinco, chumbo disponível ($Pb_{Mehlich-1}$) e chumbo solúvel (Pb_{H_2O}) nas diferentes frações granulométricas dos resíduos encontrados na área de mineração de chumbo.....	30
Tabela 03: Coeficientes de correlação de Pearson (r) dos valores de chumbo e zinco com os atributos químicos para significância maior do que 95% ($p < 0,05$) analisados nos resíduos nas diferentes frações granulométricas.	31
Tabela 04: Estimativa dos minerais presentes nos resíduos em suas diferentes granulometrias identificados por DRX e quantificados pela área relativa dos reflexos de 100% de intensidade de cada mineral determinado por difratometria de raios – X.....	41
Tabela 05: Valores de orientação de solos contaminados por chumbo e zinco segundo CETESB (2005) e CONAMA (2009).	56
Tabela 06: Identificação e descrição das amostras de solo coletadas em área de mineração na região de Adrianópolis - Pr.....	64
Tabela 07: Identificação e descrição das amostras de plantas coletadas em área de mineração na região de Adrianópolis - Pr.....	65
Tabela 08: Valores de pH em água, teores de chumbo total (Pb_{Total}), chumbo disponível ($Pb_{Mehlich-1}$) e chumbo solúvel (Pb_{H_2O}) nos solos encontrados na área de mineração de chumbo.	77
Tabela 9: Coeficientes de correlação de Pearson (r) dos valores de chumbo e zinco com os atributos químicos para significância maior do que 95% ($p < 0,05$) analisados nos solos e antropossolos coletados arredor da empresa de mineração.	78
Tabela 10: Estimativa dos minerais presentes nos solos quantificados por difratometria de raios – X nas intensidades de 100% coletados em área de mineração na região de Adrianópolis - PR.....	88
Tabela 11: Valores de susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) e frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}) dos resíduos em suas diferentes frações granulométricas e dos solos coletados na área de mineração da região de Adrianópolis - PR.....	92
Tabela 12: Teor de chumbo na parte aérea e raiz de plantas de área de mineração de chumbo da região de Adrianópolis no estado do Paraná - PR.	96
Tabela 13: Particionamento do Pb, Zn, Cu, Fe, Mn, Ca e Mg das plantas oriunda de área de mineração de chumbo da região de Adrianópolis no estado do Paraná - PR.	98

LISTA DE FIGURAS

- Figura 01: Processo industrial da extração e beneficiamento de chumbo (Pb), prata (Ag) e ouro (Au) da mineradora Plumbum..... 8
- Figura 02: Localização do município de Adrianópolis no estado do Paraná (a) e da empresa mineradora no município de Adrianópolis, no Vale do Ribeira (b) (Fonte: Adaptado de Google Earth, 2018) 15
- Figura 03: Baias onde era depositado o resíduo após processo de extração (a), resíduo a ser encaminhado para o aterro (b), baia onde era depositado o resíduo com acúmulo de água (c), pilha de resíduo no pátio da mineradora (d), aterro sanitário para deposição do resíduo (e) e resíduo recoberto com uma camada de aproximadamente 40 cm de solo na área do aterro (f). 16
- Figura 04: Distribuição granulométrica dos resíduos encontrados em área de mineração da região de Adrianópolis – Pr. (R1: resíduo coletado em local de disposição industrial; R2: resíduo coletado dentro de baias de disposição de resíduos; R3: resíduo coletado na área de aterro) 21
- Figura 05: Relação entre os teores totais de chumbo (a), zinco (b), cálcio (c), ferro (d), manganês (e) e cobre (f) quantificados por Espectroscopia de absorção atômica (EAA) e Fluorescência de raios-X (FRX) dos resíduos em suas diferentes frações granulométricas oriundo da indústria de mineração da região de Adrianópolis – PR. 33
- Figura 06: Difratomogramas de raios - X pelo método do pó do resíduo R1 nas diferentes frações granulométricas da área de mineração da região de Adrianópolis-PR. AG: Anglesita; CS: Cerusita; CO: óxido de cobalto; FE: Óxido de ferro; HM: Hematita; MG: Magnetita; MP: Magnetoplumbita; ND: Mineral não identificado; PB: óxido de chumbo; ZN: Óxido de Zinco; TR: Tremolita; V/E: Minerais de argila do tipo 2:1. 36
- Figura 07: Difratomogramas de raios - X pelo método do pó do resíduo R2 nas diferentes frações granulométricas da área de mineração da região de Adrianópolis-PR. AB: Albita; CA: Calcita; CU: Cloreto de Cobre; GA: Galena; MT: Monticelita; ND: Mineral não identificado; PB: Óxido de Chumbo; QZ: Quartzo; TR: Tremolita; V/E: Minerais de argila do tipo 2:1; ZN: Óxido de Zinco. 38
- Figura 08: Difratomogramas de raios - X pelo método do pó do resíduo R3 nas diferentes frações granulométricas da área de mineração da região de Adrianópolis-PR. CP: Cupitra; CT: Caulinita; Fe: Óxido de ferro; HM: Hematita; MG: Magnetita; MS: Muscovita; MT: Magnetoplumbita; QZ: Quartzo; Pb: Óxido de chumbo; Zn: Óxido de zinco. 39
- Figura 09: Mapa da localização de onde foram realizadas a maioria da coleta dos solos próximos de área de mineração da região de Adrianópolis – Pr. 62
- Figura 10: Difratomogramas de raios - X pelo método do pó das amostras TC-1, TC-2, TC-3, TC-4, TC-5, SP-1 e SP-2 dos solos coletados próximos à área de mineração em Adrianópolis-PR. AB: Albita; AG: Anglesita; CA: Calcita; CH: Chabazita; CS:

Cerusita; CT: Caulinita; MS: Muscovita; ND: Mineral não identificado; QZ: Quartzo; RT: Rutilo; TR: Tremolita; V/E: Minerais de argila do tipo 2:1..... 82

Figura 11: Difractogramas de raios-X pelo método do pó das amostras AN-1, AN-2, AN-3, AN-4, EM-1, MC-1 e PA-1 dos solos coletados próximos à área de mineração em Adrianópolis-PR. AB: Albita; CA: Calcita; CL: Clorita; CT: Caulinita; FD: Feldspato; MG: Magnetita; MS: Muscovita; QZ: Quartzo; RT: Rutilo; V/E: Minerais de argila do tipo 2:1; PB: Óxido de chumbo; ZN: Óxidos de zinco; TR: Tremolita; HB: Horniblenda..... 83

Figura 12: Difractogramas de raios - X pelo método do pó das amostras PA-2, PA-3, SE-1, SE-2, PR-1, PR-2, SD-1, SD-2 dos solos coletados próximos à área de mineração em Adrianópolis-PR. AB: Albita; CD: Cordierita; CL: Clorita; CT: Caulinita; FD: Feldspato; HM: Hematita; MN: Monetita; MS: Muscovita; Pb: Óxido de chumbo; QZ: Quartzo; RT: Rutilo; TR: Tremolita; V/E: Minerais de argila do tipo 2:1. 84

Figura 13: Teor de chumbo e zinco em mg kg^{-1} na parte aéreas das plantas coletadas em área de mineração na região de Adrianópolis – PR. 95

LISTA DE ABREVIATURAS

AB	-	Albita
AG	-	Anglesita
AN	-	Antropossolo
CA	-	Calcita
CB	-	Cesurisa
CD	-	Cordierita
CH	-	Chabazita
CL	-	Clorita
CP	-	Cuprita
CS	-	Cerusita
CT	-	Caulinita
Cu	-	Cloreto de cobre
DRX	-	Difratometria de raios-X
EDX	-	Fluorescência de raios-X
FD	-	Feldspato
FE	-	Óxido de ferro
GA	-	Galena
HB	-	Horniblenda
HM	-	Hematita
MG	-	Magnetita
MN	-	Monetita
MP	-	Magnetoplumbita
MS	-	Muscovita
MT	-	Monticelita
ND	-	Mineral não identificado
P.A.	-	Parte Aérea
PB	-	Óxido de chumbo
QZ	-	Quartzo
RT	-	Rutilo
TFSA	-	Terra Fina Seca ao Ar
TR	-	Tremolita
V/E	-	Minerais de argila do tipo 2:1
ZN	-	Óxido de zinco
TC	-	Tecnossolo
χ_{BF}	-	Susceptibilidade magnética por unidade de massa
χ_{FD}	-	Frequência dependente da susceptibilidade magnética

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	1
HIPÓTESE GERAL	3
OBJETIVO GERAL	3
CAPÍTULO 1:	4
Caracterização química e mineralógica das diferentes frações granulométricas dos resíduos de mineração.....	4
1.1 INTRODUÇÃO.....	7
1.1.1 Histórico da mineração e beneficiamento de chumbo no Vale do Ribeira	7
1.1.2 Drenagem ácida	10
1.1.3 Chumbo e Zinco	11
1.1 HIPÓTESE	13
1.2 OBJETIVOS.....	13
1.2 MATERIAL E METODOS.....	14
1.2.1 Área de estudo, amostragem e preparação das amostras.....	14
1.2.2 Análise dos teores solúveis e disponíveis de Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ca e Mg nos resíduos em suas diferentes frações.....	17
1.2.3 Determinação dos teores totais de Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ca e Mg em resíduo de mineração.....	18
1.2.4 Fluorescência de raios-X (FRX).....	18
1.2.5 Difractometria de raios – X (DRX).....	18
1.2.6 Quantificação dos minerais presentes nos resíduos e solos	19
1.2.7 Susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}).....	19
1.2.8 Análise estatística	20
1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
1.3.1 Distribuição granulométrica dos resíduos	21
1.3.2 Caracterização químicas dos resíduos	22
1.3.2.1 Valores de pH e teores totais de Pb e Zn nas diferentes frações granulométricas dos resíduos	22
1.3.2.2 Teores disponíveis de Pb e Zn nas diferentes frações granulométricas dos resíduos	24
1.3.2.3 Teores solúveis de Pb e Zn nas diferentes frações granulométricas dos resíduos	26
1.3.2.4 Correlação dos teores dos metais quantificados por Fluorescência de raios-X e Espectrofotômetro de Absorção Atômica.....	32
1.3.3 Caracterização mineralógica dos resíduos	34
1.3.4 Quantificação mineralógica dos resíduos.....	40
1.3 CONCLUSÕES.....	42
1.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	44
CAPÍTULO 2:	49

Caracterização química e mineralógica de solos e teores de metais pesados em plantas provenientes de área de mineração	49
2.1 INTRODUÇÃO.....	52
2.1.1 Fontes de Pb e Zn em áreas de mineração de chumbo.....	52
2.1.2 Processo de extração e beneficiamento do Pb.....	53
2.1.3 Atributos do solo que influenciam o comportamento de metais pesados	53
2.1.3.1 pH.....	57
2.1.3.2 Carbonatos.....	58
2.1.3.3 Ferro e manganês.....	59
2.1.3.4 Óxi-redução	59
2.1.4 Metais pesados nas plantas.....	60
2.2 HIPÓTESE	61
2.3 OBJETIVOS.....	61
2.4 MATERIAL E MÉTODOS.....	62
2.4.1 Área de estudo, amostragem e preparação das amostras.....	62
2.4.2 Determinação dos teores totais de Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ca e Mg em solos próximos a área de mineração	66
2.4.3 Análise dos teores disponíveis e solúveis de Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ca e Mg nos solos próximos a área de mineração	66
2.4.4 Difractometria de Raios – X (DRX)	67
2.4.5 Quantificação dos minerais presentes nos resíduos e solos	67
2.4.6 Determinação dos teores totais de Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ca e Mg nas raízes e parte aérea das plantas próxima a área de mineração.....	68
2.4.7 Análises estatística	68
2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
2.5.1 Caracterização química dos solos.....	69
2.5.1.1 Teores de chumbo e zinco nos solos, Antrossolos e Tecnossolos próximos a área de mineração de chumbo	69
2.5.2 Caracterização mineralógica dos solos.....	79
2.5.2.1 Quantificação dos minerais presentes nos solos contaminados	85
2.5.3 Susceptibilidade magnética por unidade de massa dos resíduos e solos próximos a área de mineração	90
2.5.4 Teor de metais nas plantas presentes na área de mineração.....	93
2.6 CONCLUSÕES.....	99
2.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
CONSIDERAÇÕES FINAIS	108

INTRODUÇÃO GERAL

Devido aos avanços tecnológicos das últimas décadas, a demanda por matérias primas para a produção de bens e consumo que atenda às necessidades da população cresceu em ritmo acelerado. Para suprir grande parte dessa demanda a exploração de minério, principalmente de metais metálicos, tornou-se uma atividade lucrativa e necessária. Áreas de mineração de metais metálicos são comuns no mundo todo, porém existe uma grande quantidade de mineradoras que foram desativadas pela escassez de matéria mineral ou interditadas por práticas errôneas que comprometem o ecossistema, deixando exposto ao ambiente uma gama de metais potencialmente tóxicos.

Metal pesado é um termo que representa elementos químicos que estão intimamente relacionados com poluição de solo, água, e a toxidez de plantas e animais. Porém, existem alguns elementos traços que são essenciais aos organismos vivos em baixas concentrações. Esses elementos apresentam algumas características importantes em sua dinâmica, como a facilidade em perder elétrons, são bons condutores de correntes elétricas, formar compostos sólidos de elevada dureza, poder participar de reações químicas junto à enzimas e apresentar densidade maior de 4 g cm^{-3} , ou possuir número atômico maior que 20, sendo sua toxidez dependente da sua concentração nos animais, plantas e solo.

O Brasil ocupa expressiva posição mundial na exploração e beneficiamento de minério no cenário mundial. Dentre os diversos lugares no país que realizam ou realizaram beneficiamento de minério destaca-se Adrianópolis, cidade situada no vale do Ribeira pertencente ao estado do Paraná. Nesse município ocorreu a extração e beneficiamento do chumbo por aproximadamente 40 anos, que tinha como objetivo principal a mineração do chumbo, porém prata, ouro e outros metais como o zinco era extraído de diversas minas da região. No ano de 1995 após cessar as atividades, a empresa Plumbum S/A deixou em seu pátio toneladas de resíduo que não foram tratadas devidamente. Portanto, tornou-se uma área de grande potencial em gerar prejuízo de contaminação ambiental e também a exposição da população a contaminantes nocivos à saúde humana, principalmente por Pb e Zn.

O solo é um recurso natural de suma importância para o funcionamento do ecossistema; no entanto sua contaminação por metais pesados tornou-se um problema, principalmente em países industrializados. A disponibilidade de metais pesados na natureza é

regida por diversos fatores, principalmente pelas reações químicas e biológicas, que independe se o metal está na fase sólida, solúvel, disponível ou orgânica.

A adsorção de metais pesados na fase mineral e orgânica do solo é influenciada diretamente pelo pH, capacidade de troca catiônica, teor de matéria orgânica, área superficial específica dos minerais, presença de minerais reativos como silicatos (em destaque os minerais de argila do tipo 2:1), óxidos de ferro, alumínio e manganês, fenômenos de oxidação e principalmente a presença de água disponível. Esses fatores regulam a presença dos metais pesados na solução do solo, podendo estar prontamente disponíveis as plantas e animais ou adsorvidos por complexos de esfera interna e externa passíveis de serem liberados ao ecossistema.

As plantas apresentam grande capacidade de liberar elementos químicos, devido a mudança da microrregião próxima às raízes, denominada rizosfera. Essas mudanças proporcionam influência no pH, no potencial redox e na liberação de compostos orgânicos de alto e baixo peso molecular, esses que são capazes de formar compostos quelantes com os metais pesados. O entendimento dos processos que apresentam influência na liberação de metais pesados e onde esses metais estão alocados em sistemas naturais torna-se ferramenta importante, pois indica o modo de ocorrência, disponibilidade biológica, disponibilidade físico-química, mobilização e transporte desses metais no ecossistema.

Partindo da premissa que o ecossistema é um conjunto formado entre os componentes bióticos (seres vivos) com os fatores abióticos numa determinada região e que os vegetais são a base de alimentação dos humanos e animais, entender os fenômenos químicos que ocorrem em solos contaminados é fundamental para tomada de decisões em prever a dinâmica desses contaminantes no solos e plantas, avaliar seus riscos para a saúde humana, e também na elaboração de planejamento de ações remediadoras para o ecossistema contaminado.

HIPÓTESE GERAL

A atividade industrial de exploração de Pb, Au, Ag entre outros metais na região de Adrianópolis – PR promoveu a contaminação dos recursos naturais, dado que o processo de exploração resultou no acúmulo de Pb e Zn no ambiente, tornando-o ambiente inapropriado para atividade humana. Os atributos químicos e mineralógicos dos resíduos derivados do processo de extração mineral, depositados em diferentes ambientes influenciam a dinâmica do Pb e Zn nos solos, disponibilidade para as plantas e a contaminação do lençol freático e rios da região.

OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi determinar os atributos químicos e mineralógicos dos resíduos gerados pelos processos de mineração, avaliar a dinâmica de Pb e Zn nos solos e a disponibilidade destes metais para as plantas.

CAPÍTULO 1:

Caracterização química e mineralógica das diferentes frações granulométricas dos
resíduos de mineração

Caracterização química e mineralógica das diferentes frações granulométricas dos resíduos de mineração

RESUMO

O Brasil ocupa posição mundial expressiva na exploração e beneficiamento de uma gama de minerais metálicos, colocando-se seguramente entre os seis mais importantes países mineradores do mundo. O estado do Paraná detém uma reserva de 99,1 mil toneladas de chumbo a ser explorada. A atividade industrial da mineração de metais pesados na região de Adrianópolis – PR exerceu expressiva fonte de contaminação dos recursos naturais, dado que os metais pesados tendem a se acumular no sistema natural, tornando o ambiente inapropriado para atividades humanas. Os resíduos oriundos da extração de metais pesados, depositados em diferentes ambientes da área de mineração apresentam potencial de contaminação dos solos e plantas que estão aos arredores da mineradora. Portanto, este capítulo teve como objetivo caracterizar os atributos químicos e mineralógicos dos resíduos e a sua disponibilidade de Pb e Zn às plantas presentes na área de mineração. Os resultados permitiram observar que os resíduos apresentam 75% da granulometria maior que 0,50 mm, porém a fração inferior a esse tamanho de partícula detém teores mais elevados de Pb, com valor médio de 163.188 mg kg⁻¹ de Pb. Já o resíduo depositado em aterro o comportamento é inverso, dado pelo processo de iluviação de partículas da camada de solo depositada. Também pode-se observar que quando ocorre maior concentração total de Pb no resíduo, maiores são as concentrações de Zn, Cu, Ca, Mg solúveis. As correlações entre o Zn e os teores Ca, Mg e Cu mostraram-se significativas positivas, indicando que o zinco solúvel está atrelado à minerais que apresentam esses elementos químicos na sua constituição mineralógica. Os difratogramas de raios-X mostraram grande variabilidade mineralógica, nos resíduos estudados, com a presença minerais de Pb e Zn e também de minerais silicatados com elevado potencial de reatividade, como as argilas do tipo 2:1, além da presença de calcita, feldspatos e plagioclásios. Os resíduos depositados nos arredores da área de mineração tiveram grande variação nos teores de Pb e Zn, atribuindo caráter de risco aos solos e águas próximos.

Palavras chave: Chumbo. Zinco. Metais pesados. Difratomia de raios-X.

ABSTRACT

Brazil occupies a significant world position in the exploration and processing of a wide range of metallic minerals, placing itself among the six most important mining countries in the world. The state of Paraná has a reserve of 99.1 thousand tons of lead to be exploited. The industrial activity of heavy metal mining in the region of Adrianópolis - PR exerted an expressive source of contamination of natural resources, since heavy metals tend to accumulate in the natural system, making the environment inappropriate for human activities. Residues from the extraction of heavy metals deposited in different environments of the mining area present potential for contamination of the soils and plants that are in the surroundings of the mining company. Therefore, this chapter had as objective to characterize the chemical and mineralogical attributes of the residues and their availability of Pb and Zn to the plants present in the mining area. The results allowed observing that the residues present 75% of the particle sizes are greater than 0.50 mm, but the fraction inferior to this particle size has higher levels of Pb, with a mean value of 163,188 mg kg⁻¹ of Pb. However, the residue deposited in the landfill is the reverse behavior, given by the process of illuviation of particles of deposited soil layer. It can also be observed that when higher total concentration of Pb occurs in the residue, the higher the concentrations of soluble Zn, Cu, Ca, Mg. Correlations between Zn and Ca, Mg and Cu contents were shown to be significant positive, indicating that soluble zinc is bound to the minerals that present these chemical elements in their mineralogical constitution. The X-rays diffractograms showed great mineralogical variability in the studied residues, with the presence of Pb and Zn minerals and also silicate minerals with high reactivity potential, such as 2:1 clays, in addition to the presence of calcite, feldspars and plagioclases. The residues deposited in the vicinity of the mining area had great variation in the Pb and Zn contents, attributing a risk character to some soils.

Keywords: Lead. Zinc. Heavy metal. X-ray diffraction

1.1 INTRODUÇÃO

1.1.1 Histórico da mineração e beneficiamento de chumbo no Vale do Ribeira

No período de 1980 a 2000 registrou-se aumento significativo na exploração das reservas minerais brasileiras, devido a diversas formas de minerais de minério presentes, dentre eles os que apresentam chumbo na sua constituição mineralógica (BARRETO, 2002). O estado do Paraná detém uma reserva de 99,1 mil toneladas de chumbo a ser explorada, grande parte desse minério está localizada nos municípios de Adrianópolis, Cerro Azul e Bocaiúva do Sul, que estão situadas no Vale do Ribeira. No entanto, este minério que se localiza na região do município de Adrianópolis (Vale do Ribeira) não apresenta boa qualidade, assim, provoca aumento no custo para realização de mineração mais efetiva (SILVA & TEIXEIRA, 2010).

Adrianópolis, no estado do Paraná, está localizada a aproximadamente 130 Km da capital Curitiba, mais precisamente no Vale do Ribeira e com uma população de cerca de 6.300 habitantes, segundo levantamento do IBGE (2016). Neste município funcionou durante muito tempo a usina Pumblum Mineração e Metalúrgica LDTA, que fazia o beneficiamento e refino de minérios de chumbo extraídos das minas da região. A extração de minério de chumbo na região do Vale do Ribeira atingiu aproximadamente 3 milhões de toneladas no período de 1918 a 1995, após beneficiamento, correspondeu a 1/3 da produção nacional de Pb neste período (CORSI & LANDIM, 2003).

O destino inadequado de resíduos gerados pelo processo de exploração comercial de metais pesados, como o chumbo, provoca sérios problemas ambientais onde se localiza a mineração. Inúmeras são as fontes potenciais de exposição humana à contaminação por chumbo, podendo ser de fontes industriais reconhecidas, até exposição inadvertidas e negligentes (CAPITANI et al., 2009). Nos últimos 40 anos de exploração e beneficiamento de minério, principalmente de chumbo, foi comum a disposição de resíduos no pátio da empresa e no solo da região, sem a aplicação de qualquer tratamento prévio para reduzir os impactos ambientais. Como a mineradora situa-se próximo ao Rio Ribeira, o risco de transporte de sedimentos em direção ao rio é grande, principalmente das frações mais finas (CORSI & LANDIM, 2003), diante disso, como medida preventiva, parte do resíduo foi transferido para um aterro, onde recebeu uma fina camada de solo.

A escolha da rocha a ser explorada ocorre quando existem nela minerais com altas concentrações do metal, de interesse, capaz de tornar sua mineração economicamente viável. Normalmente essas minas contêm outros tipos de metais presentes nas rochas, além do minério principal a ser explorado, permitindo a exploração e beneficiamento de diferentes metais (ALLOWAY, 2013). Segundo a Secretaria de Estado da Saúde do Paraná (SESA, 2008), o processo de extração e beneficiamento do minério a partir de rochas para obtenção de chumbo, prata e ouro na região de Adrianópolis realizado pela mineradora Plumbum, seguiu as etapas que estão apresentadas na figura 01.

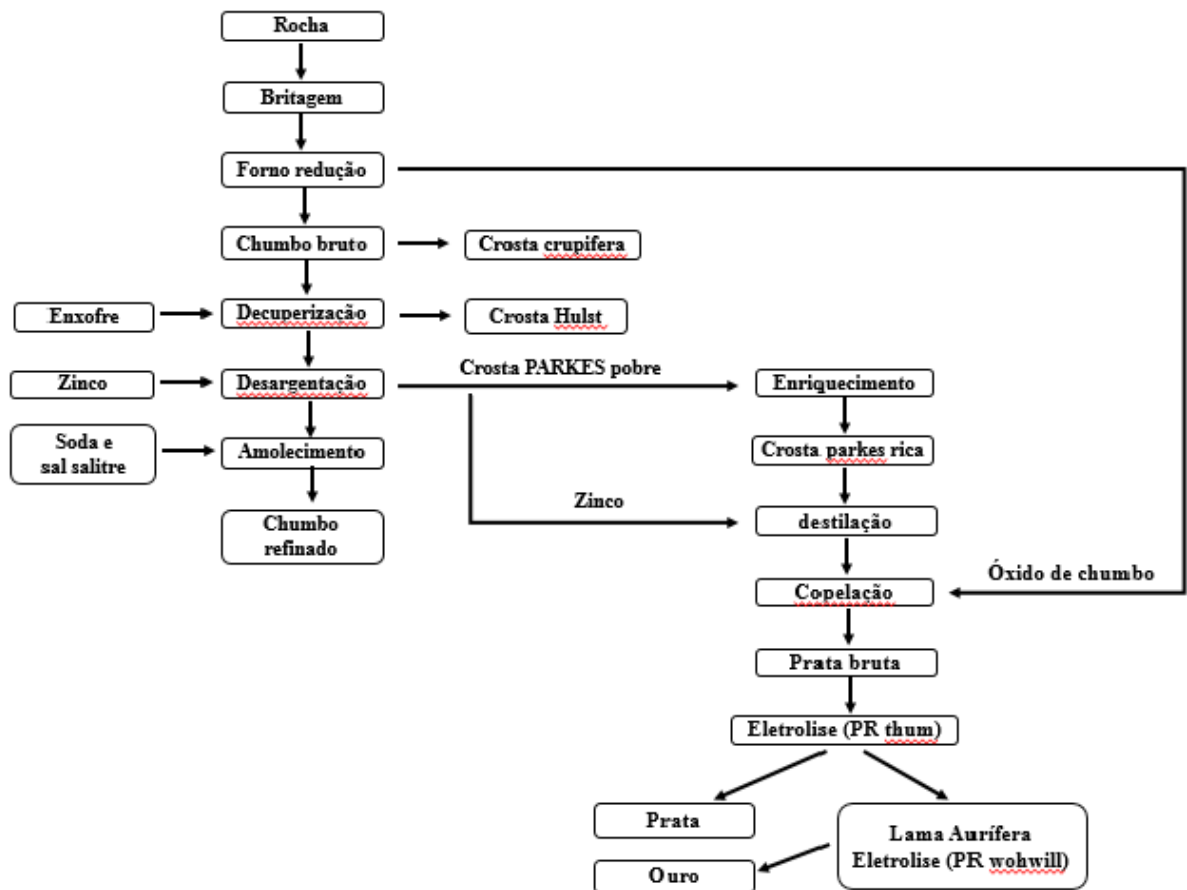


Figura 01: Processo industrial da extração e beneficiamento de chumbo (Pb), prata (Ag) e ouro (Au) da mineradora Plumbum.

Fonte: SESA (2008)

De acordo com SESA (2008) o processo de beneficiamentos seguiu as seguintes etapas e características:

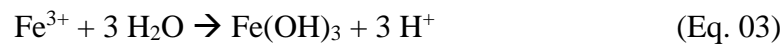
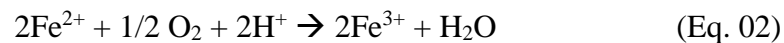
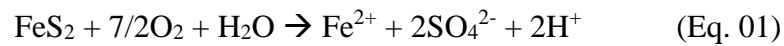
- i. Após o Pb sair do forno de redução a temperaturas elevadas, está dissolvido quantidades consideráveis de óxido e outros materiais que se separam por esfriamento. Então utiliza-se o primeiro tratamento, que se baseia em manter o chumbo a baixa temperatura para as impurezas acumularem no sobrenadante do banho. Assim são arrastados mecanicamente o óxido de chumbo e o chumbo metálico. Obtêm-se as crostas cupríferas.
- ii. Mesmo após a limpeza, da primeira etapa de extração (i), ainda contém impurezas metálicas que apresentam cobre, prata, arsênio, antimônio, zinco e estanho na sua constituição. Apesar de estarem em pequenas quantidades, esses minerais precisam ser separados para obtenção do chumbo refinado e se enquadrarem nas especificações internacionais de qualidade, não sendo permitido a presença superior a 0,002% dos metais citados.
- iii. Para a eliminação parcial do cobre, é adicionado enxofre junto com agitação. Deste modo, ocorre a formação de sulfeto de cobre que sobrenada o chumbo e é eliminado.
- iv. A prata e o cobre remanescente são separados com a adição de zinco metálico e agitação. Assim, formam compostos de zinco com prata e cobre que sobrenadam e são separados e retirados.
- v. O ouro devido a sua grande afinidade pelo zinco também é separado junto ao cobre e prata das etapas anteriores. Deste modo, nas etapas iii, iv e v é formado a crosta Parkes.
- vi. As outras impurezas contidas são eliminadas pela adição de soda, sal e nitrato. Os metais: estanho, antimônio, arsênico e zinco são oxidados pelo nitrato e reagem com a soda formando antimoniatos, que podem ser separados. Devido a baixa concentração destes elementos neste material, o processo de beneficiamento não é economicamente viável.
- vii. A crosta Parkes é tratada para que grande parte possa ser arrastada mecanicamente e separado para a retomada dos processos da refinaria. Assim, obtêm-se uma crosta Parkes rica no metal. A mesma é tratada em forno onde o zinco é destilado e recuperado parcialmente. Esse resíduo é tratado em cadinhos onde é retirado o restante de chumbo por oxidação.
- viii. A prata bruta, contendo cobre, ouro e algumas impurezas, é submetida a eletrólise seletiva, desta forma, obtêm-se a prata e ouro eletroliticamente puros.

1.1.2 Drenagem ácida

A falta de tecnologia mais eficiente na mineração de Pb no passado gerou o descarte de resíduos contendo elevada concentração do principal metal de interesse da mineradora (Pb), tornando-o importante fonte de poluição. Esses resíduos, normalmente na forma de sulfetos, que com o intemperismo, oxidam dando origem a drenagens ácidas, que promovem a solubilização e mobilidade de metais catiônicos. Por esse fato, esse tipo de atividade destaca-se por sua grande capacidade de contaminação ambiental (ALLOWAY, 2013).

O mineral mais comum que favorece essa drenagem ácida é a pirita (FeS_2), porém outros sulfetos metálicos também apresentam grande potencial para tal fenômeno, como a galena (PbS) (SALOMONS, 1995).

Como exemplo destaca-se a extração da pirita:

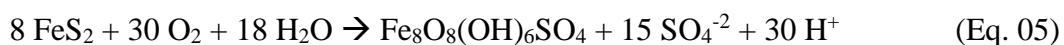


Neste exemplo utilizado por Salomons (1995) observa-se primeiro a oxidação da pirita, quando em contato com a água leva a formação de sulfato, com a liberação de ferro reduzido e íons de H^+ (equação 1). Na sequência o ferro é oxidado pelo oxigênio da atmosfera, e junto ao H^+ a formação de uma molécula de água (equação 2). Por último, o ferro oxidado interage com 3 moléculas de H_2O para a formação de hidróxido de ferro e mais 3 H^+ (equação 3), aumentando a acidez no ambiente.

Pensando que possivelmente a calcita está presente em muitos solos e que a sua reação de solubilização é relativamente rápida, Salomons (1995) discute que são necessários dois moles de carbonato de cálcio (CaCO_3) para neutralizar a acidez gerada por um mol de pirita (FeS), como está representado na equação 04. Lembrando que o produto da dissociação do carbonato também interage com o ferro para a formação de hidróxidos de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Reimondi et al., (2015) salienta a importância do pH na drenagem ácida, e cita que pH alcalino a formação da drenagem ácida é impedida, porém, quando o pH se aproxima da neutralidade ocorre a liberação de metais para a solução.



Outro mineral comumente encontrado como mineral de ferro secundário em ambientes ácido com a presença de pirita, é a schwertmanita, que apresenta fórmula ideal como $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (REGENSPURG et al., 2004). No entanto sua fórmula e formação podem mudar, dependendo da concentração de sulfato e do pH, e precipitações pluviométricas sazonais (MURAD & ROJIK, 2004). Em pH na faixa de 2,8 a 4,5 originam-se, preferencialmente, a schwertmanita, no entanto também ocorre a formação da goethita; já em pH entre 4,5 e 6,5 ocorre a formação da ferrihidrita e da schwertmanita (BIGHAM et al., 1996). A equação 5 mostra a formação da schwertmanita.



Segundo Murad e Rojik (2004), a identificação da schwertmanita por difratometria de raios -X e espectroscopia Mossbauer é complicada, devido ao seu tamanho de partícula, que muitas vezes são menores que 10 nm. Os mesmos autores citam que, por apresentarem pequeno tamanho de partícula e grande área superficial específica, esses minerais podem adsorver quantidades significativas de elementos liberados durante o processo de intemperismo.

Muitos trabalhos têm mostrado expressiva contaminação de Pb e Zn aos arredores da mineradora Plumbum, principalmente nas pilhas de resíduos espalhados pelo pátio (ANDRADE et al., 2009a; ANDRADE et al., 2009b; BARROS et al., 2010a; BARROS et al., 2010b; KUMMER et al., 2011; KUMMER et al., 2013; PIEDDADE et al., 2014), isso tem causado grande impacto na contaminação de solo e água da região, com capacidade de atingir a cadeia produtiva vegetal e animal e conseqüentemente a chegar ao ser humano (PAOLIELO et al. 2002).

1.1.3 Chumbo e Zinco

O chumbo é um metal de número atômico 82, símbolo Pb; apresenta coloração cinza prateada, é altamente resistente a corrosão, porém é solúvel em ácido sulfúrico e nítrico a quente (WHO, 1989). Na sua forma usual inorgânica apresenta valência 2^+ , mas também pode apresentar valência 4^+ . É um elemento com elevado potencial tóxico pela quantidade e

severidade de seus efeitos no organismo humano e no meio ambiente (CUNHA, 2003), devido sua solubilidade variável, que depende do composto com que está ligado, como é o caso dos sais de nitrato e cloreto que são mais solúveis (WHO, 1989).

O chumbo ocorre em uma variedade de minerais sendo a galena (PbS), a cerusita (PbCO₃) e a anglesita (PbSO₄) os mais comuns e importantes no beneficiamento do metal. A galena é a fonte mais importante de chumbo oriundo da rocha. Ocorre principalmente em depósitos associados a outros minerais, particularmente aqueles contendo zinco. O minério misto de chumbo e zinco representa cerca de 70% do total de suprimentos de chumbo primário. Os minérios contendo principalmente chumbo representam cerca de 20% e os restantes 10% são obtidos como um subproduto de outros depósitos, como depósitos de zinco (WHO, 1995; KABATA- PENDIAS, 2011). As proporções de vários metais podem diferir nos minérios de diferentes países. A prata é o mais importante dos outros metais freqüentemente presentes em depósitos de chumbo, mas o cobre também pode estar presente em concentrações altas o suficiente para serem comercialmente importantes. Outros constituintes menores que podem estar associados aos minérios de chumbo são: ouro, prata, bismuto, antimônio, arsênico, cádmio, estanho, gálio, tálio, índio, germânio e telúrio (WHO, 1995; KABATA- PENDIAS, 2011).

O zinco faz parte do grupo dos metais não ferrosos, ocorre em abundância na crosta terrestre, quase sempre, associados aos depósitos de sulfetos. Os minerais com importância para a extração e beneficiamento do zinco são: franklinita (ZnFe₂O₄), zincita (ZnO), wurtzita (ZnFeS), esfalerita (ZnS), entre outros. Apresenta propriedade anticorrosivas e facilidade de realizar ligações com outros elementos químicos, tornando-o importante na preservação de outros matérias (ferro e aço) e para a formação de ligas metálicas resistentes (DNPM, 2015).

A contaminação do ecossistema por zinco pode ocorrer pela deposição atmosférica (transporte pelo vento), utilização de lodo de esgoto no solo, transporte de rejeitos de área de mineração e pela alta concentração do metal no material de origem do solo (MERTENS & SMOLDERS, 2013). As fontes antropogênicas de contaminação de Zn, é na maior parte, ocasionada pela indústria metalúrgica e depois pelo manejo agrícola. Práticas como a adição de cal (cálcio) e matéria orgânica (lodos e esterco) possibilitam a formação de complexos solúveis, assim tornando o metal móvel no solo e prontamente disponíveis para as plantas (KABATA-PENDIAS, 2011).

1.1 HIPÓTESE

As diferentes frações dos resíduos oriundos da mineração do chumbo e depositados em diferentes ambientes apresentam potencial de contaminação dos solos por metais pesados nos arredores da mineradora.

1.2 OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

- Caracterizar os atributos químicos, mineralógicos e a disponibilidade de Pb e Zn dos resíduos em suas diferentes frações granulométricas (> 2,00 mm; entre 2,00 e 1,00 mm; entre 1,00 e 0,50 mm; entre 0,50 e 0,25 mm; entre 0,25 e 0,12 mm; entre 0,12 e 0,053 mm; e < 0,053 mm)

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os atributos químicos e mineralógicos do resíduo depositado em diferentes ambientes, bem como o comportamento destes
- Avaliar os teores totais, solúveis e disponíveis de Pb e Zn nas diferentes frações granulométricas do resíduo depositado em aterro em diferentes ambientes da área industrial de mineração.

1.2 MATERIAL E METODOS

1.2.1 Área de estudo, amostragem e preparação das amostras

A obtenção dos dados foi realizada na Universidade Estadual de Maringá (UEM), no Laboratório de Caracterização e Reciclagem de Resíduos (LCRR) e no Laboratório de Química e Mineralogia de Solo (LQMS) pertencentes ao Centro de Ciências Agrárias (CCA) do Departamento de Agronomia (DAG).

Para o presente estudo foram amostrados resíduos, próximo à área de mineração abandonada, que é localizada em Adrianópolis, na região do Vale do Ribeira no estado do Paraná (figura 02), entre as latitudes 24°40'S e longitudes 48°54'W. A mineradora tinha como objetivo principal a extração de chumbo para fins comerciais. Essa região apresenta o clima subtropical (Cfa) segundo classificação de Köppen e Geiger (1928), com temperaturas média no verão de ~22 °C e temperaturas mais amenas no inverno em média de ~14 °C, pluviosidade ao longo do ano de 1300 mm, com regime irregular, sendo no verão o período de maior precipitação, de 500 a 600 mm (IAPAR, 2019).

Foi realizada coleta de dois resíduos proveniente do pátio da área de beneficiamento do minério e outro resíduo derivado do aterro próximo a área de beneficiamento, sendo eles: i) no pátio da empresa (R1); ii) dentro de “bacias” que sofriam alagamento (R2), portanto processos de oxidação e redução; iii) no aterro (R3) próximo a indústria (figura 03). Na tabela 01 estão apresentadas as características visuais do ambiente onde foram realizadas as coletas das amostras.

Esses resíduos foram submetidos a fracionamento granulométrico em 7 tamanhos diferentes de partículas utilizando peneiras com as seguintes aberturas: 2,00; 1,00; 0,50; 0,25; 0,125; 0,053 e <0,053 mm. Para a separação completa das frações, o material foi submetido a dispersão ultrassônica em equipamento Bandelin SONOPLUS com potência de 30W por 5 minutos, repetido por 4 vezes com água deionizada e após, o material foi seco em estufa a 70° C por 24 horas.

a



b



Figura 02: Localização do município de Adrianópolis no estado do Paraná (a) e da empresa mineradora no município de Adrianópolis, no Vale do Ribeira (b) (Fonte:

Adaptado de Google Earth, 2018)



Figura 03: Baias onde era depositado o resíduo após processo de extração (a), resíduo a ser encaminhado para o aterro (b), baia onde era depositado o resíduo com acúmulo de água (c), pilha de resíduo no pátio da mineradora (d), aterro sanitário para deposição do resíduo (e) e resíduo recoberto com uma camada de aproximadamente 40 cm de solo na área do aterro (f).

Tabela 01: Identificação dos resíduos coletados no pátio da mineradora

Ponto	Descrição
R1	Resíduo coletado em local de disposição industrial antes de serem encaminhado ao aterro, onde ocorre acúmulo de água da chuva.
R2	Resíduo coletado dentro de baias de disposição dos resíduos industriais. Local com acúmulo de água que seca com o tempo, tornando um local com ocorrência de oxidação-redução.
R3	Resíduo coletado na área de disposição de resíduos industriais – Aterro. Resíduo depositado no aterro durante um longo período. Posteriormente o aterro foi coberto com uma camada de ~20cm de solo da região.

1.2.2 Análise dos teores solúveis e disponíveis de Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ca e Mg nos resíduos em suas diferentes frações

Para a quantificação dos teores de metais pesados nas frações disponível e solúvel, as amostras foram submetidas a diferentes extratores com diferentes capacidades de extração.

Para a determinação do teor solúvel dos metais foi utilizando 2,0 gramas do resíduo em 50 mL de água deionizada, mantidas por 10 minutos em agitação a 160 rpm em mesa agitadora horizontal (TECNAL, TE-1401) e mantidas por 30 minutos de descanso, posteriormente filtradas em papel filtro quantitativo JP40, com porosidade de 25 µm e cinza de 0,00009g da marca QUANTY. Os extratos foram acondicionados em frascos de polietileno (100 mL) para posterior análise dos teores de Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ca e Mg em espectrofotômetro de absorção atômica, marca e modelo Perkin Elmer Pinaacle 900F, utilizando-se para determinação desses elementos a chama de ar acetileno.

O teor disponível dos elementos Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ca e Mg nos diferentes resíduos foi determinados utilizando 2,5 gramas de resíduo em 50 mL de extrator Mehlich-1 ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + 0,025 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ mol L}^{-1}$), que posteriormente foi submetido a agitação mecânica por 10 minutos em mesa agitadora horizontal (TECNAL, TE-1401) a 160 rpm e após descanso de 30 min, o sobrenadante junto ao material foi filtrado em papel filtro quantitativo (QUANTY, porosidade de 25 µm e cinza de 0,00009g) . Posteriormente, os extratos foram armazenados em fracos de polietileno de 100 mL e foram determinadas as concentrações de Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ca e Mg, em um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer Pinaacle 900F, utilizando-se chama de ar-acetileno para a leitura destes elementos.

1.2.3 Determinação dos teores totais de Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ca e Mg em resíduo de mineração

As diferentes frações granulométricas dos resíduos foram submetidos a extração dos teores totais de Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ca e Mg pelo método da água régia (mistura de HNO₃ + HCl concentrado, na proporção de 1 para 3) a quente utilizando bloco digestor. Nesta extração foram utilizados 500 mg de cada fração granulométrica, acondicionadas em tubos de digestão de vidro de 75 mL. Para extração, utilizaram-se 10 mL da solução (água régia) que foi submetida a aquecimento até que a temperatura chegasse a 250° C em bloco digestor marca TECNAL, modelo TE 007mp, e mantido a essa temperatura por 1 hora. Após as amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo JP40, com porosidade de 25 µm e cinza de 0.0009 g da marca QUANTY, o extrato resultante da lavagem foi retirada uma alíquota e acondicionado em frasco de vidro tipo âmbar. Dos extratos foram determinados os teores de Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ca e Mg em espectrofotômetro de absorção atômica marca Perkin Elmer, modelo Pinaacle 900F, utilizando-se chama de ar-acetileno.

1.2.4 Fluorescência de raios-X (FRX)

A fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica de não destrutiva, de alta sensibilidade e de rápido resultado, que permite simultaneamente a análise qualitativa e quantitativa de um grande número de elementos em solos (JANG, 2010). Após realizadas as análises de DRX as amostras dos resíduos em suas diferentes frações granulométricas foram submetidas a determinação dos componentes principais utilizando a técnica de fluorescência de raios-X. A caracterização quali-quantitativa das amostras utilizando técnica de Fluorescência de raios-X foram realizadas no Laboratório de Física Nuclear aplicada – LFNA pertencente ao departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

1.2.5 Difratomia de raios – X (DRX)

A identificação e avaliação da distribuição qualitativa e quantitativa dos minerais presentes nos resíduos em suas diferentes frações granulométricas, foi realizada através de difratometria de raios – X pelo método do pó.

As diferentes frações granulométricas foram maceradas em almofariz com pistilo, ambos de ágata, até que a granulometria estivesse menor que 0,053 mm, posteriormente o material fino foi acondicionado em lâmina de alumínio e submetidos a difração de raios-x (DRX). Os DRXs foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, do Complexo de Centrais Analíticas – COMCAP, da Universidade Estadual de Maringá. Utilizou-se radiação $\text{CoK}\alpha$ e monocromador de grafite, operando a 30 mA e 40 kV, com varredura escalonada de $0,02^\circ 2\theta$ por 1,2 segundos em amplitude de 5 a $80^\circ 2\theta$.

A identificação das espécies minerais presentes nas amostras foi efetuada com auxílio do programa computacional *X'pertHighscore Plus PANalytical®*.

1.2.6 Quantificação dos minerais presentes nos resíduos e solos

A quantificação dos minerais presentes nas diferentes frações granulométricas dos resíduos foi realizada seguindo a metodologia proposta por Costa et al. (1999), com modificações. Os minerais presentes nas amostras foram identificados pelo programa *X'pert High Score* e a distribuição semi-quantitativa de cada espécie mineral foi estimada de acordo com a área relativa dos reflexos determinada pelo *X'pert High Score*, conforme equação 06.

$$M1 = \text{área M1}/(\text{área M1} + \text{área M2} + \text{área M3} \dots \text{área Mn}) \times 100 \quad (\text{Eq. 06})$$

Onde:

M1: mineral a ser quantificado

M2: segundo mineral identificado

M3: terceiro mineral identificado

Mn: último mineral identificado

1.2.7 Susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF})

A susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) objetiva mensurar uma das mais importantes grandezas físicas no que se refere à materiais magnéticos. Em particular, sua determinação pode revelar características tais como a ocorrência de transições de fase, ou a

existência de estados com ordenamento magnético, com ou sem magnetização resultante (LI et al., 2014).

Dados de suscetibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) foram obtidos através do volume de 10 cm³ das diferentes frações granulométricas dos resíduos e posteriormente obtidos a massa em balança analítica (marca Gehaka, precisão de 0,0001g) e acondicionados em frascos de polietileno. As amostras foram submetidas a um fraco campo magnético alternado em um equipamento Bartington MS2 (BARTINGTON Instrument LTD, Oxford, Inglaterra), com um sensor Bartington MS2B acoplado.

A suscetibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) foi determinada em baixa frequência (BF =0,46 kHz) e calculada pela equação 07.

$$\chi_{BF} (10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}) = (\chi_{BF} \times 10) \text{ m}^{-1} \quad (\text{Eq. 07})$$

Onde:

χ_{BF} : susceptibilidade magnética por unidade de massa em baixa frequência;

m: massa de amostra correspondente aos 10 cm³ de amostra.

Para a determinação da frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}) foram realizadas medidas nas mesmas amostras em alta frequência (AF=0,46 kHz) e calculado conforme equação 08.

$$\chi_{FD}\% = 100 \times (\chi_{BF} - \chi_{AF}) \chi_{BF}^{-1} \quad (\text{Eq. 08})$$

Onde:

χ_{BF} : susceptibilidade magnética em baixa frequência;

χ_{AF} : susceptibilidade magnética em alta frequência.

1.2.8 Análise estatística

Os dados obtidos nas diferentes determinações foram submetidos à análise de variância e teste de correlações, utilizando as rotinas CORR com auxílio do pacote estatístico SAS (SAS, 1999).

1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.3.1 Distribuição granulométrica dos resíduos

Em todo os resíduos analisados a fração granulométrica $> 0,50$ mm concentra-se aproximadamente 75% de todo o volume (figura 04). Já a fração mais fina corresponde a aproximadamente os outros 25%. Essa diferença granulométrica ocorre devido ao procedimento industrial adotado no processo de extração e beneficiamento do minério, que como resultado final gerou resíduo de maior diâmetro.

No processo de mineração, o chumbo é separado por decantação conforme o material é resfriado e posterior utilização de tratamentos para obtenção do produto com a qualidade requerida internacionalmente (SESA, 2008). No entanto, o material desta região não apresenta boa qualidade, e conseqüentemente o aumento do custo de produção (Silva e Teixeira 2010). Estudo de rejeito de mineração em minas do Marrocos mostra que com a tecnologia adotada na mineradora em estudo não existe partículas maiores que 2 mm, com o objetivo de torna-los o mais estéril possível (IAVAZZO et al., 2012). Deste modo, os dados deste trabalho mostram a ineficiência no processo de extração do chumbo, pois nas partículas mais finas do rejeito ($< 0,50$ mm) foram encontrados os maiores teores de Pb (discutido adiante). Já para a extração do zinco os procedimentos utilizados mostraram-se mais eficazes, com menores teores de Zn nas frações granulométricas inferiores a 0,50 mm (discutido adiante).

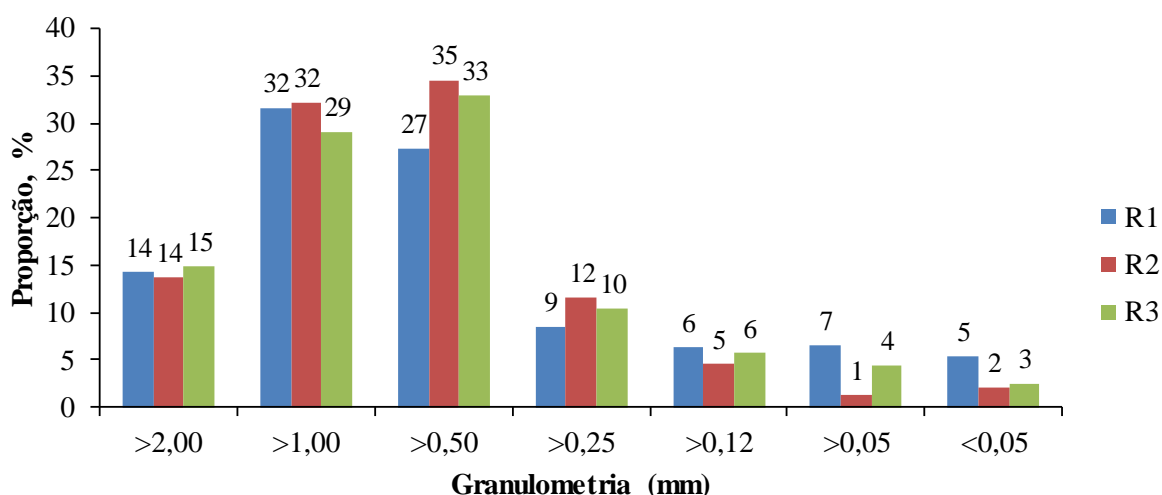


Figura 04: Distribuição granulométrica dos resíduos encontrados em área de mineração da região de Adrianópolis – Pr. (R1: resíduo coletado em local de disposição industrial; R2: resíduo coletado dentro de baias de disposição de resíduos; R3: resíduo coletado na área de aterro)

1.3.2 Caracterização químicas dos resíduos

1.3.2.1 Valores de pH e teores totais de Pb e Zn nas diferentes frações granulométricas dos resíduos

Após o fracionamento, foram realizadas nas frações granulométricas as análises dos valores de pH e dos teores totais de chumbo e zinco (tabela 02).

Valores de pH em resíduos oriundos da mineração são importantes para avaliar a solubilidade de metais residuais, pois, para o Pb e Zn pH abaixo da neutralidade quase sempre ocorre a liberação desses cátions para o ecossistema (REIMONDI, et al, 2015). Os dados de pH do resíduo R1 não apresentaram grande variação entre os diferentes tamanhos de partículas, com valor médio de 6,8 (tabela 02). Os outros resíduos apresentaram valores médios de pH igual a 7,8 para as frações > 0,125mm e 8,3 para frações <0,125mm. Os resíduos R2 e R3 apresentaram pH acima da neutralidade, mostrando a impossibilidade de formação de drenagem ácida. Valores mais elevados de pH é devido a presença de carbonatos derivada da rocha de onde os metais são extraídos, como a calcita (CaCO_3) e cerussita (PbCO_3) (IAVAZZO et al., 2012), e desta forma ocorre a formação de complexos entre o Pb e Zn livres com ânions OH^- , reduzindo a concentração dos metais livre em solução (AMARAL SOBRINHO et al., 2009).

Os maiores teores totais de Pb das amostras R1 e R2 estão concentrados nas frações mais finas, o que corrobora com os dados obtidos por Coltro et al. (2017). O resíduo R1 apresentou média de 78.438 mg kg^{-1} do metal para as frações >0,50 mm e média de 163.188 mg kg^{-1} para as frações inferiores. A amplitude do teor de Pb no R1 é entre 67.077 a 184.014 mg kg^{-1} para as frações entre 1 e 0,50 mm e entre 0,250 e 0,125 mm, respectivamente, que equivale a uma variação de 174%.

O resíduo R2 apresentou teores de Pb total ~3,5 vezes menores que o resíduo R1, com média entre todas os tamanhos de partículas de 35.736 mg kg^{-1} de Pb. O mesmo resíduo teve amplitude do teor de Pb^{+2} de 26.812 a 46.635 mg kg^{-1} para as frações entre 2 e 1 mm e 0,125 e 0,053 mm, respectivamente, que resulta em uma variação de 74% entre os teores de chumbo presente nas diferentes frações granulométricas do mesmo resíduo.

Assim, os maiores teores de Pb encontrados estão presentes nas frações de menor diâmetro dos resíduos R1 e R2, o que torna esses resíduos passíveis de serem fontes de contaminação, pois, segundo Othmani et al., (2015), é comum a distribuição das frações mais

finas dos resíduos pelo vento, e que esse fenômeno pode gerar a contaminação de solos e águas a longas distância, e até atingir seres humanos e animais pela inalação da poeira do resíduo.

O resíduo R3 apresentou diferença quando comparado aos outros resíduos, pois, maiores teores de chumbo foram quantificados nas frações mais grosseiras. O teor médio de Pb para as frações >0,125 mm foi de 40.875 mg kg⁻¹, enquanto o teor médio de 20.364 mg kg⁻¹ foi quantificado para as frações <0,125 mm, com uma variação de 125%. Esse comportamento inverso aos demais resíduos (R1 e R2) pode ser explicado pelo fato desse material ser proveniente de área de aterro, portanto, houve um processo de iluviação, ou seja, translocação de partícula de solo depositado na base para as camadas inferiores, que diluiu a concentração final do teor total de chumbo pela presença de outros minerais. Porém, mesmo com o processo de iluviação o resíduo depositado no aterro (R3) apresentou alto teor de Pb em todas as diferentes frações granulométricas, mostrando que o material presente neste ambiente ainda apresenta grande potencial de contaminação do ecossistema.

Os teores totais de chumbo apresentaram correlação significativa negativa (tabela 03) com o teor total de cálcio ($r = -0,57$; $p < 0,01$), ferro total ($r = -0,55$; $p < 0,01$) e manganês total ($-0,69$; $p < 0,001$), ou seja, quanto maiores as concentrações de Ca, Fe e Mn menor a concentração de chumbo total presente nas amostras dos resíduos nas diferentes granulometrias.

As correlações dos teores totais de chumbo mostraram-se significativas positivas com os teores disponíveis de cobre ($r = 0,94$; $p < 0,001$) e disponível de chumbo ($r = 0,56$ $p < 0,01$). Já para os teores disponíveis de ferro ($r = -0,62$; $p < 0,01$) e manganês ($r = -0,57$ $p < 0,01$) as correlações foram significativas negativas. As correlações do teor total de chumbo com os teores solúveis (água) de chumbo ($r = 0,88$; $p < 0,001$) zinco ($r = 0,87$; $p < 0,001$), cobre ($r = 0,94$; $p < 0,001$) cálcio ($r = 0,89$; $p < 0,001$) e magnésio ($r = 0,88$ $p < 0,001$) foram significativas positivas. Essas correlações mostram que quanto maiores a concentração de chumbo total no resíduo maior também é a liberação de desses elementos, dado que a atividade de mineração com a ação em conjunta aos processos de intemperismo imposta pelo ambiente, potencializa a liberação de elementos químicos para o ecossistema (SALOMONS, 1995).

Outro metal em grande quantidade encontrado nos resíduos é o zinco. A amostra R1 apresentou variação de 369% entre as frações, com teor médio de 100.486 e 31.331 mg kg⁻¹ nas frações >0,250 mm e <0,250 mm, respectivamente. Já a amostra R2 apresentou menor

variação, que foi de 84%, com amplitude de 74.491 a 40.530 mg kg⁻¹ nas frações >0,053 mm e <0,053 mm, respectivamente. O teor médio foi de 62.998 mg kg⁻¹.

A amostra R3 apresenta menores teores de zinco nas menores frações do resíduo, com amplitude de 37.215 a 147.633 mg kg⁻¹ de Zn²⁺ nas frações <0,053 mm e >0,50 mm, respectivamente, portanto variação de 297% entre as diferentes frações.

Os teores totais de zinco apresentaram correlação significativa positiva com os teores de manganês total ($r = 0,50$; $p < 0,05$), cálcio total ($r = 0,57$; $p < 0,01$) e ferro solúvel ($r = 0,57$; $p < 0,01$). Essas correlações mostram que o zinco está associado ao cálcio e o manganês, e que possivelmente eles fazem parte dos minerais constituintes das rochas de onde são extraídos o zinco, como pode ser observado na tabela 02. E também, é possível afirmar que a presença de ferro solúvel é devido a natureza geoquímica deste elemento.

O teor de zinco total apresentou correlação significativa negativa com o teor de zinco solúvel ($r = -0,52$; $p < 0,05$), cálcio e magnésio disponíveis ($r = -0,58$; $p < 0,01$; $r = -0,53$; $p < 0,01$) e cobre total ($r = -0,43$; $p < 0,05$). A correlação negativa dos teores de Zn solúvel, Ca e Mg disponíveis reforça a presença desses elementos na rocha onde são extraídos os metais comerciais (GUIMARÃES, 2007) e a sua baixa solubilidade no ambiente. Portanto quanto maior a presença de zinco nos resíduos menor os teores disponíveis de cálcio e magnésio, e também do zinco solúvel.

O processo extração e beneficiamento do Pb no pela Plumbum S/A não foi realizado de forma apropriada, ao passo que os resíduos oriundos do processo apresentam grande concentrações de metais pesados que estão passíveis de contaminar o ecossistema da região.

1.3.2.2 Teores disponíveis de Pb e Zn nas diferentes frações granulométricas dos resíduos

Para a quantificação dos teores disponíveis de Pb e Zn nos resíduos, foi utilizado o extrator ácido Mehlich-1. Esse extrator é comumente utilizado na agricultura para a extração de metais, como: Zn, Cu, Fe e Mn, além de P e K, pois simula a extração destes elementos químicos pelas raízes das plantas, ou seja, simula os teores de chumbo e zinco que pode ser absorvido pelas plantas ou simplesmente disponibilizados no ecossistema pelos exsudados radiculares. Os valores de Pb⁺² obtidos por essa extração estão apresentados na tabela 02.

O resíduo R1 apresentou maiores valores de Pb (Mehlich-1) em todas as frações quando comparados aos outros resíduos estudados, com variação de 1.572% dentre os teores

do elemento nas diferentes frações granulométricas. As frações maiores que 0,50 mm apresentaram em média de 695 mg kg⁻¹ de Pb, já a frações entre 0,50 mm e >0,053 mm apresentaram, média de 1.705 mg kg⁻¹ de Pb. Enquanto que a fração < 0,053 mm apresentou maior valor de Pb disponível, com valor médio de 10.904 mg kg⁻¹ entre as duplicatas. Fica evidente que a fração mais fina deste resíduo tem alta capacidade de disponibilidade de Pb²⁺. No entanto, essa fração tem uma representação muito pequena no resíduo R1, que corresponde a aproximadamente 5% (tabela 02).

O resíduo R2 foi o que apresentou a menor variação entre os teores disponíveis (tabela 02), No entanto verificou-se uma variação de 109% entre os teores encontrados nas diferentes frações granulométricas que foram de 223 mg kg⁻¹ para a fração entre 1 e 0,50 mm, e de 467 mg kg⁻¹ para a fração entre 0,25 e 0,125 mm. O resíduo R3 apresentou variação dos teores de 161%, com amplitude de 250 mg kg⁻¹ para fração <0,053 mm e 654 mg kg⁻¹ para fração >0,053 mm, reforçando o efeito de diluição que a fração argila do solo proporciona no valor final de Pb disponível.

Foram encontradas correlações significativas negativas do Pb disponível com os teores totais de Fe, Mn, Ca e Fe disponível (tabela 03). Esse fato está relacionado a dissolução dos carbonatos, que aumentam o pH da solução e favorecem a imobilização do Pb (OTHMANI et al., 2015) e pela formação de complexo de esfera interna (CEI) com os óxidos de ferro e manganês (MERTENS & SMOLDERS, 2011; KOSEMODEL et al., 2016), que são os principais adsorvedores de Pb (McBRIDE, 1994). Este comportamento faz com que o Pb seja pouco móvel, uma vez que formação CEI são menos reversíveis que as ligações de troca iônica (SPOSITO, 2008). Deste modo, pode-se afirmar que a presença de Fe e Mn nos minerais da extração do Pb diminuem a disponibilidade de Pb²⁺ para as plantas

Os teores de Pb²⁺ disponíveis (Mehlich-1) apresentaram correlação significativa positiva com os teores solúveis de chumbo ($r = 0,49$ $p < 0,05$), zinco ($r = 0,79$ $p < 0,001$), cobre ($r = 0,58$ $p < 0,01$), ferro ($r = 0,57$ $p < 0,01$), cálcio ($r = 0,74$ $p < 0,001$) e magnésio ($r = 0,73$ $p < 0,001$). Esses valores mostram que quando o chumbo está disponível outros elementos químicos também estão, como é o caso do Zn e do Cu. As correlações positivas com o Fe, Ca e Mg mostram que o Pb está associado aos óxidos de ferro e aos carbonatos em condições próximas ao pH neutro, porém quando submetidos a uma solução ácido esses complexos se dissociam, tornando esses metais pesados disponíveis (OTHMANI et al., 2015).

Os teores de zinco disponíveis (tabela 02) foram altos para os três resíduos analisados, quando comparados aos valores do teor total no metal estipulados pela Cetesb

(2005). Os resíduos R1 e R2 apresentaram valores médios de 4.449 e 2.865 mg kg⁻¹ de Zn, respectivamente. Os dois resíduos citados mostraram distribuição uniforme para os teores de Zn nas diferentes frações granulométricas, no entanto, destaca-se o teor da fração <0,053 mm que apresentou o menor teor (2.782 mg kg⁻¹), comportamento contrário quando comparado ao teor de chumbo disponível.

O resíduo R3, apresentou teor médio de 8.625 mg kg⁻¹ de Zn²⁺. As frações entre 2 e 1 mm, 1 e 0,50 mm e <0,053 mm apresentaram média de 14.031 mg kg⁻¹ de Zn²⁺ disponível. Esse comportamento mostra a influência da solução do solo (que recobre o aterro) na disponibilidade deste metal, e que as frações mais grosseiras apresentam uma grande quantidade no metal disponível; portanto, têm alto potencial de fornecer Zn para o ambiente por um longo período de tempo.

Os teores de zinco disponíveis apresentaram correlação significativa e positiva somente com os teores disponíveis de ferro e manganês ($r = 0,58$ $p < 0,01$; $r = 0,57$ $p < 0,01$, respectivamente). Assim como o Pb, o Zn apresenta grande afinidade com os óxidos de ferro e manganês, pois quanto maior a dissociação deles em solução ácida, maior também são os teores de Zn e Pb na solução. Esse comportamento é devido aos óxidos de ferro e manganês presentes nos resíduos, que apresentam grande afinidade por metais pesado, portanto, são importantes controladores desse metais no ecossistema (HUA et al., 2012), uma vez que em condições de oxi-redução imposta pelo ambiente, esses óxidos se tornam mais solúveis, e consequentemente ocorre a liberação dos metais que neles estão adsorvidos (ADRIANO, 1996).

1.3.2.3 Teores solúveis de Pb e Zn nas diferentes frações granulométricas dos resíduos

O teor de Pb solúvel na amostra R1 apresentou variação de 131% dentre as diferentes frações granulométricas, com amplitude de 26 a 60 mg kg⁻¹ de Pb²⁺ para as frações entre 1 e 0,50 mm e 0,250 e 0,125 mm, respectivamente. As frações mais grosseiras (entre >2 mm a 0,50 mm) apresentaram menores teores, com média de 28 mg kg⁻¹ de Pb²⁺. Já as frações entre 0,250 e <0,053 mm apresentaram valor média de 48 mg kg⁻¹ do metal. O teor de Pb²⁺ solúvel da amostra R2 apresentou variação de 157% entre as diferentes granulometrias, com amplitude de valores de 6 a 15 mg kg⁻¹ nas frações >2 mm e 0,125 mm, respectivamente. Maiores teores foram quantificados nas frações entre 0,250 e <0,053 mm, que apresentou valor médio de 14 mg kg⁻¹. Já nas frações entre granulometria de >2 e 0,50 mm o teor médio

encontrado foi de 7 mg kg⁻¹. Assim, foi possível observar o que as frações mais finas a liberação de chumbo é maior quando comparadas as frações mais grosseiras.

A amostra R3, oriunda do aterro, apresentou variação de 279% dentre as diferentes granulometrias, com amplitude de 6 e 24 mg kg⁻¹ de Pb²⁺ entre as frações de 2 e 1 mm e 0,125 e 0,053 mm, respectivamente. Para esse resíduo (R3) as frações maiores que >0,125 mm apresentaram menores valores de Pb²⁺, com média de 9 mg kg⁻¹. As frações <0,125 mm apresentaram valor médio de 23 mg kg⁻¹. Esses dados mostram que as frações mais finas apresentam maior potencial de liberação de chumbo para a solução. Porém, proporcionalmente, a quantidade de partícula com esse diâmetro no resíduo é bem menor quando comparado aos outros tamanhos de partículas (tabela 02).

O chumbo solúvel apresentou correlação significativa e positiva com os teores solúveis de zinco ($r = 0,83$; $p < 0,001$), cobre ($r = 0,86$; $p < 0,001$), cálcio ($r = 0,75$; $p < 0,001$) e magnésio ($r = 0,86$; $p < 0,001$). Assim, pode concluir que o chumbo está associado aos minerais que apresentam os metais citados acima, e que por conta disso sua solubilidade é maior, tornando-os mais presente na solução do solo, devido a constituição mineralógica da rocha explorada da região (GUIMARÃES, 2007).

Foi encontrado correlação significativa e negativa do Pb solúvel com Mn disponível ($r = -0,44$ $p < 0,05$), e com os teores totais de Fe ($r = -0,57$ $p < 0,01$), Mn ($r = -0,82$ $p < 0,001$) e Ca ($r = -0,66$ $p < 0,01$). O menor teor de Pb em solução é devido afinidade do Pb com os óxidos de Mn, Fe e Ca (MERTENS & SMOLDERS, 2011; KOSEMODEL et al., 2016). A adsorção de metais pelos óxidos de Fe e Mn ocorre devido ao ponto de carga zero (PCZ) que esses óxidos apresentaram, ou seja, são as quantidades de cargas superficiais positivas e negativas que os mesmos apresentam conforme valores do pH da solução (ALLOWAY, 2013). O PCZ dos óxidos de ferro cristalino e de baixa cristalinidade é entre 7 e 9, (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989), ou seja, em pH menor que 7 esses minerais apresentam maior quantidade de cargas positivas. Já o PCZ dos óxidos de manganês apresenta grande amplitude, em geral, sempre com valor menor que 4, portanto, possuem carga negativa em pH ácido, que os torna grande adsorvedores de cátions metálicos (KAMPF et. al., 2009).

Os teores de zinco solúveis nas diferentes frações dos resíduos foram baixos quando comparados aos teores disponíveis (tabela 02). Nos resíduos R1 e R2, a variação entre os teores do mesmo resíduo foram de ~300%. O resíduo R3 apresentou variação de 714%. As médias dos teores foram de 40, 9 e 15 mg kg⁻¹ para os resíduos R1, R2 e R3, respectivamente. Os teores mais elevados de Zn foram encontrados nas frações menores que 0,250 mm.

Correlações significativas positivas dos teores solúveis de Zn foram observadas com os teores disponíveis de chumbo ($r = 0,79$ $p < 0,001$) e cobre ($r = 0,84$ $p < 0,001$), e com os teores solúveis de chumbo ($r = 0,83$ $p < 0,001$), cobre ($r = 0,84$ $p < 0,001$), cálcio ($r = 0,94$ $p < 0,001$) e magnésio ($r = 0,93$ $p < 0,001$).

Para entender melhor o comportamento do Zn solúvel, observa-se os dados apresentados na tabela 02. A fração mais fina ($< 0,053$ mm) dos resíduos R1 e R2 apresentaram variação de 381% entre seus valores solúveis. O teor total do resíduo R1 obteve menor valor de Zn total (24.787 mg kg^{-1}) quando comparado ao resíduo R2 (40.530 mg kg^{-1}), porém os teores solúveis apresentaram comportamento inverso, com maior teor no R1 ($R1 = 77$ mg kg^{-1}) e menor teor no R2 (16 mg kg^{-1}). Esse comportamento pode ser explicado pelos valores de pH, que controlam a solubilidade do Zn no sistema, onde o pH do R1 foi menor do que o R2 (6,8 e 8,4, respectivamente). De modo geral, a concentração de zinco em solução aumenta cinco vezes para cada unidade de pH (MERTENS & SMOLDERS, 2011), onde pH próximos a 6 ocorre a presença de íons livres (Zn^{+2}), e a partir de pH 8 ocorre a formação de precipitados na forma de carbonatos (ZnCO_3) e óxidos (ZnO) que apresentam solubilidades menores (DEGEN & KOSEC, et al., 2000; MERTENS & SMOLDERS, 2011; SHAHEEN et al., 2015).

Devido as características impostas pelo pH nos resíduos e solos, esse atributo têm sido alvo de maior atenção, pois influencia a liberação de metais pesados em área contaminadas (ALLOWAY, 2013). No entanto, Iavazzo et al. (2012) estudando áreas de mineração no Marrocos, citam que apesar do pH ter grande influência na solubilidade dos metais pesados, não foi encontrado correlação significativa entre eles, sugerindo-se que a distribuição dos metais também está relacionada com a atividade antrópica, ou seja, com o nível de contaminação e o manejo do contaminante.

Correlação significativa e negativa do zinco solúvel foi observada com o ferro disponível ($r = -0,73$; $p < 0,001$) e com os teores totais de cobre, ferro, manganês, cálcio e magnésio (tabela 03). A sorção do Zn^{2+} é a principal reação que o controla em solução (MERTENS & SMOLDERS, 2011). O zinco apresenta forte afinidade por óxidos de ferro e manganês, onde em pH baixo há predominância de formação de complexo de esfera interna (CEI) na presença do manganês, já em $\text{pH} > 7$ os óxidos de ferro têm a preferência do metal para formação de CEI (ALLOWAY, 2013). Portanto, essas correlações negativas são explicadas da seguinte forma: o resíduo R1 apresenta média de pH 6,7, de forma que ocorre a formação de CEI com os óxidos de manganês, já o R2, onde o pH teve média de 7,9 a sorção

é dominada pelos óxidos e hidróxidos de ferro. Assim, quanto maior a presença de minerais de ferro e manganês, menor a concentração de Zn^{2+} em solução. Já as correlações negativas do Zn solúvel com os teores totais de Ca e Mg é decorrente da grande concentração de carbonatos nos resíduos, no qual ocorre a formação de $ZnCO_3$, a partir da calcita ($CaCO_3$), dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) ou da magnesita ($MgCO_3$) (SHAHEEN et al., 2015).

A correlação significativa do teor de Zn solúvel com o teor solúvel de Cu, é devido a competição pelos sítios de troca presentes, uma vez que o Zn^{2+} pode desorver o Cu^{2+} ligado eletrostaticamente, e assim ocupar a carga negativa (MERTENS & SMOLDERS, 2011). Esse fenômeno fica comprovado pelas altas concentrações de Zn disponível (Mehlich-1) nos resíduos.

Tabela 02: Valores de pH em água, teores de chumbo total (Pb_{Total}) e zinco, chumbo disponível ($Pb_{Mehlich-1}$) e chumbo solúvel (Pb_{H_2O}) nas diferentes frações granulométricas dos resíduos encontrados na área de mineração de chumbo

Amostra	Gran (entre)	pH _{H₂O}	Pb _{Total}	Pb _{Mehlich-1}	Pb _{H₂O}	Zn _{Total}	Zn _{Mehlich-1}	Zn _{H₂O}
R1	>2 mm	6,8 ± 0,1	95.909 ± 2.830	740 ± 39	27 ± 2	99.371 ± 469	4.665 ± 18	22 ± 2
	2 e 1 mm	6,7 ± 0,1	72.328 ± 3.394	652 ± 59	31 ± 3	109.507 ± 972	4.752 ± 61	23 ± 3
	1 e 0,50 mm	6,7 ± 0,0	67.077 ± 3.185	691 ± 36	26 ± 2	111.872 ± 3.679	4.287 ± 303	18 ± 4
	0,50 e 0,250 mm	6,7 ± 0,0	136.607 ± 1.402	1.746 ± 27	55 ± 11	81.193 ± 1.601	5.202 ± 329	35 ± 4
	0,250 e 0,125 mm	6,8 ± 0,0	184.014 ± 10.098	2.112 ± 405	60 ± 7	47.160 ± 356	5.182 ± 875	55 ± 5
	0,125 e 0,053 mm	6,8 ± 0,0	177.042 ± 9.392	1.257 ± 405	37 ± 7	23.874 ± 3.029	4.273 ± 32	53 ± 5
	< 0,053 mm	6,8 ± 0,0	115.090 ± 3.148	10.904 ± 4.639	41 ± 9	22.957 ± 2.588	2.782 ± 373	77 ± 5
R2	>2 mm	7,7 ± 0,1	27.800 ± 2.035	426 ± 81	6 ± 1	66.035 ± 4.082	2.888 ± 349	4 ± 0
	2 e 1 mm	7,7 ± 0,1	26.812 ± 68	244 ± 65	8 ± 0	67.790 ± 633	3.416 ± 22	6 ± 0
	1 e 0,50 mm	7,7 ± 0,1	29.283 ± 492	223 ± 04	8 ± 1	61.866 ± 580	2.742 ± 195	7 ± 0
	0,50 e 0,250 mm	7,8 ± 0,1	37.042 ± 2.097	316 ± 16	11 ± 1	60.018 ± 6.051	2.585 ± 128	9 ± 0
	0,250 e 0,125 mm	7,9 ± 0,1	38.119 ± 245	467 ± 20	15 ± 0	74.491 ± 38	2.609 ± 379	11 ± 2
	0,125 e 0,053 mm	8,2 ± 0,1	50.140 ± 4.956	435 ± 45	14 ± 2	70.259 ± 33	2.805 ± 42	13 ± 2
	< 0,053 mm	8,4 ± 0,0	45.941 ± 139	360 ± 23	14 ± 1	40.530 ± 83	3.007 ± 32	16 ± 1
R3	>2 mm	7,7 ± 0,2	39.582 ± 983	341 ± 11	7 ± 3	131.006 ± 440	3.709 ± 977	3 ± 0
	2 e 1 mm	7,7 ± 0,0	43.572 ± 384	347 ± 06	6 ± 0	138.192 ± 12.066	13.827 ± 704	9 ± 2
	1 e 0,50 mm	7,7 ± 0,0	43.030 ± 93	321 ± 34	10 ± 2	147.633 ± 4.566	13.534 ± 411	17 ± 3
	0,50 e 0,250 mm	7,8 ± 0,0	42.488 ± 462	481 ± 55	10 ± 1	130.415 ± 947	4.480 ± 12	15 ± 0
	0,250 e 0,125 mm	7,9 ± 0,0	35.701 ± 826	651 ± 32	13 ± 2	100.358 ± 821	4.378 ± 75	15 ± 0
	0,125 e 0,053 mm	8,2 ± 0,0	21.383 ± 457	654 ± 21	24 ± 4	52.175 ± 134	5.718 ± 34	19 ± 0
	< 0,053 mm	8,4 ± 0,0	19.346 ± 334	250 ± 15	21 ± 1	37.215 ± 936	14.732 ± 246	28 ± 6

Legenda: R1 – Resíduo encontrado no pátio da indústria; R2 - Resíduo depositado em baías com acúmulo de água; R3 – Resíduo oriundo da área do aterro; pH_{H₂O} - pH em água; Pb_{Total} – chumbo total; Pb_{Mehlich-1} - chumbo disponível; Pb_{H₂O} - chumbo solúvel; Zn_{Total} - zinco total; Zn_{Mehlich-1} - zinco disponível; Zn_{H₂O} - zinco solúvel.

Tabela 03: Coeficientes de correlação de Pearson (r) dos valores de chumbo e zinco com os atributos químicos para significância maior do que 95% ($p < 0,05$) analisados nos resíduos nas diferentes frações granulométricas.

Atributos	Pb_{Total}	Zn_{Total}	Pb_{Mehlich-1}	Zn_{Mehlich-1}	Pb_{H2O}	Zn_{H2O}
Cu_T	ns	-0,43*	ns	ns	ns	ns
Fe_T	-0,56**	ns	-0,52**	ns	-0,57**	-0,77***
Mn_T	-0,69***	0,50*	-0,51*	ns	-0,82***	-0,84***
Ca_T	-0,57**	0,57**	-0,56**	ns	-0,66**	-0,82***
Mg_T	ns	ns	ns	ns	ns	-0,61**
Pb_D	0,56**	ns	1,00	ns	0,49*	0,79***
Cu_D	0,94***	ns	-0,57**	ns	0,83***	0,84***
Fe_D	-0,62**	ns	-0,53*	ns	ns	-0,73***
Mn_D	-0,57**	ns	ns	ns	-0,44*	ns
Ca_D	ns	-0,58**	ns	ns	ns	ns
Mg_D	ns	-0,53*	ns	ns	ns	ns
Pb_S	0,88***	ns	0,49*	ns	1,00	0,83***
Zn_S	0,87***	-0,52**	0,79***	ns	0,83***	1,00
Cu_S	0,94***	ns	0,58**	ns	0,86***	0,84***
Fe_S	ns	0,57**	0,57**	0,58**	ns	ns
Mn_S	ns	ns	ns	0,57**	ns	ns
Ca_S	0,89***	-0,57**	0,73***	ns	0,75***	0,94***
Mg_S	0,88***	-0,50*	0,73***	ns	0,85***	0,94***

Legenda: : Pb_{Total} – teor de chumbo extraído com Água Régia; Cu_T – cobre total; Zn_{Total} – teor de chumbo extraído com Água Régia; Pb_{Mehlich-1} – Teor de chumbo disponível extraído com solução ácida Mehlich-1; Zn_{Mehlich-1} – Teor de zinco disponível extraído com solução ácida Mehlich-1; Pb_{H2O} – teor de chumbo solúvel extraído com água deionizada; Zn_{H2O} – teor de zinco solúvel extraído com água deionizada; Cu_T – cobre total; Fe_T – ferro total; Mn_T – manganês total; Ca_T – cálcio total; Mg_T – magnésio total; Pb_D – chumbo disponível; Cu_D – cobre disponível; Fe_D – ferro disponível; Mn_D – manganês disponível; Ca_D – cálcio disponível; Mg_D – Magnésio disponível; Pb_S – chumbo solúvel; Zn_S - zinco solúvel; Cu_S – cobre solúvel; Fe_S – ferro solúvel; Mn_S – manganês solúvel; Ca_S – cálcio solúvel; Mg_S – magnésio solúvel; * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$.

1.3.2.4 Correlação dos teores dos metais quantificados por Fluorescência de raios-X e Espectrofotômetro de Absorção Atômica

Para melhor entendimento da constituição química dos resíduos R1 e R2 coletados no pátio da empresa de mineração, e o resíduo 157 coletados no aterro sanitário criado pela empresa, os materiais fracionados foram submetidos a análise de fluorescência de raios-X (EDX). O objetivo dessa determinação é de obter a porcentagem dos metais esperados e a possível ocorrência de outro metal pesado importante para o ecossistema.

No material analisado por EDX foi possível observar elementos químicos em maior concentração, como: Fe (ferro), Ca (cálcio), Si (silício), Pb (chumbo), Zn (zinco), Al (alumínio), K (potássio), Cu (cobre), Ti (titânio) e Mn (manganês). Os dados obtidos por EDX corroboram com os obtidos por Reimondi et al. (2015), porém em concentrações médias diferentes. Os mesmos autores quantificaram valores médios de SiO₂ (27,84 %), BaO (19,83 %), SO₃ (15,97 %), Fe₂O₃ (11,1%), CaO (7,22 %), MgO (4,87 %) e K₂O (2,06 %) nos resíduos da mesma região.

Outros elementos químicos também foram quantificados, porém em menor concentração, como: Sb (antimônio), Ba (bário), As (arsênio), Sr (estrôncio), Sn (estanho), Cd (cádmio), Cr (cromo), Mo (molibdênio), Zn (zircônio) e Ag (prata). É comum a presença de outras variedades de elemento químico presente no minério de chumbo, porém em menor quantidade (WHO, 1995).

Deste modo, é possível verificar a diversidade de elementos químicos encontrados na mina desta região, e possivelmente estão passíveis de participar da cadeia alimentar de animais e humanos. Quando submetidos dados obtidos por fluorescência de raios-X com os dados obtidos pela dissolução utilizando água régia (HCl + HNO₃), determinados por espectroscopia de absorção atômica (EAA) observou alta correlação para a maiorias dos elementos químicos analisados.

A figura 05 mostra a relação dos teores dos metais quantificados por EDX e EAA. Pode-se observar que o chumbo (Pb) apresentou maior correlação quando comparada aos demais elementos, como Zn, Fe, Ca e Mn. O único elemento químico analisado que não apresentou correlação entre esses métodos analíticos foi o cobre (Cu). Deste modo a utilização da técnica de fluorescência de raios-X torna-se uma ferramenta importante que baixo custo e resultados rápidos. Porém é importante salientar as elementos apresentam elevada correlação, mas magnitudes diferentes.

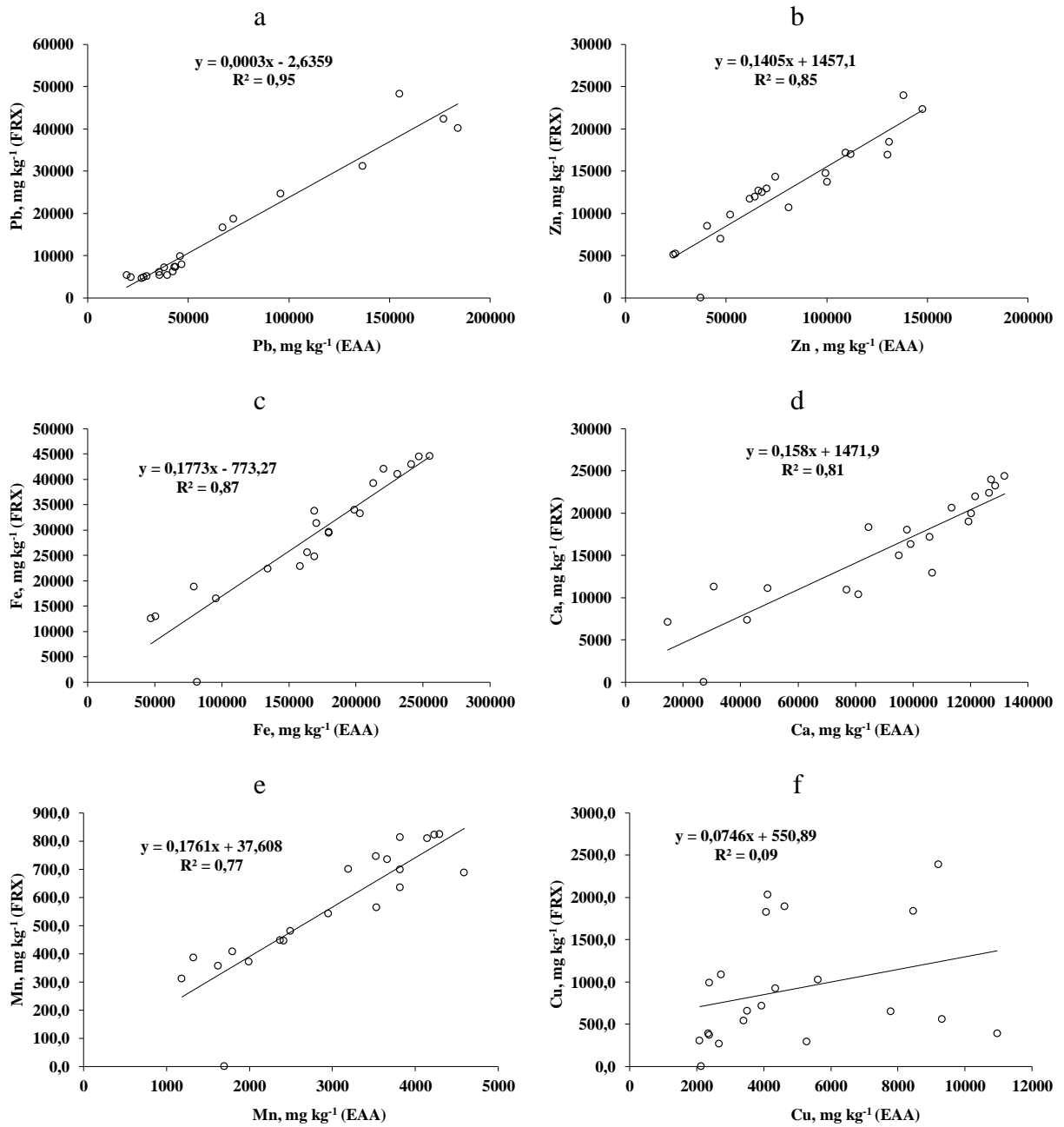


Figura 05: Relação entre os teores totais de chumbo (a), zinco (b), cálcio (c), ferro (d), manganês (e) e cobre (f) quantificados por Espectroscopia de absorção atômica (EAA) e Fluorescência de raios-X (FRX) dos resíduos em suas diferentes frações granulométricas oriundo da indústria de mineração da região de Adrianópolis – PR.

1.3.3 Caracterização mineralógica dos resíduos

A caracterização mineralógica dos resíduos é importante para o entendimento da disponibilidade através de sua solubilização pelos processos químicos, físicos e biológicos imposto pelo ambiente (figura 06).

A mineralogia da fração >2mm do resíduo R1 é constituída principalmente por óxido de chumbo, hematita (Fe_2O_3), óxido de zinco, magnetoblumbita ($\text{PbO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$) anglesita (PbSO_4) e tremolita ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$). Pois foi possível observar claramente os reflexos dos minerais que apresentam chumbo na sua constituição. Já a fração >1 mm apresenta classes dos minerais citados anteriormente, porém, apresentam intensidades menores, como é o caso da anglesita, tremolita e magnetoplumbita. Destaca-se nesta fração os reflexos característicos dos óxidos de chumbo e de zinco.

Os difratogramas de raios-X das frações entre 1 e 0,50 mm; 0,50 e 0,25mm; 0,250 e 0,125mm; 0,125 e 0,053mm; e <0,053mm apresentam os seguintes minerais: óxidos de chumbo e zinco, anglesita, hematita, cerusita (PbCO_3). Destacando a presença de cloreto de cobre, quartzo (SiO_2) feldspato (KAlSi_3O_8) e monticelita ($\text{Ca}(\text{Mg}_{0,93}\text{Fe}_{0,07})\text{SiO}_4$).

A presença de minerais que apresentam enxofre na sua constituição mineralógica sofre oxidação, o que promove a formação da drenagem ácida (SALOMONS, 1995). Devido a presença de ferro e enxofre no ambiente ocorre a neoformação de minerais de ferro, como a schwertmannita (REGENSPURG et al., 2004), ferrihidrita e goethita, que depende da faixa de pH que a solução apresenta (BIGHAM et al., 1996) e da presença de oxigênio e água (MURAD & ROLIK, 2004).

A presença de minerais de baixa cristalinidade é observada nos DRX apresentados nas figuras 06, 07, e parcialmente dos DRX da figura 08. Essa identificação é feita pela presença de bandas de variam de 25 a 45° 2 θ . A identificação desses minerais de baixa cristalinidade é muito difícil, mesmo por técnicas mineralógicas com difratometria de raios-X ou por espectroscopia Mossbauer, devido ao tamanho de partícula característico do mineral, que na maioria das vezes, são menores que 10 nm (MURAD & ROJIK, 2004).

A schwertmannita por apresentar área superficial específica, que varia de 125 a 320 m² g⁻¹, pode adsorver grande quantidade de cátions metálicos que estão em solução (MURAD & ROJIK, 2004; COSTA & BIGHAM, 2009), essa interação com os cátions ocorre pelas cargas elétricas negativas gerada pela presença de sulfato na sua estrutura mineral, porém a permanência dessa estrutura é dependente do pH, onde em pH mais elevado o SO_4^{2-} é

coordenado para formação de complexo de esfera externa, e em pH mais baixo ocorre a formação de complexo de esfera interna (JÖNSSON et al., 2005).

Em análise geral é possível salientar que as frações com maior diâmetro de partícula apresentam minerais constituídos por chumbo e zinco. Já nas frações mais finas ocorre a presença de minerais que apresentam silício e potássio na sua constituição, como os minerais de argila do tipo 2:1. Assim é possível observar a dinâmica da constituição mineralógica em função da ação do ambiente e do processo de extração utilizado para obtenção dos metais.

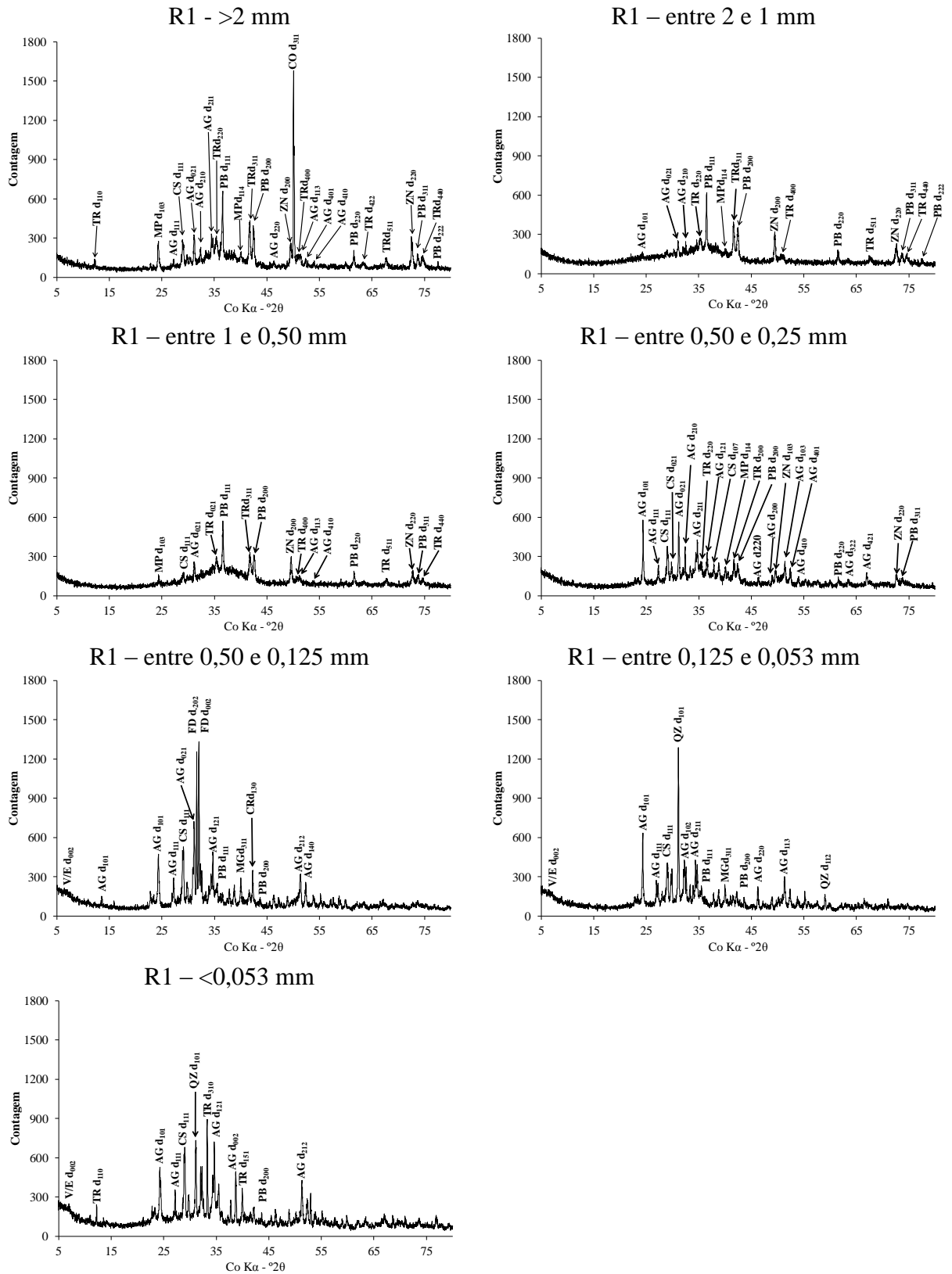


Figura 06: Difratogramas de raios - X pelo método do pó do resíduo R1 nas diferentes frações granulométricas da área de mineração da região de Adrianópolis-PR. AG: Anglesita; CS: Cerusita; CO: óxido de cobalto; FE: Óxido de ferro; HM: Hematita; MG: Magnetita; MP: Magnetoplumbita; ND: Mineral não identificado; PB: óxido de chumbo; ZN: Óxido de Zinco; TR: Tremolita; V/E: Minerais de argila do tipo 2:1.

Os DRX das frações de maior diâmetro (>0,125 mm) do R2 (figura 07) mostra a presença de óxidos de chumbo e de zinco em sua constituição. Porém também foram encontrados minerais como tremolita (KAlSi_3O_8), anglesita (PbSO_4), cerusita (PbCO_3), cloteto de cobre (CuCl), monticelita ($\text{Ca}(\text{Mg}_{0,93}\text{Fe}_{0,07})\text{SiO}_4$) hematita (Fe_2O_4), galena (PbS) e lanarkita (Pb_2OSO_4). Os minerais encontrados nas frações menor que 0,125 mm foram óxido de zinco e de chumbo e a tremolita (KAlSi_3O_8) que também foram identificadas nas frações mais grosseira. Porém, além desses citados também foram encontrados quartzo (SiO_2), albita ($\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$), óxido de ferro ($\text{Fe}_{0,974}\text{O}$), calcita ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$) e minerais de argila do tipo 2:1 ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Reimondi et al. (2015), também encontram grande parte dos minerais citados anteriormente, o que corrobora com os dados apresentados.

Essa região é formada por rochas que originaram-se em altas pressões, na de presença de carbonato e metais pesados derivados de fluidos hidrotermais (FALEIROS et al., 2007), dando origem a minerais que apresentam Pb, Zn e Fe na sua constituição mineralógica, como a galena (PbS), esfarelita (ZnS) e a Pirita (FeS) (DAITX, 1996), portanto, essa região apresenta grande variedade de rochas matriz, como: quartzitos, rochas calciossilicáticas, filitos, xistos e rochas metabásicas intercaladas (FERREIRA et al., 2016). É comum a presença desses minerais identificados por DRX, pois são característicos da litologia das rochas exploradas na região, inclusive a presença de calcita derivada de rocha carbonática (GUIMARÃES, 2007; REIMONDI et al., 2015).

Portanto o resíduo R2 apresenta nas frações mais fina a presença de silício e cátions como o potássio e cálcio presente na estrutura cristalina de alguns minerais. Isso reforça ainda mais os processos de mineralização desse material, tonando o ambiente propicio para a neoformação de minerais complexos, como os minerais de argila do tipo 2:1.

Os difratogramas de raios-X do resíduo R3 (figura 08) mostram a interação que houve entre o resíduo depositado no aterro e a camada de solo depositada na sequência. Portanto além dos minerais citados nos outros resíduos também ocorre a presença do quartzo e da muscovita ($\text{K}_{0,8}\text{Na}_{0,18}(\text{Fe}_{0,03}\text{Al}_{1,97})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), mesmos nas frações mais grosseiras. Já nas frações mais finas, ocorre a presença da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

Possivelmente a presença da caulinita e da muscovita é devido a translocação destes minerais das camadas de solo depositadas na superfície para a profundidade onde se encontra o resíduo depositado. Os difratogramas mostram picos intensos de quartzo, e reflexos característicos da caulinita ($\sim 14^\circ 2\theta$) e muscovita ($\sim 8^\circ 2\theta$).

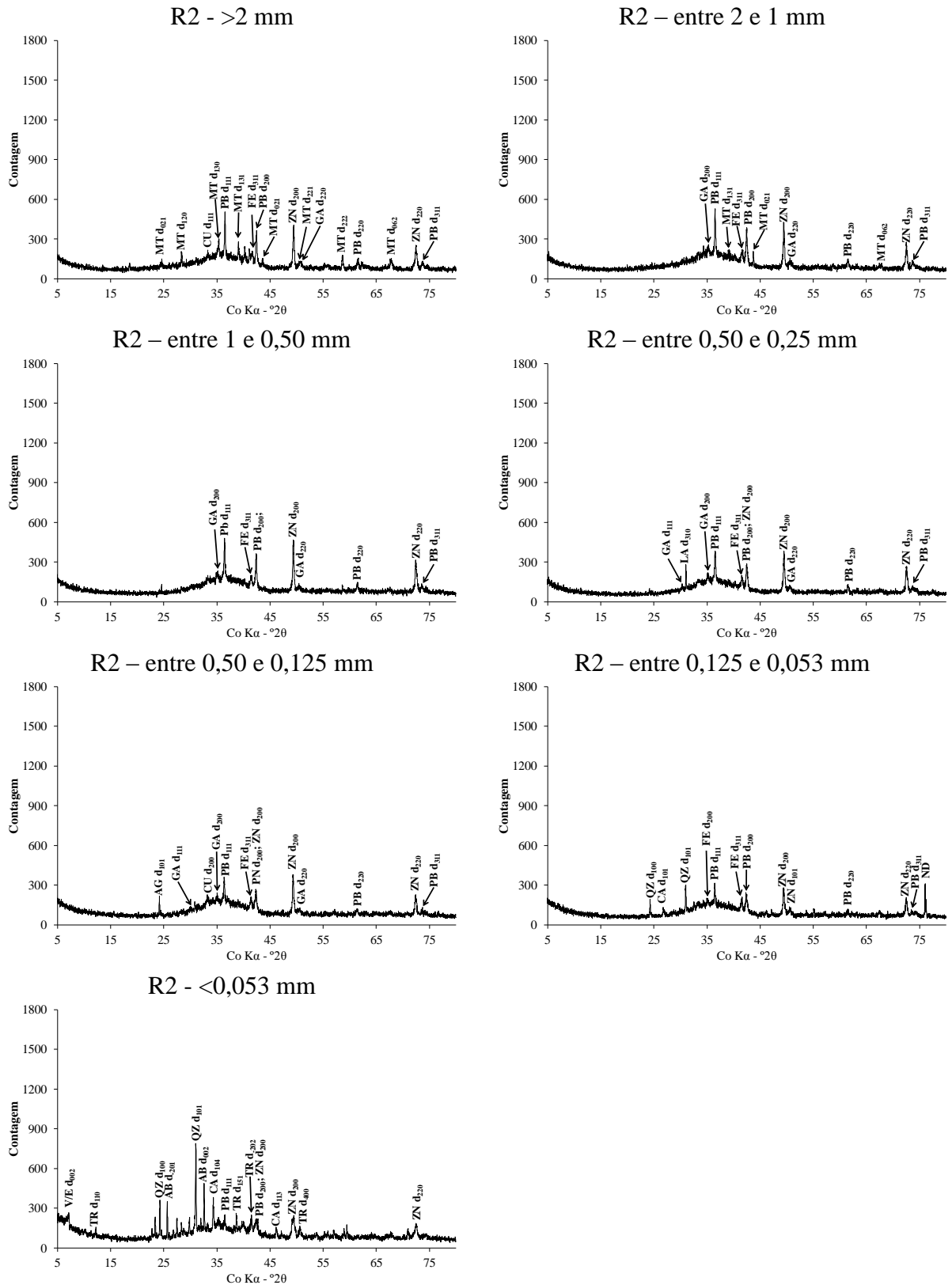


Figura 07: Difratogramas de raios - X pelo método do pó do resíduo R2 nas diferentes frações granulométricas da área de mineração da região de Adrianópolis-PR. AB: Albita; CA: Calcita; CU: Cloreto de Cobre; GA: Galena; MT: Monticelita; ND: Mineral não identificado; PB: Óxido de Chumbo; QZ: Quartzo; TR: Tremolita; V/E: Minerais de argila do tipo 2:1; ZN: Óxido de Zinco.

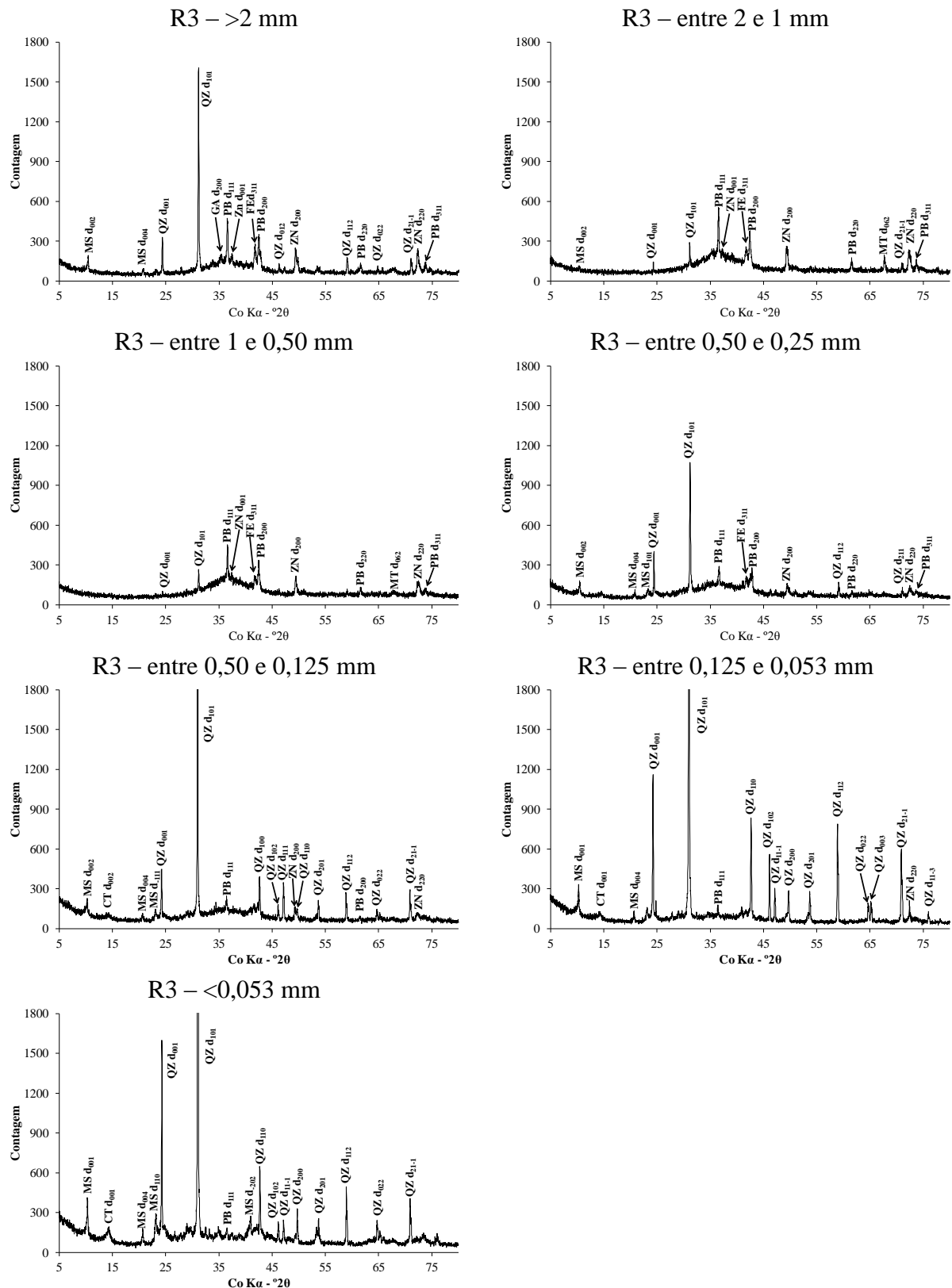


Figura 08: Difrátogramas de raios - X pelo método do pó do resíduo R3 nas diferentes frações granulométricas da área de mineração da região de Adrianópolis-PR. CP: Cupritra; CT: Caulinita; Fe: Óxido de ferro; HM: Hematita; MG: Magnetita; MS: Muscovita; MT: Magnetoplumbita; QZ: Quartzo; Pb: Óxido de chumbo; Zn: Óxido de zinco.

1.3.4 Quantificação mineralógica dos resíduos

A tabela 04 mostra a composição mineralógica dos três resíduos separados nas 7 frações granulométricas coletados na área de mineração no município de Adrianópolis – PR. A quantificação foi feita utilizando a área relativa dos reflexos dos minerais identificados por difração de raios-X.

A dinâmica do Pb no ambiente está diretamente relacionada com os teores de areia, silte e argila do solo, mais precisamente com a fração mais fina (fração argila), que durante o intemperismo Pb é oxidado e desta forma associar-se com os minerais de argila (silicatos, óxidos, hidróxidos, etc) carbonatos e a matéria orgânica do solo (KABATA-PENDIAS).

Foi encontrado grande variação mineralógica entre as frações do mesmo resíduo. A fração mais grosseira (>2 mm) do resíduo R1 apresentou o predomínio de um mineral não identificado, seguido por óxido de chumbo. O reflexo deste mineral não identificado só foi observado nesta granulometria deste resíduo. Também foi encontrado minerais que apresentam Pb e Zn sendo ~31% de minerais que apresentam Pb na sua constituição cristalina e 9% de óxido de zinco.

Entre o tamanho de partícula <2,00 mm à >0,125 mm verificou-se a presença de minerais que apresentam Pb e Zn na sua constituição mineralógica, como a anglesita (PbSO_4), cerusita (PbCO_3) e óxidos de chumbo e zinco, apresentando em média de 53% de chumbo e 25% de zinco. Também observa-se a presença de minerais contendo ferro como constituinte mineral, em concentração média igual a 35%. Partículas menores que 0,125 mm não foram identificados minerais de zinco, porém os minerais de chumbo apresentaram média de 38% dos minerais presente e quantificados por DRX. Nas demais frações verificou-se a desaparecimento de minerais contendo o ferro em sua composição, e surgindo a presença de minerais que apresentam silício como constituinte mineral. Esses minerais foram identificados como quartzo, feldspato e a tremolita, que somam em média 62% das três frações menores que 0,125 mm do resíduo.

Tabela 04: Estimativa dos minerais presentes nos resíduos em suas diferentes granulometrias identificados por DRX e quantificados pela área relativa dos reflexos de 100% de intensidade de cada mineral determinado por difratometria de raios – X.

Amostra	Mineral	Plano	%	Amostra	Mineral	Plano	%
R1 >2mm	Cobalto	110	42	R2 0,50 e 0,25mm	Óx. Chumbo	111	30
	Óx. Chumbo	111	19		Óx. Zinco	200	31
	Hematita	104	18		Hematita	104	15
	Óx. Zinco	200	9		Lanarkita	310	12
	Magnetoplumbita	103	8		Galena	200	12
	Anglesita	211	4		R2 0,25 e 0,125mm	Óx. Zinco	200
Tremolita	110	1	Óx. Chumbo	111		19	
R1 2 e 1mm	Hematita	104	31	Cl. de Cobre		111	19
	Óx. Zinco	200	31	Hematita		104	14
	Óx. Chumbo	111	28	Galena		200	11
	Anglesita	101	7	Anglesita	101	10	
	Magnetoplumbita	114	4	R2 0,125 e 0,053mm	Óx. Zinco	200	37
R1 1 e 0,5mm	Hematita	104	34		Quartzo	101	21
	Óx. Chumbo	111	30		Óx. Ferro	311	20
	Óx. Zinco	200	21		Óx. Chumbo	111	16
	Cerussita	111	10		Sulfato de Cálcio	101	6
	Anglesita	101	4	R2 <0,053mm	Quartzo	101	45
R1 0,50 e 0,25mm	Anglesita	101	25		Albita	002	14
	Óx. chumbo	111	25		Calcita	104	13
	Hematita	104	23		Tremolita	151	11
	Cerussita	111	14		V/E	002	8
	Magnetoplumbita	114	13	Óx. Chumbo	111	8	
R1 0,250 e 0,125mm	Feldspato	002	53	R3 >2mm	Quartzo	101	62
	Cerussita	111	18		Óx. Chumbo	111	16
	Anglesita	101	16		Hematita	104	9
	Magnetoplumbita	114	9		Óx. Zinco	200	8
	Óx. chumbo	111	4		Muscovita	002	4
R1 0,125 e 0,053mm	Quartzo	101	52	R3 2 e 1mm	Óx. Chumbo	111	36
	Cerussita	111	24		Hematita	104	26
	Anglesita	211	14		Óx. Zinco	200	24
	Tremolita	310	6		Quartzo	101	14
	Óx. Chumbo	211	5		R3 1 e 0,5mm	Óx. Chumbo	111
R1 <0,053mm	Quartzo	101	40	Óx. Zinco		200	24
	Tremolita	310	36	Hematita		104	23
	Anglesita	121	14	Quartzo		101	15
	Cerussita	111	10	R3 0,50 e 0,25mm		Quartzo	101
	R2 >2mm	Óx. Zinco	200		32	Óx. Chumbo	111
Óx. Chumbo		111	23		Hematita	104	13
Cl. de Cobre		111	16		Óx. Zinco	200	9
Hematita		104	15		Muscovita	002	6
Monticelita		131	14	(Continua)			
R2 2 e 1mm	Óx. Zinco	200	31	(Continuação)			
	Óx. Chumbo	111	25	R3 0,250 e 0,125mm	Quartzo	011	86
	Hematita	104	20		Óx. Chumbo	111	5
	Galena	200	16		Caulinita	001	3
	Monticelita	131	8		Muscovita	002	3
R2 1 e 0,5mm	Óx. Zinco	200	46		Óx. Zinco	200	3
	Óx. Chumbo	111	27	R3 0,125 e 0,053mm	Quartzo	011	88
	Galena	200	15		Muscovita	002	7
	Óx. Ferro	311	12		Caulinita	001	3
					Óx. Chumbo	111	1
			Óx. Zinco		220	1	
			R3 <0,053mm	Quartzo	011	90	
				Caulinita	001	5	
				Muscovita	002	4	
				Óx. Chumbo	111	1	

1.3 CONCLUSÕES

1. Nos resíduos estudados a presença de frações granulométrica de maior diâmetro, correspondem cerca de 75% do total. Maiores concentrações de chumbo estão presentes nas frações granulométricas menores que 0,50 mm, como é o caso do resíduo R1, que apresentou concentração média de 163.188 mg kg⁻¹ de Pb²⁺. Portanto, conclui-se que apesar da fração menor corresponder em menor quantidade, sua contribuição para uma potencial contaminação é maior.
2. Os resíduos R1 e R2 apresentaram maiores teores de Pb total nas frações <0,50mm, com valor médio de 163.188 mg kg⁻¹ para o R1 e 41.564 mg kg⁻¹ para o R2, que os torna fonte de contaminação pela transferência do material pela precipitação pluviométrica e pela ação do vento.
3. O resíduo R3, que é coletado no aterro, apresentou maiores teores do chumbo e zinco nas frações mais grosseiras, com valores de até 43.582 e 147.633 mg kg⁻¹, respectivamente. Isso mostra que o resíduo depositado em aterro apresenta grande potencial de liberação de metais pesados ao longo do tempo.
4. Os dados mostraram que quanto maior a concentração de chumbo total nos resíduos maiores são os teores solúveis de Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, podendo passar para a solução do solo pela precipitação pluviométrica. Partindo da premissa que na região o regime pluviométrico anual é em média 1300 mm/ano esses materiais apresentam grande potencial toxicológico para a flora e fauna da região.
5. Os dados apresentados mostram que a solubilidade do zinco está associada ao cálcio, magnésio e o cobre. Quando o Zn²⁺ está associado ao ferro disponível sua solubilidade diminui gradativamente. Mesmo comportamento foi observado para o cobre na presença de cálcio e magnésio.
6. A presença de Fe, Mn e do Ca na rocha utilizada na extração e beneficiamento para obtenção do minério diminui a disponibilidade de Pb e Zn para as plantas.

7. Os difratogramas de raios-X mostraram a grande variação mineralógica nos resíduos estudados, apresentando elevada porcentagem de minerais de chumbo e zinco, além da minerais que apresentam K, P e Si na sua estrutura cristalina, principalmente nas frações menores.

1.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO, D. C. **Trace Elements in the Territorial Environment**. New York: Springer-Verlag. 533 p. Nova York, 1986.

ALLOWAY, B. J. Part I Basic Principles: Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability**. 3. ed. London: Springer, 2013. Cap. 1. p. 11-5.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. QUÍMICA DOS METAIS PESADOS NO SOLO. In: ALLEONI, L. R. F.; MELO, V. F. **Química e Mineralogia do Solo: Aplicações**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. Cap. 16. p. 249-312.

ANDRADE, M. G.; MELO, V. F.; GABARDO, J.; SOUZA, L. C. P.; REISSMANN, C. B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: I - Fitoextração. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 6, p.1879-1888, 2009a.

ANDRADE, M. G.; MELO, V. F.; SOUZA, L. C. P.; GABARDO, J.; REISSMANN, C. B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: II – Formas e disponibilidade para plantas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 6, p.1879-1888, 2009b.

BARRETO, M. L. **Mineração e desenvolvimento sustentável: Desafios para o Brasil**. Rio de Janeiro: Cetem/mct, 2002.

BARROS, Y. J.; MELO, V. F.; SAUTTER, K. D.; OLIVEIRA, E. B.; AZEVEDO, J. C. R.; SOUZA, L. C. P.; KUMMER, L. Indicadores de qualidade de solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: II - Mesofauna e plantas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 4, p.1413-1426, 2010a.

BARROS, Y. J.; MELO, V. F.; DIONÍSIO, J. A.; OLIVEIRA, E. B.; CARON, L.; KUMMER, L. AZEVEDO, J. C. R.; SOUZA, L. C. P. Indicadores de qualidade de solos em área de mineração e metalurgia de chumbo: I - microrganismos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 4, p.1397-1411, 2010b.

BIGHAM, J.M.; SCHWERTMANN, U.; TRAINA, S.J.; WINLAND, R. L.; WOLFF, M. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 12, p.2111-2121, jun. 1996.

CAPITANI, E. M. de; PAOLIELLO, M. M. B.; ALMEIDA, G. R. C. Fontes de exposição humana ao chumbo no Brasil. **Medicina**, v. 42, n. 3, p.311-318, 2009.

COLTRO, G. M.; RODRIGUES, V. G. S.; SINGOLO, J. B. Avaliação da contaminação na estrada de terra localizada nas proximidades da usina Plumbum-PR. In: XVI Congresso Brasileiro de Geoquímica, 2017, Búzios: 2017.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB.
Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. 2005. Disponível em:
http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: 20 out. 2015

CORSI, A. C.; LANDIM, P. M. B. 2003. Chumbo, zinco e cobre em sedimentos de corrente nos Ribeirões Grande, Perau e Canoas, e Córrego Barrinha no município de Adrianópolis (Vale do Ribeira, PR). São Paulo, **Geociências**, v. 22, N. Especial, p. 49-61, 2003.

COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M.; RHOTON, F. E.; TRAINA, S. J. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, p. 466-473, 1999.

COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M. ÓXIDOS DE FERRO. In: ALLEONI, L. R. F.; MELO, V. F. **Química e Mineralogia do Solo**: Parte 1 - Conceitos básicos. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 505-572.

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

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

DEGEN, A.; KOSEC, M. Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution. **Journal Of The European Ceramic Society**, v. 20, n. 6, p.667-673, 2000.

FALEIROS, F. M.; CAMPANHA, G. A. C.; BELLO, R. M. S.; FUZIKAWA, K. Fault–valve action and vein development during strike–slip faulting: An example from the Ribeira Shear Zone, Southeastern Brazil. **Tectonophysics**, v. 438, n. 1-4, p.1-32, jun. 2007.

FERREIRA, F. J. F; WEIHERMANN, J. D.; BARÃO, L. M.; FEDALTO, G. Gamaespectrometria Aérea e sua Aplicação na Cartografia Geológica. In: NADALIN, R. J. (Ed.). **Tópicos Especiais em Cartografia Geológica**. Curitiba: UFPR, 2016. Cap. 9. p. 303-334.

GUIMARÃES, V. **Resíduos de Mineração e Metalurgia: Efeitos Poluidores em Sedimentos e em Espécie Biomonitora Rio Ribeira de Iguape – SP**. Tese de Doutorado. Instituto de Geoquímica – Universidade de São Paulo. São Paulo. 160p. 2007.

HUA, M.; ZHANG, S.; PAN, B.; ZHANG, W; LV, L. ZHANG, Q. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 211-212, p.317-331, 2012.

INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ – IAPAR. Atlas climático do estado do Paraná. Londrina: Instituto Agrônômico do Paraná, 2019.

IAVAZZO, P.; ADAMO, P.; BONI, M. Mineralogy and chemical forms of lead and zinc in abandoned mine wastes and soils: An example from Morocco. **Journal Of Geochemical Exploration**, v. 113, p.56-67, 2012.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2016. Panorama: população estimada. 2018. Rio de Janeiro: IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pr/adrianopolis/panorama>> Acessado em: 25 ago 2017

JÖNSSON, J.; PERSSON, P; SJÖBERG, S.; LÖVGREN, L. Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: phase transformation, sulphate release and surface properties. **Applied Geochemistry**, v. 20, n. 1, p.179-191, 2005.

JANG, M. Application of portable X-ray fluorescence (pXRF) for heavy metal analysis of soils in crop fields near abandoned mine sites. **Environmental Geochemistry And Health**, v. 32, n. 3, p.207-216, 19 set. 2010.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soil and plants**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2010. 505 p.

KAMPF, N.; CURI, N; MARQUES, J. J. ÓXIDOS DE ALUMÍNIO, SILÍCIO MANGANÊS E TITÂNIO. In: ALLEONI, L. R. F.; MELO, V. F. **Química e Mineralogia do Solo: Parte 1 - Conceitos básicos**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 572-610.

KASEMODEL, M. C.; LIMA, J. Z.; SAKAMOTO, I. K.; VARESCHE, M. B. A.; TROFINO, J. C.; RODRIGUES, V. G. S. Soil contamination assessment for Pb, Zn and Cd in a slag disposal area using integration of geochemical and microbiological data. **Environmental Monitoring Assessment**, vol. 188:698, 2016.

KÖPPEN, W.; GEIGER, R. **Klimate der erde**. Gotha: Verlag Justus Perthes, 1928.

KUMMER, L.; MELO, V. F.; BARROS, Y. J.; AZEVEDO, J. C. R. Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa n. 6, p.2005-2018, 2011.

KUMMER, L.; MELO, V. F.; BARROS, Y. J. Lead and zinc in the structure of organic and mineral soil components. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 2, p.438-449, 2013.

MCBRIDE, M. B. Environmental chemistry of soils. New York: Oxford University Press, p. 406, 1994.

MERTENS, J.; SMOLDERS, E. Zinc: Key Heavy Metals and Metalloids. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability**. 3. ed. New York: Springer, 2013. Cap. 17. p. 465-496.

MURAD, E. & ROJÍK, P. Jarosite, schwertmannite, goethite, ferrihydrite and lepidocrocite: The legacy of coal and sulfide ore mining. Australian New Zealand Soils Conference. Sydney, University of Sydney, 2004.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). Neves, C. A. R. **Sumário Mineral 2014: Zinco**. v. 34. Brasília, 2015.

OTHMANI, M. A.; SOUISSI, F.; DURÃES, N.; ABDELKADER, M.; DA SILVA, E. F. Assessment of metal pollution in a former mining area in the NW Tunisia: Spatial distribution and fraction of Cd, Pb and Zn in soil. **Environmental Monitoring and Assessment**, vol. 187, p. 523-540, 2015.

PAOLIELLO, M. M. B.; CAPITANI, E. M.; CUNHA, F. G.; MATSUO, T. CARVALHO, M. F.; SAKUMA, A.; FIGUEIREDO, B. R. Exposure of Children to Lead and Cadmium from a Mining Area of Brazil. **Environmental Research**, v. 88, n. 2, p.120-128, 2002.

PIEIDADE, T. C.; MELO, M. F.; SOUZA, L. C. P.; DIECKOW, J. Three-dimensional data interpolation for environmental purpose: lead in contaminated soils in southern Brazil. **Environmental Monitoring And Assessment**, n. 9, p.5625-5638, 2014.

RAIMONDI, I. M.; JARDIM, A. B.; RODRIGUES, V.; SÍNGOLO, J. B. Characterization and Availability of Toxic Metals in Solid Mine Tailing: Ribeira Valley (Brazil). **Engineering Geology For Society And Territory - Volume 3**, p.231-234, 2015.

REGENSPURG, S.; BRAND, A.; PEIFFER, S. Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 68, n. 6, p.1185-1197, 2004.

SESA - Secretaria de Estado da Saúde do Paraná. Avaliação de risco à saúde humana por exposição aos resíduos da PLUMBUM no município de Adrianópolis – PR. Paraná, 2008. Ministério da Saúde e Secretária do Estado de Curitiba. Disponível em: <<http://portalms.saude.gov.br/images/pdf/2015/janeiro/06/avaliacao-risco-adrianopolis-parana-08-Chumbo.pdf>> Acesso em: 10 set. 2018.

SHAHEEN, S. M.; TSADILAS, C. D.; RUPP, H.; RINKLEBE, J; MEISSNER, R. Distribution coefficients of cadmium and zinc in different soils in mono-metal and competitive sorption systems. **Journal Of Plant Nutrition And Soil Science**, v. 178, n. 4, p.671-681, 2015.

SILVA, B. C. E. & TEIXEIRA, J. A. A. Chumbo. Departamento Nacional de Produção Mineral. 2010. Disponível em: <sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3981> Acessado em: 14 out. 2014.

SALOMONS, W. Environmental impacts of metals derived from mining activities: process, predictions, prevention. **Journal of Geochemical Exploration**, n.52, p. 5-23, 1995.

SAS INSTITUTE. **SAS/STAT procedure guide for personal computers**. 5.ed. Cary, 1999.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2 ed. New York: Oxford University Press. 2008. 321p.

SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron Oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. **Minerals in soil environments**. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.379-438.

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

Disponível em: < <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc165.htm>> Acessado em: 01 out. 2018.

CAPÍTULO 2:

Caracterização química e mineralógica de solos e teores de metais pesados em plantas
provenientes de área de mineração

Caracterização química e mineralógica de solos e teores de metais pesados em plantas provenientes de área de mineração

RESUMO

Metais pesados são formados por uma classe de elementos químicos que em dependendo da sua concentração no meio pode ser prejudiciais ao meio ambiente e a saúde animal e vegetal. Devido sua absorção por plantas e animais esses metais tendem a se acumular nos organismos prejudicando a saúde e provocando doenças ao longo da cadeia alimentar. Solos contaminados pela intensa atividade de mineração que apresenta estabilidade dos atributos químicos e mineralógicos do solo, como matéria orgânica, presença de cálcio, fósforo e diferentes pHs que proporcionam fenômenos de sorção e disponibilidade desses metais pesados para plantas. Assim, este capítulo teve como objetivo avaliar a interação dos metais pesados derivado atividade de mineração com o solo e sua disponibilidade para as plantas. Foi possível observar que o os menores teores de Pb estão presentes nos solos com variação de pH ente 7 e 8. Também se pode observar que o chumbo não foi o único metal contaminante, pois o zinco está presente em elevados teores nos solos da região. Solos próximos ao Rio Ribeira e em áreas de pastagem apresentaram teores acima dos valores de prevenção estipulados pela CETESB e CONAMA. Foram identificados nos solos e antropossolos da região grande variedade de minerais, com a albita, plagioclásio, calcita, óxidos de ferro, caulinita e minerais de argila do tipo 2:1. Entre as plantas avaliadas no presente trabalho as plantas daninhas presente na área de aterro, taboa (*Typha* dp.) em local de alagamento e abóbora (*Curcubita* sp.) sobre as pilhas de resíduos apresentaram grande capacidade de adsorver o chumbo e translocá-lo para a parte aérea. A área arredor da antiga mineradora Plumbum apresenta grande potencial de contaminação, medidas de remediação dos solos precisam ser empregadas para evitar a disseminação do Pb e Zn para outras regiões.

Palavras chave: Chumbo. Zinco. Fitoacumulação. Mineralogia. áreas contaminadas

Chemical and mineralogical characterization of soils and levels of heavy metals in plants from
mining area

ABSTRACT

Heavy metals are formed by a class of chemical elements that depending on their concentration in the environment are harmful to the environment and animal and plant health. Due to the absorption by plants and animals these metals tend to accumulate in the organisms harming the health and provoking diseases along the food chain. Soils contaminated by the intense mining activity that presents stability of the chemical and mineralogical attributes of the soil, such as organic matter, presence of calcium, phosphorus and different pHs provide sorption phenomena and availability of these heavy metals for plants. Thus, this chapter aimed to evaluate the interaction of the heavy metals derived from the mining activity with the soil and its availability to the plants. It was possible to observe that the lowest Pb contents are present in soils with pH variation between 7 and 8. It may also be observed that lead is not the only contaminating metal, since zinc is present at high levels in the soils of the region. Soils close to the Ribeira River and pasture areas present levels above the prevention values stipulated by CETESB and CONAMA. They were identified in soils and antropossolos the wide variety of minerals region with albite, plagioclase, calcite, iron oxide, kaolinite and clay minerals of the type 2:1. Among the plants evaluated in the present work, weeds present in the landfill area, taboa (*Typha* sp.) In a floodplain and pumpkin (*Curcubita* sp.) On the piles of residues presented great capacity to adsorb the lead and to translocate it to the aerial part. The area around the old mining company Plumbum presents great potential for contamination, soil remediation measures need to be employed to avoid the spread of Pb and Zn to other regions.

Keywords: Lead. Zinc. Phytoaculation. Mineralogy, contaminated areas

2.1 INTRODUÇÃO

2.1.1 Fontes de Pb e Zn em áreas de mineração de chumbo

O termo metal pesado está associado a metais e metalóides que estão intimamente relacionados com a poluição e toxidez, porém incluem-se neste termo alguns elementos, que em baixa concentração são essenciais aos organismos vivos (AMARAL SOBRINHO et al., 2009). Os metais apresentam características como a facilidade em perda de elétrons, são bons condutores de corrente elétrica, formam substâncias sólidas de elevada dureza, participam de reações químicas com enzimas, entre outras características. Dentro desse grupo existe um subgrupo relevante para questões ambientais, cuja densidade é maior que 4 g cm^{-3} , ou ainda que possuem número atômico maior que 20, pois apresentam-se persistente no ambiente (BARBOSA et al., 2015; HARIBALA et al., 2016). A presença de metais pesados no solo pode ser de origem litogênica (ALVES et al., 2016) ou a partir de uma série de contaminantes de origem antrópica (ALLOWAY, 2013).

Na região de Adrianópolis no Vale do Ribeira no estado do Paraná atuou por muitos anos a mineradora Plumbum Mineração e Metalurgia LTDA, que fazia beneficiamento e refino de minério de chumbo extraído das minas da região (CORSI & LANDIM, 2003). Durante esse período de mineração 3 milhões de toneladas do minério foram explorados, o que gerou mais de 2,5 mil toneladas de resíduo (CASSIANO, 2001). As minas de Perau e Barrinha forneceram os maiores teores de chumbo e cobre para o Rio Ribeira, devido as pilhas de rejeito que foram depositados aos arredores da usina, e grande parte desse rejeito também foi empregado na pavimentação de estradas de terra que dão acesso a mineradora. Em 1995, após encerrar suas atividades, a empresa também deixou para trás grande parte de resíduo não tratado devidamente, que pode trazer grande prejuízo ambiental, e ainda a exposição da população a contaminantes nocivos à saúde humana (CASSIANO, 2001; CORSI & LANDIM, 2003; PEREIRA & SCROCCARO, 2010).

A translocação dos metais tóxicos, a partir da mineração, até o ambiente como poluente segue a seguinte rota: extração da crosta terrestre → mineração → refino → uso pela sociedade moderna → deposição em aterros, lixo urbanos ou abandonados no ecossistema (SALOMONS, 1995). Mesmo com processos de extração mais seguros, devido à aplicação de legislação mais rigorosa e a tecnificação no processo de extração do minério, a decorrente falta de controle no passado levou a inúmeras minas abandonadas pelo mundo todo. A falta de

um planejamento estratégico e da tomada de decisão para uma finalidade adequada aos resíduos e recuperação do solo, água e plantas encontrados aos arredores dessas minas, deixou esses ambientes altamente contaminados, tornando essas áreas de risco a animais e humanos (PERLATTI et al., 2014).

2.1.2 Processo de extração e beneficiamento do Pb

As maiores fontes naturais de Pb na terra são derivadas a partir de emissões vulcânicas, do intemperismo imposto pelo ambiente e por névoas aquáticas (WHO, 1995). Também pode ser encontrado em rochas ígneas e metamórficas, sendo a galena (PbS) sua forma primária e a principal fonte comercial (WHO, 1995), mas também é comum presença da anglesita (PbSO₄), cerusita (PbCO₃) e a piromorfita (Pb₅(PO₄)₃Cl) (KABATA-PENDIAS, 2011).

O teor de metais pesados no solo, quando em excesso, podem alterar a biota e a flora da comunidade vegetal, deste modo interferindo nas funções do ecossistema, e consequentemente em toda comunidade ambiental, inclusive na saúde pública (ALLOWAY, 2013). Os teores de metais pesados em área de mineração são elevados, ao passo que os teores podem ser liberados naturalmente pela ação do intemperismo das rochas ou por processos erosivos. Porém a atividade exercida pelo processo de mineração tem papel importante nessa liberação, pois potencializa a liberação desses metais no ecossistema, pelo fato de retirar o minério do equilíbrio geoquímico natural (SALOMONS. 1995)

2.1.3 Atributos do solo que influenciam o comportamento de metais pesados

O solo é um recurso natural vital para o funcionamento dos ecossistemas, porém sua contaminação por metais pesados tornou-se um problema, principalmente em países industrializados (HINOJOSA et al., 2009). Para os solos modificados ou encontrados em área de mineração é utilizada a nomenclatura de Antropossolo, ou solo antropogênico, são considerados desde os primórdios de estudo da pedologia moderna, porém eram mais restritos a aspectos de contaminação em áreas urbanas (LEHMANN & STAHR, 2007). Segundo Cursio et al. (2004), Antropossolos são solos que apresentam várias ou apenas uma camada antrópica, constituída por material orgânico ou inorgânico, que apresente mistura de

horizontes, presença de material antrópico, modificação da paisagem feita pelo homem, composição química e granulométrica modificada, ou presença de materiais tóxicos. Um documento publicado pela *World Reference Base* (WRB, 2014) sugere a classe do Antropossolos, para solos que tenham intensa atividade agrícola e Tecnossolos para solos que receberam materiais tecnogênicos. Os Tecnossolos contêm uma quantidade de materiais com propriedades diferentes das rochas naturais, incluem os solos provenientes de resíduos (aterro, rejeito, cinzas, produto de mineração), são solos comumente referidos a solos urbanos e solos de mineração (WRB, 2014).

A atividade de metais pesados no solo é regida por reações químicas, físicas e biológicas, que dependem da forma como esse elemento se encontra, seja solúvel ou insolúvel, complexado pela matéria orgânica ou precipitado de forma sólida (AMARAL SOBRINHO et al. 2009). Informações sobre os teores acumulados e liberados após certo tempo de equilíbrio, taxa de liberação e dessorção desses metais para a solução do solo (BUSCHELE et al., 2010), também sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica, disponibilidade físico-química, mobilidade e transporte de metais pesados em ambientes naturais (TESSIER et al., 1979; KUMMER et al., 2011). O entendimento dos processos que influenciam a liberação de metais pesados e onde estes metais estão alocados torna-se ferramenta importante para realizar diagnóstico ambiental, principalmente de áreas contaminadas.

Os processos de maior interesse prático para a dinâmica dos metais pesados no solo são: a sorção e a troca iônica, as reações de oxirredução, os mecanismos de dissolução e precipitação, as reações ácido-base, complexação, e também reações bioquímicas na presença de microrganismos (BARBOSA et al., 2015). Tessier et al. (1979) salientam que o material sólido, normalmente, apresenta frações específicas e que essas podem ser extraídas seletivamente por técnicas de extração semelhantes a utilizadas na química do solo, pois os mesmos (solo e resíduo) apresentam características químicas e mineralógicas similares. A utilização da técnica de dissolução seletiva é muito utilizada com objetivo de obter uma estimativa realista do impacto ambiental dos metais contaminantes no solo e resíduos, que permite melhor compreensão de controle da mobilidade e biodisponibilidade desses elementos no solo e resíduos (KUMMER et al., 2011; PERLATTI et al., 2014).

A dinâmica dos metais pesados em sistemas naturais é condicionada pelos atributos químico e mineralógicos do solo e sua natureza química, que apresentam influência direta nas reações de precipitação, dissolução, adsorção e dessorção, complexação e oxirredução. Estes fenômenos são dependentes de alguns atributos do solo, como o pH, o teor de matéria

orgânica, o potencial redox, a textura do solo, o tipo e a qualidade de argilas (óxidos de ferro e alumínio, filossilicatos).

O entendimento dos fenômenos que ocorrem no solo durante o processo de contaminação é fundamental para se prever o avanço dos contaminantes no subsolo, avaliar os riscos para o ambiente e a saúde humana, e também para o planejamento de ações de contenção ou de remediação de áreas impactadas (BARBOSA et al., 2015).

A concentração de metais pesados no solo tem forte dependência do tipo de material de origem sobre qual o solo foi formado, dos seus processos de formação e também da composição e proporção dos componentes inorgânicos e orgânicos que compõem a fase sólida (AMARAL SOBRINHO et al, 2009). As interações que mais ocorrem entre os solutos e a fase sólida do solo são as eletrostáticas, as quais são dependentes das cargas superficiais dos coloides que mudam conforme seus constituintes mineralógicos (ALLEONI et al., 2009).

Existem vários estudos que indicam se o solo está ou não contaminado por metais pesados (tabela 05), dentre esses destacam-se os da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Esses valores orientadores são divididos em graus de contaminação, conforme segue:

- i. Valor de Referência de Qualidade (VRQ): é a concentração de determinada substância no solo ou água que define os mesmos como limpos ou a qualidade natural do solo e da água subterrânea.
- ii. Valor de Prevenção (VP): é a concentração de determinada substância no qual podem acima do valor podem provocar alterações à qualidade do solo e da água subterrânea. Quando este valor é ultrapassado é dever dos responsáveis legais pela introdução dos poluentes proceder o monitoramento dos impactos ocorridos.
- iii. Valor de Intervenção (VI): é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea que apresenta potencial risco, direto ou indireto, à saúde humana. A área será considerada sob investigação quando os valores forem acima dos Valores de Intervenção, sendo necessária ações para proteger os receptores de risco de contaminação.

Tabela 05: Valores de orientação de solos contaminados por chumbo e zinco segundo CETESB (2005) e CONAMA (2009).

Substância	Órgão	Referência	Prevenção	Intervenção		
				Agrícola	Residencial	Industrial
				----- mg kg ⁻¹ -----		
Chumbo	CETESB	17	72	150	240	4.400
Chumbo	CONAMA	*	72	180	300	900
Zinco	CETESB	60	86	1.900	7.000	10.000
Zinco	CONAMA	*	300	450	1.000	2.000

Legenda: * - Valor não determinado

A dinâmica do Pb no ambiente está diretamente relacionada com os teores de areia, silte e argila do solo, mais precisamente com a fração mais fina (fração argila), que durante o intemperismo, o Pb é oxidado e desta forma associa-se com os minerais de argila (silicatos, óxidos, hidróxidos, etc), carbonatos e a matéria orgânica do solo (KABATA-PENDIAS, 2011). Metais pesados apresentam grande afinidade pelas superfícies coloidais dos solos, principalmente pela matéria orgânica, óxido e hidróxidos de ferro, manganês e alumínio, argilas silicatadas e alguns sais solúveis, como o carbonato de cálcio, porém essas ligações são governadas pelo pH no solo (ALLOWAY, 2013) Esses atributos podem influenciar a mobilidade do chumbo no solo, porém o pH é um atributo químico em destaque que apresenta grande influência na mobilidade deste elemento, pois com o aumento da acidez ocorre liberação dos metais que estão adsorvidos na fase inorgânica, que podem ser complexado pela matéria orgânica e assim, conseqüentemente, aumentar sua solubilidade no sistema (KABATA-PENDIAS, 2011).

As contaminações de Zn estão relacionadas principalmente a indústria. Já a contaminação por práticas agrícolas é dependente da natureza da rocha matriz, do teor de matéria orgânica e do pH do solo, sendo a fração argila o atributo de destaque, principalmente quando é constituída por minerais de argila do tipo 2:1 e gibbsita (KABATA-PENDIAS, 2011). O Zn por apresentar grande afinidade com a matéria orgânica e por minerais de argila (esmectitas e óxidos de ferro), que são capazes de manter o Zn fortemente ligado, sua solubilidade nos solos torna-se menor que as formas puras, como: Zn(OH)₂, ZnCO₃ e Zn(PO₄) (KABATA-PENDIAS, 2011).

Os solos com deficiência de Zn possuem, tipicamente, baixo teor de Zn total, alto teor de CaCO₃, alto conteúdo de matéria orgânica, pH neutro ou alcalino, alta concentração de P ou Mg

ou encharcamento prolongado (MERTENS & SMOLDERS, 2011) A deficiência de zinco pode ser induzida pela fertilização com P e provavelmente está relacionada ao aumento de sua sorção nos oxihidróxidos de Al e Fe, nos quais a sorção de P reduz a carga positiva (MERTENS & SMOLDERS, 2011).

2.1.3.1 pH

O valor de pH do solo e dos resíduos tem maior influência na solubilidade de metais pesados do que qualquer outro fator (ALLOWAY, 2013), pois regula o grau de drenagem ácida, onde ocorre a maior liberação desses elementos na solução do solo (SALOMONS, 1995). A medida que o pH aproxima da neutralidade e torna-se mais alcalino a solubilidade dos metais diminui gradativamente (REIMONDI et al., 2015).

Valores mais elevados de pH são devido a presença de carbonatos derivados da rocha de onde os metais são extraídos, como a calcita (CaCO_3) e a cerussita (PbCO_3) (IAVAZZO et al., 2012). Assim, quando o valor de pH está próximo a 4 as formas predominantes são íons livres (Pb^{2+}) e sais (PbCl_2). No pH próximo a 7 ocorre a formação de carbonatos (PbCO_3), e em pH acima de 8 ocorre a formação de complexos menos solúveis (PbOH_2) (EASLEY & BYRNE, 2011). Ainda, o aumento do pH favorece a sorção do Pb e Zn, já que o H^+ é o principal concorrente pelas cargas nos colóides orgânicos e inorgânicos (CAMPOS et al., 2016).

A concentração de Zn em solução pode ser afetada por reações de dissolução, precipitação, sorção e complexação. Em geral, as concentrações de Zn na solução do solo aumentam cinco vezes por unidade de redução de pH (ALLOWAY, 2013). Em valores de pH <6 ocorre a presença de íon livre (Zn^{2+}), pH entre 6 e 9 predomina a forma de Zn(OH)^+ , e acima de 9 ocorre a formação de Zn(OH)_2 (DEGEN & KOSEC, 2000). Porém, Alloway (2013) cita que além dessas formas influenciadas pelo pH, outras formas só são formadas em concentração elevada de Zn, como precipitado na forma de carbonato (ZnCO_3 e $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) e óxidos (ZnO).

Devido a essas características impostas pelo pH no solo e resíduo, uma maior atenção tem sido dada a esse atributo, em que os teores totais permitidos são relacionados com os valores de pH (ALLOWAY, 2013). No entanto, Iavazzo et al., (2012) salientam que os teores totais de Pb e Zn não apresentaram correlação significativa com os valores de pH,

sugerindo que em área de mineração a distribuição dos metais estão relacionados com a atividade antrópica, ou seja, manejo do rejeito e o nível de contaminação.

2.1.3.2 Carbonatos

A presença de Zn em solos ricos em carbonatos pode favorecer a formação de $ZnCO_3$, podendo ainda ser sorvido pela magnesita ($MgCO_3$), em grau intermediário pela dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) e, em menor pela calcita ($CaCO_3$), que podem atingir níveis irreversíveis da troca do Ca^{2+} pelo Zn^{2+} (SHAHEEN et al., 2015). Em solos com pH alcalino a sorção do Zn pode ser explicada pela adsorção de Zn em formas hidrolisadas, ocorrendo a precipitação na forma de $Zn(OH)_2$ (SHAHEEN et al., 2015).

Othmani et al., (2015) estudando regiões contaminadas por Pb e Zn na Tunísia, observaram, através de extração sequencial, que o Pb está associado aos carbonatos e oxi-hidróxidos de ferro, enquanto o Zn estava associado aos óxidos de ferro e a sulfetos. Estudo realizado por Campos et al. (2016) em sedimentos do Rio Ribeira próximos a Plumbum, mostraram grande quantidade de carbonatos de cálcio (8,21 %), matéria orgânica, e valores elevados de contaminação de Pb e Zn.

1.4.1.1 Matéria orgânica

A dinâmica dos metais pesados no solo, principalmente a adsorção e translocação, são fatores importantes para avaliar os riscos de plantas que se desenvolvem em áreas contaminadas (FELLET et al., 2014). Os metais pesados podem ser fortemente adsorvidos pelos minerais, e precipitarem, ou ficarem adsorvidos pela fração orgânica, seja por ligação eletrostática ou específica (YOUNG, 2013). A matéria orgânica apresenta grande afinidade pelos metais pesados, dado pela manifestação de sítios de adsorção derivados da presença de grupos fenólicos e carboxílicos, que mantêm o metal complexado, formando quelatos, tanto em solos com pH ácido ou alcalino (AMARAL SOBRINHO et al., 2009).

A matéria orgânica é um atributo do solo que tem ação direta na toxicidade dos metais pesados (TENG et al., 2015), sendo o Pb adsorvido mais fortemente quando comparados ao Zn, Cd, Cu e Ni (ALLOWAY, 2013), maior parte dos metais pesados presente

no solo é retido pela matéria orgânica, devido a isso é muito pouco transportado para o lençol freático ou águas superficiais (KABATA-PENDIAS, 2011; ALLOWAY, 2013).

2.1.3.3 Ferro e manganês

Os óxidos de ferro e manganês tem papel primordial na dinâmica dos metais pesados no solo (ALLOWAY, 2013), pois, formam complexos de esfera externa ou interna com sítios de cargas negativas presentes nos espaços octaédrais da estrutura cristalina do mineral (SPOSITO, 2008; AMARAL SOBRINHO, et al., 2009). O chumbo e zinco são ligados quase exclusivamente por óxido de Mn a pH baixo, já a sorção pelos óxidos de Ferro ocorre a pH maior que 7, que é o principal fator que controla o Zn^{2+} e Pb^{2+} em solução (ALLOWAY, 2013).

Essa forte afinidade dos metais por óxidos de ferro e de manganês favorece ligação específica, ou seja, a formação de complexo de esfera interna entre os óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, dando origem a Franklinita ($ZnFeO_4$), por exemplo (MERTENS & SMOLDERS, 2011; KOSEMODEL et al., 2016). Ainda, os metais adsorvidos nesses óxidos na forma amorfa podem passar de forma trocável para permanente, ou seja, fazer parte da estrutura durante o processo cristalização mineral (AMARAL SOBRINHO, et al., 2009).

2.1.3.4 Óxi-redução

O potencial redox de um solo tem influência direta na valência dos metais em solução, de forma que em locais onde ocorre o acúmulo de água podem iniciar uma série de reações que afetam a mobilidade do Pb e Zn (ALLOWAY, 2013). Em condições anóxicas ocorre o aumento do pH, que favorece as formas de Fe^{2+} e Mn^{2+} e a co-precipitação da ferrihidrita com outros íons (Zn, Mn, Cu, Ni) que atuam como adsorvedores de metais (MERTENS & SMOLDERS, 2011; ALLOWAY, 2013). Nessa condição, os metais pesados que estão adsorvidos nos óxidos de ferro e manganês podem dar origem a minerais amorfos que posteriormente a formação de minerais cristalinos. Assim a dissolução que ocorre em ambientes oxi-redutores é uma conversão de um mineral amorfo em cristalino e não uma reação de dissolução (MERTENS & SMOLDERS, 2011). Deste modo, ocorre a redução dos metais em solução e conseqüentemente sua disponibilidade no ecossistema (ALLOWAY, 2013).

2.1.4 Metais pesados nas plantas

A rizosfera é uma zona muito estreita e próxima a superfícies das raízes, é distinta de grande parte do solo, por apresentar características físico-químicas, reguladas principalmente pela liberação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular produzidos pelas plantas e também por microrganismos (AMARAL SOBRINHO et al., 2009). Assim, algumas plantas apresentam rizobactérias na região da raiz, que promovem a capacidade de hiperacumularem metais pesados, o que as tornam tolerantes e importantes na mobilização e imobilização de metais pesados (KAMAL et al., 2010). Ainda, em solos altamente contaminados é possível observar a formação de Zn-piromorfita $Zn_5(PO_4)_3OH$ próximo as raízes, o que sugere a influência da rizosfera neste processo (KABATA-PENDIAS, 2011).

Entre os elementos químicos essenciais às plantas podem ocorrer antagonismo, o mais conhecido é entre o zinco e o ferro. Um excesso de Zn acarreta a redução do teor de Fe na planta, pois o Zn interfere na absorção e translocação do Fe, Cu e Mn. Já o excesso de Fe interfere nos processos de quelação e translocação, o que diminui a absorção e toxicidade do Zn na planta (KABATA-PEDIAS, 2011). O sinergismo entre Fe e Zn está intimamente relacionado ao teor de fósforo no solo, em que o acúmulo de P ocorre a precipitação de $FePO_4$ que pode ser responsável pelo aumento da absorção de Fe para as plantas (KABATA-PEDIAS, 2011). Ainda, a imobilização do Zn pode ocorrer em ambientes ricos em Ca e P, principalmente na presença de minerais saturados com Ca, como alofana, imogolita, montmorilonita e óxidos hidratados (KABATA-PEDIAS, 2011). Os minerais do grupo dos carbonatos são importantes na coprecipitação de metais pesados, sua dissolução pode aumentar a absorção de Pb e Zn, mesmo em condições alcalinas (OTHMANI et al., 2015).

2.2 HIPÓTESE

Em ambiente natural onde ocorreu intensa poluição com metais pesados e que apresenta estabilidade dos atributos químicos e mineralógicos do solo, como matéria orgânica, presença de cálcio, fósforo e diferentes pHs proporcionam fenômenos de sorção e disponibilidade desses metais pesados para plantas.

2.3 OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Avaliar a interação dos metais pesados oriundos de resíduos de mineração com os solos e sua disponibilidade para plantas.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Analisar os teores totais, solúveis e disponíveis de Pb^{2+} e Zn^{2+} nos solos próximos a área de mineração;
- Avaliar a teor de Pb e Zn em plantas desenvolvidas na área de mineração de chumbo.

2.4 MATERIAL E MÉTODOS

2.4.1 Área de estudo, amostragem e preparação das amostras

As amostras de solos foram coletadas próximo a área de mineração desativada, conforme apresentado no item 1.2.1 do capítulo 1. As amostras de solo (tabela 06) foram secas ao ar e passadas em peneira com abertura de 2 mm para a obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). Os locais de amostragem dos solos estão apresentados na figura 09. A descrição do ambiente onde foram coletadas folhas, colmos e raízes estão apresentados na tabela 01.

As amostras da vegetação que se desenvolveram nos locais onde foram coletados os solos na forma de folhas, colmo e raízes. Essas amostras de tecidos vegetais, bem como o solo aderido às raízes dessas plantas coletadas, foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 60 °C/48h para posterior moagem por maceração.

Para melhor definição do local de coleta das amostras de solo, foram utilizadas coordenadas para marcação dos pontos, que pode ser observado na figura 09. Ainda, foi realizada uma descrição visual do ambiente onde as plantas e os solos foram coletadas, que se encontram nas tabelas 06 e 07.



Figura 09: Mapa da localização de onde foram realizadas a maioria da coleta dos solos próximos de área de mineração da região de Adrianópolis – Pr.

A sigla 'SA' representa os solos amostrados na região do aterro, onde foram coletados 4 sub-amostras; a sigla 'AN' refere-se ao local onde foram coletados os 5 amostras de antropossolos; a sigla 'PR' corresponde ao solo coletado a margem do Rio Ribeira; 'EM' é referente ao solo coletado na entrada na mina de extração da rocha; A sigla 'SP' corresponde a solos coletados no pátio da empresa de mineração; 'PA' são solos coletados em área de pastagem; 'AN' são amostras de Antropossolos; 'MC' é solos pertencente a região de mata ciliar; 'SE' são solos próximos a estrada que dá acesso a mineradora. Ainda tem-se a sigla 'SD' que não está no mapa, pois são amostras mais distante da área de mineração, que se localizam próxima a estrada em direção a cidade de Adrianópolis.

Tabela 06: Identificação e descrição das amostras de solo coletadas em área de mineração na região de Adrianópolis - Pr.

Ponto	Descrição
TC-1	Amostra de Tecnosolo coletada próximo as baias onde está disposto resíduo de mineração, com a presença de água acumulada da chuva e de raízes de Cavalinha (<i>Equisetum</i> sp.)
TC-2	Amostra de Tecnosolo coletado próximo a baias onde está disposto resíduo de mineração, com a presença de água e de raízes de planta de Samambaia (<i>Pteridium</i> sp.)
TC-3	Amostra de Tecnosolo coletado de 0-20 cm no interior do pátio industrial da fábrica. Local com ocorrência de acúmulo de poeira derivada da extração e beneficiamento do minério.
TC-4	Tecnossolo coletado próximos a raízes de samambaia (<i>Pteridium</i> sp.) que se desenvolveram sobre pilha do resíduo presente dentro das baias onde há acúmulo de água pluvial
TC-5	Tecnossolo coletado próximos a raízes de cavalinha (<i>Equisetum</i> sp.) que se desenvolveu sobre pilhas de resíduos presente dentro das baias onde há acúmulo de água pluvial
SP-1	Solo coletado de 0-20 cm em área de mata localizado próximo do pátio da área industrial
SP-2	Solo coletado na profundidade de 0-20 cm no interior do pátio industrial
AN-1	Antropossolo coletado de 0-10 cm em área de disposição de resíduo (Aterro). Onde o resíduo está depositado a ~30 cm de profundidade
AN-2	Antropossolo coletado de 10-20 cm em área de disposição de resíduos (Aterro). Onde o resíduo está depositado a ~20 cm de profundidade
AN-3	Antropossolo coletado 20-30 cm em área de disposição de resíduos (Aterro). Onde o solo entra em contato com o resíduo depositado
AN-4	Antropossolo coletado próximo a raízes de plantas residentes na superfície do aterro.
EM-1	Solo coletado de 0-10 cm na entrada do túnel da mina, porção inferior do túnel
MC-1	Solo coletado de 0-20 cm na mata ciliar do Rio Ribeira. Local adjacente à cobertura de carga/descarga da indústria e com grande quantidade de resíduos e fragmentos de rochas
PA-1	Solo coletado de 0-5 cm em área de pastagem no morro acima da área industrial. Local com predominância de Neossolo Litólico e Cambissolo
PA-2	Solo coletado de 5-10 cm em área de pastagem, no morro acima da área industrial. Local com a predominância de Neossolo Litólico e Cambissolo
PA-3	Solo coletado de 10+ cm em área de pastagem, no morro acima da área industrial. Local com predominância de Neossolo Litólico e Cambissolo
SE-1	Camada de solos coletado de 0-10 cm de um Cambissolo originado do granito. Localizado na entrada da mineradora
SE-2	Camada de solos coletado de 0-10 cm de um Argissolo. Localizado na entrada da mineradora
PR-1	Solo coletado na camada de 0-10 cm próximo ao Rio Ribeira
PR-2	Solo coletado na camada de 0-10 cm próximo ao Rio Ribeira, nos arredores de uma casa residencial proveniente de um Neossolo Flúvico
SD-1	Solo coletado na camada de 0-10 cm, proveniente de um Argissolo, localizado na estrada de acesso a indústria, sentido a Adrianópolis
SD-2	Solo de coloração vermelha coletado no barraco na profundidade de 0-30 cm localizado do lado direito da entrada, sentido Adrianópolis

Tabela 07: Identificação e descrição das amostras de plantas coletadas em área de mineração na região de Adrianópolis - Pr.

Ponto	Descrição
C1-r	Raiz de cavalinha (<i>Equisetum</i> sp.) coletada em local de disposição de resíduo industrial onde ocorre acúmulo de água da chuva
C1-pa	Parte aérea de cavalinha (<i>Equisetum</i> sp.) coletada em local de disposição de resíduo industrial onde ocorre acúmulo de água da chuva
S1-r	Raiz de samambaia (<i>Pteridium</i> sp.) coletada em local de disposição de resíduo industrial onde ocorre acúmulo de água da chuva
S1-pa	Parte aérea de samambaia (<i>Pteridium</i> sp.) coletada em local de disposição de resíduo industriais onde ocorre acúmulo de água da chuva
Ab-r	Raiz de abóbora (<i>Curcubita</i> sp). Coletada em local de disposição de resíduo industrial onde ocorre acúmulo de água da chuva
AB-pa	Parte aérea de abóbora (<i>Curcubita</i> sp.) coletada em local de disposição de resíduo industrial onde ocorre acúmulo de água da chuva
PD-r	Raiz de planta daninha no aterro industrial
PD-pa	Parte aérea de planta daninha no aterro industrial
157b	Parte aérea de planta daninha no aterro industrial
S2-r	Raiz de samambaia (<i>Pteridium</i> sp.) que cresce na parede da mina desativada
S2-pa	Parte aérea de samambaia (<i>Pteridium</i> sp.) que cresce na parede da mina desativada
AG-pa	Parte aérea de agrião (<i>Nasturtiom</i> sp) coletada na entrada da mina, em valeta de drenagem de água da mina, ou seja, em local úmido
TB-r	Raiz de taboa (<i>Typha</i> sp.) amostrada dentro das baias de disposição de resíduos industrial. Local com ocorrência de oxidação e redução
TB-pa	Parte aérea de taboa (<i>Typha</i> sp.) amostrada dentro das baias de disposição de resíduos industrial. Local com ocorrência de oxidação e redução
S3-r	Raiz de samambaia (<i>Pteridium</i> sp.) coletada sobre pilha de escória
S3-pa	Parte aérea de samambaia (<i>Pteridium</i> sp.) que desenvolveu sobre pilha de escória
C3-r	Raiz de cavalinha coletada dentro das baias, onde há grande acúmulo de água pluvial.
C3-pa	Parte aérea de cavalinha coletada dentro das baias, onde há grande acúmulo de água pluvial, com acúmulo de precipitados claros na parte inferior da folha

2.4.2 Determinação dos teores totais de Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ca e Mg em solos próximos a área de mineração

O teor total dos metais pesados foi determinado através da extração ácida, pelo método proposto pela EPA (Environmental Protection Agency) 3050B descrito em USEPA (2014). A metodologia adotada é chamada de água régia, consiste em uma mistura de HNO_3 + HCl concentrado, na proporção de 1 para 3 a quente, utilizando bloco digestores marca TECNAL, modelo TE 007mp. Foram utilizados 500 mg de cada amostra que foram acondicionadas em tubos de digestão de vidro de 75 mL. Os tubos foram submetidos a aquecimento até que a temperatura chegasse a 250°C e mantidas por 1 hora. Posteriormente, os tubos foram retirados do bloco, permitidos resfriar, e adicionado 1 mL de ácido nítrico (HNO_3 , 68%) concentrado para a digestão da matéria orgânica. Os tubos voltaram a ser aquecidos até que todo material escuro fosse digerido. Após as amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo e o extrato filtrado foi acondicionado em fracos de vidro tipo âmbar.

Após a extração os teores de Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ca e Mg os extratos foram submetidos a quantificação dos teores por espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) em um equipamento Perkin Elmer Pinaacle 900f, utilizado ar-acetileno.

2.4.3 Análise dos teores disponíveis e solúveis de Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ca e Mg nos solos próximos a área de mineração

Para a quantificação dos teores de metais pesados nas frações disponível e solúvel as amostras foram submetidas a diferentes extratores.

O teor disponível dos elementos Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ca e Mg nos diferentes resíduos foram determinados utilizando extrator ácido Mehlich-1, que tem como objetivo a solubilização dos elementos químicos pelo efeito do pH, que oscila entre 2 e 3 (SILVA, 2009). Portanto, utilizou ~2,5 gramas de resíduo em 50 mL de extrator ácido Mehlich-1 (HCl $0,05\text{ mol L}^{-1}$ + $0,025\text{ H}_2\text{SO}_4\text{ mol L}^{-1}$), que posteriormente foi submetido a agitação mecânica por 10 minutos em mesa agitadora a 160 rpm e após descanso de 30 min o sobrenadante junto ao material foi filtrado em papel filtro quantitativo. Posteriormente, os extratos foram armazenados em fracos de polietileno de 100 mL e foram determinadas as concentrações de Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ca e Mg, em um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer Pinaacle 900f, utilizando-se chama de ar-acetileno para leitura dos teores.

Para a determinação do teor de metais solúveis foi utilizando 2,0 gramas do resíduo em 50 mL de água deionizada, mantidas por 10 minutos em agitação a 160 rpm em mesa agitadora horizontal e mantidas por 30 minutos de descanso, posteriormente filtradas em papel filtro quantitativo. Os extratos foram acondicionados em frascos para posterior análise dos teores de Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ca e Mg em equipamento Perkin Elmer Pinaacle 900f, utilizando-se chama de ar acetileno para leitura dos teores.

2.4.4 Difratomia de Raios – X (DRX)

A identificação e avaliação da distribuição qualitativa e quantitativa dos minerais presentes nas diferentes amostras de solos, foi realizada através de difratometria de raios – X pelo método do pó. Os DRXs foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, do Complexo de Centrais Analíticas – COMCAP, da Universidade Estadual de Maringá. Utilizou-se radiação $\text{CoK}\alpha$, operando a 30 mA e 40 kV, com varredura escalonada de 0,02 °2θ por 1,2 segundos em amplitude de 3 a 80 °2θ. A identificação das espécies minerais presentes nas amostras foi efetuada com auxílio do programa computacional *X'pertHighscore Plus PANalytical*®.

2.4.5 Quantificação dos minerais presentes nos resíduos e solos

A quantificação dos minerais presentes nas diferentes frações granulométricas dos resíduos e nos solos foi realizada seguindo a metodologia de Costa et al. (1999), com modificações. Os minerais presentes nas amostras foram identificados pelo programa X'pert High Score e a distribuição semi-quantitativa de cada espécie mineral foi estimada de acordo com a área e a intensidade relativa dos reflexos de DRX também determinados com auxílio do programa X'pert High Score, conforme equação 09.

$$M1 = \frac{\text{área M1}}{(\text{área M1} + \text{área M2} + \text{área M3} \dots \text{área Mn})} \times 100 \quad (\text{Eq. 09})$$

Onde:

M1: mineral a ser quantificado

M2: segundo mineral identificado

M3: terceiro mineral identificado

Mn: último mineral identificado

2.4.6 Determinação dos teores totais de Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ca e Mg nas raízes e parte aérea das plantas próxima a área de mineração

Para a determinação dos teores totais de metais pesados as plantas foram lavadas com água corrente e enxaguadas com água destilada e deionizada. Posteriormente secas em estufa de circulação de ar a 75° C por 72 horas. Após o material, na íntegra, foi macerado em almofariz até que todo o material ultrapassasse a peneira de malha 0,5 mm.

Desse material seco e macerado, pesou-se 500 mg que foram transferidos para tubos de digestão de 75 mL. Na sequência foi adicionado uma solução digestora composta por 6 partes de ácido nítrico (HNO₃) e 1 parte de ácido perclórico (HClO₄), preparada previamente. Adicionou-se 6 ml dessa solução e posteriormente os tubos foram deixados em repouso por 18 horas em temperatura ambiente (~25° C), para que ocorra uma digestão prévia do material. Após os tubos foram levados ao bloco digestor, elevando-se gradativamente a temperatura até 220°C e mantidas por ~60 minutos.

Após os extratos estarem frios, estes foram filtrados e aferidos em balão volumétrico de 50 mL e posteriormente acondicionados em frasco âmbar de 100 mL. Os teores de Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ca e Mg foram quantificados em Espectrofotômetro de Absorção Atômica (EAA) marca Perkin Elmer Pinaacle 900f, utilizando ar-acetileno. utilizando ar-acetileno.

2.4.7 Análises estatística

Os dados obtidos nas diferentes determinações foram submetidos à análise de de correlações, utilizando as rotinas CORR com auxílio do pacote estatístico SAS (SAS, 1999).

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.5.1 Caracterização química dos solos

2.5.1.1 Teores de chumbo e zinco nos solos, Antropossolos e Tecnosolos próximos a área de mineração de chumbo

Valores de pH, teores totais, disponíveis (Mehlich-1) e solúveis (água) de chumbo e zinco dos solos e Antropossolos próximos a área de mineração estão apresentados na tabela 08. Os valores de pH apresentaram grande variação entre os solos estudados, com valor mínimo de 3,9 e máximo 8,6. É possível observar que os solos que apresentam pH mais elevados também apresentam os maiores valores de cálcio total (Apêndice C). O pH apresenta grande importância na dinâmica do Pb e Zn no solo, pois influencia a mobilidades destes elementos, como por exemplo, em meio ácido o Pb e Zn tornar-se mais solúveis no ambiente (KABATA-PENDIAS, 2011), sendo passíveis de percolação para o lençol freático ou absorvidos pelas plantas. Já em pH acima de 6,5 sua mobilidade diminui significativamente (KABATA-PENDIAS, 2011), devido a precipitação do metal em formas insolúveis, como hidróxidos, carbonatos e complexos orgânicos (TAVARES et al., 2013).

Para melhor compreensão das concentrações totais de chumbo nestes solos, os mesmos foram separados em 3 grupos conforme seus teores: i) teores maiores que 20.000 mg kg⁻¹ de Pb²⁺; ii) teores entre 20.000 e 1.000 mg kg⁻¹ de Pb²⁺; e iii) teores menores que 1.000 mg kg⁻¹ de Pb²⁺.

Para o grupo i foram encontrados cinco solos, composto por quatro Tecnosolo (TC-1, TC-3, TC-4 e TC-5) e um Antropossolo (AS-3) que apresentaram uma média de 39.503 mg kg⁻¹ de Pb²⁺, com amplitude de 24.420 a 51.624 mg kg⁻¹ para as amostras AN-3 e TC-4, respectivamente. Os Tecnosolos foram coletados no interior da mineradora, já o Antropossolo é oriundo do aterro, na camada de 20 a 30 cm que está em contato com o resíduo depositado. Todos as amostras citadas anteriormente estão muito acima aos valores de intervenção em área industriais determinada pela CETESB (2005) e pelo CONAMA (2009), que caracteriza este local com alto risco de contaminação as plantas e animais por chumbo.

O teor médio encontrado no grupo ii foi de 6.948 mg kg⁻¹ de Pb, que foi encontrado no Tecnosolo (TC-2), nos dois solos coletados no pátio da mineradora (SP-1 e SP-2), no solo coletado na entrada da mina, de onde era extraído a rocha a ser beneficiado (EM-1), solo da

mata ciliar do Rio Ribeira (MC-1), dois solos de pastagem (PA-1 e PA-2), solo da entrada da indústria mineradora (SE-1) e solo na margem do Rio Ribeira (PR-1), totalizando nove solos que estão nos arredores da mineradora, . Esse grupo de solos apresentou teores variando entre 2.063 a 16.109 mg kg⁻¹ de Pb para as amostras PR-1 e MC-1, respectivamente. Dentre esses solos analisados destacam-se os seguintes solos: horizontes A coletados na mata ciliar (MC-1), próximo ao Rio Ribeira (PR-1) e na área de pastagem (PA-1) que apresentaram valores de intervenção superiores a 4.400 mg kg⁻¹ de Pb estipulados pela CETESB (2005) e de 900 mg kg⁻¹ de Pb determinado pelo CONAMA (2009) para solos próximos a área industrial.

Já o grupo iii estão selecionados os solos amostrado que apresentaram os menores teores, com média de 323 mg kg⁻¹ de Pb, e é composto por oito amostras coletadas nas camadas superficiais do aterro (AN-1 e AN-2), no solo próximo a raízes de plantas daninhas coletadas na área do aterro (AN-4), solos a mais de 10 cm de profundidade coletado na área de pastagem (PA-3), na entrada da mineradora (SE-2), margem do Rio Ribeira (PR-2) e no solo próximo ao município de Adrianópolis (SD-1). Esses solos amostrados apresentaram amplitude de 28 a 892 mg kg⁻¹ de Pb nas amostras AN-2 e SE-2, respectivamente. Os teores encontrados são semelhantes àqueles encontrados por Kummer et al., (2011), que verificaram teores de Pb variando de 33,3 a 19.434 mg kg⁻¹ de Pb total em solos da região.

O teor de Pb na amostra SD-1, que é proveniente de um horizonte A de um Argissolo, apresentou teores totais elevados de Pb (1.388 mg kg⁻¹), muito acima do nível de intervenção estipulado pela CETESB (2005) e CONAMA (2009) para áreas agrícolas. Esse dado é importante, pois em trabalho realizado por Coltro et al. (2017) em que avaliaram o teor de Pb na poeira próxima a área de mineração obtiveram teores similares (1.174 mg kg⁻¹), e os solos analisados neste trabalho (SD-1) fica a quilômetros da empresa e a beira dessa estrada. No entanto. pode-se afirmar que a poeira associada a escórias de fundição de Pb apresenta potencial capacidade de contaminação do ecossistema por Pb e outros metais tóxicos em longas distancias, podendo percorrer centenas de metros de distância através do vento (OTHMANI, et al., 2015). Já outro solo (SD-2) analisado próximo a essa estrada apresentou teores de Pb total menor (28 mg kg⁻¹), porém o teor solúvel é maior (2,05 mg kg⁻¹). Esse fato pode estar relacionado ao pH, que no solo SD-2 foi menor (3,9) que o solo SD-1 (5,9), já que em pH mais baixo as principais formas do Pb são o íon livre (Pb²⁺) e na forma de sais (PbCl₂), portanto na forma livre e solúvel. Já quando o valor de pH se aproxima de 6 começa a formar compostos de menor solubilidade (PbCO₃), porém ainda bastante solúveis (EASLEY & BYRNE, 2011).

No conjunto das amostras dos solos do aterro, AN-1, AN-2, AN-3 nas profundidades de 0-10, 10-20 e 20-30 cm, respectivamente, observou-se que os teores mais elevados de Pb e Zn estão presentes na amostra AN-3 (24.420 e 68.053 mg kg⁻¹, respectivamente para Pb e Zn), esse fato é devido a presença de resíduo nas amostras, pois essa camada está em contato com a parte superior do resíduo depositado, deste modo, proporcionou valores mais elevados. Kasemodel & Robrigues (2015) avaliaram os teores de Pb e Zn abaixo da camada de deposição do resíduo, e concluíram que porção basal do aterro apresenta características adequadas para a retenção de contaminantes, pois, mesmo o teor estando acima das diretrizes estipulada, as concentrações de Pb e Zn diminuem com profundidade. Diante do exposto, se o resíduo depositado no aterro precisar ser alocado em outra região, o solo próximo ao resíduo da parte superior (AN-3) dever ser transferido juntamente com material transportado. Esse dado mostra também que essa área deve se manter isolada e sem o revolvimento do solo, já que a amostras AN-3 foi coletada de 20 a 30 cm de profundidade, portanto próxima a superficial do terreno.

Os teores de chumbo total das amostras dos solos coletados nos arredores da indústria de mineração e beneficiamento de chumbo apresentam grande variação. Diante disso, os solos com teores do metal acima dos valores de referência determinados pela CETESB (2005) e pelo CONAMA (2009) apresentam potencial de contaminação do ecossistema próximo a esta localidade, seja pela ação antrópica ou natural, em que esses materiais (solos, Antropossolos e Tecnosolos) podem ser transportados para outros locais. Tornando esta região fonte de contaminação para outras áreas, portanto, em uma área de risco ambiental. As análises dos teores de chumbo total pela correlação linear de Pearson estão apresentados na tabela 09. Observa-se correlação significativa positiva com os teores totais de cálcio ($r = 0,67$ $p < 0,001$), magnésio ($r = 0,57$ $p < 0,01$), zinco ($r = 0,67$ $p < 0,001$), cobre ($r = 0,85$ $p < 0,001$) e o ferro ($r = 0,46$ $p < 0,05$). O teor total de Pb apresentou correlação significativa positiva com os teores disponíveis de zinco ($r = 0,56$ $p < 0,01$), cobre ($r = 0,67$ $p < 0,001$), ferro ($r = 0,49$ $p < 0,05$), manganês ($r = 0,49$ $p < 0,05$), cálcio ($r = 0,47$ $p < 0,05$) e magnésio ($r = 0,64$ $p < 0,01$). Já a correlação com os teores solúveis, somente o manganês apresentou correlação significativa negativa com chumbo total ($r = -0,59$ $p < 0,01$), e o chumbo, cobre, cálcio e magnésio correlação significativa positiva (tabela 09).

As correlações do Pb com os teores de cálcio e ferro pode ser explicada pela alta afinidade do metal por carbonatos, como a calcita (CaCO₃) e por óxidos de ferro de baixa cristalinidade (KUMMER et al., 2011). Já a correlação com o teor de Fe pode ser explicada

pela associação do Pb com os óxidos de ferro cristalinos, como a hematita, magnetita e goethita (COLTRO et al., 2017), indicando uma baixa mobilidade destes metais, já que o Pb forma complexo de esfera interna com os óxidos de ferro cristalinos (SHUKLA, et al., 2017). Minari et al., (2017) discute que os metais pesados apresentam grande afinidade pela matéria orgânica, porém, em áreas com altos teores de metais a preferência do metal são pelos óxidos de ferro, mesmo na presença da matéria orgânica.

Os teores de chumbo disponível nos solos, determinados pelo extrator ácido Mehlich-1, teve a finalidade de simular a extração dos metais pelas raízes das plantas, ou seja, a fração biodisponível presente no solo (TAVARES et al., 2013). Foram quantificados teores de Pb^{2+} disponíveis maiores que 1.000 mg kg^{-1} em um Tecnossolo (TC-3), nos dois horizontes do solos do pátio da mineradora (SP-1 e SP-2) e no solo da mata ciliar (MC-1), totalizando 4 solos, que apresentaram média de 1.333 mg kg^{-1} , variando de 1.020 a 1.978 mg kg^{-1} , para as amostras SP-2 e SP-1, respectivamente.

Os solos da área de pastagem (PA-1, PA-2 e PA3), da entrada da mineradora (SE-1) e do Tecnossolo TC-1, totalizando 5 solos, apresentaram teores entre 1.000 e 500 mg kg^{-1} , com média de 595 mg kg^{-1} de chumbo. O maior teor foi encontrado na área de pastagem (PA-3) com valor de 721 mg kg^{-1} de Pb disponível. Essa área de pastagem fica no morro adjacente a mineradora, onde, provavelmente, houve a dispersão da poeira oriunda do processo de beneficiamento do minério.

Já os solos com teores inferiores a 500 mg kg^{-1} , são compostos por 13 solos. Esses solos tiveram amplitude entre 1 a 474 mg kg^{-1} de Pb, com média de 174 mg kg^{-1} . Os solos como os Tecnossolos (TC-4 e TC-5), entrada da mineradora (SE-2), solos da margem do Rio Ribeira (PR-1) e próximo ao município de Adrianópolis (SD-1) apresentaram média de 397 mg kg^{-1} de Pb disponível. Muitos desse solos apresentam teores de Pb disponíveis acima dos valores de referência para área residenciais determinados pela CETESB (2005) de 240 mg kg^{-1} e pelo CONAMA (2009) de 300 mg kg^{-1} , que considera valor da concentração total do metal determinado.

Quando submetidos os teores de chumbo disponível a correlação linear de Pearson com os metais analisados observou-se somente correlação significativa positiva com o teor de cobre solúvel ($r = 0,54 \text{ p} < 0,01$). Essa correlação mostra que quanto maior a presença de Pb disponível, também maior é a presença de Cu. Deste modo, esses dois metais, nesta concentração, não competem pelos sítios de troca, uma vez que a utilização do extrator

Mehlich-1 determina a relação entre o elemento químico adsorvido pela planta e sua quantidade disponível no solo (SILVA et al., 2018).

Os teores solúveis de chumbo foram extraídos com água (Pb_{H_2O}), cujo o objetivo era simular uma simples precipitação pluviométrica. O maior teor de Pb^{2+} solúvel foi encontrado para o Tecnosolo TC-1, que apresentou $49,99 \text{ mg kg}^{-1}$, seguida pela amostra coletada no pátio da mineradora (SP-2) e o Tecnosolo TC-2 com média de $14,42 \text{ mg kg}^{-1}$, com teores menores, o Tecnosolo TC-5 e amostra coletada na mata ciliar (MC-1), apresentaram teor médio de $8,25 \text{ mg kg}^{-1}$ de Pb^{2+} solúvel. É possível observar que todas as amostras que mostraram maiores teores de Pb solúvel, apresentam pH em água maior que 7 e algumas até maiores que 8. Essa variação dos teores solúveis é devido a presença de óxidos de Fe e Mn, que sofrem óxi-redução, alteram o pH no ambiente e favorecem a liberação de Pb da fase sólida para a solução do solo (SHUKLA et al., 2017). Dado que os materiais citados estão em locais que ocorrem a presença de água por um determinado tempo, como são o caso dos Tecnosolos que estão alocados em baias fechadas, o solo de mata ciliar que sofre flutuação das águas do Rio Ribeira, e o solo do pátio da empresa, que está compactado pelo tráfego de veículos, portanto, resistência a percolação da água da chuva. Já os outros materiais amostrados apresentaram valores de Pb solúvel próximo a 2 mg kg^{-1} .

Dados de correlação de Pearson mostram-se significativamente positivos entre o teor de chumbo solúvel (Pb_{H_2O}) com os teores disponíveis (Mehlich-1) de chumbo ($r = 0,46$ $p < 0,05$), cálcio ($r = 0,68$ $p < 0,001$), magnésio ($r = 0,49$ $p < 0,05$) e o cobre ($r = 0,48$ $p < 0,05$). Os cátions metálicos com o Pb e o Cu competem por sítios de adsorção presente nos complexos organominerais, como por exemplo a formação da matéria orgânica com os óxidos de ferro (VEGA et al., 2010). No caso dos cátions Ca e Mg a competição são pelas cargas elétricas variáveis e permanentes das partículas presentes nos minerais (ZHU, et al., 2011).

A correlação significativa do Pb e Zn com o teor de cálcio é explicada pela alta afinidade que esses elementos metálicos apresentam com o carbonato de cálcio e de magnésio (EASLEY & BYRNE, 2011; KABATA-PENDIAS, 2011; SHAHEEN et al., 2015). Estudo realizado por Campos et al. (2016) mostram que 8% do Pb e Zn presentes nos sedimentos coletados no Rio Ribeira, próximos a Mineradora Plumbum, estão associados aos carbonatos de cálcio. Considerando que alguns solos amostrados próximo ao Rio Ribeira, como o MC-1 (mata ciliar), apresentam elevados teores disponíveis de Pb e Zn (1.068 e 2.452 , respectivamente). Essa região ainda apresenta grande potencial de contaminação do ecossistema, pois o transporte de sedimentos tem forte relação com fenômenos sazonais

(tempestade, inundação, etc), que alteram a textura do sedimento e principalmente a concentração de metais pesados (CAMPOS et al., 2016), que podem atingir regiões mais distantes, como estudo relatado por Tramonte et al. (2016), que encontraram teores elevados de Pb e Zn em sedimentos ao longo do Rio Ribeira.

Os teores mais elevados de Zn total foram identificados em 5 amostras: Tecnossolos TC-3, TC-4 e TC-5; Antropossolo AS-3 e o solo da mata ciliar (MC-1). Essas amostras apresentaram média de 45.183 mg kg⁻¹, como valor mínimo de 13.885 e máximo de 70.154 mg kg⁻¹ nas amostras TC-3 e TC-5, respectivamente. O solo coletado na mata ciliar, portanto, adjacente ao Rio Ribeira, apresentou teor de 25.031 mg kg⁻¹ de zinco total, valor acima das diretrizes estipulada pela CETESB (2005) e pelo CONAMA (2009) para áreas industriais (tabela 05), tornando essa área passível de contaminação ao Rio Ribeira, uma vez que este solo pode ser transportado para o Rio em forma de sedimento.

Já os Tecnossolos TC-1 e TC-2, os solos do pátio da mineradora (SP-1 e SP-2), Antropossolo AN-4, solo da entrada da mina (EM-1) e o solo próximo ao Rio Ribeira (PR-1) apresentaram variação entre 1.000 e 10.000 mg kg⁻¹, com teor médio de 4.016 mg kg⁻¹ de Zn, com amplitude de 1.054 a 9.278 mg kg⁻¹ para as amostras SP-1 e EM-1, respectivamente. Valores inferiores a 1.000 mg kg⁻¹ de Zn de total foram quantificados em 10 amostras (tabela 08), com valor médio de 311 mg kg⁻¹. Kummer et al. (2011) estudando 8 solos próximos a área industrial encontram teores totais de Zn que variaram de 8,8 a 19.719 mg kg⁻¹, no qual os solos com maior concentração foram identificados onde havia grande presença de rejeito de mineração. Em análise destes valores e a estudos anteriores é possível afirmar que estes solos apresentam elevado grau de contaminação por zinco, dado pelo elevado teor total do metal e também pelo disponível.

As correlações de Pearson foram significativas e positivas entre o teor total de Zn com os teores totais de chumbo ($r = 0,67$ $p < 0,001$), cálcio ($r = 0,64$ $p < 0,01$), magnésio ($r = 0,63$ $p < 0,01$), ferro ($r = 0,58$ $p < 0,01$). A correlação dos teores totais de Zn com o Pb e Fe é devido a preferência do zinco por formas mais insolúveis, deste modo sua participação com a fração residual é aumentada (KUMMER et al., 2011), com a formação da franklinita (ZnFeO₄), por exemplo (MERTENS & SMOLDERS, 2011) e também a presença desses metais na rocha (GUIMARÃES, 2007). Já a correlação com o Ca e Mg é devido ao material de origem, que apresenta em sua constituição primária carbonatos de cálcio e magnésio (GUIMARÃES, 2007).

Os teores totais de Zn apresentaram correlação significativa e positiva com teores disponíveis de zinco ($r = 0,73$ $p < 0,001$), ferro ($r = 0,82$ $p < 0,001$), magnésio ($r = 0,57$ $p < 0,01$) e manganês ($r = 0,57$ $p < 0,01$). Já com os teores solúveis observou-se correlação significativas positiva com o cálcio e magnésio (tabela 10). Isso reforça a afirmação de que o Ca e Mg fazem parte da composição mineralógica da rocha, pois quanto maior o teor de Zn que está na forma cristalina, maior o teor de Ca e Mg solúveis.

O teor total de Zn apresentou correlação significativa negativa com o Mn solúvel ($r = -0,45$ $p < 0,05$), portanto quanto maior a concentração de Zn na estrutura dos minerais, menor é a liberação de Mn para a solução do solo. Esse comportamento é devido a forte afinidade que Zn apresenta pelos minerais de manganês (KOSEMODEL, et al, 2016), que em solos com pH menor que 7 (ALLOWAY, 2013), ocorre a formação de complexo de esfera interna entre o Zn com os óxidos de manganês (MERTENS & SMOLDERS, 2011; ALLOWAY, 2013), de modo que dificulta a presença do Mn em solução. Os maiores teores de Zn disponível (>500 mg kg^{-1}) foram encontrados nos Tecossolos TC-1, TC-3, TC-4, TC-5, no Antropossolo AN-3, no solos da mata ciliar (MC-1) e no solo localizado na entrada da mineradora (SE-1), com média de 3.632 mg kg^{-1} e amplitude de 1.205 a 6.152 mg kg^{-1} de Zn para as amostras TC-1 e TC-5, respectivamente.

Os solos que apresentam valores intermediários (<500 e >100 mg kg^{-1}) estão presentes nos solos do pátio da mineradora (SP-1 e SP-2), da entrada da mina (EM-1) e no solo próximo ao Rio Ribeira (PR-1), que obtiveram média de 249 mg kg^{-1} de Zn. Já os solos com teores menores (< 100 mg kg^{-1}) são formados por 11 amostras, e tiveram média de 31 mg kg^{-1} de Zn. O teor de zinco disponível apresentou correlação significativa positiva com os teores totais de zinco, chumbo, ferro, cálcio e magnésio (tabela 09) mostrando que Zn está fortemente associado aos minerais que constitui a rocha submetida a mineração do Pb. O teor de Zn disponível apresentou correlação significativa e positiva com os teores disponíveis de cobre, ferro e manganês. Esses resultados mostram que os mecanismos de adsorção e retenção de metais pesados nos solos são extremamente competitivos, principalmente os que estão ligados a matéria orgânica (SILVA & VITTI, 2008), portanto, quanto maior a presença de Cu, Fe e Mn no complexo de troca maior também é a concentração de Zn disponível.

O maior teor de zinco solúvel foi encontrado na amostra coletada no pátio da mineradora (PA-2) com teor de $21,4$ mg kg^{-1} , valor quase 10 vezes maior que a maioria dos solos estudados. Não foi observado correlação significativa com nenhum dos elementos químicos analisados. Altos teores de metais pesados, como Zn e Pb, em solos acarretam

consequência importante para a microbiota do solo, toxicidade para plantas presentes no ecossistema e a qualidade da cadeia alimentar (GONZÁLEZ-COSTA et al., 2017).

Tabela 08: Valores de pH em água, teores de chumbo total (Pb_{Total}), chumbo disponível ($Pb_{Mehlich-1}$) e chumbo solúvel (Pb_{H_2O}) nos solos encontrados na área de mineração de chumbo.

Identificação	pH_{H_2O}	Pb_{Total}	$Pb_{Mehlich-1}$	Pb_{H_2O}	Zn_{Total}	$Zn_{Mehlich-1}$	Zn_{H_2O}
TC-1	7,4 ± 0,0	46.957 ± 266	524 ± 42	49,99 ± 2,52	7.942 ± 461	1.205 ± 10	1,9 ± 0,3
TC-2	8,1 ± 0,0	5.931 ± 824	15 ± 3	14,42 ± 1,26	2.247 ± 82	18 ± 1	0,5 ± 0,1
TC-3	7,3 ± 0,1	45.462 ± 1.846	1.266 ± 105	1,43 ± 0,07	13.885 ± 1.832	1.389 ± 93	4,5 ± 1,0
TC-4	6,9 ± 0,0	50.624 ± 4.419	262 ± 20	1,82 ± 0,01	12.184 ± 1.785	5.320 ± 275	1,0 ± 0,4
TC-5	7,1 ± 0,0	30.053 ± 3.014	474 ± 72	8,47 ± 0,10	70.154 ± 1.811	6.152 ± 0	0,8 ± 0,0
SP-1	7,0 ± 0,0	13.896 ± 1.911	1.978 ± 189	1,44 ± 0,11	1.054 ± 84	371 ± 13	3,7 ± 0,0
SP-2	7,4 ± 0,4	9100 ± 261	1.020 ± 24	14,42 ± 0,18	1.412 ± 205	207 ± 26	0,4 ± 0,0
AN-1	5,8 ± 0,0	205 ± 7	23 ± 10	1,48 ± 0,01	170 ± 39	13 ± 1	0,4 ± 0,1
AN-2	5,6 ± 0,0	61 ± 9	13 ± 0	1,64 ± 0,13	231 ± 44	12 ± 1	0,8 ± 0,1
AN-3	7,5 ± 0,1	24.420 ± 1.193	81 ± 7	1,68 ± 0,05	68.053 ± 1.032	3.160 ± 123	0,7 ± 0,2
AN-4	6,6 ± 0,0	456 ± 12	8 ± 1	1,63 ± 0,00	1.968 ± 376	37 ± 9	3,0 ± 0,5
EM-1	8,6 ± 0,0	4.260 ± 34	135 ± 4	1,74 ± 0,07	9.278 ± 671	257 ± 20	1,7 ± 0,1
MC-1	8,1 ± 0,0	16.109 ± 934	1.068 ± 72	8,03 ± 1,29	48.794 ± 6.525	2.452 ± 60	4,1 ± 0,1
PA-1	6,4 ± 0,1	5.246 ± 601	702 ± 20	1,52 ± 0,01	25.031 ± 1.065	71 ± 16	4,3 ± 0,3
PA-2	6,2 ± 0,0	3.207 ± 90	511 ± 2	1,61 ± 0,01	569 ± 89	38 ± 4	21,4 ± 4,9
PA-3	6,3 ± 0,0	2.187 ± 7	721 ± 112	1,77 ± 0,13	541 ± 103	29 ± 7	0,8 ± 0,2
SE-1	6,4 ± 0,0	2.718 ± 495	519 ± 64	1,80 ± 0,14	261 ± 55	5.748 ± 18	2,1 ± 0,1
SE-2	6,0 ± 0,0	892 ± 80	431 ± 22	1,98 ± 0,10	289 ± 3	52 ± 2	0,4 ± 0,0
PR-1	8,3 ± 0,0	2.063 ± 87	423 ± 23	1,89 ± 0,04	451 ± 67	159 ± 10	0,4 ± 0,0
PR-2	7,2 ± 0,0	95 ± 26	8 ± 1	2,84 ± 0,16	1.604 ± 181	19 ± 1	0,3 ± 0,1
SD-1	5,9 ± 0,0	1.388 ± 33	393 ± 4	0,31 ± 0,05	212 ± 12	37 ± 5	0,4 ± 0,0
SD-2	3,9 ± 0,0	28 ± 9	1 ± 0	2,05 ± 0,04	210 ± 45	11 ± 1	0,3 ± 0,1

Legenda: An – Antropossolo; SP – solos próximo ao pátio da indústria; SA – Solo Aterro; EM – Solo entrada da mina; MC – Solo da mata ciliar; PA – Solo de área de pastagem; SE – Solo entrada da mineradora; PR – Solo próximo ao Rio Ribeira; SD – Solos distante a mineradora, próximo a estrada; pH_{H_2O} – pH em água; Pb_{Total} – chumbo total; $Pb_{Mehlich-1}$ - chumbo disponível; Pb_{H_2O} - chumbo solúvel; Zn_{Total} - zinco total; $Zn_{Mehlich-1}$ - zinco disponível; Zn_{H_2O} - zinco solúvel.

Tabela 9: Coeficientes de correlação de Pearson (r) dos valores de chumbo e zinco com os atributos químicos para significância maior do que 95% ($p < 0,05$) analisados nos solos e antropossolos coletados arredor da empresa de mineração.

Atributos	Pb _{Total}	Zn _{Total}	Pb _{Mehlich-1}	Zn _{Mehlich-1}	Pb _{H₂O}	Zn _{H₂O}
Pb _T	1,00	0,67***	ns	0,56**	0,46*	ns
Zn _T	0,67 ***	1,00	ns	0,73***	ns	ns
Cu _T	0,85 ***	ns	ns	ns	ns	ns
Fe _T	0,46*	0,58**	ns	0,43*	ns	ns
Mn _T	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Ca _T	0,67***	0,67**	ns	0,50*	0,54**	ns
Mg _T	0,57**	0,62**	ns	0,45*	ns	ns
Pb _D	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Zn _D	0,56**	0,73***	ns	ns	ns	ns
Cu _D	0,67***	ns	ns	0,60**	0,48*	ns
Fe _D	0,49*	0,81***	ns	0,96***	ns	ns
Mn _D	0,49*	0,56**	ns	0,46*	ns	ns
Ca _D	0,47*	ns	ns	ns	0,68***	ns
Mg _D	0,64**	0,57**	ns	ns	0,49*	ns
Pb _S	0,46*	ns	ns	ns	ns	ns
Zn _S	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Cu _S	0,43*	ns	0,54**	ns	ns	ns
Fe _S	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Mn _S	-0,59**	-0,45*	ns	ns	ns	ns
Ca _S	0,55**	0,56**	ns	0,43*	ns	ns
Mg _S	0,43*	0,44*	ns	ns	ns	ns

Legenda: Pb_{Total} – teor de chumbo extraído com Água Régia; Cu_T – cobre total; Zn_{Total} – teor de chumbo extraído com Água Régia; Pb_{Mehlich-1} – Teor de chumbo disponível extraído com solução ácida Mehlich-1; Zn_{Mehlich-1} – Teor de zinco disponível extraído com solução ácida Mehlich-1; Pb_{H₂O} – teor de chumbo solúvel extraído com água deionizada; Zn_{H₂O} – teor de zinco solúvel extraído com água deionizada; Zn_T – zinco total; Cu_T – cobre total; Fe_T – ferro total; Mn_T – manganês total; Ca_T – cálcio total; Mg_T – magnésio total; Pb_D – chumbo disponível; Cu_D – cobre disponível; Fe_D – ferro disponível; Mn_D – manganês disponível; Ca_D – cálcio disponível; Mg_D – Magnésio disponível; Pb_S – chumbo solúvel; Zn_S - zinco solúvel; Cu_S – cobre solúvel; Fe_S – ferro solúvel; Mn_S – manganês solúvel; Ca_S – cálcio solúvel; Mg_S – magnésio solúvel; * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$.

2.5.2 Caracterização mineralógica dos solos

Os difratogramas de raios-X (DRX) dos solos estudados estão apresentados nas figuras 10, 11 e 12. Com a auxílio desta técnica foi possível ver a variabilidade mineralógica dos solos coletados próximos a área de beneficiamento e mineração de chumbo, composto pelos minerais pedogênicos, como também por aqueles que foram alocados de alguma forma pela ação antrópica ou fenômenos da natureza (Antropossolo e Tecnossolo).

Os DRXs mostram que nos Tecnossolos (TC-1 e TC-3) e solos do pátio da mineradora (SP-1 e SP-2), mata ciliar (MC-1), pastagem (PA-1, PA-2 e PA-3) e da margem do Rio Ribeira (PR-1 e PR-2) a presença significativa de minerais de argila do tipo 2:1 ($\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), destacando as amostras PA-1 e PA-2 que apresentaram reflexos com as maiores intensidades. Junto a esse grupo de minerais também foi identificada a muscovita ($(\text{K}_{0,8}\text{Na}_{0,18})(\text{Fe}_{0,03}\text{Al}_{1,97})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), que está presente nos Tecnossolos TC-1, TC-2 e TC-3, solo do pátio (SP-2), Antropossolos do aterro (AN), solo da entrada da mina (EM-1) e da mineradora (SE-2), solo da mata ciliar (MC-1) e solo da margem do Rio Ribeira (PR-1 e PR-2), totalizando 13 solos nos arredores da área de mineração. Esses minerais são importantes para o fornecimento de nutrientes às plantas, mas neste caso a importância está relacionada na grande capacidade de sua interação com cátions presentes na solução do solo, dado pela sua alta capacidade de troca catiônica (CTC) e elevada área superficial específica (AVEVEDO & VIDAL-TORRADO, 2009). Ainda, Cerqueira et al., (2011) comentam que a maior capacidade de sorção do chumbo é devido a elevados pH e CTC, mas também a presença de óxidos de ferro e manganês, argilas silicatadas e minerais de argila do tipo 2:1. Isso é devido a presença de cargas permanentes e as cargas variáveis que expõem grupamentos OH^- principalmente em pH mais elevados (WAHBA & ZAGHLOUL, 2007). Isso corrobora com os teores de Pb solúvel encontrados nas amostras CM-1 e PR-1 deste trabalho.

A presença da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) foi detectada no Tecnossolo TC-3, nos solos PR-1 e PR-2) e nos solos próximo a cidade de Adrianópolis (SD-1 e SD-2), e em mais 7 amostra, totalizando 12 solos, sendo o PR-1 o que apresenta maior reflexo deste mineral. Apesar desse mineral ser o mais comum nos solos da região, sua identificação na TFSA torna-se difícil, pois minerais como quartzo apresentam reflexos muito maiores, tornando os reflexos da caulinita imperceptível nos difratogramas.

Os DRXs demonstraram a presença de calcita ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$) nos Tecnossolos TC-1, TC-2 e TC-3, solo do pátio da empresa (SP-2), solos da entrada da mina (EM-1) e no solo da mata ciliar (MC-1), totalizando 6 solos com a presença deste mineral. Destacando-se os Tecnossolos TC-1 e TC-2 que tiveram os reflexos mais intensos. Esse mineral além de fonte de cálcio para as plantas, podem também reagir com o Pb, dado pela grande afinidade que o metal tem com o Ca^{2+} , devido ao potencial iônico e energia de hidratação, tornando o Pb indisponível em solos calcários (WAHBA & ZAGHLOUL, 2007). Além disso, a presença de calcita nos solos influencia diretamente o pH, alterando a solubilidades de uma gama de minerais que contém metais pesados em sua estrutura cristalográfica e no complexo de troca.

Os DRX dos materiais amostrados mostraram a presença de minerais primários, como do grupo dos plagioclásios, feldspatos e anfibólios. Observou-se a presença de minerais do grupo dos plagioclásios (albita: $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$) em 10 materiais amostrado, sendo eles: Tecnossolos (TC-1, TC-2, TC-3), e nos solos SP-1, EM-1, MC-1, PA-1, PA-2, PR-1 e PR-2. A presença de feldspatos (KAlSi_3O_8) também foram identificada nos solos próximo da mata ciliar (MC-1), solo da entrada da mineradora (SE-1 e SE-2), solos na margem do Rio Ribeira (PR-1 e PR-2) e no solos próximo a Adrianópolis (SD-1). Os DRXs identificaram a presença da tremolita ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$), que faz parte do grupo dos anfibólios, nos seguintes solos: tecnossolos (TC-1, TC-2 e TC-3), solo do pátio da mineradora (SP-1 e SP-2) e nos solos de pastagem (PA-1, PA-2 e PA-3). Esses minerais são importantes pois fornecem cátions ao sistema e principalmente sílica para a neoformação de outros minerais, os aluminossilicatados, que interagem com os metais presentes nestes solos (MATTOS et al., 2018).

Outros minerais também foram identificados por DRX nas amostra analisadas, como a presença de horneblenda ($\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$) e clorita ($(\text{Mg}, \text{Al})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) na amostra de pastagem (PA-1); monetita ($\text{CaPO}_3(\text{OH})$) em solo da entrada da mineradora (SE-1); e a corderita ($\text{Mg}_{1,17}\text{Fe}_{0,77}\text{Al}_{3,85}\text{Si}_{4,87}\text{O}_{18}(\text{H}_2\text{O})_{0,72}$) nos solos próximo a Adrianópolis (SD-1) e na margem do Rio Ribeira (PR-1).

Já a presença de minerais de chumbo e zinco foram identificadas em dois Tecnossolos (TC-4 e TC-5), solos da entrada da mineradora (SE-1 e SE-2) e no solo próximo ao Rio Ribeira (PR-1), totalizando 5 solos. Por apresentarem como característica reflexos de baixa intensidade, a identificação desses minerais por DRX é difícil, pois minerais como quartzo, calcita, feldspatos e albita escondem seus reflexos devido a maior intensidade dos mesmos.

Dentre os difratogramas de raios-X dos Tecno solos (figura 10), destacam-se as amostras TC-4 e TC-5. Essas amostras apresentaram basicamente a presença de óxidos de Pb e Zn e da calcita (TC-5). Os DRX mostram a presença de minerais de baixa cristalinidade. Partindo da premissa de que o ambiente onde essas amostras foram coletadas sofreu processo de alagamento e secamento, ou seja, processo de oxi-redução e a presença de ferro e manganês, provavelmente essas “bandas” são resultado de óxido-hidróxidos de ferro e manganês de baixa cristalinidade (MERTENS & SMOLDERS, 2011). A presença de óxido de ferro de baixa cristalinidade em ambientes contaminados apresenta alta capacidade de adsorver o Pb^{2+} e Zn^{2+} (ANICETO & HORBE, et al., 2012), principalmente em pH elevados, pois a superfície dos óxidos de ferro são desprotonados, aumentando a quantidade de carga negativa na sorção com cátions (MA et al., 2010).

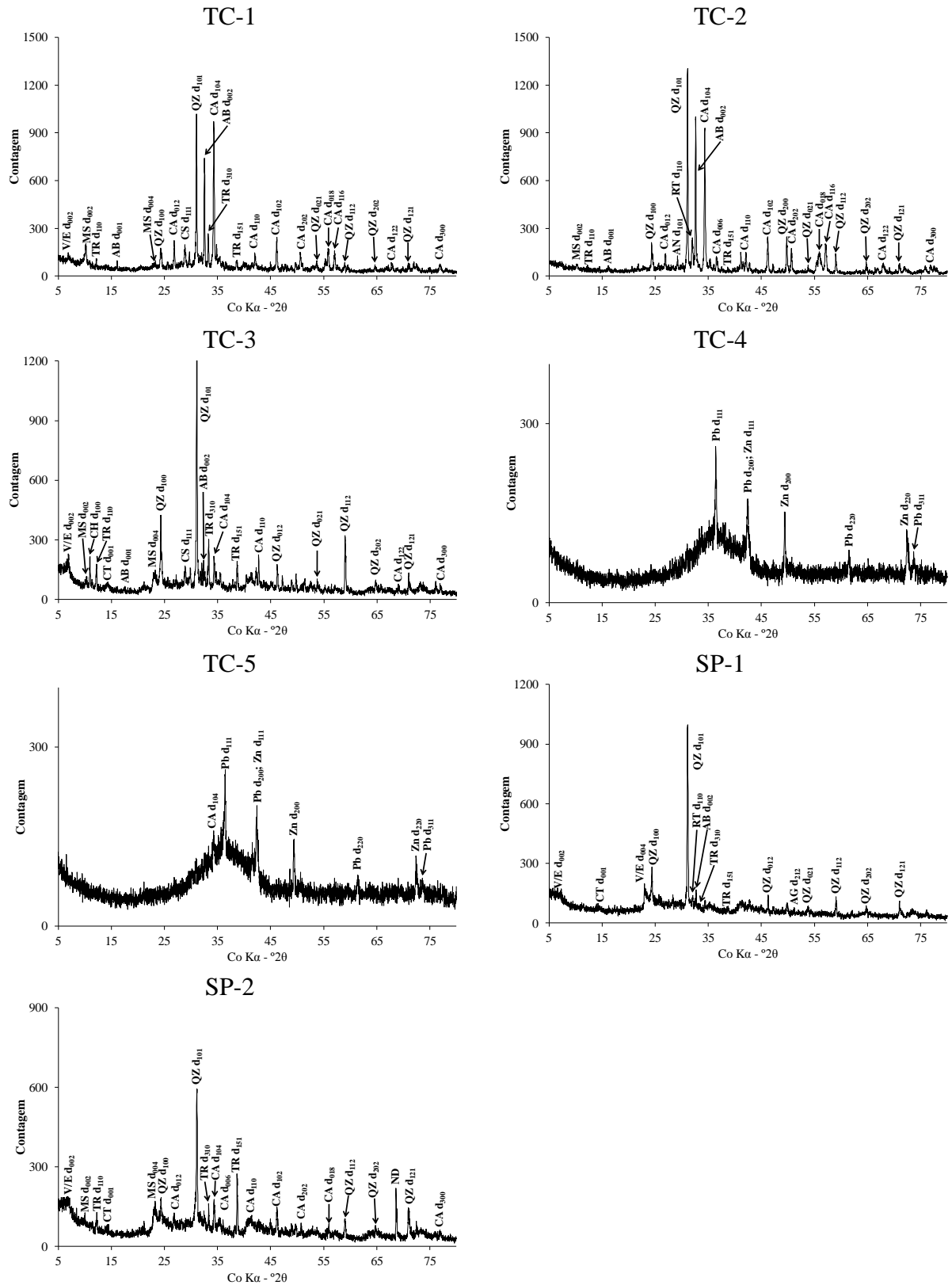


Figura 10: Difratomogramas de raios - X pelo método do pó das amostras TC-1, TC-2, TC-3, TC-4, TC-5, SP-1 e SP-2 dos solos coletados próximos à área de mineração em Adrianópolis-PR. AB: Albita; AG: Anglesita; CA: Calcita; CH: Chabazita; CS: Cerusita; CT: Caulinita; MS: Muscovita; ND: Mineral não identificado; QZ: Quartzo; RT: Rutilo; TR: Tremolita; V/E: Minerais de argila do tipo 2:1.

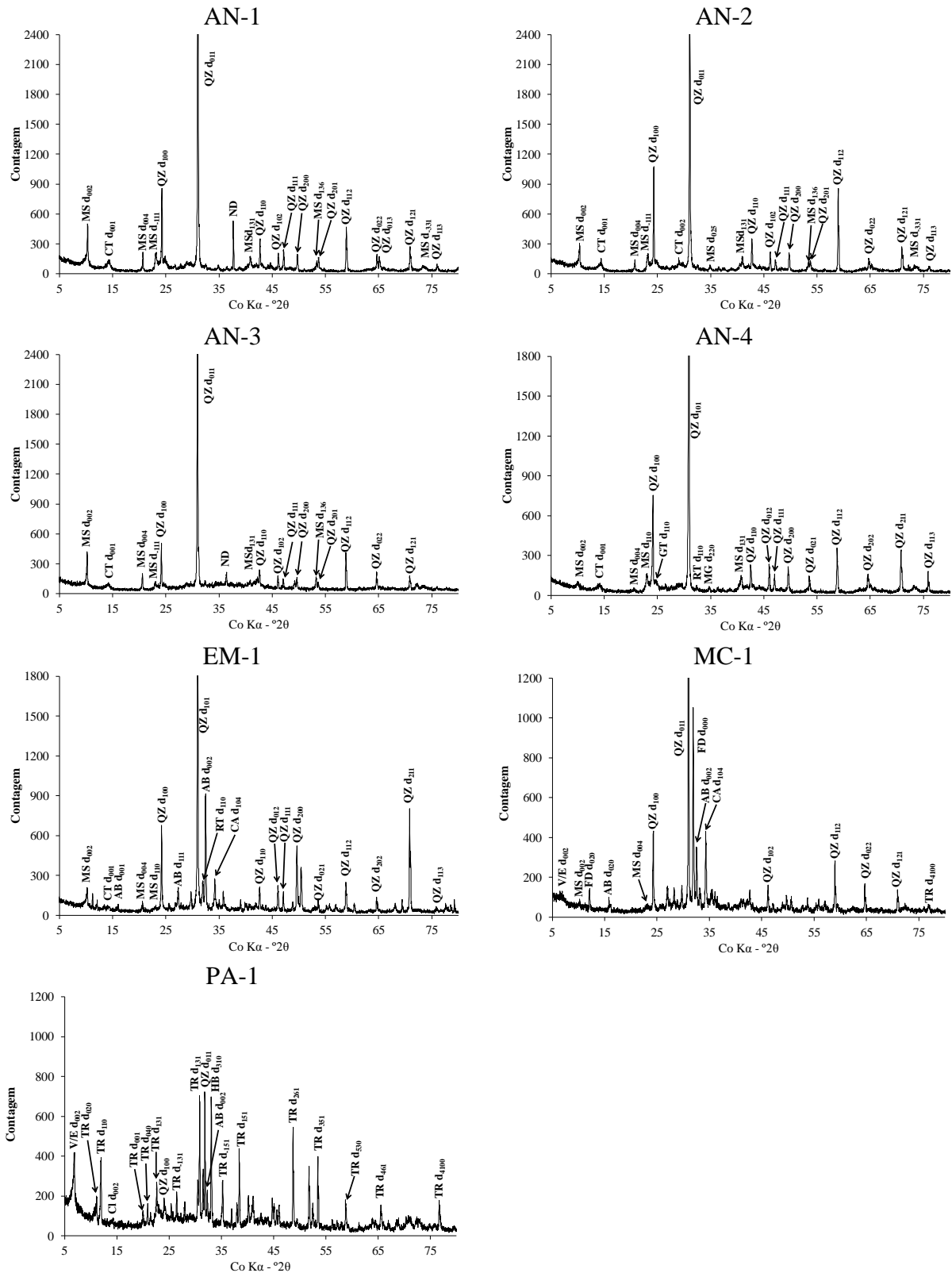


Figura 11: Difratogramas de raios-X pelo método do pó das amostras AN-1, AN-2, AN-3, AN-4, EM-1, MC-1 e PA-1 dos solos coletados próximos à área de mineração em Adrianópolis-PR. AB: Albita; CA: Calcita; CL: Clorita; CT: Caulinita; FD: Feldspato; MG: Magnetita; MS: Muscovita; QZ: Quartzo; RT: Rutilo; V/E: Minerais de argila do tipo 2:1; PB: Óxido de chumbo; ZN: Óxidos de zinco; TR: Tremolita; HB: Hornblenda.

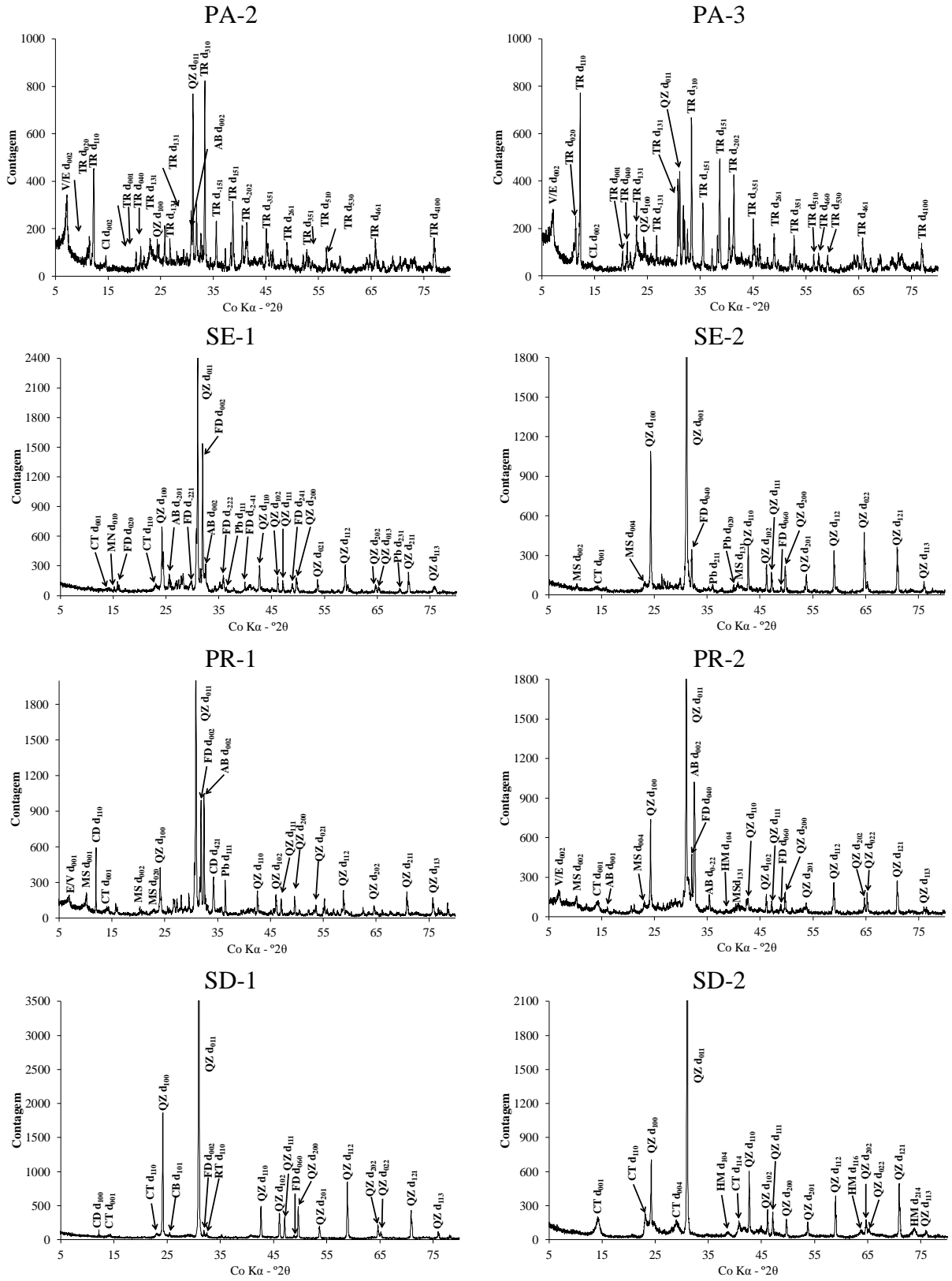


Figura 12: Difratogramas de raios - X pelo método do pó das amostras PA-2, PA-3, SE-1, SE-2, PR-1, PR-2, SD-1, SD-2 dos solos coletados próximos à área de mineração em Adrianópolis-PR. AB: Albita; CD: Cordierita; CL: Clorita; CT: Caulinita; FD: Feldspato; HM: Hematita; MN: Monetita; MS: Muscovita; Pb: Óxido de chumbo; QZ: Quartzo; RT: Rutilo; TR: Tremolita; V/E: Minerais de argila do tipo 2:1.

2.5.2.1 Quantificação dos minerais presentes nos solos contaminados

Nos arredores da indústria de extração de chumbo foram coletados diversos solos, Antropossolos e Tenossolos que foram quantificados por difratometria de raios-X. A quantificação da mineralogia é importante, pois Pb e Zn após sofrerem lenta oxidação podem formar complexos com silicatos (muscovita, caulinita, minerais de argila do tipo 2:1), óxidos e hidróxidos de Fe e Al (hematita, magnetita, goethita, gibbsita), carbonatos e com a matéria orgânica (KABATA-PENDIAS, 2011). Os solos amostrados foram classificados como: i) solos que contem chumbo, ii) solos que contém minerais com silício na sua estrutura cristalina, e iii) solos que apresentam óxidos de ferro (tabela 10).

Para a maioria dos solos foi possível quantificar pela difratometria de raios-X a presença de quartzo como mineral dominante, albita, caulinita, feldspato, muscovita e minerais de argila do tipo 2:1. Em estudo realizado por Businelli et al. (2003) estudando a capacidade de sorção de Pb em alguns minerais obteve a seguinte ordem de adsorção: ilita, > minerais de argila do tipo 2:1 > caulinita > goethita, e que a capacidade de sorção dos minerais de argila do tipo 2:1 é quase 10 vezes maior quando comparado a caulinita e a goethita.

Solos com altas concentrações de minerais de argila apresentam maior capacidade de sorção de metais pesados (SHAHEEN, 2009), pois, de maneira geral apresentam grande diversidade para realizar troca de ligantes, desde de ligações eletroestáticas à ligações covalente (PIERANGELI et al., 2007). A presença da albita nos solos contaminados é importante, pois esse mineral pertencente ao grupo dos plagioclásios, apresenta a capacidade de originar minerais de argila do tipo 2:1 com alta capacidade de sorção de Pb^{2+} e Zn^{2+} , impedindo sua mobilidade (PROUST et al., 2013), pois, é possível a entrada desses cátions metálicos nas entrecamadas dos minerais de argila do tipo 2:1 (PONIZOVSKY & TSADILAS, 2003), tornando esse mineral grande adsorvedor de Pb e Zn quando comparados a outros minerais que constituem os solos, como a caulinita e aos feldspatos (USMAN 2009).

Nas amostras de solo TC-1, TC-2, TC-3, SP-2, MC-1 e EM-1 observou-se o reflexo da calcita ($CaCO_3$), em quantidade variando de 4 a 32% do mineral nas amostras EM-1 e TC-2, respectivamente. Esse mineral apresenta alta afinidade pelo Pb e Zn, podendo formar uma nova fase mineral, como a cerussita ($PbCO_3$) e hidrocerussita ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$) na forma precipitada (CALLAGON et al., 2014).

Dentre a diversidade de minerais encontrados por DRX destacam-se a chabazita (amostra TC-3, 4%) que pertence ao grupo das zeólitas, portanto, apresentar alta reatividade, dada pela sua alta área superficial específica. Foi observado a presença de horneblenda ($\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5(\text{Si,Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$) na amostra PA-1, ocupando 27% dos minerais identificados. Esse mineral pertence ao grupo dos filossilicatos do grupo dos anfibólios, comuns em rochas metamórficas, e apresentam alta afinidade em adsorver elementos traços com o Pb e Zn (ACOSTA, et al, 2011). Um mineral presente somente na amostra SD-1 foi a corderita ($\text{Mg}_{1,17}\text{Fe}_{0,77}\text{Al}_{3,85}\text{Si}_{4,87}\text{O}_{18}(\text{H}_2\text{O})_{0,72}$), mineral pertencente a classe dos aluminossilicatos, rico em sílica com a presença de ferro e magnésio na sua estrutura química, ocupando 1% da amostra quantificada por DRX

Dentre os óxidos de ferro mais comuns em solos foram identificados a hematita (Fe_2O_3), goethita (FeOOH) e magnetita (Fe_3O_4) nas amostras AN-4, PR-2, SD-2. As porcentagens somam sempre quantidades inferiores a 3%, porém com o predomínio da hematita (Fe_2O_4). Os óxidos de ferro podem atuar como um sumidouro de metais potencialmente tóxicos (COSTA & BIGHAM, 2009), pois apresentam a capacidade de realizar substituição isomórfica, sem alterar sua estrutura, com vários íons metálicos, inclusive com o Zn (SCHWERTMANN & CORNELL, 1991). Ainda, os óxidos de ferro têm a capacidade de interagir fortemente com o Pb (formação de complexo de esfera interna), e essa interação tende a se tornar mais forte com o passar do tempo, tornando a disponibilidade do metal cada vez menor (GUILHERME et al., 2005; KOMAREK et al., 2013).

Os difratogramas de raios-X mostraram reflexos característicos do mineral monetita ($\text{CaPO}_3(\text{OH})$) na amostra SE-1, cuja composição química é basicamente formada por cálcio e fósforo. O fósforo apresenta grande afinidade por metais pesados, como o chumbo, podendo formar uma fase sólida através de complexo de esfera interna, chamada de piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), que apresenta baixa solubilidade (KABATA-PENDIAS, 2011).

A presença de minerais de chumbo e zinco foi observada somente nas amostras TC-1 (cerusita, PbCO_3 , 8%), TC-4 (óxidos de chumbo e zinco, 56 e 46%, respectivamente), TC-5 (óxidos de chumbo e zinco, 49 e 32%, respectivamente). Apesar do raio iônico do Pb ser maior que o do Ca, pode ocorrer a substituição isomórfica do Ca pelo Pb na calcita (CALLAGON et al., 2014), que pela oxidação lenta do PbS , o Pb associa-se a carbonatos formando uma fase sólida, como a cerusita (PbCO_3) (KABATA-PENDIAS, 2011; ARORA et al., 2017).

A alta concentração de minerais de chumbo nas amostras TC-4 e TC-5 apresenta plantas desenvolvendo nestes Tecnoossolos. A presença de outros minerais junto a estes deve acontecer, porém com a técnica de difratometria de raios-X não foi possível sua identificação.

Tabela 10: Estimativa dos minerais presentes nos solos quantificados por difratometria de raios – X nas intensidades de 100% coletados em área de mineração na região de Adrianópolis - PR.

Amostra	Mineral	Plano	%	Amostra	Mineral	Plano	%
TC-1	Calcita	104	30	EM-1	Quartzo	101	68
	Quartzo	101	28		Albita	-202	22
	Albita	002	19		Calcita	104	4
	Cerusita	111	8		Feldspato	002	4
	Tremolita	310	8		Muscovita	001	2
	Muscovita	002	4	MC-1	Quartzo	101	61
	V/E	002	3		Feldspato	002	22
TC-2	Quartzo	011	36		Calcita	104	8
	Calcita	104	32		Albita	040	7
	Albita	002	20	Muscovita	002	1	
	Rutilo	110	8	PA-1	Quartzo	101	30
	Anatásio	101	3		Horneblenda	310	27
	Muscovita	002	2		Feldspato	040	24
	Tremolita	110	1		V/E	002	12
TC-3	Quartzo	101	66	Albita	002	4	
	Tremolita	110	7	Caulinita	001	2	
	Calcita	104	6	PA-2	Quartzo	101	48
	Chabazita	101	5		Tremolita	110	25
	Albita	002	4		V/E	002	14
	Muscovita	002	4		Albita	002	12
	Caulinita	002	4	Clorita	002	2	
V/E	002	2	PA-3	Tremolita	151	45	
TC-4	Óx. chumbo	111		54	Quartzo	011	35
	Óx. Zinco	200		46	V/E	002	10
TC-5	Óx. chumbo	111	49	Albita	002	7	
	Óx. Zinco	200	32	Caulinita	001	4	
	Calcita	104	19	SE-1	Quartzo	011	54
SP-1	Quartzo	011	92		Feldspato	002	37
	Albita	040	4		Albita	002	6
	Tremolita	310	2		Monetita	-112	3
	V/E	002	1	SE-2	Quartzo	011	93
	Caulinita	002	1		Feldspato	040	5
Quartzo	101	71	Muscovita		002	1	
SP-2	Calcita	104	17	Caulinita	001	1	
	Tremolita	110	6	PR-1	Quartzo	101	53
	Caulinita	001	3		Feldspato	040	20
	V/E	002	2		Albita	002	15
	AN-1	Quartzo	011		89	Corderita	110
Muscovita		002	6		Muscovita	001	5
Caulinita		002	5	Caulinita	001	3	

(Continua)

				(Continuação)			
AN-2	Quartzo	011	94	PR-2	Quartzo	101	55
	Muscovita	002	3		Albita	002	20
	Caulinita	002	2		Feldspato	101	8
AN-3	Quartzo	101	87	Caulinita	001	7	
	Caulinita	001	7	V/E	002	6	
	Muscovita	002	6	Muscovita	001	2	
AN-4	Quartzo	101	90	Hematita	104	1	
	Caulinita	002	5	SD-1	Quartzo	101	96
	Goethita	110	3	Corderita	100	1	
	Muscovita	002	2	Feldspato	040	1	
	Rutilo	110	0,38	Caulinita	002	1	
	Magnetita	220	0,04	Rutilo	110	1	
				SD-2	Quartzo	011	88
					Caulinita	002	10
					Hematita	104	2

(Conclusão)

Legenda: I – Intensidade relativa; An – Antropossolo; SP – solos próximo ao pátio da indústria; SA – Solo Aterro; EM – Solo entrada da mina; MC – Solo da mata ciliar; PA – Solo de área de pastagem; SE – Solo entrada da mineradora; PR – Solo próximo ao Rio Ribeira; SD – Solos distante a mineradora, próximo a estrada.

2.5.3 Susceptibilidade magnética por unidade de massa dos resíduos e solos próximos a área de mineração

A técnica de susceptibilidade magnética (χ_{LF}) é uma grandeza utilizada para estimar a concentração de minerais que apresentam comportamento magnéticos em solos e rochas (MULLINS, 1977; THOMPSON et al., 1980). A utilização desta técnica como ferramenta para identificação de minerais magnéticos que tem a capacidade de adsorver metais pesados tem causado grande interesse entre os pesquisadores (Li et al., 2014). Em estudo da susceptibilidade magnética (χ_{LF}) e sua relação como elementos químicos presentes em rochas Li et al. (2014) observaram que existe correlação positiva dos valores de χ_{LF} com os teores de Zn, Fe, Ni e Cr; em contrapartida o estudo apresentou correlação negativa entre os valores de χ_{LF} e teor de Pb.

Os valores de susceptibilidade magnéticas (χ_{LF}) dos três resíduos (tabela 11) estudados apresentaram grande variação, segundo Su et al., (2015) o tamanho de partícula tem influência direta nos valores de susceptibilidade magnética. No resíduo R1 observou-se valores decrescentes de χ_{LF} a com o tamanho de partículas, sendo assim, o valor máximo encontrado nessa amostra foi de $4.439 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ para a fração $> 2 \text{ mm}$ e de $531 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ para a fração $< 0,053 \text{ mm}$. Já o resíduo R2 não apresentou grandes variações nos valores de χ_{LF} , porém o maior valor foi atribuído as partículas entre $0,053$ e $0,125 \text{ mm}$ ($1.960 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$), e o menor valor foi obtido nas partículas $> 2 \text{ mm}$ ($1.432 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$).

O resíduo R3, que é proveniente do aterro que recebeu solos da região como cobertura, apresentou maiores valores de susceptibilidade magnética nas partículas $> 2 \text{ mm}$, com valor de $2.371 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, e menor valor de $883 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ nas partículas entre $< 0,053$ e $0,125 \text{ mm}$ de diâmetro. A partir desses dados é possível dizer que o resíduo R3 é proveniente do resíduo R1, ou que por estar alocado no aterro pode ter ocorrido a iluviação de partículas do solo, utilizado como cobertura, para as camadas mais profundas, onde o resíduo está depositado diminuindo os valores de χ_{LF} .

Os valores de susceptibilidade magnética (χ_{LF}) dos solos também estão apresentados na tabela 11. Analisando os dados obtidos pode-se observar que a região onde se encontra a mineradora desativada possui baixos valores desse atributo, principalmente quando comparados a Latossolos oriundos do basalto (região de Maringá e Londrina, também no estado do Paraná), pois, solos originados de rochas magmáticas, como o basalto, possuem

maior teor de minerais ferrimagnéticos, decorrentes da composição original da rocha (SU et al., 2015).

Foi encontrada uma variação de 19 a 999 $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ para as amostras AN-1 e AN-3, respectivamente. Para melhor entendimento dos valores obtidos nos 22 solos amostrados, foram divididos em três valores de χ_{LF} . Portanto, observou-se que 6 solos obtiveram valores de susceptibilidade magnética maiores de 500 $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, apresentaram em média de 803 $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, e amplitude de 575 a 999 $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ nas amostras EM-1 e AN-3, respectivamente. Portanto, fica evidente a produção de resíduos com comportamento magnético produzidos pela empresa Plumbum (COLTRO et al., 2017), que chega a cerca de 7% do resíduo total (GUIMARÃES, 2007)

O segundo grupo é composto por 6 solos, foi dividido em valores de χ_{LF} menores que 500 e maiores que 100 $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, estes apresentaram valor médio de 285 $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, com amplitude de 179 e 373 $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, nas amostras SP-1 e PR-1, respectivamente. Já no grupo 3 estão os solos que obtiveram χ_{LF} menores que 100 $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, totalizando 10 amostras. Esses solos apresentam valores médios de susceptibilidade magnéticas de 36 $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, com variação entre 19 e 81 $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ nas amostras AN-1 e SE-1, respectivamente.

Tabela 11: Valores de susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) e frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}) dos resíduos em suas diferentes frações granulométricas e dos solos coletados na área de mineração da região de Adrianópolis - PR

Amostra	Granulometria	χ_{BF}	χ_{FD}	Amostra	χ_{BF}	χ_{FD}
		$10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$	%		$10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$	%
R1/14	>2 mm	4.439 ± 334	1 ± 1	TC-1	282 ± 11	2 ± 1
	>1 mm	4.168 ± 81	1 ± 0	TC-2	293 ± 31	4 ± 0
	>0,50 mm	3.348 ± 41	2 ± 1	TC-3	690 ± 14	2 ± 0
	>0,250 mm	2.562 ± 49	2 ± 0	TC-4	966 ± 30	2 ± 1
	>0,125 mm	1.523 ± 15	2 ± 1	TC-5	778 ± 0	2 ± 0
	>0,053 mm	708 ± 1	1 ± 0	SP-1	179 ± 6	5 ± 1
	<0,053 mm	531 ± 8	3 ± 1	SP-2	353 ± 70	5 ± 0
	R2/14	>2 mm	1.432 ± 255	1 ± 0	AN-1	19 ± 0
>1 mm		1.626 ± 29	2 ± 0	AN-2	21 ± 0	9 ± 3
> 0,50 mm		1.678 ± 33	3 ± 0	AN-3	999 ± 80	3 ± 1
> 0,250 mm		1.797 ± 15	2 ± 0	AN-4	30 ± 2	5 ± 0
> 0,125 mm		1.806 ± 46	2 ± 1	EM-1	575 ± 13	1 ± 0
> 0,053 mm		1.960 ± 5	3 ± 1	MC-1	810 ± 50	4 ± 1
< 0,053 mm		1.610 ± 8	2 ± 0	PA-1	38 ± 1	5 ± 0
R3/14		>2 mm	2.371 ± 174	1 ± 0	PA-2	29 ± 2
	>1 mm	1.630 ± 27	1 ± 0	PA-3	24 ± 0	10 ± 0
	> 0,50 mm	1.252 ± 5	2 ± 1	SE-1	81 ± 2	3 ± 1
	> 0,250 mm	1.118 ± 11	3 ± 1	SE-2	37 ± 4	2 ± 0
	> 0,125 mm	1.052 ± 5	2 ± 0	PR-1	373 ± 75	0 ± 1
	> 0,053 mm	883 ± 7	3 ± 1	PR-2	227 ± 19	0 ± 0
	< 0,053 mm	926 ± 10	4 ± 1	SD-1	52 ± 0	8 ± 2
				SD-2	24 ± 0	2 ± 1

Legenda: An – Antropossolo; SP – solos próximo ao pátio da indústria; SA – Solo Aterro; EM – Solo entrada da mina; MC – Solo da mata ciliar; PA – Solo de área de pastagem; SE – Solo entrada da mineradora; PR – Solo próximo ao Rio Ribeira; SD – Solos distante a mineradora, próximo a estrada.

2.5.4 Teor de metais nas plantas presentes na área de mineração

Alguns metais pesados podem ser essenciais ou benéficos para as plantas em concentrações apropriadas, de forma que contribua para o crescimento e desenvolvimento das plantas, animais ou ambos, no entanto, quando apresentam-se em altas concentrações acarretam efeitos tóxicos (ALLOWAY, 2013; ALVES et al., 2016). Assim, a absorção de metais pesados pelas plantas é um fator importante para avaliar o potencial de risco da área contaminada (FELLET et al., 2014).

O chumbo apesar de não ser um elemento essencial as plantas pode ser absorvido e acumular-se em locais diferentes, que mesmo em concentrações baixas dificulta alguns processos vitais, como a fotossíntese, inibição enzimática, a estrutura e permeabilidade das membranas, (KABATTA-PENDIAS, 2010; NAGAJYOTI et al., 2010). Ainda, o Pb promove deficiência de macro e micronutrientes ocasionado pela competição, principalmente, pelos micronutrientes, atingindo diretamente o crescimento das plantas (AUGUSTO et al., 2014).

Grandes quantidades de Pb podem estar presente no solo, porém é somente a fração biodisponível que a planta consegue realizar a absorção do metal (VAMERALI et al., 2010). O teor médio de $4.778 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ foi quantificado nas raízes, e 284 mg kg^{-1} na parte aérea das plantas coletadas aos arredores da área de mineração. Segundo Kabatta-Pendias (2011) a absorção do Pb^{2+} no solo ocorre de forma passiva, que quando absorvido pelas raízes, é complexado e armazenado na parede celular na forma de pirofosfato de chumbo (PbP_2O_7). Concentração entre 30 a 300 mg kg^{-1} de Pb provoca efeito tóxico as plantas (KABATTA-PENDIAS, 2011), pois não apresenta função essencial conhecida, apenas provocando alterações prejudiciais ao metabolismo vegetal e animal (COA et al., 2016).

Os teores de zinco avaliados foram maiores que o chumbo, com valores médios na raiz e parte aérea de 7.427 e 599 mg kg^{-1} de Zn, respectivamente. Segundo Kabatta-Pendias (2011), de modo geral, o Zn apresenta maior facilidade em ser absorvido e transportado dentro das plantas, quando comparado com outros metais pesados. O zinco é um elemento químico essencial para o crescimento normal e desenvolvimento de seres humanos e plantas (BROADLEY et al., 2007), porém concentrações entre 300 e 400 mg kg^{-1} já são consideradas tóxicas, (KABATTA-PENDIAS, 2011), uma vez que o teor médio para as plantas varia entre 15 a 30 mg kg^{-1} (TERZANO et al., 2008). No entanto a fitotoxicidade do Zn varia entre espécies, plantas sensíveis apresentam a paralisação da fotossíntese quando absorvem teores maiores que 178 mg kg^{-1} (KABATTA-PENDIAS, 2011; ALVES et al., 2016) e conseqüentemente a

inibição do crescimento e redução da biomassa (CAMBROLLE et al., 2012). Deste modo, as plantas coletadas nesses ambientes com altas concentrações de Pb e Zn mostraram-se resistentes em seguir seus ciclos e como potencial acumuladora desses metais (figura 13).

Os teores de cobre nas raízes tiveram média de 1.413 mg kg⁻¹, e na parte aérea a média foi de 115 mg kg⁻¹. Já o ferro apresentou altos teores na raiz (10.868 mg kg⁻¹), e teor de 1.507 mg kg⁻¹ na parte aérea. O manganês teve teores de 434 e 269 mg kg⁻¹ na raiz e parte aérea, respectivamente. Apesar dos maiores teores de Pb, Zn, Cu, Mn estarem ligados as frações mais estáveis (óxidos de ferro) a fração trocável e orgânica contribui para o fornecimento dos metais as plantas, que oferece grande potencial de contaminação ambiental (SILVA & VITTI, 2008).

Os teores de cálcio apresentaram médias de 4.648 e 2.106 mg kg⁻¹ de Ca²⁺ na raiz e parte aérea, respectivamente. Os teores de magnésio tiveram comportamento semelhante ao do cálcio, porém com valores menores. Os teores médios de 1.546 e 677 mg kg⁻¹ de Mg na raiz e parte aérea, nesta ordem. Segundo Malavolta (2006), de modo geral, o teor de Ca em plantas para que tenha um desenvolvimento ideal é entre 15.000 a 20.000 g kg⁻¹, valores estão acima dos encontrados nas plantas nativas deste estudo. Em solos com presença de metais pesados divalentes, como Pb²⁺, pode ocorrer a competição com o Ca²⁺, que por apresentar semelhanças químicas são absorvidos no lugar do macronutriente essencial (MARSCHNER et al., 1996).

O maior teor de Pb na parte aérea foi observado para amostra AB-pa (*Curcubita* sp.), com teor de 515 mg kg⁻¹ do metal e 319 mg kg⁻¹ de Zn. Segundo Obiora et al. (2016), o valor médio estipulado pela FAO e pelos padrões da União Europeia estimam a concentração máxima permitida de 5,46 mg kg⁻¹ de Pb e 77,5 mg kg⁻¹ de Zn, portanto os valores encontrados estão muito acima dos estipulados. Alguns vegetais apresentam capacidade de se adaptar em diferentes ambientes, sejam em solos pobres, ácidos ou com altas concentrações de metais pesados (TAVARES et al., 2013), o que torna a abobora (*Curcubita* sp.) uma planta com capacidade de realizar fitoextração do Pb e Zn em ambiente contaminado.

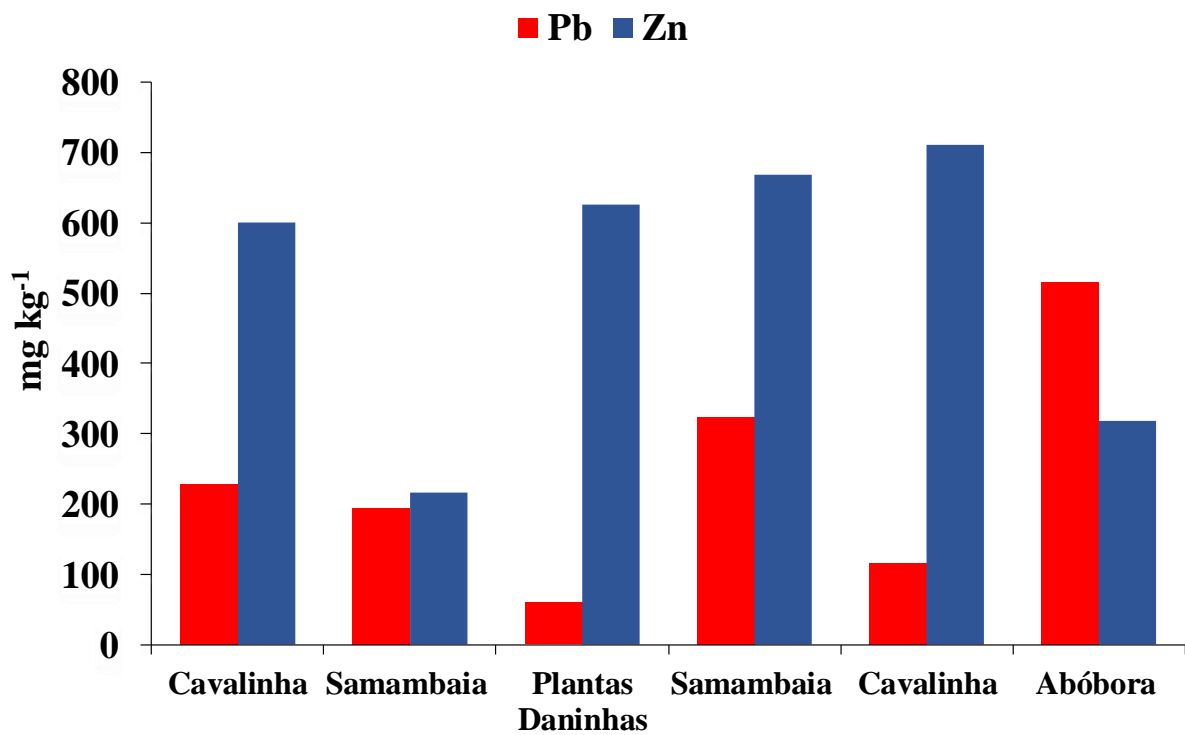


Figura 13: Teor de chumbo e zinco em mg kg⁻¹ na parte aérea das plantas coletadas em área de mineração na região de Adrianópolis – PR.

Tabela 12: Teor de chumbo na parte aérea e raiz de plantas de área de mineração de chumbo da região de Adrianópolis no estado do Paraná - PR.

Amostra		Pb	Zn	Cu	Fe	Mn	Ca	Mg
		----- mg kg ⁻¹ -----						
C1-r	R	3.128 ± 29	1.650 ± 139	1.673 ± 130	779 ± 137	74 ± 10	1.507 ± 216	231 ± 17
C1-pa	P.A.	228 ± 16	601 ± 87	68 ± 0	576 ± 33	124 ± 10	1.521 ± 151	308 ± 34
S1-r	R	1.389 ± 624	890 ± 30	646 ± 102	2.450 ± 977	295 ± 11	2.552 ± 185	417 ± 145
S1-pa	P.A.	194 ± 11	216 ± 2	85 ± 1	1057 ± 2	99 ± 3	631 ± 36	477 ± 53
Ab-r	R	1.534 ± 106	1.055 ± 76	441 ± 74	2.235 ± 309	201 ± 25	6.111 ± 1.034	1.547 ± 147
AB-pa	P.A.	515 ± 33	319 ± 21	153 ± 7	876 ± 37	94 ± 3	1.202 ± 59	425 ± 26
PD-r	R	39 ± 1	1.051 ± 71	39 ± 2	5.521 ± 314	346 ± 51	334 ± 18	290 ± 0
PD-pa	P.A.	59 ± 3	626 ± 9	67 ± 14	1.806 ± 165	869 ± 19	566 ± 58	415 ± 47
S2-r	R	1.771 ± 24	2.931 ± 358	384 ± 55	8.698 ± 928	372 ± 30	5.271 ± 129	1.725 ± 2
S2-pa	P.A.	250 ± 15	317 ± 22	55 ± 5	3.748 ± 56	206 ± 3	1738 ± 102	1.096 ± 27
AG-pa	P.A.	440 ± 10	1.283 ± 282	110 ± 21	2.402 ± 456	509 ± 98	11.787 ± 2.555	1.373 ± 302
TB-r	R	1.172 ± 17	1.073 ± 46	507 ± 25	1356 ± 57	171 ± 11	751 ± 30	1.138 ± 28
TB-pa	P.A.	429 ± 115	693 ± 42	429 ± 63	1013 ± 41	241 ± 2	788 ± 256	1.504 ± 138
S3-r	R	21.150 ± 1.123	29.630 ± 1.747	3.552 ± 253	44.485 ± 4.451	994 ± 66	10.877 ± 558	4.102 ± 227
S3-pa	P.A.	323 ± 22	669 ± 67	146 ± 31	1.304 ± 320	135 ± 3	643 ± 72	394 ± 6
C3-r	R	8.042 ± 424	14.7624 ± 70	2.686 ± 83	16.072 ± 1.091	934 ± 54	5.466 ± 247	1.666 ± 81
C3-pa	P.A.	117 ± 9	710 ± 36	20 ± 5	844 ± 123	107 ± 0	839 ± 37	297 ± 10

Legenda: R – raiz; P.A. – parte aérea; C1-r – Cavalinha raiz; C1-pa – Cavalinha parte aérea; S1-r – Samambaia raiz; S1-pa – Samambaia parte aérea; Ab-r – Abóbora raiz; AB-pa – Abóbora parte aérea; PD-r – Planta daninha raiz; PD-pa – Planta daninha parte aérea; S2-r – Samambaia raiz; S2-pa – Samambaia parte aérea; AG-pa – Agrião parte aérea; TB-r – Taboa raiz; TB-pa – Taboa parte aérea; S3-r – Samambaia raiz; S3-pa – Samambaia parte aérea; C3-r – Cavalinha raiz; C3-pa – Cavalinha parte aérea.

O teor do metal é maior no caule e nas folhas quando comparados às raízes. Isso é devido à influência do ambiente químico, como pH, presença de outros metais, teor de matéria orgânica, presença de minerais complexantes, água que influencia processos de oxirredução, entre outros fatores (ASHRAF et al., 2015). Na figura 13 estão apresentadas as diferentes plantas coletadas e a distribuição dos teores dos elementos na parte aérea e raízes.

O acúmulo de chumbo na parte aérea teve valor expressivo para as plantas daninhas (ponto PD-r e PD-pa) oriundas do aterro, com valor particionado do metal de 1,53 (tabela 13). Esse ambiente apresenta (amostra AN-4) valor de pH próximo a 6,6; teores de chumbo total, disponível e solúvel no solo é de 537, 8 e 1,63 mg kg⁻¹, respectivamente, onde o decréscimo de uma unidade de pH pode aumentar a disponibilidade de metais pesados em 10 vezes (SILVA & VITTI, 2008). Plantas com alta concentração de Zn ou Pb buscam mecanismos de tolerância, como o acúmulo desses metais no vacúolo, onde são ligados a ácidos orgânicos (TAIZ & ZEIGER, 2009).

Dentre os metais solúveis e disponíveis estudados o cálcio foi o que obteve os maiores valores com 240 e 517 mg kg⁻¹ (em anexo), respectivamente. Estas plantas estão localizadas em uma área de destino final do resíduo gerado pelo processo industrial, no qual foram depositadas grandes quantidade do resíduo, que posteriormente foram recobertas com uma camada de 30 cm de solo da própria região.

Os valores de particionamento (tabela 13) de metais nas plantas mostram a abobora com alta capacidade de absorver Pb, e baixa para os outros elementos. Essa grande concentração do Pb pela abobora é devido a sua enorme área foliar e a necessidade de maior quantidade de água para manter sua taxa respiratória. Essa necessidade fisiológica remeteu na maior capacidade de concentrar metais pesados (OBIORA et al., 2016). Já a redução da concentração dos outro elemento é devido a presença do Pb que reduz a absorção o teor Zn, Cu, Mn e Fe nas plantas (CHATTERJEE, et al., 2004), pelo fato do Pb²⁺ apresentar semelhança com os metais de transição essenciais, como o Cu²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ e Zn²⁺, que desempenham papel importante nas funções fisiológicas para o crescimento e desenvolvimentos das plantas (AUGUSTO et al., 2014).

Outra planta que mostrou potencial em acumular metais foi a taboa (*Typha* sp.), representada pelos acrônimos TB-r e TB-pa. Essas plantas foram coletadas dentro de baias onde foram depositados resíduos e com a precipitação ocorreu o acúmulo de água, portanto um ambiente redutor. Os valores particionados de Pb e Zn foram de 0,37 e 0,65, respectivamente, e também é eficiente em acumular Fe, Cu, Ca e Mg. Trabalho realizado por

Cambrollé et al., (2012) observaram acúmulo de 1500 mg kg⁻¹ de Zn em massa seca em arbustos da região da Espanha, e citam que algumas plantas apresentam mecanismos de se protegerem contra concentrações tóxicas de Zn.

Tabela 13: Particionamento do Pb, Zn, Cu, Fe, Mn, Ca e Mg das plantas oriunda de área de mineração de chumbo da região de Adrianópolis no estado do Paraná - PR.

Ponto	Pb⁺²	Zn⁺²	Cu⁺²	Fe⁺²	Mn⁺²	Ca⁺²	Mg⁺²
-----Particionamento -----							
C1-r	0,07	0,36	0,04	0,74	1,68	1,01	1,34
C1-pa							
S1-r	0,14	0,24	0,13	0,43	0,34	0,25	1,14
S1-pa							
Ab-r	0,34	0,30	0,35	0,39	0,47	0,20	0,28
AB-pa							
PD-r	1,51	0,60	1,72	0,33	2,51	1,69	1,43
PD-pa							
S2-r	0,14	0,11	0,14	0,43	0,55	0,33	0,64
S2-pa							
TB-r	0,37	0,65	0,84	0,75	1,41	1,05	1,32
TB-pa							
S3-r	0,02	0,02	0,04	0,03	0,14	0,06	0,10
S3-pa							
C3-r	0,01	0,05	0,01	0,05	0,11	0,15	0,18
C3-pa							

Legenda: Pb P.A. – teor de chumbo na parte aérea da planta; Pb raiz – teor de chumbo na raiz da planta, Particionamento – (metal na parte aérea/metal na raiz). C1-r – Cavalinha raiz; C1-pa – Cavalinha parte aérea; S1-r – Samambaia raiz; S1-pa – Samambaia parte aérea; Ab-r – Abóbora raiz; AB-pa – Abóbora parte aérea; PD-r – Planta daninha raiz; PD-pa – Planta daninha parte aérea; S2-r – Samambaia raiz; S2-pa – Samambaia parte aérea; AG-pa – Agrião parte aérea; TB-r – Taboa raiz; TB-pa – Taboa parte aérea; S3-r – Samambaia raiz; S3-pa – Samambaia parte aérea; C3-r – Cavalinha raiz; C3-pa – Cavalinha parte aérea.

2.6 CONCLUSÕES

1. Os menores valores de Pb^{2+} solúvel foram encontrados em solos com pH entre 7 e 8. Porém, o Pb apresentou correlação significativa positiva com os teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} , que podem formar complexos estáveis, tornando o Pb indisponível ao sistema.
2. Foram encontrados solos com alto potencial de fonte de contaminação por zinco, como o horizonte A presente na mata ciliar dado pelo teor total ($48.794 \text{ mg kg}^{-1}$), quanto pelo teor disponível (2.452 mg kg^{-1}). Isso indica que o Pb não é o único elemento com potencial de contaminação.
3. Foram encontrados elevados teores totais de Pb em horizontes A próximo ao Rio Ribeira e também na área de pastagem, que ultrapassam limite de intervenção estipulado pela Cetesb e Conama.
4. Os dados mostram a grande afinidade que o Pb e Zn têm com os óxidos de ferro e manganês e com os carbonatos, tornando os indisponíveis no ecossistema. Porém o Zn solúvel não apresentou nenhuma correlação com os demais elementos analisados.
5. Os solos e antropossolos da estudados apresentaram na sua constituição mineralógica minerais com albita, feldspatos, calcita, óxidos de ferro, caulinita e minerais de argila do tipo 2:1.
6. Os teores de metais pesados nas plantas daninhas da região mostraram valores médios de 362 e 599 mg kg^{-1} , para Pb e Zn, respectivamente. O maior teor de Pb na parte aérea (515 mg kg^{-1}) foi verificado para abobora
7. Com esse trabalho foi possível observar que as Plantas Daninhas (PD-pa) presente na camada de solo sobreposta ao resíduo (amostra R3), na área do aterro apresentam grande capacidade a absorver o chumbo e translocá-lo para a parte aérea. Destaca-se também a Taboa (TB-pa) como planta com potencial de fitoacumulação de metais como o Zn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} .

8. A distribuição de Pb e Zn nos solos da região apresentaram grande variação, porém nos solos que ultrapassaram os valores de referência estipulado pela CETESB e CONAMA são necessárias medida de remediação, principalmente nas áreas próximas ao Rio e nas áreas de pastagem.

2.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACOSTA, J.A.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, S.; FAZ, A.; AROCENAL, J. Accumulations of major and trace elements in particle size fractions of soils on eight different parent materials. **Geoderma**, v. 161, p. 30-42, 2011.

ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V.; ROCHA, W. S. D. **Eletroquímica, Adsorção e Troca Iônica no Solo**. In: ALLEONI, L.R.F.; MELO, V.F. **Química e Mineralogia do Solos**. v. 2. Eds 1. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. 695p. p. 69-129.

ALLOWAY, B. J. Part I Basic Principles: Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability**. 3. ed. London: Springer, 2013. Cap. 1. p. 11-50.

ALVES, L. R.; REIS, A. R.; GRATÃO, P. L. Heavy metals in agricultural soils: from plants to our daily life (a review). **Científica**, Jaboticabal, v. 44, n. 3, p. 346 – 361, 2016.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. QUÍMICA DOS METAIS PESADOS NO SOLO. In: ALLEONI, L. R. F.; MELO, V. F. **Química e Mineralogia do Solo: Aplicações**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. Cap. 16. p. 249-312.

ANICETO, K. C. P.; HORBE, A. M. C. Solos urbanos formados pelo acúmulo de resíduos em Manaus, Amazonas, Brasil. **Acta Amazonica**, v. 42, p.135-148, 2012.

ARORA, S.; JAIN, C. K.; LOKHANDE, R. S. Review of Heavy Metal Contamination in Soil. **International Journal of Environmental Sciences and Natural Resources**, v. 3, n. 5, p. 1-6, 2017.

ASHRAF, U.; KANU, A. S.; MO, Z. HUSSAIN, S.; ANJUM, S. A; KHAN, I; ABBAS, A. N.; TANG, X. Lead toxicity in rice: effects, mechanisms, and mitigation strategies – a mini review. **Environmental Science And Pollution Research**, v. 22, n. 23, p.18318-18332, 2015.

AUGUSTO, A.S.; BERTOLI, A. C.; CANNATA, M. G.; CARVALHO, R.; BASTOS, A. R. Avaliação dos efeitos tóxicos de Cd e Pb na cultura da mostarda (*Brassica juncea*). **Eng. Sanit. Ambient.** v. 19, p. 61-68, 2014.

AZEVEDO, A. C.; VIDAL-TORRADO, P. Esmectita, vermiculita, minerais com hidróxi-entrecamadas e clorita. In: ALLEONI, L. R. F.; MELO, V. F. **Química e Mineralogia do Solo: Parte 1 - Conceitos básicos**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. CAP.6. p. 381-426.

BARBOSA, M. C.; JUCÁ, J. F. T.; BATALHA, M. S; COELHO, C. R. B.; SOUZA, M. M.; MACIEL, F. J. Transporte de Contaminantes e Fluxo de Gases em Solos não Saturados. In: CARVALHO, J. C.; GITIRANA JUNIOR, G. F. N.; MACHADO, S. L.; MACHADO, S. L.; MASCARENHA, M. M. A.; SILVA FILHO, F. C. (Org.). **Solos não Saturados no Contexto Geotécnico**. São Paulo: Associação Brasileira de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica, 2015. Cap. 14. p. 367-414.

BROADLEY, M. R.; WHITE, P. J.; HAMMOND, J. P.; ZELKO, I.; LUX, A. Zinc in plants. **New Phytologist**, v. 173, n. 4, p.677-702, 2007.

BUSCHLE, B. N.; PALMEIRO, J. K.; SADE, Y. B.; MELO, V. F.; ANDRADE, M. G.; BATISTA, A. H. Cinética de liberação de chumbo de solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34 n. 6, p.1864-1874, 2010.

BUSINELLI, M.; CASCIARI, F.; BUSINELLI, D.; GIGLIOTTI, G. Mechanisms of Pb (II) sorption and desorption at some clays and goethite-water interfaces. **Agronomie**, v. 23, p. 219-225, 2003.

CALLAGON, E; FENTER, P; NAGY, K. L.; STURCHIO, N. C. Incorporation of Pb at the Calcite (104)–Water Interface. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 16, p.9263-9269, 2014.

CAMBROLLÉ, J.; MANCILLA-LEYTÓN, J. M.; MUÑOZ-VALLÉS, S.; LUQUE, T.; FIGUEROA, M. E. Zinc tolerance and accumulation in the salt-marsh shrub *Halimione portulacoides*. **Chemosphere**, v. 86, n. 9, p.867-874, 2012.

CAMPOS, B. G.; CRUZ, A. C. F.; BURUAEM, L. M.; RODRIGUES, A.P.C.; MACHADO, W. T. V.; ABESSA, D.M.S. Using a tiered approach based on ecotoxicological techniques to assess the ecological risks of contamination in a subtropical estuarine protected area. **Science Of The Total Environment**, v. 544, p.564-573, 2016.

CASSIANO, A. M. Estudo da contaminação por metais na bacia do rio Ribeira de Iguape (SP-PR): estratégias para a remediação da área de disposição de rejeitos da mina do Rocha. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), 159 p. São Carlos, 2001.

COA, S.; DUAN, X.; ZHAO, X.; CHEN, Y.; WANG, B.; SUN, C.; ZHENG, B.; WEI, F. Health risks of Children's cumulative and aggregative exposure to metals and metalloids in a typical urban environmental in China. **Chemosphere**, v. 15, p 147-404, 2016.

CERQUEIRA, B.; COVELO, E. F.; ANDRADE, L.; VEGA, F. A. The influence of soil properties on the individual and competitive sorption and desorption of Cu and Cd. **Geoderma**, v. 162, n. 1-2, p.20-26, 2011.

CHATTERJEE, C.; DUBE, B.K.; SINHA, P.; SRIVASTAVA, P. Detrimental effects of lead phytotoxicity on growth, yield, and metabolism of rice. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.35, p.255-265, 2004.

COLTRO, G. M.; VALÉRIA G. S. R.; SIGOLO, J. B. Avaliação da contaminação na estrada de terra localizada nas proximidades da usina Plumbum-PR. In: XVI Congresso Brasileiro de Geoquímica, Búzios: 2017.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. 2005. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: 20 out. 2015

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. (2009). n. 420/2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 20 out. 2015.

CORSI, A. C.; LANDIM, P. M. B. 2003. Chumbo, zinco e cobre em sedimentos de corrente nos Ribeirões Grande, Perau e Canoas, e Córrego Barrinha no município de Adrianópolis (Vale do Ribeira, PR). São Paulo, **Geociências**, v. 22, N. Especial, p. 49-61, 2003.

COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M.; RHOTON, F. E.; TRAINA, S. J. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, p. 466-473, 1999.

COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M. ÓXIDOS DE FERRO. In: ALLEONI, L. R. F.; MELO, V. F. **Química e Mineralogia do Solo: Parte 1 - Conceitos básicos**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 505-572.

CURCIO, G.; LIMA, V; GIAROLA, N. F. B. **Proposta de Ordem dos Antropossolos (1ª Aproximação)**. Colombo: EMBRAPA Florestas, 2004.

DEGEN, A.; KOSEC, M. Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution. **Journal Of The European Ceramic Society**, v. 20, n. 6, p.667-673, 2000.

EASLEY, R. A.; BYRNE, R. H.. The ionic strength dependence of lead (II) carbonate complexation in perchlorate media. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 75, n. 19, p.5638-5647, 2011.

FELLET, G.; MARMIROLI, M.; MARCHIOL, L. Elements uptake by metal accumulator species grown on mine tailings amended with three types of biochar. **Science of the Total Environment**, v. 468, p.598-608, 2014.

GONZÁLEZ-COSTA, J. J.; REIGOSA, M. J.; MATÍAS, J. M.; FERNÁNDEZ-COVELO, E. F. Analysis of the Importance of Oxides and Clays in Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn Adsorption and Retention with Regression Trees. **Plos One**, v. 12, 2017.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS E SISTEMAS AQUÁTICOS. In: **Tópicos em Ciência do Solo**. 4. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. Cap. 8. p. 345-390.

GUIMARÃES, V. **Resíduos de Mineração e Metalurgia: Efeitos Poluidores em Sedimentos e em Espécie Biomonitora Rio Ribeira de Iguape – SP**. Tese de Doutorado. Instituto de Geoquímica – Universidade de São Paulo. São Paulo. 160p. 2007.

HARIBALA; HU, B; WANG, C. Assessment of radioactive materials and heavy metals in the surface soil around uranium mining area of Tongliao, China. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, v. 130, p.185-192, 2016.

HINOJOSA, M. B.; GARCÍA-RUIZ, R.; CARREIRA, J. A. Utilizing Microbial Community Structure and Function to Evaluate the Health of Heavy Metal Polluted Soils. In:

SHERAMETI, I.; VARMA, A. (Ed.). **Soil Heavy Metals**. New York: Springer, 2009. p. 185-224.

IATIVAZZO, P.; ADAMO, P.; BONI, M. Mineralogy and chemical forms of lead and zinc in abandoned mine wastes and soils: An example from Morocco. **Journal Of Geochemical Exploration**, v. 113, p.56-67, 2012.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soil and plants**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2010. 505 p.

KAMAL, S.; PRASAD, R.; VARMA, A. Soil Microbial Diversity in Relation to Heavy Metals. In: SHERAMETI, I.; VARMA, A. (Ed.). **Soil Heavy Metals**. 19. ed. Berlin: Springer, 2010. Cap. 3. p. 50-62.

KASEMODEL, M. C.; RODRIGUES, V. G. S. Geological and geotechnical characterization of the basal soil portion at a former mining waste disposal. **Electronic journal of geotechnical engineering**, vol. 20, p. 369-384, 2015.

KOMÁREK, M.; VANĚK, A.; ETTLER, V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review. **Environmental Pollution**, v. 172, p.9-22, 2013.

KUMMER, L.; MELO, V. F.; BARROS, Y. J.; AZEVEDO, J. C. R. Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa n. 6, p.2005-2018, 2011.

LEHMANN, A.; STAHR, K. Nature and significance of anthropogenic urban soils. **Journal Of Soils And Sediments**, v. 7, n. 4, p.247-260, 2007.

LI, Y.; ZUO, R.; BAI, Y. The relationships between magnetic susceptibility and elemental variations for mineralized rocks. **Journal Of Geochemical Exploration**, v. 146, p.17-26, 2014.

MA, L.; XU, R.; JIANG, J. Adsorption and desorption of Cu (II) and Pb (II) in paddy soils cultivated for various years in the subtropical China. **Journal Of Environmental Sciences**, v. 22, p.689-695, 2010.

MALAVOLTA, E. Manual de nutrição mineral de plantas. São Paulo, Agronômica Ceres, 2006. 638p.

MARSCHNER, P.; GODBOLD, D. L.; JENTSCHKE, G. Dynamics of lead accumulation and non-mycorrhizal Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.). **Plant and Soil**, v. 178, 239-245, 1996.

MATTOS, I. C.; NOGUEIRA NETO, J. A.; ARTUR, A. C. Petrografia e química mineral do Stock Granítico Serra do Barriga (Sobral, CE, nordeste do Brasil). **Pesquisas em Geociências**, v. 44, n. 3, p.501-511, 2018.

MERTENS, J.; SMOLDERS, E. Zinc: Key Heavy Metals and Metalloids. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability**. 3. ed. New York: Springer, 2013. Cap. 17. p. 465-496.

MINARI, G. D.; ROSALEN, D. L.; CRUZ, M. C. P.; MELO, W. J.; ALVES, L. M. C.; SARAN, L. M. Agricultural management of an Oxisol affects accumulation of heavy metals. **Chemosphere**, v. 185, p.344-350, out. 2017.

MULLINS, C.E. Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science — A review. **Journal of Soil Science**, 28, 223–246, 1977.

NAGAJYOTI, P. C.; LEE, K. D.; SREEKANTH, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 8, n. 3, p. 199-216, 2010.

OBIORA, S C. CHUKWU, A.; DAVIES, T. C. Heavy metals and health risk assessment of arable soils and food crops around Pb–Zn mining localities in Enyigba, southeastern Nigeria. **Journal Of African Earth Sciences**, v. 116, p.182-189, 2016.

OTHMANI, M. A.; SOUISSI, F.; DURÃES, N.; ABDELKADER, M.; DA SILVA, E. F. Assessment of metal pollution in a former mining area in the NW Tunisia: Spatial distribution and fraction of Cd, Pb and Zn in soil. **Environmental Monitoring and Assessment**, vol. 187, p. 523-540, 2015.

PEREIRA, M. C. B.; SCROCCARO, J. L. (Org.). **BACIAS HIDROGRÁFICAS DO PARANÁ**. Curitiba: Sema - Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos, 2010.

PERLATTI, F.; OTERO, X. L.; MACIAS, F. Geochemical speciation and dynamic of copper in tropical semi-arid soils exposed to metal-bearing mine wastes. **Science Of The Total Environment**, v. 500-501, p.91-102, dez. 2014.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N; COSTA, E. T. S., LIMA, J. M.; MARQUES, J. J. G. S. M.; FIGUEIREDO, L. F. P. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p.819-126, 2007.

PONIZOVSKY, A. A.; TSADILAS, C. D. Lead(II) retention by Alfisol and clinoptilolite: cation balance and pH effect. **Geoderma**, v. 115, p.303-312, 2003.

PROUST, D.; FONTAINE, C.; DAUGER, N. Impacts of weathering and clay mineralogy on heavy metals sorption in sludge-amended soils. **Catena**, v. 101, p.188-196, 2013.

RAIMONDI, I. M.; JARDIM, A. B.; RODRIGUES, V.; SÍNGOLO, J. B. Characterization and Availability of Toxic Metals in Solid Mine Tailing: Ribeira Valley (Brazil). **Engineering Geology For Society And Territory - Volume 3**, p.231-234, 2015

SALOMONS, W. Environmental impacts of metals derived from mining activities: process, predictions, prevention. **Journal of Geochemical Exploration**, n.52, p. 5-23, 1995.

SAS INSTITUTE. **SAS/STAT procedure guide for personal computers**. 5.ed. Cary, 1999.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory**. New York: Cambridge, VCH, 1991. 137p.

SHAHEEN, S. M. Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. **Geoderma**, v. 153, p.61-68, 2009.

SHAHEEN, S. M.; TSADILAS, C. D.; RUPP, H.; RINKLEBE, J; MEISSNER, R. Distribution coefficients of cadmium and zinc in different soils in mono-metal and competitive sorption systems. **Journal Of Plant Nutrition And Soil Science**, v. 178, n. 4, p.671-681, 2015.

SHUKLA, K.; KUMAR, B.; AGRAWAL, R.; PRIYANKA, K.; VENKATESH, M.; ANSHUMALI. Assessment of Cr, Ni and Pb Pollution in Rural Agricultural Soils of Tonalite-Trondjhemite Series in Central India. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 98, n. 6, p. 856-866. 2017.

SILVA, F. C. (Ed.). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2 ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica. 2009. p. 627.

SILVA, M. L. S.; VITTI, G. C. Fracionamento de metais pesados em solo contaminado antes e após cultivo de arroz. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p.1385-1391, 2008.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2ed. USA: Oxford University Press. 2008.

SU, N.; YANG, S.Y.; WANG, X.D.; BI, L.; YANG, C.F. Magnetic parameters indicate the intensity of chemical weathering developed on igneous rocks in China. **Catena**, v. 133, 328–341, 2015.

TAIZ, L.; ZEIG, E. **Fisiologia vegetal**. 4. ed. Capítulo 26. Porto Alegre: Artemed, 2009. 848p.

TAVARES, S. R. L; OLIVEIRA, S. A.; SALGADO, C. M. Avaliação de espécies vegetais na fitorremediação de solos contaminados por metais pesados. In: XXXIV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Florianópolis: 2013.

TERZANO, R.; CHAMI, Z.A.; VEKEMANS, B.; JANSSENS, K.; MIANO, T.; RUGGIERO, P. Zinc distribution and speciation within rocket plants (*Eruca vesicaria* L. Cavaleri) grown on a polluted soil amended with compost as determined by xrf microtomography and micro-XANES. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.56, p.3222-3231, 2008.

TENG, Y.; FENG, D.; WU, J.; ZUO, R.; SONG, L.; WANG, J. Distribution, bioavailability, and potential ecological risk of Cu, Pb and Zn in soil in a potential groundwater source area. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, p. 293-306, 2015.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 51, n. 07, p.844-850, 1979.

THOMPSON, R.; OLDFIELD, F. **Environmental Magnetism**. Allen and Unwin, London. 1986.

TRAMONTE, K. M.; FIGUEIRA, R. C. L.; FERREIRA, P. A. L.; RIBEIRO, A. P.; BATISTA, M. F.; MAHIQUES, M. M. Environmental availability of potentially toxic elements in estuarine sediments of the Cananéia-Iguape coastal system, Southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 103, p. 260-269, 2016.

USEPA - United States Environmental Protection Agency, 2014. The methods in SW-846 for sample digestion or dissolution - **Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils**. Washington, US: United States Environmental Protection Agency; Revision 5 – July 2014.

USMAN, A. R. A. The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. **Geoderma**, v. 144, p.334-343, 2008.

VAMERALI, T., BANDIERA, M., MOSCA, G. Field crops for phytoremediation of metal contaminated land. A review. **Environmental Chemistry**. v. 8, p. 1-17, 2010.

VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L.; COVELO, E. F. Influence of soil properties on the sorption and retention of cadmium, copper and lead, separately and together, by 20 soil horizons: Comparison of linear regression and tree regression analyses. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p.522-533, 2010.

WAHBA, M. M.; ZAGHLOUL, A. M. Adsorption Characteristics of Some Heavy Metals by Some Soil Minerals. **Journal Of Applied Sciences Research**, v. 3, p.421-526, 2007.

WHO – World Health Organization. IPCS. Environmental Health criteria 165 – inorganic lead. Publish under the joint sponsorship of the United Nations Environment Program, the International Labour Organization, and the World Health Organization. 300 p. Geneva, 1995. Disponível em: < <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc165.htm> > Acessado em: 01 out. 2018.

World Reference Base for Soil Resources (WRB): International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. Rome, 2015.

YOUNG, S.D. Chemistry of heavy metals and metalloids in soils. In: B.J. Alloway (ed), **Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability**. 3^o ed., Environmental Pollution v. 22. Springer, 2013, p. 613.

ZHU, J.; VINCENZA, C.; PINGA, M.; HUANG, Q. CAPORALE, A. G.; VIOLANTE, A. Sorption of Cu, Pb and Cr on Na-montmorillonite: Competition and effect of major elements. **Chemosphere**, v. 84, p. 484-489, 2011.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A exploração e o beneficiamento de rocha ricas em metais no Brasil através da atividade antrópica é de extrema importância para trazer recursos econômicos ao país, pois, no território nacional existem valiosas minas em atividade, desativadas e ainda a serem exploradas. Sugerindo que essa atividade só tem a crescer com o passar dos anos. No entanto esse tipo de exploração, quando mal gerenciada, causa grande impacto ambiental, que tem sido pauta de grande discussão na comunidade científica e judicial, pois, trazer riscos à saúde humana e animal, através do desequilíbrio do ecossistema pela poluição de solos, rios, plantas e animais, até chegar a cadeia alimentar nos grandes centros urbanos.

Apesar de existir diversos órgãos ambientais que fiscalizam e estipulam limites para tal contaminação em função da atividade exercida, a ocorrência de desastres ambientais tem sido cada vez mais comum, trazendo impactos muitas vezes irreversíveis. Medidas de prevenção e remediação de solos e águas em áreas contaminadas tem sido amplamente estudada. No entanto, a tomada de decisão para ações assertivas só é possível com o entendimento do comportamento desses metais pesados nas propriedades físicas, biológicas e químicas dos solos e resíduos remanescentes, e conseqüentemente, sua disponibilidade para plantas e animais.

Fica evidente que em locais abandonadas com quantidades significativas de resíduos derivado da exploração e beneficiamento de metais economicamente importantes, são áreas com alto potencial de dissipação de metais pesados para o ecossistema. Essa proliferação desse material abandonado pode ocorrer pela ação antrópica inadvertida, como utilização do resíduo na construção civil, como adubo na produção de alimentos, pavimentação de estradas rurais, entre outras formas. Essa proliferação também pode ocorrer por formas naturais, como a chuva que pode provocar a transferência do resíduo pela ação da erosão, a translocação do material para os rios, ou a lixiviação do metal na forma solúvel para o lençol freático.

De modo geral, a exploração e beneficiamento de metais pesados precisa ser acompanhado com atenção, pois em ambientes, seja ele composto por solo, água e vegetação, uma vez contaminado o custo financeiro para a recuperação desta área é elevado, e vale lembrar que o custo ambiental muitas vezes é irreversível. Portanto, a pesquisas científicas com a utilização de tecnologias adequadas tornam-se o melhor caminho para a prevenção de desastres ambientais de forma a colaborar com uma exploração ambientalmente segura e socialmente correta.

APÊNDICES

Apêndice A: Teores totais de cálcio (Ca⁺²), magnésio (Mg⁺²), cobre (Cu⁺²), ferro (Fe⁺²) e manganês (Mn⁺²) quantificado por espectroscopia de absorção atômica nas diferentes frações granulométricas dos resíduos encontrados na área de mineração de chumbo.

Amostra	Gran (mm)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺
		mg kg ⁻¹				
R1	>2 mm	97.920 ± 2.186	21.703 ± 249	2.719 ± 26	179.941 ± 340	2.491 ± 5
	>1 mm	99.238 ± 9.700	19.325 ± 699	2.379 ± 28	203.264 ± 2.825	2.373 ± 18
	> 0,50 mm	105.913 ± 1.138	20.623 ± 296	5.616 ± 1.016	198.856 ± 16.541	2.415 ± 84
	> 0,250 mm	76.874 ± 2.157	15.382 ± 357	4.070 ± 42	158.239 ± 1.177	1.990 ± 14
	> 0,125 mm	49.531 ± 167	9.319 ± 39	4.626 ± 591	95.790 ± 313	1.623 ± 10
	> 0,053 mm	30.798 ± 3.043	6.420 ± 439	8.461 ± 637	50.424 ± 7.249	1.325 ± 164
	< 0,053 mm	14.647 ± 523	6.249 ± 1.952	9.216 ± 1.143	46.997 ± 2.734	1.185 ± 306
	R2	>2 mm	131.951 ± 5.253	20.817 ± 575	7.790 ± 1.664	220.869 ± 11.191
>1 mm		127.166 ± 3.238	20.187 ± 722	9.314 ± 2.174	241.192 ± 361	4.146 ± 42
> 0,50 mm		128.650 ± 1.901	20.118 ± 231	3.400 ± 243	247.185 ± 10.903	4.292 ± 41
> 0,250 mm		126.532 ± 63.408	20.211 ± 1.064	3.508 ± 24	254.962 ± 12.702	4.231 ± 202
> 0,125 mm		121.773 ± 534	20.203 ± 120	3.935 ± 480	230.869 ± 2.451	3.662 ± 109
> 0,053 mm		113.543 ± 52.443	19.087 ± 8662	4.352 ± 1.833	213.154 ± 10.655	3.529 ± 638
< 0,053 mm		84.638 ± 5.034	15.563 ± 937	4.123 ± 460	169.046 ± 929	3.194 ± 52
R3		>2 mm	95.151 ± 2.835	11.903 ± 521	5.283 ± 324	163.769 ± 984
	>1 mm	120.291 ± 740	14.546 ± 173	10.963 ± 1.183	170.653 ± 16.199	3.816 ± 13
	> 0,50 mm	119.400 ± 979	14.276 ± 34	2.343 ± 417	179.592 ± 9.665	3.819 ± 4
	> 0,250 mm	106.741 ± 3.722	12.824 ± 270	2.376 ± 61	168.953 ± 12	3.532 ± 58
	> 0,125 mm	81.073 ± 5.343	10.213 ± 631	2.086 ± 913	134.397 ± 1.626	2.950 ± 50
	> 0,053 mm	42.403 ± 3.074	6.248 ± 371	2.659 ± 445	79.109 ± 7.082	1.792 ± 31
	< 0,053 mm	27.246 ± 1.068	5.690 ± 130	2.124 ± 694	81.632 ± 4.407	1.695 ± 0

Apêndice B: Teores disponíveis e solúveis de cálcio (Ca²⁺), magnésio (Mg²⁺), cobre (Cu²⁺), ferro (Fe²⁺) e manganês (Mn²⁺) quantificado por espectroscopia de absorção atômica nas diferentes frações granulométricas dos resíduos encontrados na área de mineração de chumbo.

Amostra	Gran (mm)	disponível					solúvel				
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺
mg kg ⁻¹											
R1	>2 mm	6.497 ± 45	885 ± 19	441 ± 61	4.567 ± 116	569 ± 25	201 ± 45	30 ± 8	7,6 ± 0,1	NI	1,3 ± 0,1
	>1 mm	6.774 ± 161	923 ± 47	478 ± 30	4.766 ± 313	633 ± 19	185 ± 8	37 ± 2	8,6 ± 1,5	NI	1,4 ± 0,1
	> 0,50 mm	6.082 ± 708	828 ± 33	489 ± 64	3.911 ± 294	612 ± 72	216 ± 3	104 ± 6	7,2 ± 2,0	NI	1,3 ± 0,1
	> 0,250 mm	7.775 ± 10	978 ± 83	692 ± 151	4.158 ± 88	702 ± 36	760 ± 5	164 ± 8	12,2 ± 1,5	NI	1,7 ± 0,1
	> 0,125 mm	10.184 ± 3.818	1.082 ± 321	1.068 ± 126	3.217 ± 259	850 ± 173	3206 ± 107	282 ± 5	20,4 ± 4,3	NI	2,1 ± 0,0
	> 0,053 mm	9.052 ± 122	1.587 ± 51	1.054 ± 12	2.305 ± 254	852 ± 46	2903 ± 422	185 ± 5	14,8 ± 5,2	NI	1,7 ± 0,0
	< 0,053 mm	4.355 ± 356	791 ± 47	959 ± 92	1.114 ± 49	609 ± 50	3554 ± 293	297 ± 72	10,7 ± 2,2	NI	2,0 ± 0,0
R2	>2 mm	6.910 ± 269	1.203 ± 179	506 ± 49	7.886 ± 580	1.122 ± 9	40 ± 27	54 ± 1	3,2 ± 0,3	1,34 ± 0	1,4 ± 0,1
	>1 mm	7.895 ± 259	1.397 ± 51	76 ± 17	8.979 ± 319	1.205 ± 40	23 ± 1	7 ± 1	3,0 ± 0,3	NI	1,7 ± 0,0
	> 0,50 mm	7.044 ± 401	1.253 ± 77	64 ± 0	8.515 ± 492	1.173 ± 66	24 ± 0	9 ± 0	3,5 ± 0,0	NI	1,8 ± 0,0
	> 0,250 mm	8.219 ± 628	547 ± 43	74 ± 8	7.597 ± 286	1.067 ± 71	33 ± 3	12 ± 1	3,5 ± 0,1	NI	2,0 ± 0,0
	> 0,125 mm	7.426 ± 201	545 ± 8	98 ± 3	6.699 ± 44	920 ± 58	48 ± 7	16 ± 3	3,9 ± 0,5	NI	2,2 ± 0,3
	> 0,053 mm	9.343 ± 381	1.483 ± 57	179 ± 20	6.061 ± 1212	1.326 ± 17	138 ± 9	42 ± 2	3,3 ± 1,2	NI	2,6 ± 0,1
	< 0,053 mm	14.348 ± 540	1.694 ± 56	221 ± 34	5.258 ± 113	1.576 ± 30	417 ± 1	16 ± 0	3,9 ± 0,1	NI	3,0 ± 0,3
R3	>2 mm	3.152 ± 371	429 ± 5	184 ± 53	3.608 ± 255	754 ± 74	15 ± 1	10 ± 1	1,5 ± 0,3	16,1 ± 1	1,8 ± 0,1
	>1 mm	5.155 ± 55	735 ± 17	71 ± 0	6.259 ± 519	1.138 ± 125	25 ± 7	24 ± 5	1,5 ± 0,5	14,6 ± 2	2,3 ± 0,3
	> 0,50 mm	4.804 ± 316	676 ± 13	84 ± 11	6.172 ± 106	1.113 ± 2	49 ± 6	27 ± 3	1,2 ± 0,0	35,9 ± 5	2,9 ± 0,0
	> 0,250 mm	3.715 ± 319	466 ± 40	80 ± 6	3.806 ± 402	967 ± 34	65 ± 2	21 ± 0	1,3 ± 0,0	15,9 ± 5	2,9 ± 0,1
	> 0,125 mm	3.848 ± 4	461 ± 1	86 ± 14	3.255 ± 25	1.208 ± 11	88 ± 11	17 ± 8	1,0 ± 0,1	5,8 ± 0	2,8 ± 0,1
	> 0,053 mm	4.797 ± 481	587 ± 65	92 ± 0	4.007 ± 7	1.353 ± 50	148 ± 8	35 ± 1	0,9 ± 0,1	21,7 ± 4	3,3 ± 0,4
	< 0,053 mm	7.885 ± 8	835 ± 11	122 ± 37	4.445 ± 276	1.891 ± 45	343 ± 23	93 ± 6	1,1 ± 0,3	4,7 ± 2	5,1 ± 2,0

Legenda : Gran – granulometria; NI – não identificado.

Apêndice C: Teores totais de cálcio (Ca^{+2}), magnésio (Mg^{+2}), cobre (Cu^{+2}), ferro (Fe^{+2}) e manganês (Mn^{+2}) quantificado por espectroscopia de absorção atômica dos solos encontrados na área de mineração de chumbo.

Identificação	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}
	mg kg ⁻¹				
TC-1	94.018 ± 5.294	14.137 ± 1.050	6.559 ± 112	1.198 ± 43	4.983 ± 897
TC-2	102.694 ± 2.383	10.290 ± 364	655 ± 130	12.692 ± 3.029	6.842 ± 25
TC-3	25.116 ± 2.526	10.519 ± 1.236	11.622 ± 1199	2.001 ± 6	7.234 ± 487
TC-4	86.713 ± 1.496	32.024 ± 2.545	4.250 ± 158	182.188 ± 2.347	4.529 ± 901
TC-5	97.116 ± 4.596	24.837 ± 558	2.620 ± 156	6827 ± 296	1.684 ± 289
SP-1	14.649 ± 1.531	5.832 ± 883	1.585 ± 210	1.141 ± 314	1.049 ± 68
SP-2	19.642 ± 5.226	7.813 ± 1.449	758 ± 209	774 ± 42	351 ± 9
AN-1	1.601 ± 380	3.235 ± 607	104 ± 13	19.169 ± 3.585	11.144 ± 1.433
AN-2	1.297 ± 30	4.273 ± 232	150 ± 24	686 ± 2	838 ± 185
AN-3	67.026 ± 4.078	13.559 ± 573	1.344 ± 36	1.241 ± 42	2.943 ± 62
AN-4	2.762 ± 392	3.585 ± 113	169 ± 17	1.032 ± 171	861 ± 31
EM-1	58.264 ± 1.522	18.045 ± 109	550 ± 22	1.460 ± 522	3.559 ± 626
MC-1	51.331 ± 983	10.613 ± 95	1.732 ± 10	57.539 ± 673	2.899 ± 485
PA-1	10.862 ± 2.218	19.848 ± 392	489 ± 118	30.987 ± 4.522	7.744 ± 876
PA-2	6.186 ± 1.121	15.561 ± 4.416	326 ± 44	1.532 ± 491	2.177 ± 636
PA-3	9.001 ± 776	21.996 ± 3.432	165 ± 9	917 ± 131	990 ± 44
SE-1	5.784 ± 1.962	2.205 ± 274	323 ± 51	1.586 ± 238	1.870 ± 137
SE-2	2.827 ± 824	2.090 ± 164	188 ± 22	2.066 ± 113	3.368 ± 344
PR-1	26.404 ± 287	6.306 ± 293	209 ± 31	4.259 ± 5	2.404 ± 49
PR-2	4.189 ± 23	6.523 ± 242	145 ± 13	31.654 ± 2.679	3.574 ± 880
SD-1	1.478 ± 277	1.545 ± 183	152 ± 5	7.402 ± 351	2.986 ± 335
SD-2	726 ± 17	1.194 ± 153	151 ± 34	990 ± 55	373 ± 4

Apêndice D: Teores disponíveis e solúveis de cálcio (Ca²⁺), magnésio (Mg²⁺), cobre (Cu²⁺), ferro (Fe²⁺) e manganês (Mn²⁺) quantificado por espectroscopia de absorção atômica dos solos encontrados na área de mineração de chumbo.

Amostra	disponível					solúvel				
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺
----- mg kg ⁻¹ -----										
TC-1	22.933 ± 44	1.309 ± 58	1043 ± 11	25 ± 2	218 ± 3	236 ± 4	32 ± 3	5,8 ± 0,7	NI	2,6 ± 0,3
TC-2	20.497 ± 1.449	851 ± 31	2 ± 0	10 ± 0	30 ± 3	55 ± 1	5 ± 0	0,2 ± 0,0	NI	4,0 ± 0,1
TC-3	10.131 ± 507	519 ± 7.	183 ± 9	467 ± 15	214 ± 19	40 ± 1	6 ± 2	87,4 ± 10,2	NI	2,7 ± 0,2
TC-4	7.020 ± 432	1.455 ± 116	861 ± 62	6.857 ± 711	147 ± 3	1.318 ± 44	146 ± 15	1,8 ± 0,1	NI	3,0 ± 0,1
TC-5	8.778 ± 99	682 ± 65	726 ± 134	5.625 ± 74	195 ± 33	93 ± 1	9 ± 0	0,5 ± 0,1	NI	3,9 ± 0,3
SP-1	9.903 ± 477	622 ± 8	981 ± 4	90 ± 6	281 ± 9	81 ± 23	14 ± 2	39,9 ± 1,2	NI	3,9 ± 0,4
SP-2	11.175 ± 838	895 ± 152	266 ± 6	58 ± 1	114 ± 11	22 ± 2	8 ± 0	0,3 ± 0,1	NI	3,5 ± 0,0
AN-1	508 ± 21	286 ± 14	2 ± 0	44 ± 7	28 ± 2	1 ± 0	1 ± 0	1,5 ± 0,2	NI	3,4 ± 0,0
AN-2	546 ± 36	355 ± 27	11 ± 0	31 ± 3	33 ± 0	7 ± 1	4 ± 1	2,3 ± 0,2	NI	2,7 ± 0,2
AN-3	5.615 ± 1.205	912 ± 136	163 ± 17	4.313 ± 658	417 ± 2	6 ± 0	4 ± 0	0,9 ± 0,3	NI	2,6 ± 0,1
AN-4	517 ± 31	328 ± 0	7 ± 0	93 ± 4	134 ± 6	240 ± 14	22 ± 1	0,3 ± 0,1	NI	5,4 ± 0,1
EM-1	14.519 ± 1.224	1.120 ± 36	34 ± 3	922 ± 159	116 ± 1	8 ± 1	7 ± 0	4,3 ± 0,4	10,5 ± 2,5	4,1 ± 0,6
MC-1	15.760 ± 24	1.252 ± 48	835 ± 2	3.633 ± 17	403 ± 12	24 ± 3	5 ± 1	29,5 ± 0,4	NI	3,1 ± 0,0
PA-1	2.360 ± 295	580 ± 160	202 ± 33	109 ± 11	93 ± 5	20 ± 0	8 ± 1	0,4 ± 0,1	NI	4,4 ± 0,2
PA-2	1.880 ± 94	578 ± 22	94 ± 6	112 ± 3	73 ± 1	76 ± 13	12 ± 2	0,5 ± 0,0	NI	5,0 ± 0,3
PA-3	2.155 ± 122	718 ± 78	32 ± 5	60 ± 9	45 ± 3	16 ± 1	10 ± 2	8,0 ± 1,0	3,3 ± 0,3	3,6 ± 0,1
SE-1	6.220 ± 1.393	299 ± 2	571 ± 53	5.250 ± 6	172 ± 7	39 ± 10	6 ± 1	1,7 ± 0,1	NI	5,1 ± 0,4
SE-2	1.299 ± 147	266 ± 4	57 ± 2	150 ± 7	151 ± 2	7 ± 0	4 ± 0	7,9 ± 2,2	NI	3,9 ± 0,0
PR-1	13.709 ± 369	361 ± 74	54 ± 0	414 ± 51	117 ± 5	9 ± 2	6 ± 2	0,9 ± 0,3	4,8 ± 0,8	4,2 ± 0,6
PR-2	2.249 ± 15	418 ± 11	6 ± 1	639 ± 24	126 ± 1	257 ± 30	90 ± 11	0,7 ± 0,1	0,4 ± 0,1	4,6 ± 0,1
SD-1	1.353 ± 54	228 ± 14	3 ± 1	94 ± 3	66 ± 11	16 ± 0	8 ± 0	2,9 ± 0,1	NI	3,5 ± 0,1
SD-2	282 ± 2	110 ± 11	12 ± 4	44 ± 1	9 ± 0	13 ± 0	0 ± 0	0,8 ± 0,1	NI	4,7 ± 0,2

Legenda: NI – não identificado.

Apêndice E: Coeficiente de correlação de Pearson entre teores de totais (t) solúveis (s) e disponíveis (d) de chumbo (Pb), Zn (zinco), Fe (ferro), manganês (Mn), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) das diferentes frações dos resíduos coletados na área de mineração.

	Pbt	Cat	Mgt	Cut	Znt	Fet	Mnt	Pbs	Zns	Cus	Fes	Mns	Cas	Mgs	Pbd	Znd	Cud	Fed	Mnd	Cad	Mgd	
Pbt	1																					
Cat	-0,57**	1																				
Mgt	ns	0,87***	1																			
Cut	ns	ns	ns	1																		
Znt	ns	0,57**	ns	ns	1																	
Fet	-0,56**	0,95***	0,93***	ns	ns	1																
Mnt	-0,69*	0,87***	0,60**	ns	0,50*	0,81**	1															
Pbs	0,88***	-0,66**	ns	ns	ns	-0,57**	-0,82***	1														
Zns	0,87***	-0,82***	-0,61**	ns	-0,52*	-0,77***	-0,84***	0,83***	1													
Cus	0,94***	-0,58**	ns	ns	ns	-0,54*	-0,71***	0,86***	0,84***	1												
Fes	ns	ns	ns	ns	0,57**	ns	ns	ns	ns	-0,41*	1											
Mns	ns	ns	-0,56**	ns	ns	ns	ns	ns	ns	-0,40*	ns	1										
Cas	0,89***	-0,72***	-0,57**	ns	-0,57**	-0,70***	-0,69**	0,75***	0,94***	0,87***	ns	ns	1									
Mgs	0,88***	-0,71***	-0,52*	ns	-0,50*	-0,67**	-0,76***	0,85***	0,94***	0,90***	ns	ns	0,93***	1								
Pbd	0,56**	-0,56**	ns	ns	ns	-0,52*	-0,51**	0,49*	0,79***	0,58**	ns	ns	0,73***	0,73***	1							
Znd	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,58**	0,57**	ns	ns	ns	1						
Cud	0,94***	-0,58**	ns	ns	-0,44*	-0,54*	-0,71***	0,84***	0,84***	0,98***	-0,41*	-0,40*	0,87***	0,90***	0,57***	ns	1					
Fed	-0,62**	0,81***	0,72**	ns	ns	0,84***	0,75***	-0,62**	-0,73***	-0,59**	ns	ns	-0,63**	-0,64**	-0,54*	ns	-0,59*	1				
Mnd	-0,57**	ns	ns	ns	ns	ns	ns	-0,44***	ns	ns	ns	0,81**	ns	ns	ns	ns	-0,54*	ns	1			
Cad	ns	ns	ns	ns	-0,58**	ns	ns	ns	ns	ns	-0,54*	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	1		
Mgd	ns	ns	ns	ns	-0,53*	ns	ns	ns	ns	ns	-0,49*	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,77***	1

Legenda : Pbt – chumbo total; Cat – cálcio total; Mgt – magnésio total; Cut – cobre total; Znt- zinco total; Mnt – manganês total; Pbs – chumbo solúvel; Zns – zinco solúvel; Cus – cobre solúvel; Fes – ferro solúvel; Mns – manganês solúvel; Cas – cálcio solúvel; Mgs – magnésio solúvel; Pbd – chumbo disponível; Znd – zinco disponível; Cud – cobre disponível; Fed – ferro disponível; Mnd – manganês disponível, Cad – cálcio disponível; Mgd – magnésio disponível; ns – não significativo; * p < 0,05, ** p < 0,01, *** p < 0,001, ns – não significativo a 5% (p > 0,05).

Apêndice F: Coeficiente de correlação de Pearson entre teores de totais (t) solúveis (s) e disponíveis (d) de chumbo (Pb), Zn (zinco), Fe (ferro), manganês (Mn), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) dos solos coletados na área de mineração.

	Pbt	Znt	Cut	Fet	Mnt	Cat	Mgt	Pbs	Zns	Cus	Fes	Mns	Cas	Mgs	Pbd	Znd	Cud	Fed	Mnd	Cad	Mgd	
Pbt	1																					
Znt	0,67**	1																				
Cut	0,85***	ns	1																			
Fet	0,46*	0,58**	sn	1																		
Mnt	ns	sn	sn	sn	1																	
Cat	0,67**	0,64**	sn	sn	sn	1																
Mgt	0,56**	0,63**	sn	0,55*	sn	0,61**	1															
Pbs	0,46*	sn	sn	sn	sn	0,54*	sn	1														
Zns	ns	sn	sn	sn	sn	sn	sn	sn	1													
Cus	0,44*	sn	0,75***	sn	sn	sn	sn	sn	sn	1												
Fes	ns	sn	ns	sn	sn	sn	sn	sn	sn	sn	1											
Mns	-0,60**	-0,45-	-0,53*	sn	sn	sn	sn	sn	sn	sn	sn	1										
Cas	0,56**	0,56**	sn	0,90***	sn	sn	0,54**	sn	sn	sn	sn	sn	1									
Mgs	0,43*	0,44*	sn	0,83***	sn	sn	sn	sn	sn	sn	sn	sn	0,92***	1								
Pbd	ns	sn	sn	sn	sn	sn	sn	sn	sn	0,54**	sn	sn	sn	sn	1							
Znd	0,56**	0,73***	sn	0,43*	sn	0,50*	0,45*	sn	sn	sn	sn	sn	0,43*	sn	1							
Cud	0,67***	sn	sn	sn	sn	0,50*	ns	0,48*	sn	sn	sn	sn	sn	sn	sn	0,60**	1					
Fed	0,49*	0,82***	sn	0,58**	sn	0,49*	0,49*	ns	sn	sn	sn	sn	0,52*	sn	sn	0,96***	0,53*	1				
Mnd	0,50*	0,56**	sn	sn	sn	sn	sn	sn	sn	sn	sn	sn	sn	sn	sn	0,46*	0,59**	0,49*	1			
Cad	0,47*	sn	sn	sn	sn	0,74***	sn	0,68**	sn	sn	sn	sn	sn	sn	sn	sn	0,50*	sn	sn	1		
Mgd	0,65**	0,57**	sn	0,52*	sn	0,77***	0,70**	0,49*	sn	sn	sn	-0,49*	0,48*	sn	sn	sn	0,60**	sn	0,46*	0,68***	1,	

Legenda : Pbt – chumbo total; Cat – cálcio total; Mgt – magnésio total; Cut – cobre total; Znt- zinco total; Mnt – manganês total; Pbs – chumbo solúvel; Zns – zinco solúvel; Cus – cobre solúvel; Fes – ferro solúvel; Mns – manganês solúvel; Cas – cálcio solúvel; Mgs – magnésio solúvel; Pbd – chumbo disponível; Znd – zinco disponível; Cud – cobre disponível; Fed – ferro disponível; Mnd – manganês disponível, Cad – cálcio disponível; Mgd – magnésio disponível; ns – não significativo; * p < 0,05, ** p < 0,01, *** p < 0,001, ns – não significativo a 5% (p > 0,05).

Apêndice G: Atributos químicos e cristalográficos dos minerais identificados nos diferentes materiais estudados coletados na área de mineração da região de Adrianópolis-PR

Sigla	Mineral	Código de Referência	Fórmula Química	Dimensões da célula unitária (nm)			Eixos Cristalográficos			Sistema Cristalográfico	Grupo espacial
				a	b	c	α	β	γ		
AB	Albita	01-075-1142	Na(AlSi ₃ O ₈)	8.1380	12.7890	7.1560	94.3300	116.5700	87.6500	Triclínico	C-1
AG	Anglesita	01-089-7356	PbSO ₄	6.9549	8.4723	5.3973	90.0000	90.0000	90.0000	Ortorrombica	Pbnm
CA	Calcita	01-086-2334	Ca(CO ₃)	4.9880	4.9880	17.0610	90.0000	90.0000	120.0000	Romboedral	R-3c
CH	Chabazita	01-086-2226	Ca _{1,85} (Al ₃ ,7Si ₈ ,3O ₂₄) (H ₂ O) _{7,6}	13.7890	13.7890	15.0050	90.0000	90.0000	120.0000	Romboedral	R-3m
CD	Cordierita	01-083-1391	Mg _{1,17} Fe _{0,77} Al _{3,85} Si _{4,87} O ₁₈ (H ₂ O) _{0,72}	17.1400	9.7690	9.3210	90.0000	90.0000	90.0000	Ortorrombica	Cccm
CL	Clorita	00-052-1044	(Mg,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	5.3400	5.3400	14.1090	90.0000	90.0000	120.0000	Hexagonal	PE
CP	Cuprita	00-005-0667	Cu ₂ O	4.2696	4.2696	4.2696	90.0000	90.0000	90.0000	Cúbico	Pn-3m
CS	Cerussita	01-076-2056	PbCO ₃	5.1790	8.4920	6.1410	90.0000	90.0000	90.0000	Ortorrombica	Pmcn
CT	Caulinita	01-075-0938	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	5.1480	8.9200	14.5350	90.0000	100.2000	90.0000	Monoclínico	Cc
Cu	Cloreto de Cobre	01-081-1841	CuCl	5.4203	5.4203	5.4203	90.0000	90.0000	90.0000	Cúbico	F-43m
FD	Feldspato	00-019-0932	KAlSi ₃ O ₈	8.5600	12.9700	7.2100	90.3000	116.1000	89.0000	Triclínico	C-1
Fe	Óxido de Ferro	01-073-2145	Fe _{0,974} O	3.0550	3.0550	3.0550	59.3830	59.3830	59.3830	Romboedral	R-3m
GA	Galena	03-065-0241	PbS	5.9367	5.9367	5.9367	90.0000	90.0000	90.0000	Cúbico	Fm-3m
GT	Goethita	00-029-0713	FeOOH	4.6080	9.9560	3.0215	90.0000	90.0000	90.0000	Ortorrombico	Pbnm
LA	Lanarkita	01-071-2069	Pb ₂ OSO ₄	13.7690	5.6980	7.0790	90.0000	115.9300	90.0000	Monoclínico	C2/m
HM	Hematita	00-024-0072	Fe ₂ O ₃	5.0380	5.0380	13.7720	90.0000	90.0000	120.0000	Romboedral	R-3
HB	Hornblenda	00-021-0149	Ca ₂ (Mg, Fe) ₅ (Si, Al) ₈ O ₂₂ (OH) ₂	9.8870	18.1740	5.3080	90.0000	105.0000	90.0000	Monoclínica	C2/m
MG	Magnetita	01-089-0951	Fe ₃ O ₄	8.4910	8.4910	8.4910	90.0000	90.0000	90.0000	Cúbico	Fd-3m
MP	Magnetoplumbita	01-076-1804	PbO(Fe ₂ O ₃) ₆	5.8770	5.8770	23.0200	90.0000	90.0000	120.0000	Hexagonal	P63/mmc

(Continuação)

											(Continua)
MN	Monetita	00-009-0080	CaPO ₃ (OH)	6.9060	8.5770	6.6340	93.9900	91.5000	127.6000	Triclínico	P-1
MS	Muscovita	01-080-0742	(K _{0,8} Na _{0,18})(Fe _{0,03} Al _{1,97}) (AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₂	5.1910	9.0060	20.0680	90.0000	95.7700	90.0000	Monoclínico	C2/c
MT	Monticelita	01-083-1742	Ca(Mg _{0,93} Fe _{0,07})SiO ₄	4.8340	11.1470	6.4090	90.0000	90.0000	90.0000	Ortorrombica	Pbnm
OP	Óx. de Chumbo	00-052-0772	Pb ₅ O ₈	8.9250	10.1480	8.4940	90.0000	90.0000	90.0000	Ortorrombica	Pmmm
QZ	Quartzo	01-083-0539	SiO ₂	4.9210	4.9210	5.4136	90.0000	90.0000	120.0000	Hexagonal	P3121
RT	Rutilo	01-088-1174	TiO ₂	4.5300	4.5300	2.9210	90.0000	90.0000	90.0000	Tetragonal	P42/mnm
Pb	Chumbo	00-052-0752	PbO ₂	10.0230	5.2460	5.1160	90.0000	90.0000	90.0000	Ortorrombica	Pbca
TR	Tremolita	00-044-1402	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	9.8290	18.0350	5.2740	90.0000	104.7300	90.0000	Monoclínico	C2/m
V/E	Vermiculita ou Esmectita	01-074-1732	Na _{0,3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	5.3300	9.1800	28.8500	90.0000	90.2500	90.0000	Monoclínico	Cc
Zn	Zinco	01-077-0191	ZnO ₂	4.2800	4.2800	4.2800	90.0000	90.0000	90.0000	Cúbico	Fm-3m

(Conclusão)

Apêndice H: Tabela com os principais minerais e suas características cristalográficas presentes nos diferentes resíduos em diferentes granulometrias coletados na área de mineração da região de Adrianópolis-PR.

Amostra	Mineral	Altura	LAMA	Área	(°2θ)	Plano	I	%	Amostra	Mineral	Altura	LAMA	Área	(°2θ)	Plano	I	%
R1	Cobalto	1479,71	0,0960	189,4029	50,065	110	100	42	R2	Óx. Chumbo	226,42	0,1968	43,9558	36,538	111	100	30
>2 mm	Ox. Chumbo	501,56	0,1771	87,6327	36,582	111	100	19	>0,25 mm	Óx. Zinco	290,22	0,1574	45,0735	49,453	200	100	31
	Hematita	297,28	0,2755	80,7970	41,719	104	100	18		Hematita	72,47	0,3149	22,5115	41,576	104	100	15
	Ox. Zinco	168,38	0,2362	39,2260	49,492	200	100	9		Lanarkita	180,37	0,0984	17,5081	31,016	310	100	12
	Magnetoplumbita	179,91	0,1968	34,9271	24,316	103	100	8		Galena	57,98	0,3149	18,0100	35,174	200	100	12
	Anglesita	146,31	0,1181	17,0427	34,743	211	100	4	R2	Óx. Zinco	294,44	0,1378	40,0118	49,321	200	100	26
	Tremolita	28,64	0,2362	6,6731	12,269	110	100	1	>0,125 mm	Óx. Chumbo	190,83	0,1574	29,6375	36,395	111	100	19
R1	Hematita	245,11	0,2362	57,1000	41,612	104	100	31		Cl. de Cobre	63,32	0,4723	29,5029	33,206	111	100	19
>1 mm	Ox. Zinco	210,45	0,2755	57,1980	49,475	200	100	31		Hematita	80,49	0,2755	21,8749	41,418	104	100	14
	Ox. Chumbo	443,26	0,1181	51,6310	36,492	111	100	28		Galena	69,30	0,2362	16,1453	35,035	200	100	11
	Anglesita	26,42	0,4723	12,3110	24,179	101	100	7		Anglesita	133,34	0,1181	15,5316	24,164	101	100	10
	Magnetoplumbita	23,86	0,3149	7,4110	40,086	114	100	4	R2	Óx. Zinco	193,30	0,1968	37,5259	37,526	200	100	37
R1	Hematita	178,73	0,2755	48,5762	41,747	104	100	34	>0,053 mm	Quartzo	157,53	0,1378	21,4068	30,938	101	100	21
>0,5 mm	Ox. Chumbo	378,26	0,1181	44,0603	36,622	111	100	30		Óx. Ferro	86,46	0,2362	20,1425	41,444	311	100	20
	Ox. Zinco	197,51	0,1574	30,6743	49,601	200	100	21		Óx. Chumbo	140,81	0,1189	16,4013	36,451	111	100	16
	Cerussita	48,73	0,3149	15,1373	29,099	111	100	10		Sulfato de Cálcio	56,62	0,1181	6,5954	26,752	101	100	6
	Anglesita	55,42	0,1181	6,4549	24,396	101	100	4	R2	Quartzo	710,10	0,1378	96,4983	31,021	101	100	45
R1	Anglesita	424,90	0,0787	32,9948	24,393	101	100	25	<0,053 mm	Albita	398,20	0,0787	30,9218	32,593	002	100	14
>0,25 mm	Ox. chumbo	207,76	0,1574	32,2669	36,596	111	100	25		Calcita	298,25	0,1181	28,9503	34,326	104	100	13
	Hematita	155,01	0,1968	30,0918	41,685	104	100	23		Tremolita	151,78	0,1574	23,5725	38,669	151	100	11
	Cerussita	119,71	0,1574	18,5914	29,842	111	100	14		V/E	77,38	0,2362	18,0274	7,146	002	100	8
	Magnetoplumbita	107,76	0,1574	16,7353	40,077	114	100	13		Óx. Chumbo	152,02	0,1181	17,7076	36,505	111	100	8
R1	Feldspato	1274,29	0,1378	173,1678	32,021	002	100	53	R3	Quatzo	1511,99	0,1574	234,8218	31,173	101	100	62
>0,125 mm	Cerussita	437,73	0,1378	59,4843	29,135	111	100	18	>2 mm	Óx. Chumbo	323,60	0,1968	62,8213	36,594	111	100	16
	Anglesita	378,64	0,1378	51,4548	24,305	101	100	16		Hematita	147,08	0,2362	34,2640	41,732	104	100	9

(Continua)

															(Continuação)		
	Magnetoplumbita	195,11	0,1574	30,3021	40,047	114	100	9		Óx. Zinco	166,51	0,1968	32,3257	49,341	200	100	8
	Ox. chumbo	107,27	0,1181	12,4952	36,539	111	100	4		Muscovita	107,01	0,1574	16,6193	10,442	002	100	4
R1	Quatzo	1228,80	0,1889	190,8410	31,084	101	100	52	R3	Óx. Chumbo	366,64	0,1181	42,7062	36,540	111	100	36
>0,053 mm	Cerussita	318,58	0,2755	86,5863	28,938	111	100	24	>1 mm	Hematita	101,36	0,3149	31,4827	41,726	104	100	26
	Anglesita	522,74	0,0984	50,7403	24,336	211	100	14		Óx. Zinco	146,18	0,1968	28,3778	49,308	200	100	24
	Tremolita	159,06	0,1378	21,6459	33,322	310	100	6		Quatzo	175,45	0,0984	17,0299	31,122	101	100	14
	Óx. Chumbo	147,59	0,1181	17,1914	35,498	211	100	5	R3	Óx. Chumbo	274,64	0,1378	37,3218	36,623	111	100	37
R1	Quatzo	623,82	0,1968	121,1039	31,079	101	100	40	>0,5 mm	Óx. Zinco	103,41	0,2362	24,0905	49,439	200	100	24
<0,053 mm	Tremolita	199,35	0,1378	108,6258	33,257	310	100	36		Hematita	74,55	0,3149	23,1565	41,779	104	100	23
	Anglesita	258,23	0,1181	41,7269	34,348	121	100	14		Quartzo	159,69	0,0984	15,5007	31,196	101	100	15
	Cerussita	252,62	0,0590	30,6124	28,878	111	100	10	R3	Quatzo	962,84	0,1181	112,1520	31,217	101	100	58
R2	Óx. Zinco	301,41	0,1771	52,6616	49,424	200	100	32	>0,25 mm	Óx. Chumbo	119,98	0,2362	27,9501	36,680	111	100	15
>2 mm	Óx. Chumbo	393,12	0,9840	38,1585	36,521	111	100	23		Hematita	77,76	0,3149	24,1541	41,773	104	100	13
	Cl. de Cobre	56,56	0,4723	26,3546	33,305	111	100	16		Óx. Zinco	73,30	0,2834	17,0758	49,454	200	100	9
	Hematita	105,78	0,2362	24,6434	41,645	104	100	15		Muscovita	93,03	0,1181	10,8359	10,483	002	100	6
	Monticelita	143,42	0,1889	22,2741	39,090	131	100	14	R3	Quatzo	2943,26	0,1378	399,9692	31,006	011	100	86
R2	Óx. Zinco	337,98	0,0984	32,8066	49,421	200	100	31	>0,125 mm	Óx. Chumbo	108,27	0,1968	21,0190	36,462	111	100	5
>1 mm	Óx. Chumbo	342,47	0,0787	26,5942	36,617	111	100	25		Caulinita	24,87	0,6298	15,4506	14,372	001	100	3
	Hematita	70,01	0,3149	21,7462	41,592	104	100	20		Muscovita	107,46	0,1181	12,5167	10,271	002	100	3
	Galena	53,03	0,3149	16,4705	35,187	200	100	16		Óx. Zinco	71,37	0,1968	13,8560	49,266	200	100	3
	Monticelita	36,96	0,2362	8,6108	39,085	131	100	8	R3	Quartzo	7735,66	0,1378	1051,2250	30,997	011	100	88
R2	Óx. Zinco	368,40	0,1968	71,5183	49,383	200	100	46	>0,053 mm	Muscovita	753,14	0,1181	87,7258	10,276	002	100	7
>0,5 mm	Óx. Chumbo	274,63	0,1574	42,6516	36,484	111	100	27		Caulinita	90,21	0,3936	35,0254	14,271	001	100	3
	Galena	75,92	0,3149	23,5831	35,057	200	100	15		Óx. Chumbo	36,41	0,1574	8,7603	36,419	111	100	1
	Óx. Ferro	60,88	0,3149	18,9089	41,454	311	100	12		Óx. Zinco	73,77	0,0960	9,4431	72,421	220	100	1
R3	Quartzo	4844,88	0,1378	658,3874	31,056	011	100	90									
<0,053 mm	Caulinita	88,37	0,3936	34,3120	14,281	001	100	5									

(Continua)

(Continua)

Muscovita	256,39	0,1181	29,8645	10,337	002	100	4
Óx. Chumbo	68,94	0,1574	10,7066	36,498	111	100	1

Legenda: LAMA – Largura a meia altura; ($^{\circ}2\theta$) – posição do reflexo $^{\circ}2\theta$; I – Intensidade relativa.

Apêndice I: Tabela com os principais minerais e suas características cristalográficas presentes nos diferentes solos coletados na área de mineração da região de Adrianópolis-PR.

Amostra	Mineral	Altura	LAMA	Área	(°2θ)	Plano	I	%	Amostra	Mineral	Altura	LAMA	Área	(°2θ)	Plano	I	%	
TC-1	Quartzo	917,75	0,13776	124,716	31,026	101	100	28	TC-5	Ox. chumbo	136,59	0,1574	21,2126	36,447	111	100	49	
	Calcita	879,14	0,15744	136,536	34,297	104	100	30		Óx. Zinco	72,21	0,1968	14,0187	49,365	200	100	32	
	Albita	630,61	0,13776	85,696	32,507	002	100	19		Calcita	35,85	0,2362	8,3523	34,265	104	100	19	
	TC-2	Cerusita	137,79	0,2755	37,4498	28,855	111	100	8	MC-1	Quartzo	2050,66	0,1574	318,4807	31,034	101	100	61
		Tremolita	226,34	0,1574	35,1515	33,24	310	100	8		Feldspato	1008,59	0,1181	117,4808	31,884	002	100	22
		Muscovita	116,63	0,15744	18,113	10,214	002	100	4		Calcita	376,4	0,1417	43,843	34,305	104	100	8
		V/E	28,94	0,4723	13,4847	6,993	002	100	3		Albita	288,31	0,1378	39,1799	32,581	040	100	7
TC-3		Quartzo	1250,75	0,13773	169,968	31,088	011	100	36	Muscovita	28,22	0,2362	6,5744	10,199	002	100	1	
		Calcita	862,86	0,17712	150,758	34,315	104	100	32	PA-1	Quartzo	634,14	0,1574	98,4861	30,858	101	100	30
		Albira	967,05	0,0984	93,869	32,599	002	100	20		Horneblenda	654,42	0,1378	88,9317	33,06	310	100	27
	Rutilo	185,65	0,1968	36,0409	31,9582	110	100	8	Feldspato		682	0,1181	79,4393	31,837	040	100	24	
	Anatásio	76,56	0,1574	11,891	29,214	101	100	3	V/E		253,26	0,1574	39,3328	6,878	002	100	12	
	Muscovita	25,06	0,31488	7,785	10,272	002	100	2	Albita		185,58	0,0787	14,4106	32,3069	002	100	4	
	Tremolita	22,02	0,2362	5,1303	12,225	110	100	1	Caulinita		14,78	4723	6,8846	14,129	001	100	2	
TC-3	Quartzo	1551,18	0,13776	210,796	31,053	101	100	66	PA-2	Quartzo	719,13	0,1378	97,8253	31,127	101	100	48	
	Calcita	123,82	0,15744	19,23	34,361	104	100	6		Tremolita	368,87	0,1378	50,12647	12,3357	110	100	25	
	Tremolita	114,39	0,1968	22,208	12,219	110	100	7		V/E	203,94	0,1378	27,7139	7,257	002	100	14	
	Chabazita	149,86	0,0984	14,5459	10,972	101	100	5		Albita	149,77	0,1574	23,2602	32,693	002	100	12	
	SP-1	Albita	118,35	0,1181	13,7858	32,351	002	100	4	Clorita	40,92	0,1181	4,7664	14,607	002	100	2	
		Muscovita	32,56	0,3936	12,6438	10,2974	002	100	4	PA-3	Tremolita	443,29	0,1771	77,4517	38,709	151	100	45
		Caulinita	29,85	0,4723	13,9061	14,3126	002	100	4		Quartzo	387,66	0,1574	60,2065	31,102	011	100	35
V/E		95,8	0,11808	11,159	6,941	002	100	2	V/E		147,28	0,1181	17,1554	7,151	002	100	10	
SP-1		Quartzo	866,84	0,1968	168,281	31,068	011	100	92	Albita	131,45	0,0984	12,7599	32,57	002	100	7	
		Albita	90,37	0,0787	7,017	32,699	040	100	4	Caulinita	12,68	0,4723	5,9096	14,405	001	100	4	
		Tremolita	16,7	0,2362	3,8915	33,334	310	100	2	SE-1	Quartzo	2443,92	0,1378	332,1118	31,019	011	100	54

(Continua)

														(Continuação)			
	V/E	16,72	0,0787	1,298	7,485	002	100	1		Feldspato	1463,47	0,1574	227,2866	31,916	002	100	37
	Caulinita	1,63	0,9446	1,521	14,435	002	100	1		Albita	267,95	0,1378	36,413	32,539	002	100	6
SP-2	Quartzo	517,37	0,1378	70,308	31,138	101	100	71		Monetita	81,54	0,1968	15,8298	35,186	-112	100	3
	Calcita	88,64	0,1968	17,208	31,371	104	100	17	SE-2	Quartzo	5860,25	0,1574	910,1357	31,099	011	100	93
	Tremolita	51,78	0,1181	6,032	12,28	110	100	6		Feldspato	259,49	0,1968	50,3749	32,079	040	100	5
	Caulinia	5,28	0,6298	3,2829	14,103	001	100	3		Muscovita	7,92	0,3149	7,9239	10,399	002	100	1
	V/E	7,72	0,3149	2,399	7,018	002	100	2		Caulinita	13,71	0,9446	12,7784	14,108	001	100	1
AN-1	Quartzo	4549,08	0,1378	618,189	31,029	011	100	89	PR-1	Quartzo	2287,6	0,1574	355,2789	30,902	101	100	53
	Muscovita	402,41	0,0984	39,06	10,313	002	100	6		Feldspato	967,59	0,1378	131,489	31,862	040	100	20
	Caulinita	69,48	0,551	37,769	14,382	002	100	5		Albita	1003,23	0,0984	97,3806	32,419	002	100	15
AN-2	Quartzo	3502,92	0,1377	476,023	31,077	011	100	94		Corderita	551,47	0,059	32,1179	11,99	110	100	5
	Muscovita	208,8	0,0787	16,214	10,387	002	100	3		Muscovita	106,28	0,3149	33,0135	10,134	001	100	5
	Caulinita	107,8	0,1181	12,556	14,418	002	100	2		Caulinita	32,55	0,6298	20,2199	14,148	001	100	3
AN-3	Quartzo	2829,27	0,1378	384,479	30,941	101	100	87	PR-2	Quartzo	2567,44	0,1181	299,0556	31,025	101	100	55
	Caulinita	39,92	0,7872	30,998	14,182	001	100	7		Albita	956,62	0,1181	111,4271	32,515	002	100	20
	Muscovita	329,59	0,0787	25,593	10,229	002	100	6		Feldspato	427,29	0,1181	41,4757	32,044	101	100	8
AN-4	Quartzo	2933,25	0,1574	455,553	31,906	101	100	90		Caulinita	62,93	0,6298	39,0933	14,4	001	100	7
	Goethita	58,27	0,2362	13,574	24,668	110	100	3		V/E	75,21	0,47232	35,04158	7,005	002	100	6
	Caulinita	28,98	0,6298	24,218	14,109	002	100	5		Muscovita	70,65	1574	10,9719	10,275	001	100	2
	Muscovita	38,85	0,2362	9,049	9,982	002	100	2		Hematita	14,72	0,4723	6,8599	38,6473	104	100	1
	Rutilo	31,97	0,059	1,8618	32,419	110	100	0	SD-1	Quartzo	6145,46	0,1771	1073,734	30,967	101	100	96
	Magnetita	25,41	0,1574	0,1889	3,947	220	100	0		Corderita	86,16	0,0787	6,6907	12,174	100	100	1
EM-1	Quartzo	3516,26	0,1181	409,573	30,96	101	100	68		Feldspato	82,35	0,1889	12,81754	31,936	040	100	1
	Albita	862,52	0,1883	133,955	32,44	-202	100	22		Caulinita	26,11	0,6298	16,2174	14,278	002	100	1
	Calcita	231,71	0,1181	26,989	34,189	104	100	4		Rutilo	46,23	0,2362	10,7704	32,444	110	100	1
	Feldspato	190,23	0,1181	22,158	31,994	002	100	4	SD-2	Quartzo	4204,55	0,1378	571,3709	31,009	011	100	88
	Muscovita	144,49	0,1984	14,025	10,223	001	100	2		Caulinita	140,86	0,4723	65,6286	14,237	002	100	10

(Continua)

														(Continuação)			
TC-4	Ox. chumbo	135,74	0,1574	21,081	36,421	111	100	54		Hematita	30,78	0,4723	14,3409	38,655	104	100	2
	Ox. Zinco	90,8	0,1968	17,6266	49,39	200	100	46									

Legenda: LAMA – Largura a meia altura; ($^{\circ}2\theta$) – posição do reflexo $^{\circ}2\theta$; I – Intensidade relativa.