

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

MARIANA CONSIGLIO KASEMODEL

AVALIAÇÃO INTEGRADA DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM ÁREA DE DISPOSIÇÃO DE
RESÍDUO DE MINERAÇÃO DE CHUMBO – ADRIANÓPOLIS (PR)

São Carlos
2017

MARIANA CONSIGLIO KASEMODEL

AVALIAÇÃO INTEGRADA DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM ÁREA DE DISPOSIÇÃO DE
RESÍDUO DE MINERAÇÃO DE CHUMBO – ADRIANÓPOLIS (PR)

Tese apresentada à Escola de Engenharia de
São Carlos da Universidade de São Paulo,
como requisito para obtenção do Título de
Doutor em Ciências, Programa de Pós-
Graduação em Geotecnia

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Valéria Guimarães
Silvestre Rodrigues

Versão Corrigida

O original se encontra disponível na Unidade que aloja o Programa

São Carlos

2017

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

K19a Kasemodel, Mariana Consiglio
AVALIAÇÃO INTEGRADA DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM ÁREA DE DISPOSIÇÃO DE RESÍDUO
DE MINERAÇÃO DE CHUMBO - ADRIANÓPOLIS (PR) / Mariana
Consiglio Kasemodel ; orientadora Prof^a Dr^a Valéria
Guimarães Silvestre Rodrigues. São Carlos, 2017.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação e Área
de Concentração em Geotecnia -- Escola de Engenharia de
São Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

1. Escória. 2. Vale do Ribeira. 3. Extração
sequencial. 4. Fator de risco ecológico. 5. Índice de
geocumulação. 6. Caracterização geotécnica. 7.
Sequenciamento. 8. Biodisponibilidade. I. Título.

Para a elaboração desta tese foram utilizadas as diretrizes para apresentação de
Dissertações e Teses da USP – 3ª edição revisada, ampliada e modificada de 2016

(a mesma está baseada na norma NBR ABNT 2016).

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **MARIANA CONSIGLIO KASEMODEL**.

Título da Tese: "Avaliação integrada da contaminação por metais potencialmente tóxicos em área de disposição de resíduo de mineração de chumbo – Adrianópolis (PR)".

Data da defesa: 19/05/2017.

Comissão Julgadora:

Resultado:

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

Aprovado

Prof. Dr. **Eduardo Anselmo Ferreira da Silva**
(Universidade de Aveiro/Portugal)

Aprovado

Profa. Titular **Maria Eugenia Gimenez Boscov**
(Escola Politécnica/EP-USP)

Aprovado

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

Aprovado

Prof. Dr. **Marcos Antonio Oliveira**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – São Vicente)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia:
Prof. Dr. **Edmundo Rogério Esquivel**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

*Dedico esta tese àqueles que amo,
Meus queridos pais (Rita e Carlos),
Àquelas que eu conheço desde que
nasceram (Adriana e Márcia),
E meu marido e melhor amigo
Thiago.*

AGRADECIMENTOS

Nas diversas etapas desta tese, muitas pessoas colaboraram e foram essenciais para que eu pudesse concluí-la.

Meus primeiros agradecimentos são para a minha orientadora, Profa. Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues, por ter aceitado me orientar, por ter me dado liberdade para pesquisar, por sua dedicação, confiança, paciência e acima de tudo por sua amizade durante esses anos.

Agradeço a bolsa concedida pelo Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq - processo 160934/2012-5) e o auxílio à pesquisa fornecido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP - processo 2014/07180-7).

Agradeço aos técnicos do Departamento de Geotecnia, em especial ao Sr. Antônio Garcia, por sempre ajudar e ensinar. Aos funcionários da secretária do Departamento de Geotecnia Álvaro Luiz Nery e Maristela Aparecida Zotesso Batissaco, pela simpatia e eficiência.

Agradeço aos membros da minha banca de qualificação Dr. Ronaldo Severiano Berton (do IAC) e Dr. Silvio Crestana (EMBRAPA-Instrumentação), pelas valiosas contribuições. Agradeço ao prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo do Instituto de Geociências da USP pelo apoio durante as etapas de campo e contribuições ao longo do doutorado.

A Profa. Dra. Maria Bernadete Varesche e a técnica Dra. Isabel K. Sakamoto do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP, por terem fornecido meios, tempo e ideias para que fosse possível conduzir toda a parte experimental envolvendo a microbiologia do solo. Aos técnicos do Laboratório de Biotecnologia Animal da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ-USP) por realizarem o sequenciamento e a bioinformática.

Agradeço também ao técnico Júlio Cesar Trofino do Laboratório de Saneamento da EESC-USP por executar a leitura das análises em absorção atômica (AA). Ao técnico José Augusto do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) pela execução da análise mineralógica usando difração de raios-x (DRX). Ao técnico Dr. Márcio de Paula da Central Analítica de Química Instrumental (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) pela paciência durante as análises microscópicas. Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica (POLI-USP) por executarem as análises utilizando fluorescência de raios-x (FRX). Ao Laboratório de Fertilizantes e Resíduos do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) por realizarem os ensaios da concentração pseudo-total por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP/AES).

Agradeço aos amigos que fiz no departamento de Geotecnia, principalmente Jacqueline, Jéssica, Raul, Amanda e Loana e, aos que já tinha antes de ingressar no doutorado (Isa e Ligia), mas que reforcei durante este período. Agradeço por todo apoio durante as disciplinas, auxílios durante os laboratórios e os bons momentos durante os cafezinhos da Benê na copa. Agradeço

ainda a minha amiga desde a graduação, Cláudia, que sempre esteve do meu lado, me ajudando e me ouvindo.

Aos meus pais Carlos e Rita por sempre me apoiarem em todas as decisões da minha vida e me suportarem independente deles. Agradeço também minhas queridas irmãs Adriana e Márcia, por sempre tornarem tudo muito mais simples e fácil.

Ao meu marido e melhor amigo Thiago que sempre me incentivou na pós-graduação, eternamente serei grata pela força que me deu nos momentos mais difíceis.

Agradeço a todos que de alguma forma estiveram envolvidos com este trabalho, cada sugestão e cada crítica foram essenciais para a conclusão desta tese.

RESUMO

KASEMODEL, M. C. **Avaliação Integrada da Contaminação por Metais Potencialmente Tóxicos em Área de Disposição de Resíduo de Mineração de Chumbo – Adrianópolis (PR)**. 2017. 225 f. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Na região do Vale do Ribeira, os resíduos de mineração foram dispostos diretamente sobre o solo, nas proximidades da empresa responsável pelo beneficiamento e fundição do minério de chumbo (Pb) (próximo à Vila Operária – município de Adrianópolis-PR). A escória de fundição enriquecida em metais potencialmente tóxicos (MPT), primeiramente foi disposta na forma de pilha. Em 2006, parte desta escória foi transferida para um aterro de resíduo sólido localizado a 50 m do antigo depósito e parte continuou no antigo local de disposição. As escórias que continuaram no antigo local foram espalhadas e cobertas com um solo residual. Esta cobertura não foi realizada de forma adequada, sendo que em algumas porções da área é possível ver as escórias, estando estas em contato direto com os animais (principalmente, ovinos e bovinos). Visando avaliar a influência da disposição das escórias na contaminação do solo de superfície e basal, foram coletadas amostras em distintas profundidades e em duas linhas de caminhamento principais (NS e EW) na área da antiga disposição. Nestas amostras foram realizadas caracterizações geotécnicas, geoquímicas e microbiológicas. Os ensaios realizados foram: granulometria conjunta, limites de Atterberg, capacidade de troca catiônica (CTC) e superfície específica (SE), matéria orgânica (MO), potencial hidrogeniônico (pH), potencial redox (Eh), condutividade elétrica (CE), delta pH (Δ pH), microscopia eletrônica de varredura com espectrômetro de energia dispersiva acoplado (MEV/EDS), mineralogia por difração de raios-x (DRX), fluorescência de raios-x (FRX), determinação da concentração pseudo-total (absorção atômica – AA; espectrometria de emissão atômica - ICP/AES), solubilização, lixiviação, extração sequencial, avaliação da comunidade microbiana por RCP-EEGD (ou PCR-DGGE) e sequenciamento do gene RNAr 16S via ILLUMINA. A avaliação da contaminação foi realizada considerando índice de geoacumulação (I_{geo}), fator de enriquecimento (FE ou EF), Código de Avaliação de Risco (CAR ou RAC) e potencial de risco ecológico (E_r^I). O pH em H₂O observado no depósito foi de 6,5 a 7,6, indicando que o meio é ligeiramente ácido. Já o Eh foi considerado oxidante. A CE foi especialmente elevada nas amostras superficiais (0-20 cm) e nos perfis coletados na linha de caminhamento EW. A CTC média foi de 14,3 cmol_c/kg, sendo esta característica da caulinita. Quanto ao teor de matéria orgânica observou-se variação de 0,3 a 5,4 g/kg, sendo o valor médio de 2,14 g/kg. A base do depósito possui média de 68% de finos e índice de plasticidade de 2 a 35%. Para a base do depósito (de 60 a 100 cm) observou-se concentrações pseudo-totais de MPT bem inferiores ao topo. Em relação ao solo superficial observou-se elevada concentração pseudo-total, principalmente de Pb (média de 6.268,85 mg/kg) e Zn (média de 20.261,50 mg/kg). As concentrações de Cd observadas foram acima dos valores de *background* da área (média de 12,19 mg/kg). A concentração de MPT nas amostras coletadas na linha de caminhamento EW foram superiores às de NS, estando mais elevadas naquelas mais próximas à antiga empresa de beneficiamento. A partir dos ensaios de solubilização, lixiviação e extração sequencial, notou-se que o Pb e o Cd estão mais prontamente solúveis. Verificou-se para o Cd menor concentração pseudo-total, quando comparado com o Pb e Zn, todavia, observou-se para esse metal maior índice de geoacumulação, maior risco ecológico e maior mobilidade. A ordem obtida para os MPT, de acordo com o risco potencial, utilizando as frações mais móveis foi Cd > Pb \approx Zn. Obteve-se maior diversidade e riqueza bacteriana nas amostras com maior concentração pseudo-total de metais, maior I_{geo} e maior E_r^I . Nas amostras superficiais foram identificadas bactérias tolerantes a presença de MPT, como *Rhodoplanes*, *Kaistobacter*, *Sphingomonas*, *Flavobacterium*, *Cellvibrio*, *Rheinhermera* e *Pseudomonas*. Assim, conclui-se que a porção superficial do perfil e mais próxima a empresa que beneficiou o minério está mais contaminada e com maior risco que a basal. A partir desses resultados pode-se inferir que a integração de conhecimentos é fundamental na avaliação da contaminação em áreas de mineração.

Palavras-chave: Escória, extração sequencial, biodisponibilidade, índice de geoacumulação, fator de risco ecológico, RNAr 16S, Vale do Ribeira, caracterização geotécnica

ABSTRACT

KASEMODEL, M. C. **Integrated Assessment of Contamination by Potentially Toxic Metals in a Waste Disposal Area of Lead Mining – Adrianópolis (PR)**. 2017. 225 f. PhD Thesis – Engineering School of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2017.

In the Ribeira Valley region, mining wastes were placed directly on the soil near the company responsible for the processing and smelting of lead ore (Pb) (near of the Vila Operária – Adrianópolis-PR). The slag enriched in potentially toxic metals (PTM) was initially deposited in piles. In 2006 part of the slag was moved to a solid waste landfill located 50 m from the old deposit and part remained at the former disposal site. The slag that remained in the old deposit were spread out evenly and covered with a residual soil. This coverage was not performed adequately, and in some areas of the deposit the slag is on the soil surface, being in direct contact with animals (mainly sheep and cattle). In order to assess the contamination of slag disposal on soil, samples were collected at various depths and in two main transverse lines (NS and EW) in the area of the old deposit. Geotechnical, geochemical and microbiological characterization were performed in these samples. The assays carried out were: granulometry, Atterberg limits, cation exchange capacity (CEC) and specific surface (SS), organic matter (OM) content, hydrogenation potential (pH), redox potential (Eh), electrical conductivity (EC), delta pH (ΔpH), scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectrometer (SEM/EDS), mineralogy using X-ray diffraction (XRD), x-ray fluorescence (XRF), determination of pseudo-total concentration (atomic absorption - AA; inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy - ICP/AES), solubilization, leaching, sequential extraction, microbial community evaluation by PCR-DGGE and sequencing of the 16S RNAr gene via ILLUMINA. The evaluation of the contamination was conducted using the geoaccumulation index (I_{geo}), enrichment factor (EF), Risk Assessment Code (RAC) and potential ecological risk (E_r^i). The mean pH in H₂O observed in the deposit varied from 6.5 to 7.6 (slightly acid) and Eh was considered oxidant. EC was especially high in the surficial samples (0-20 cm) and in the profiles collected in the EW transverse line. The medium CEC was 14.3 cmol_c/kg, characteristic of kaolinite. The organic matter content varied from 0.3 to 5.4 g/kg, with a mean value of 2.14 g/kg. The base of the deposit is constituted with a medium of 68% of fines and plasticity index of 2-35%. It was observed that the base of the deposit (60 to 100 cm) has a considerably lower pseudo-total concentration of PTM when compared to the topsoil. In the surficial soil it was observed high pseudo-total concentration, mainly Pb (mean of 6,268.85 mg/kg) and Zn (mean of 20,261.50 mg/kg). The Cd concentrations were above the background values of the area (mean of 12.19 mg/kg). The PTM concentration in samples collected in the EW transverse line were higher than those of NS, being specially higher in the samples closer to the former beneficiation company. According to the results obtained from the solubilization, leaching and sequential extraction assays, it was noted that Pb and Cd are more readily soluble. A lower pseudo-total concentration was observed for Cd, when compared to Pb and Zn, however, a higher geoaccumulation index, greater ecological risk and greater mobility was observed for this metal. The order for PTM, according to the potential risk, using the more mobile fractions was Cd > Pb \approx Zn. Greater diversity and bacterial richness were obtained in the samples with higher pseudo-total concentration of metals, higher I_{geo} and greater E_r^i . In the surficial samples, bacteria tolerant to the presence of PTM, such as *Rhodoplanes*, *Kaistobacter*, *Sphingomonas*, *Flavobacterium*, *Cellvibrio*, *Rheinhermera* and *Pseudomonas* were identified. Thus, it is concluded that the surface portion of the profile closer to the former smelting company is more contaminated and with greater risk than the basal portion. From the results it can be inferred that the integration of knowledge is fundamental in the evaluation of the contamination in mining areas.

Keywords: Slag, sequential extraction, bioavailability, geoaccumulation index, ecological risk factor, RNAr 16S, Ribeira Valley, geotechnical characterization

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Pesquisas realizadas na região do Vale do Ribeira envolvendo a determinação de metais no solo: métodos utilizados.	45
Quadro 2 - Concentração média mundial de alguns MPT nos solos.....	50
Quadro 3 - Sumário de algumas metodologias utilizadas para extração sequencial de metais. Adaptado de Yong (2001) e Amaral Sobrinho, Barra e Lã (2009).....	62
Quadro 4 - Microrganismos encontrados em solos e sedimentos contaminados com MPT.	67
Quadro 5 – Equação e descrição dos principais índices de diversidade.....	69
Quadro 6 - Propriedades físicas, químicas e biológicas que auxiliam na interpretação de dados de função e abundância da biota do solo.....	71
Quadro 7 - Listagem dos ensaios, métodos e materiais utilizados na caracterização dos solos/resíduos e dos contaminantes inorgânicos.	93
Quadro 8 - Soluções e condições de equilíbrio empregadas na extração sequencial...	108
Quadro 9 - Valores de referência baseados em valores normatizados e valores de background utilizados para determinar a avaliação da contaminação do solo.....	110
Quadro 10 – Classificação dos métodos de avaliação da contaminação de acordo com valor numérico: índice de geoacumulação – <i>Igeo</i> e fator de potencial risco ecológico - <i>Eri</i>	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pilhas de escória a céu aberto (imagem de 2005).....	39
Figura 2 - (A) Construção do aterro de resíduos em 2006. (B) Escória coberta com camada fina de solo residual xistoso (imagem de 2006) – Adrianópolis – Vale do Ribeira.	40
Figura 3 - Processo de produção de chumbo (Pb), ouro (Au) e prata (Ag) pela antiga usina de beneficiamento e fundição Plumbum (Adrianópolis-PR).....	43
Figura 4 - Métodos de avaliação de ocorrência, diversidade, densidade e atividade de organismos no solo.	70
Figura 5 - Esquema do processo da PCR para amplificar sequencias de DNA.	73
Figura 6 - Mapa de localização do Vale do Ribeira, com destaque para o município de Adrianópolis (PR).....	78
Figura 7 - Recorte do mapa topográfico do município de Adrianópolis (PR).	79
Figura 8 - Área de estudo, próximo da Vila Operária.	80
Figura 9 - Recorte do mapa pedológico “Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Paraná” contendo a área de estudo.	85
Figura 10 - Pluviometria do município de Ribeira (SP) durante o período de 01/11/2005 até 20/02/2017.	86
Figura 11 - Área de disposição da escória. A) Escória disposta na forma de pilha (até 2006). B) Imagem atual (2015) do antigo local de disposição da escória (as escórias foram cobertas com solo residual, sendo que em algumas porções as mesmas continuam visíveis – imagem com zoom).	87
Figura 12 - Coleta das amostras de solo e escória - (A) Antiga área de disposição da escória de fundição com a indicação das linhas de caminhamento (NS e EW); detalhe do solo residual xistoso (material avermelhado) e da escória (material escuro); (B) Localização dos perfis de sondagens e detalhamento de cada um dos perfis com relação à sub-amostragem (profundidade); (C) Profundidade total dos perfis de sondagens e tipo de amostra coletada em cada sondagem.	89
Figura 13 - Locais de coleta da água empoçada e do solo EP.....	90
Figura 14 - Coleta do solo e do resíduo com trado manual modelo holandês. Detalhe para o furo de sondagem e presença de escória no solo (figura à direita).....	91
Figura 15 - Preparo das amostras - (A) solo após secagem; (B) solo destorroado; (C) quarteamento do solo.....	91

Figura 16 - Execução do ensaio para determinação da massa específica dos sólidos - (A) desaeração das amostras; (B) agitação da amostra para homogeneizar a temperatura; (C) pesagem do conjunto.	95
Figura 17 - Ensaio de sedimentação – (A) agitação do solo com dispersor mecânico; (B) leitura da densidade da suspensão.	96
Figura 18 - Limite de liquidez (LL) (ensaio de Casagrande) - (A) homogeneização da amostra; (B) aparelho de Casagrande com a amostra de solo pronta para a realização do ensaio.	98
Figura 19 - Limite de Plasticidade (LP) - (A) solo umedecido (amostra de solo peneirada em 200 #); (B) solo umedecido moldado; (C) solo na forma de um cilindro (etapa final do ensaio de LP).	99
Figura 20 - Ensaio da determinação de MO - (A) reação exotérmica do peróxido de hidrogênio com amostras de solo/resíduo antes do aquecimento em chapa; (B) ensaio de determinação de MO em andamento; (C) reação com formação de espuma durante o ensaio das amostras (chapa aquecedora).	101
Figura 21 - Determinação da CTC - (A) aparelhagem de titulação com ensaio em andamento; (B) alíquotas retiradas durante o ensaio (teste positivo e negativo).	104
Figura 22 - Execução do ensaio de solubilização. (A) amostra em repouso; (B) filtração da amostra com membrana filtrante.	107
Figura 23 - Extração de DNA do solo - (A) agitação do solo em solução com micro beads para extração de DNA; (B) primeiro extrato obtido na sequência de extração de DNA do solo; (C) diluição do extrato de DNA em blue green loading dye I; (D) aplicação da solução de extrato de DNA com blue green loading dye I em gel de agarose para proceder com a eletroforese; (E) equipamento utilizado para fazer a leitura da agarose e para verificação da qualidade do DNA.	112
Figura 24 - Classificação granulométrica das amostras de acordo com o diagrama triangular de Feret.....	119
Figura 25 - Representação do Eh e do pH no diagrama de Pourbaix.....	122
Figura 26 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra NS1 (0-20 cm).....	126
Figura 27 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra NS1 (0-20 cm).....	127
Figura 28 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra NS1 (0-20 cm).....	128

Figura 29 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra NS2 (0-20 cm).....	129
Figura 30 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra NS4 (0-20 cm).....	130
Figura 31 - Dendrograma dos fingerprints de DGGE do domínio Bactéria (coeficiente de similaridade – correlação de Pearson) das amostras superficiais de solo coletadas na antiga área de disposição de resíduos de mineração enriquecidos com MPT.....	169
Figura 32 - Dendrograma dos fingerprints de DGGE do domínio Arquea (coeficiente de similaridade – correlação de Pearson) das amostras superficiais de solo coletadas na antiga área de disposição de resíduos de mineração enriquecidos com MPT.....	169
Figura 33 - Abundância relativa dos principais filos (>1%) detectados nas amostras NS, EW e EP.....	179
Figura 34 – Curva granulométrica da amostra NS1 (0-20 cm).....	215
Figura 35 – Curva granulométrica da amostra NS2 (0-20 cm).....	216
Figura 36 – Curva granulométrica da amostra NS2 (20-40 cm).....	216
Figura 37 – Curva granulométrica da amostra NS2 (40-60 cm).....	217
Figura 38 - Curva granulométrica da amostra NS2 (60-80 cm).....	217
Figura 39 - Curva granulométrica da amostra NS2 (80-100 cm).....	218
Figura 40 - Curva granulométrica da amostra NS3 (0-20 cm).....	218
Figura 41 - Curva granulométrica da amostra NS3 (20-40 cm).....	219
Figura 42 - Curva granulométrica da amostra NS3 (40-60 cm).....	219
Figura 43 - Curva granulométrica da amostra NS3 (60-80 cm).....	220
Figura 44 - Curva granulométrica da amostra NS3 (80-100 cm).....	220
Figura 45 - Curva granulométrica da amostra NS4 (0-20 cm).....	221
Figura 46 - Curva granulométrica da amostra NS4 (20-40 cm).....	221
Figura 47 - Curva granulométrica da amostra NS4 (40-60 cm).....	222
Figura 48 - Curva granulométrica da amostra NS4 (60-80 cm).....	222
Figura 49 - Curva granulométrica da amostra EW1 (0-20 cm).....	223
Figura 50 - Curva granulométrica da amostra EW1 (20-40 cm).....	223
Figura 51 - Curva granulométrica da amostra EW2 (0-20 cm).....	224
Figura 52 - Curva granulométrica da amostra EW2 (20-40 cm).....	224
Figura 53 - Curva granulométrica da amostra EW2 (40-60 cm).....	225
Figura 54 - Curva granulométrica da amostra EW3 (0-20 cm).....	225
Figura 55 - Curva granulométrica da amostra EW3 (20-40 cm).....	226

Figura 56 - Curva granulométrica da amostra EW4 (0-20 cm).....	226
Figura 57 - Curva granulométrica da amostra EW4 (20-40 cm).....	227
Figura 58 - Curva granulométrica da amostra EW4 (40-60 cm).....	227
Figura 59 - Curva granulométrica da amostra EW5 (0-20 cm).....	228

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição das frações granulométricas e valores de massa específica dos sólidos (ρ_s).	117
Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos (pH, Δ pH, Eh e CE) e teor de matéria orgânica (MO).	120
Tabela 3 - CTC, SE, atividade da fração argila e mineralogia (DRX) das amostras analisadas.	123
Tabela 4 - Limite de liquidez (LL), limite de plasticidade (LP), índice de plasticidade (IP) e o índice de atividade das amostras de solo coletadas na antiga área de disposição de resíduos de mineração.	131
Tabela 5 - Concentração pseudo-total dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, e Zn.	133
Tabela 6 – Concentração dos óxidos obtidos no solo de Adrianópolis – PR através da FRX.	138
Tabela 7 - Concentração dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, e Zn no extrato solubilizado (ABNT 10.006:2004).	140
Tabela 8 – Parâmetros físico-químicos e concentração dos metais potencialmente tóxicos - água empoçada coletada a jusante da área de disposição da escória.	142
Tabela 9 - Concentração dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, e Zn no extrato lixiviado.	144
Tabela 10 - Fracionamento de Cd no solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR.	146
Tabela 11 - Fracionamento de Cr no solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR. ...	147
Tabela 12 - Fracionamento de Cu no solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR.	149
Tabela 13 - Fracionamento de Ni no solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR. ...	150
Tabela 14 – Fracionamento de Pb no solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR.	151
Tabela 15 - Fracionamento de Zn no solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR.	153
Tabela 16 – Fator de enriquecimento do solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR. Foi utilizado o valor de background da área como valor de referência.	156
Tabela 17 - Fator de enriquecimento do solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR. Foi utilizado o valor de Wedepohl (1995) como valor de referência.	157
Tabela 18 – Índice de geoacumulação do solo/resíduo de Adrianópolis – PR. Uso do background da área como valor de referência no cálculo deste índice.	159
Tabela 19 - Índice de geoacumulação do solo/resíduo de Adrianópolis – PR. Uso dos valores de Wedepohl (1995) como valor de referência no cálculo deste índice.	160

Tabela 20 - Risco ecológico do solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR. Calculado utilizando a concentração pseudo-total como concentração na amostra e o background da área como valor de referência.....	161
Tabela 21 – Risco ecológico do solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR. Calculado utilizando a concentração pseudo-total como concentração na amostra e o VP (CONAMA, 2009) como valor de referência.	162
Tabela 22 – RAC (%) do solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR.	164
Tabela 23 - Risco ecológico do solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR. Calculado utilizando a concentração móvel da extração sequencial (fração trocável e carbonatos) como concentração na amostra e o background da área como valor de referência.	165
Tabela 24 - Risco ecológico do solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR. Calculado utilizando a concentração móvel da extração sequencial (fração trocável e carbonatos) como concentração na amostra e o VP (CONAMA, 2009) como valor de referência.	167
Tabela 25 – Índice de Riqueza (Chao1), Shannon-Wiener (H') e Dominância (D) para os domínios Bactéria e Arquea do solo superficial coletado em uma antiga área de disposição de resíduos de mineração enriquecidos com MPT.	171
Tabela 26 - Número de OTUs, sequências, cobertura estimada de Good, índices de diversidade e Riqueza das amostras NS, EW e EP.....	174
Tabela 27 - Análise taxonômica da amostra NS.....	176
Tabela 28 - Análise taxonômica da amostra EW.	177
Tabela 29 - Análise taxonômica da amostra EP.	178
Tabela 30 - Correlação de Pearson: solo argiloso e argiloso com escória, concentração pseudo-total e características geológicas-geotécnicas.....	188
Tabela 31 - Correlação de Pearson: solubilização, lixiviação, fração móvel dos metais Pb, Zn e Cd no solo coletado na profundidade 0-40 cm da linha de caminhamento NS....	189
Tabela 32 - Correlação de Pearson: solubilização, lixiviação, fração móvel dos metais Pb, Zn e Cd no solo coletado na profundidade 0-40 cm da linha de caminhamento EW. .	190
Tabela 33 – Correlação de Pearson: solo superficial (0-20 cm), concentração pseudo-total, risco, índices de geoacumulação e diversidade.	191

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA – Absorção atômica
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
APHA – American Public Health Association (órgão dos Estados Unidos da América)
ASTM – American Society for Testing and Materials International (órgão dos Estados Unidos da América)
ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry (órgão dos Estados Unidos da América)
CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CE – Condutividade elétrica
CETEC – Centro Tecnológico da Fundação Paulista de Tecnologia e Educação
CIIAGRO – Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC – Capacidade de troca catiônica
DAM – Drenagem ácida de mina
DGGE ou EGGD - *Denaturing gradient gel electrophoresis* ou Eletroforese em gel com gradiente desnaturante
DNA ou ADN – *Deoxyribonucleic acid* ou Ácido desoxirribonucleico
DTPA-TEA Ácido dietilenotriaminopentaacético e trietalomina
DRX – Difração de raios-x
EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético
EF ou FE – *Enrichment fator* ou Fator de enriquecimento
EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ET – Elemento traço
FRX – Fluorescência de raios-x
IAC – Instituto Agrônomo de Campinas
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP/AES - *Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry* ou Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente
IP – Índice de plasticidade
LL – Limite de liquidez
LP – Limite de plasticidade
MEV/EDS – Microscopia eletrônica de varredura/Espectrometria de energia dispersiva
MPT – Metal potencialmente tóxico
MO – Matéria orgânica
NTA – *Nitrilotriacetic acid* ou Ácido nitrilotriacético
OTU - *Operational taxonomic unit* ou unidade taxonômica operacional
PCR ou RCP - *Polimerase chain reaction* ou Reação em cadeia da polimerase
PCZ – Ponto de carga zero
RAC ou CAR – *Risk assessment code* ou Código de avaliação de risco
RNA ou ARN – *Ribonucleic acid* ou Ácido ribonucleico
SE – Superfície específica
SESA – Secretária de Saúde de Adrianópolis
SMA – Secretária do Meio Ambiente (Estado de São Paulo)
SNG – Sequenciamento de nova geração
SUS – Sistema Único de Saúde
TGGE ou EGGT – *Temperature gradient gel electrophoresis* ou Eletroforese em gel com gradiente de temperatura
USEPA – United States Environmental Protection Agency (órgão dos Estados Unidos da América)
VI – Valor de intervenção
VP – Valor de prevenção
VRQ – Valor de referência de qualidade
WHO – World Health Organization (organização mundial da saúde)

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

% – Porcentagem
 Δ pH – Delta pH
 μ g – Micrograma
Ag – Prata
As – Arsênio
Au – Ouro
Ba – Bário
Bi – Bismuto
 C_f^i – Fator de contaminação
Ca – Cálcio
Cd – Cádmiio
Ce – Cério
cmol_c – Centimol de carga
Chao 1 ou S ou R – Riqueza
Co – Cobalto
Cr – Crômio
Cu – Cobre
D – Dominância
dL – Decilitro
 E_r^i – Potencial de risco ecológico
Eh – Potencial redox
Fe – Ferro
H' – Diversidade
Hg – Mercúrio
 I_{geo} – Índice de geoacumulação
In – Índio
K – Potássio
kg – Kilograma
Kps – Produto de solubilidade
L – Litro
La – Lantânio
m – Metro
mL – mililitro
Mg – Magnésio
mg – Miligrama
Mn – Manganês
Mo – Molibdênio
N – Nitrogênio
Ni – Níquel
P – Fósforo
pH – Potencial hidrogeniônico
Pb – Chumbo
PbS – Galena
Se – Selênio
Sb – Antimônio
Si – Silício
SiO₂ – Quartzo
Sn – Estanho
Sr – Estrôncio
t – Tonelada
Ta – Atividade da fração argila
Th – Tório
Tl – Telúrio
U – Urânio
V – Vanádio
Zn – Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	31
2	OBJETIVOS	35
2.1	Objetivos Específicos	35
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	37
3.1	Vale do Ribeira: Mineração e Impactos	37
3.1.1	Atividade de mineração no Vale do Ribeira e impactos gerados	37
3.1.2	Processo metalúrgico utilizado pela antiga usina de beneficiamento de Pb no município de Adrianópolis (PR)	41
3.1.3	Contaminação por MPT no Vale do Ribeira – estudos já realizados	44
3.2	Metais Potencialmente Tóxicos - MPT	48
3.2.1	Origem dos MPT no solo	48
3.2.2	MPT e mineração	52
3.3	Propriedades do Solo que Influenciam o Comportamento dos MPT	54
3.3.1	Mobilidade dos MPT nos solos	58
3.4	Métodos Utilizados para Investigar a Solubilidade e Transporte de MPT no Solo	59
3.4.1	Fracionamento químico	61
3.5	Microrganismos no Solo	61
3.6	MPT e Microrganismos	63
3.7	Índices de Diversidade Microbiana	67
3.8	Técnicas para Determinar a Comunidade Microbiana no Solo	69
3.8.1	Isolamento e identificação de DNA do solo	71
3.8.2	Eletroforese em Gel com Gradiente Desnaturante	73
3.8.3	Sequenciamento de nova geração (SNG)	74
4	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA	77
4.1	Localização e Acesso	77
4.2	Geologia	80
4.3	Pedologia	82
4.4	Clima	86
5	MATERIAIS E MÉTODOS	87
5.1	Coleta e Preparo das Amostras	87
5.2	Ensaio Realizados	92
5.3	Massa Específica dos Sólidos - ρ_s	94
5.4	Granulometria Conjunta	95
5.5	Limite de Liquidez – LL	97
5.6	Limite de Plasticidade – LP	98
5.7	Índice de Plasticidade - IP	99

5.8	Potencial Hidrogeniônico e Potencial Redox - pH, ΔpH e Eh	100
5.9	Condutividade Elétrica - CE	100
5.10	Teor de Matéria Orgânica - MO	100
5.11	Capacidade de Troca Catiônica, Superfície Específica e Atividade da Fração Argila – CTC, SE e T_a	102
5.12	Mineralogia por Difractometria de Raios-X - DRX.....	104
5.13	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrômetro de Energia Dispersiva - MEV/EDS	104
5.14	Concentração Pseudo-total dos Metais Potencialmente Tóxicos.....	105
5.14.1	Espectrometria de absorção atômica (AA)	105
5.14.2	Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP/AES). ...	105
5.15	Detecção de Elementos por Fluorescência de Raios-X (FRX).....	106
5.16	Solubilização	106
5.17	Lixiviação.....	107
5.18	Fracionamento Químico (Extração Sequencial) dos Metais Potencialmente Tóxicos	108
5.19	Avaliação da Contaminação do Solo	109
5.20	Análise da Comunidade Microbiana do Solo	111
5.20.1	Extração de DNA do solo	111
5.20.2	Reação em cadeia da polimerase e eletroforese em gel com gradiente desnaturante	113
5.20.3	Sequenciamento pela plataforma ILLUMINA MiSeq.....	114
5.21	Tratamento Estatístico.....	115
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	117
6.1	Caracterizações.....	117
6.1.1	Granulometria conjunta	117
6.1.2	Propriedades físico-químicas e teor de matéria orgânica	119
6.1.3	Capacidade de troca catiônica (CTC), superfície específica (SE), atividade da fração argila (T _a) e mineralogia (DRX)	123
6.1.4	Microscopia eletrônica de varredura com espectrômetro de energia dispersiva (MEV/EDS)	125
6.1.5	Limites de Atterberg: Limite de liquidez (LL), limite de plasticidade (LP) e índice de plasticidade (IP).....	131
6.1.6	Concentração pseudo-total dos metais por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP/AES) e Absorção Atômica (AA).....	132
6.1.7	Detecção por fluorescência de raios-X (FRX).....	135
6.1.8	Considerações finais sobre a caracterização das amostras	139
6.2	Avaliação da Mobilidade dos Metais Potencialmente Tóxicos	139
6.2.1	Solubilização	139
6.2.2	Água de lixívia	141
6.2.3	Lixiviação.....	143

6.2.4	Fracionamento químico dos MPT (Extração sequencial).....	145
6.2.5	Considerações sobre a mobilidade dos metais.....	154
6.3	Avaliação da Contaminação dos Metais Potencialmente Tóxicos.....	155
6.3.1	Fator de enriquecimento – EF	155
6.3.2	Índice de geoacumulação – <i>Igeo</i>	157
6.3.3	Potencial risco ecológico - <i>Eri</i>	160
6.3.4	Avaliação de risco causado pela mobilidade dos MPT	163
6.3.5	Considerações sobre a avaliação da contaminação por MPT	167
6.4	Análise Microbiana do Solo	168
6.4.1	Comunidade microbiana por PCR-DGGE	168
6.4.2	Sequenciamento pelo método ILLUMINA	173
6.4.3	Análise taxonômica	175
6.4.4	Considerações sobre análise microbiana do solo de cobertura coletado em Adrianópolis – PR.	186
6.5	Análise Estatística pelo Método de Correlação de Pearson	186
7	CONCLUSÃO.....	193

1 INTRODUÇÃO

As áreas de mineração de minerais metálicos e fundições abandonadas são comuns em muitas partes do mundo. Nestas áreas e em seu entorno é frequente a contaminação por metais potencialmente tóxicos (MPT). Os rejeitos, estéreis, minérios de baixo teor, escórias e drenagem ácida de mina (DAM) são algumas das possíveis fontes de contaminação por MPT no solo, nas águas subterrâneas e nos rios e, conseqüentemente, na biota (NAVARRO et al., 2008; ANJU; BANERJEE, 2010).

Por muito tempo as escórias resultantes do processo de fundição foram consideradas inertes, sendo estas muitas vezes utilizadas na pavimentação de ruas e jardins (neste contexto, estão as escórias resultantes da fundição da galena). Porém, muitos estudos realizados demonstraram que as escórias de fundição não são inertes, e são sim fontes de contaminação, passíveis de solubilização e lixiviação dos MPT (GEE et al., 1997; ETTLER; PIANTONE; TOURAY, 2003; DOS ANJOS, 2003; ETTLER et al., 2004; DE ANDRADE LIMA; BERNADEZ, 2011; SAMPAIO, 2011).

Em Adrianópolis (PR), região do Vale do Ribeira, há relatos de que as escórias provenientes da fundição da galena (minério de chumbo) foram inicialmente lançadas no rio Ribeira, e posteriormente, foram dispostas na forma de pilha diretamente sobre o solo, sem a devida impermeabilização da base e sistema de cobertura (Secretária de Saúde de Adrianópolis - SESA, 2008). Estas escórias, também foram empregadas na pavimentação da estrada de terra que dá acesso à empresa. Atualmente, as escórias continuam expostas aos agentes intempéricos (tanto na estrada como no antigo depósito). Conforme pesquisas anteriores, estas escórias apresentam concentrações elevadas de MPT (FRANCHI, 2004; GUIMARÃES, 2007; SAMPAIO, 2011).

A contaminação causada por MPT é um processo irreversível (LIZÁRRAGA-MENDIOLA et al., 2009). Tendo em conta o caráter não biodegradável e bioacumulativo dos MPT, a sua presença e transferência constituem um risco para a saúde humana através da contaminação da cadeia trófica (ZHU et al., 2012; OTHMANI et al., 2015). Desta forma, é fundamental a realização de um estudo detalhado da contaminação nas antigas áreas de mineração e fundição e em seus arredores.

A determinação da concentração total¹ ou pseudo-total² de MPT no solo tem sido amplamente utilizada na avaliação da contaminação (ANJU; BANERJEE, 2011; LU et al., 2015a; LU et al., 2015b; TENG et al., 2015), sendo essa importante para estabelecer a extensão e o grau da contaminação (ANJU; BANERJEE, 2011). Estes valores são geralmente comparados com valores de referência e com o *background* da área de estudo.

A concentração total e pseudo-total e os valores de *background* têm sido amplamente utilizados para avaliar o grau de contaminação e o risco ecológico. O potencial de risco ecológico (E_r^i) e o fator de contaminação (C_f^i) foram desenvolvidos por Håkanson (1980) para avaliar a contaminação e o risco ecológico do mercúrio (Hg), cádmio (Cd), chumbo (Pb), arsênio (As), crômio (Cr), cobre (Cu) e zinco (Zn) em sedimentos. O índice de geoacumulação (I_{geo}) foi desenvolvido por Müller (1969) para avaliar a contaminação dos sedimentos. Estes índices têm sido amplamente utilizados na avaliação da contaminação e do risco ecológico de MPT nos solos (LOSKA; WIECHULA; KORUS, 2004; RASHED, 2010; WANG et al., 2013; ISLAM; AHMED, HABIBULLAH-AL-MAMUM, 2015; OTHMANI et al., 2015). No entanto, a utilização da concentração total ou pseudo-total de metais para avaliar a contaminação de um sítio implica que todas as formas de um dado metal têm um impacto igual no ambiente (SINGH et al., 2005), o que é incorreto, uma vez que o metal pode se ligar a diferentes componentes do solo e, conseqüentemente, estar mais ou menos disponível (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979).

A mobilidade e biodisponibilidade de MPT no ambiente depende fortemente das suas formas químicas (LU et al., 2015a), bem como da concentração presente no solo (ANJU; BANERJEE, 2010). A mobilidade dos metais no ambiente pode ser obtida através do procedimento de extração sequencial e de testes de solubilidade e lixiviação. A extração sequencial fornece informações sobre a ligação do metal no solo. Existem diferentes metodologias descritas na literatura (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979; CARDOSO FONSECA; FERREIRA DA SILVA, 1998; LI; THORNTON, 2001;

¹ No caso da concentração total, utiliza-se ácido fluorídrico e outros ácidos fortes, no entanto, o uso do ácido fluorídrico em laboratórios de rotina não é recomendado, pois ele é altamente corrosivo e difícil de manusear (HSEU, 2002).

² No caso da concentração pseudo-total, a digestão não é realizada com o emprego de ácido fluorídrico. Desta forma, o silicato não é completamente dissolvido. Os reagentes utilizados neste tipo de digestão são suficientemente fortes para atacar e dissolver os MPT ligados a compostores importantes (ZHELJAZKOV; WARMAN, 2002). Na maioria dos laboratórios, o que está sendo determinado é a concentração pseudo-total. Nesta tese utilizou-se as concentrações pseudo-totais.

AHNSTROM; PARKER, 2001; SILVEIRA et al., 2006; HASS; FINE, 2010) e a eficiência da extração é frequentemente discutida, dependendo principalmente da solução de extração utilizada e do teor de solo. Assim, os fatores que influenciam o sucesso de um procedimento de extração sequencial são: propriedades químicas do agente de extração; sua eficiência de extração; os parâmetros experimentais; a escolha e a ordem do reagente ou mistura no procedimento de extração (CARDOSO FONSECA; FERREIRA DA SILVA, 1998, FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2002).

A avaliação da mobilidade e biodisponibilidade dos MPT nos solos utilizando um procedimento de extração sequencial pressupõe que a mobilidade e a biodisponibilidade diminuem na ordem da extração, o que implica que os metais nas frações trocáveis e ligada a carbonatos são mais móveis e biodisponíveis (ANJU; BANERJEE, 2011). Assim, a toxicidade dos MPT nos solos dependem também do seu estado de ligação, das propriedades dos metais, dos fatores ambientais e das propriedades do solo como o pH, a matéria orgânica (MO) e condições redox (TENG et al., 2015).

O pH do solo pode influenciar a capacidade de complexação dos metais, determinando quando um metal é precipitado ou dissolvido (ADRIANO, 1986, BOURG; LOCH, 1995); a MO tem capacidade de troca catiônica e quelação, importantes na retenção do metal (ADRIANO, 1986) e, as condições redox (Eh) podem influenciar a disponibilidade do metal. A quantidade de argila presente no solo é outro fator que influencia a retenção de metais no solo.

A análise da comunidade microbiana, também é um fator importante na avaliação de solos contaminados com metais. A diversidade da comunidade microbiana é um índice sensível da qualidade do solo, que pode variar com a concentração de MPT (BÅÅTH, 1989; OTHMANI et al., 2015). As técnicas moleculares independentes da cultura, como a reação em cadeia da polimerase (RCP ou PCR) e a eletroforese em gel com gradiente desnaturante (EEGD ou DGGE), podem fornecer informações, como riqueza, diversidade (H') e dominância (D), que podem auxiliar na avaliação da contaminação de um sítio (MÜLLER et al., 2001; LI et al., 2006; WANG et al., 2007; DELL'AMICO et al., 2008; MARTÍNEZ-IÑIGO et al., 2009; QU et al., 2011; AKBARI; PANDYA; SINGH, 2014). O sequenciamento do DNA extraído do solo contaminado complementa os índices de diversidade e identifica espécies de microrganismos presentes no solo que podem estar interagindo com os MPT.

Portanto, a integração das propriedades físicas, químicas e biológicas de um determinado local é importante na avaliação da contaminação por MPT, especialmente em áreas de mineração abandonadas. No caso da região do Vale do Ribeira, vários estudos foram realizados (MORAES, 1997; PAOLIELLO et al., 2002; CUNHA et al., 2005; GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008a; GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008b; MAHIQUES et al., 2009; SAKUMA et al., 2010; KUMMER et al., 2011; RODRIGUES et al., 2012; ABESSA et al., 2014; CRUZ, 2014; PIEDADE et al., 2014), sendo que esses não abordaram a contaminação na área de disposição de escória e não foram realizadas investigações para avaliar o solo basal (caracterização geológica e geotécnica), a diversidade biológica, a mobilidade de MPT de forma integrada com índices geoquímicos e risco ecológico, justificando assim esta pesquisa. Nesta área, é comum a presença de moradores locais e animais, por isso é essencial conduzir um estudo para abordar a mobilidade de metais, seus potenciais efeitos e risco ecológico.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar a contaminação por metais potencialmente tóxicos (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) no solo, em uma área de disposição de escórias de fundição enriquecidas com estes metais, a partir da integração de dados geotécnicos, geoquímicos e microbiológicos.

2.1 Objetivos específicos

- i. Avaliar a porção basal do solo, que ficou em contato direto com a pilha de escória, visando identificar se ocorreu a contaminação por metais potencialmente tóxicos, além de verificar se as características geotécnicas desta porção basal são favoráveis ou não na retenção dos metais.
- ii. Avaliar a contaminação na porção superficial do depósito de escória, visando verificar se a mesma ainda é considerada um fator de risco ecológico, mesmo depois da cobertura com solo residual.
- iii. Identificar os metais potencialmente tóxicos com maior mobilidade e que podem estar gerando risco ecológico na porção superficial e basal do depósito.
- iv. Identificar a porção do depósito mais comprometida pela disposição da escória de fundição, a partir do emprego de diferentes índices de avaliação.
- v. Caracterizar a comunidade microbiana utilizando sequenciamento e eletroforese em gel com gradiente desnaturante (DGGE ou EGGD) na porção superficial do solo, objetivando identificar diferenças nas comunidades microbianas e verificar a existência de microrganismos adaptados à presença de metais potencialmente tóxicos.
- vi. Integrar os dados geoquímicos, geotécnicos e microbiológicos, visando compreender de uma forma mais abrangente as alterações geradas pela disposição inadequada da escória de fundição da galena.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Vale do Ribeira: Mineração e Impactos

3.1.1 *Atividade de mineração no Vale do Ribeira e impactos gerados*

Segundo Sánchez (2002), a colonização e ocupação do Vale do Ribeira iniciou-se com a mineração de ouro. Os portugueses chegaram à região do Vale do Ribeira no século XVI em procura de ouro nos aluviões do Alto Ribeira. Tal fato gerou a formação de aglomerados humanos, situados em locais anteriormente ocupados por aldeias indígenas, e que mais tarde deram origem às principais cidades da região (CUNHA, 2003). Na primeira metade do século XVII, a primeira casa de fundição de ouro do país foi construída na Vila de Iguape (SCATAMACCHIA et al., 2012), atual cidade de Iguape. No final do século XVII e início do século XVIII, conforme Cunha (2003), com a descoberta de ouro em Minas Gerais houve o declínio dessa atividade na região do Vale do Ribeira.

Depois do ouro, a descoberta de Pb e prata (Ag) e posteriormente de apatita, assim como a exploração de rochas calcárias, fez do Vale do Ribeira um centro minerador regional (SÁNCHEZ, 2002). A primeira jazida de Pb explorada economicamente foi a mina Furnas, em 1918, sendo a galena argentífera exportada para a Espanha, durante a primeira Guerra Mundial (MELCHER, 1968; CUNHA, 2003). Na região o Pb geralmente está associado com o Zn e a Ag.

De acordo com SESA (2008), no início da década de 30 começou a ser pesquisada a jazida de Pannels de Brejaúva, porém sua exploração ocorreu somente em 1938, com produção até o final da década de 80, quando foi considerada exaurida. Na década de 40, foram descobertas as minas do Ribeirão do Rocha e do Paqueiro. Em 1969, entrou em operação a mina Barrinha e, em 1974, a mina do Perau (CUNHA, 2003). Ao todo são conhecidos no distrito mineral do Ribeira cerca de 75 ocorrências de minério de Pb (MELCHER, 1968). Destacaram-se como maiores minas produtoras de Pb, as minas de Furnas, Pannels, Barrinha, Rocha, Perau e Canoas (CASSIANO, 2001).

Em 1943, iniciou-se a instalação da usina Plumbum S/A (Indústria Brasileira de Mineração – Grupo Trevo) no Vale do Ribeira, na área da mina de Pannels do Brejaúva (município de Adrianópolis-PR), entrando em operação em 1945 (CASSIANO, 2001; CUNHA, 2003; GUIMARÃES, 2007; SESA, 2008). A partir de então, todo o Pb

produzido no Vale do Ribeira foi refinado por esta usina até final de 1995, quando a mesma encerrou suas atividades (CUNHA, 2003).

Esta usina, segundo SESA (2008), entrou em operação com instalação composta, essencialmente de bateria fixa de sinterização ustulante, forno de redução com 1 m² de área e bateria de painéis aquecidos à lenha. Em 1950, a usina foi modernizada com instalação de máquina de sinterização e de novos painéis a *fuel oil*, sendo que a capacidade de produção foi de 3.000 toneladas por ano.

Durante o período de atuação das minas (total de nove minas, sendo estas: Painéis do Brejaúva, Rocha, Barrinha, Perau, Canoas, Paqueiro, Furnas, Lageado e Espírito Santo) e da usina Plumbum, cerca de 220.000 toneladas de Pb-Zn-Ag foram produzidos de um total de 3.000.000 toneladas de minério extraído, gerando cerca de 2.780.000 toneladas de resíduos (produtos da concentração e da metalurgia), sem contar as pilhas de estéril e os minérios de baixo teor abandonados (DAITX, 1996; CASSIANO, 2001; ANDRADE, 2008).

De acordo com SESA (2008), além dos minérios provenientes das minas do Vale do Ribeira, foi frequente a importação de concentrados de Pb a ser processado pela usina, implicando em uma quantidade de resíduos gerados superiores ao valor apresentado anteriormente.

O resíduo gerado pela usina, tanto de beneficiamento (rejeito) como de fundição (escória), foi descartado diretamente no rio Ribeira até o ano de 1991 (CASSIANO, 2001), assim como o efluente industrial, que era lançado continuamente nesse rio, sem tratamento, com vazão diária de 1.440.000 litros (SESA, 2008). Somente a partir de 1991 foi proibido o lançamento direto de resíduos no rio Ribeira (ANDRADE, 2008), sendo assim, os rejeitos foram dispostos em dois tanques de decantação individual, cada um com cerca de 80.000 m³, localizados nas proximidades do rio Ribeira (CASSIANO, 2001). Já as escórias foram dispostas na forma de pilhas, diretamente sobre o solo, sem sistema de cobertura.

Tanto os rejeitos como a escória, foram dispostos cerca de 2.000 m de distância das instalações da usina Plumbum (próxima à Vila Operária, no município de Adrianópolis-PR), às margens da estrada, aproximadamente a 50 m da margem do rio Ribeira (SESA, 2008). Segundo Cassiano (2001), os resíduos ocupavam uma área de cinco hectares. No caso das escórias, as pilhas tinham aproximadamente três metros de altura (Figura 1).

Figura 1 - Pilhas de escória a céu aberto (imagem de 2005).



Fonte: SESA, 2008.

Em 1995, a usina protocolou pedido de paralisação definitiva dos trabalhos de lavra por motivo de esgotamento econômico das reservas, deixando a céu aberto milhares de toneladas de resíduos de mineração enriquecidos em metais potencialmente tóxicos (SESA, 2008). Com isso, também ocorreu a paralisação das atividades de beneficiamento e fundição. As instalações da usina e as minas permaneceram abandonadas por muitos anos, sem que tenham sido executados trabalhos de recuperação ambiental (SESA, 2008).

Os resíduos ficaram expostos à ação intempélica até o ano de 2006 (permanecendo até esta data, sem sistema de cobertura e barreira selante). Neste ano foi criado o aterro de resíduos de mineração construído pela antiga usina e licenciado pelo órgão ambiental do Paraná (SESA, 2008). Esse aterro foi construído no antigo local de disposição dos rejeitos de mineração (sem ter sido realizado qualquer tratamento em tais resíduos). Parte das escórias foi transferida para este local, sendo depositadas sobre os rejeitos e parte continuou no antigo local de disposição (a 50 m do aterro). Tanto na área do aterro como no antigo local de disposição das escórias, os resíduos foram cobertos com solo residual xistoso não compactado, não homogêneo e com fragmentos de rocha (Figura 2A). Mesmo com a cobertura, em algumas porções esses materiais continuam visíveis e passíveis de lixiviação (Figura 2B), além de ficarem em contato direto com os animais (principalmente, bovinos e ovinos).

Há relatos de que os resíduos de beneficiamento e de fundição tenham sido utilizados para a pavimentação de ruas nas proximidades da usina, além do uso de parte

dos rejeitos por uma empresa produtora de cimento da região (SESA, 2008; JARDIM, 2013).

Figura 2 - (A) Construção do aterro de resíduos em 2006. (B) Escória coberta com camada fina de solo residual xistoso (imagem de 2006) – Adrianópolis – Vale do Ribeira.



Fonte: SESA (2008).

Em visitas ao local após a instalação do aterro de resíduos, foi constatado que a área estava cercada com moirão de madeira e arame farpado e identificada com placas como “área de aterro de resíduos”, no entanto, foi observado que havia pontos de erosão e afloramento de resíduos, além da presença de bovinos na área (SESA, 2008). Atualmente, só existe a placa, não há mais a cerca.

As atividades, principalmente decorrentes do refino do minério de Pb afetaram todas as populações residentes nos municípios do Alto Vale do Ribeira, em especial a população infantil da Vila Mota e Capelinha (município de Adrianópolis-PR), onde um estudo detectou concentrações de Pb no sangue acima de 10 µg/dL (classificando como exposição ocupacional moderada a elevada pela Comissão Européia) em aproximadamente 60% dos pesquisados (CUNHA et al., 2005). Também foi detectado elevado teor de arsênio tóxico na urina de crianças residentes em Adrianópolis e Iporanga (SAKUMA et al., 2010).

As pesquisas realizadas por Cassiano (2001), Cunha (2003), Cunha et al. (2005), Guimarães (2007), Kummer (2008), Guimarães e Sígolo (2008b), Sakuma et al. (2010), Guimarães (2012), Raimondi (2014), Cruz (2014) entre outros, no Vale do Ribeira

demonstraram que a bacia hidrográfica do rio Ribeira foi afetada ao longo de toda sua extensão devido à atividade de mineração.

Em 2011, ficou determinado pela justiça através da ação civil pública nº 5004891-93.2011.404.7000/PR:

Trata-se de ação civil pública através da qual buscam as autoras sejam as rés condenadas em obrigações de fazer e não fazer, mais precisamente seja determinado: a) à Plumbum que providencie plano detalhado de recuperação da área degradada, em que seja demonstrada a adoção das 21 recomendações feitas na Avaliação de Riscos elaborada pelos órgãos do SUS, com cronograma e orçamento de implementação, pleiteando perante o IAP as licenças ambientais necessárias; b) à União e ao DNPM que providenciem plano detalhado de recuperação da área degradada (porque a Plumbum não o fez e não aparenta condições de poder realizá-lo), em que seja demonstrada a adoção das 21 recomendações feitas na Avaliação de Riscos elaborada pelos órgãos do SUS, com projeto básico conforme art. 6º, IX, da Lei nº 8.666/93, prevendo os recursos necessários em suas leis orçamentárias, pleiteando perante o IAP as licenças ambientais correlatas; c) à União, ao DNPM e ao Município de Adrianópolis, que não autorizem a dragagem do sedimento do rio Ribeira para extração de areia, e outras atividades antrópicas de movimentação do sedimento; d) à Sanepar e ao Município de Adrianópolis que apresentem projeto básico, conforme art. 6º, IX, da Lei nº 8.666/93 para instalação de sistemas de abastecimento de água confiáveis para a Vila Mota e para a Vila Capelinha, prevendo esses investimentos em leis orçamentárias, em substituição aos poços rasos; e) ao Município de Adrianópolis e à União a identificação dos cidadãos expostos à contaminação por metais pesados, inclusive mediante Cadastramento Nacional de Usuários do SUS, e a implementação de acompanhamento por meio de ações de vigilância e atenção integral à saúde da população exposta, prevendo os investimentos necessários em suas leis orçamentárias.

3.1.2 Processo metalúrgico utilizado pela antiga usina de beneficiamento de Pb no município de Adrianópolis (PR)

Os depósitos de minérios de Pb estão normalmente associados com outros minérios, minerais e rochas. Estes materiais não são fundíveis e devem ser beneficiados para se obter um concentrado de Pb com perdas mínimas do metal (SUTHERLAND et al., 2005). Para isso, o minério é inicialmente britado e moído (cominuição) e, em seguida, concentrado por técnicas de flotação, técnica que eleva o teor de Pb no minério para a faixa de 65 a 80% (SOBRAL et al., 2012). No caso do Vale do Ribeira, grande parte da rocha encaixante é carbonática (calcita e dolomita) (GUIMARÃES, 2007).

O concentrado obtido na flotação deve ser ustulado, processo de fundição conhecido como “sinterização”. Nesta etapa ocorre a remoção do enxofre (proveniente da galena – PbS), assim como sulfetos de ferro (Fe), Zn e Cu, enquanto se é produzido um aglomerado de partículas finas (litargório – PbO) que será reduzido no alto forno

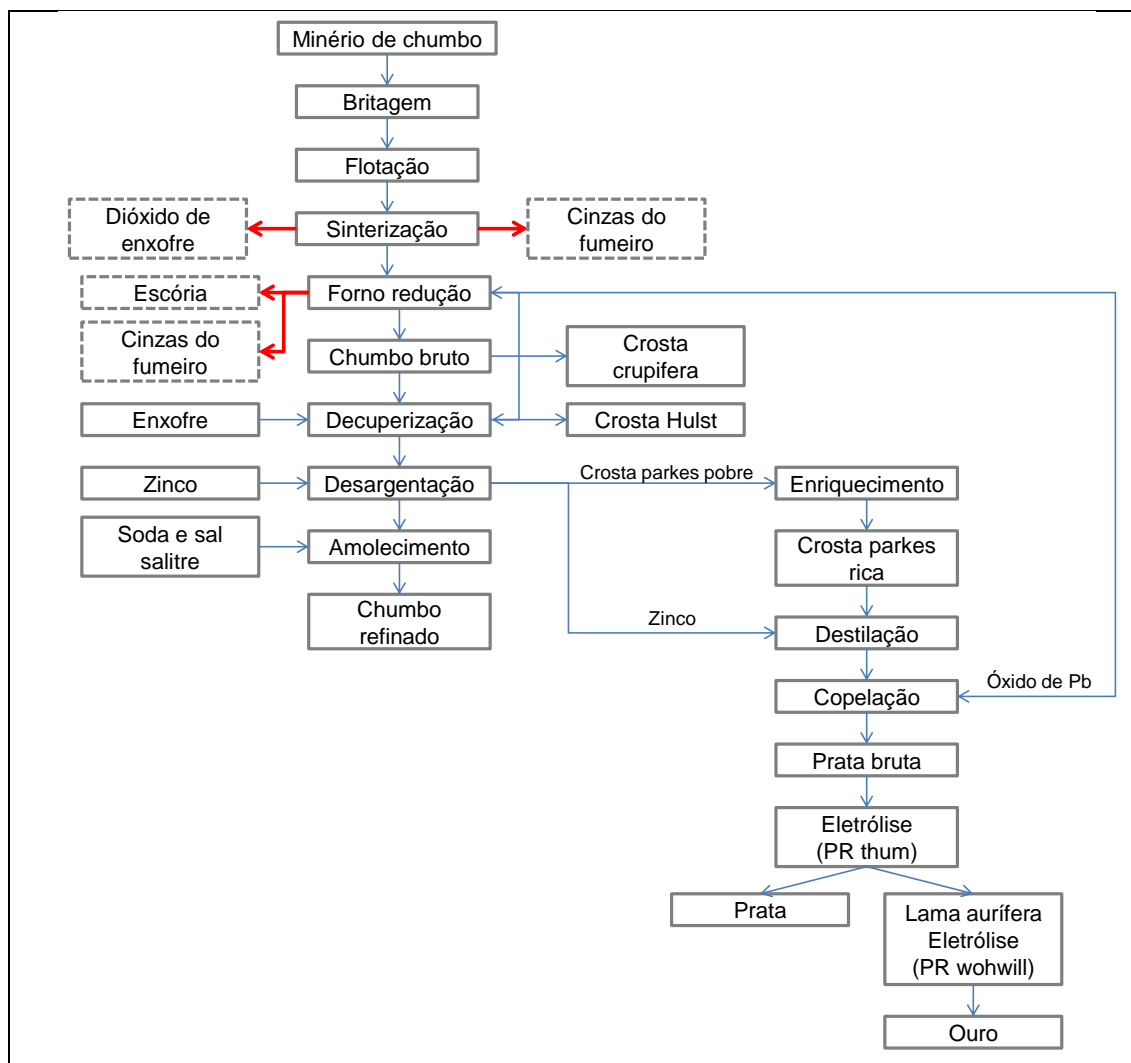
(SUTHERLAND et al., 2005; SOBRAL et al., 2012). A remoção de enxofre ocorre a partir da adição de fundentes (calcário), produtos reciclados e coque em pó no concentrado da flotação (SOBRAL et al., 2012).

Atualmente, os resíduos da etapa de sinterização são reaproveitados, o dióxido de enxofre obtido nesta etapa geralmente é encaminhado para a fabricação de ácido sulfúrico e, as cinzas do fumeiro (que podem conter 60-70% de Pb) são recicladas na mistura de sinterização (SUTHERLAND et al., 2005). Antigamente, o dióxido de enxofre era lançado diretamente para a atmosfera.

O aglomerado proveniente da ustulação é então encaminhado para o alto forno, onde deve ser reduzido. A partir desta etapa, o processo utilizado pela usina está descrito no processo nº 2672 do DNPM (apud SESA, 2008).

A produção de Pb, ouro - Au e prata - Ag pela usina Plumbum em março de 1968 era realizado conforme o esquema apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Processo de produção de chumbo (Pb), ouro (Au) e prata (Ag) pela antiga usina de beneficiamento e fundição Plumbum (Adrianópolis-PR).



Fonte: SESA (2008).

Na etapa do alto forno, o óxido de Pb deve ser reduzido a Pb metálico, outros metais como Cu, antimônio (Sb), As e metais nobres também são produzidos (SUTHERLAND et al., 2005). O resíduo não-metálico (sulfetos, silicatos, entre outros) formam uma escória com os fundentes anteriormente adicionados (silicato - SiO_2 , óxido de ferro - FeO , óxido de cálcio - CaO , Zn, enxofre - S e pequenas quantidades de As, Sb e Pb) (SOBRAL et al., 2012). O Pb metálico produzido, que se apresenta na forma líquida, devido à elevada temperatura interna do forno, é vazado pela parte inferior do forno diretamente em moldes metálicos, formando o *bullion*, que contém impurezas metálicas como Ag, Au, Cu, Zn, Sb, Sn - estanho, As, Bi - bismuto e outros contaminantes em menores concentrações que podem ser totalmente ou parcialmente removidos, por processo de refino, para produzir um Pb metálico comercial (SOBRAL et al., 2012). As escórias produzidas nesse processo de fusão contêm concentrações de Pb, Sb, Zn e outras

impurezas metálicas, esta escória é removida no topo da massa metálica fundida e descartada (SOBRAL et al., 2012).

Para eliminar as impurezas contidas no produto obtido no alto forno, o primeiro tratamento consiste em manter o Pb em baixa temperatura, para que as impurezas sejam escumadas no sobrenadante (SESA, 2008). O Cu é eliminado quase que totalmente com adição de enxofre e agitação, formando assim sulfeto de Cu que sobrenada no Pb e é eliminado (SESA, 2008). A Ag e Au são removidos pela adição de Zn metálico, que dissolve o Au e a Ag e, sendo mais leve que o Pb, surge na superfície do banho fundido (SOBRAL et al., 2012) e assim é obtido a crosta Parkes que, além de Zn, Cu, Ag e Au, contém quantidade considerável de Pb arrastado mecanicamente no escumado (SESA, 2008). O As, Sn e Sb tornam o Pb metálico mais duro; o forno utilizado para a remoção desses metais é, portanto, chamado forno de amolecimento (SOBRAL et al., 2012).

A crosta Parkes é encaminhada para a extração de Au e Ag e grande parte do Pb arrastado mecanicamente é separado para retornar ao circuito da refinaria. Obtém-se assim uma crosta Parkes rica que é tratada num forno onde o Zn é destilado e recuperado parcialmente. O resíduo metálico é tratado em copelas onde se elimina o resto do Pb por oxidação. A Ag bruta (com impurezas, como Cu e Au) é então submetida à eletrólise seletiva onde são obtidos Ag e Au (SOBRAL et al., 2012).

A fundição do minério de Pb no Vale do Ribeira não foi realizado de forma adequada, sendo que as escórias resultantes deste processo são enriquecidas principalmente em Pb e Zn (SAMPAIO, 2011).

3.1.3 Contaminação por MPT no Vale do Ribeira – estudos já realizados

Alguns estudos já foram realizados nas áreas com influência das minas e na área da usina de beneficiamento e fundição (Quadro 1).

Quadro 1 - Pesquisas realizadas na região do Vale do Ribeira envolvendo a determinação de metais no solo: métodos utilizados.

Autor	Localização das amostras	Método	Metais analisados
Guimarães (2007)	Mina do Rocha e Plumbum (rejeito do concentrado, 0-3,4 m de profundidade)	<i>Concentrações totais:</i> FRX	Pb, Zn, Cu, Cr, Bário - Ba
Bosso (2007)	Vila Mota (solo, rejeito e escória)	<i>Concentrações totais:</i> FRX	As, Ba, Cr, Cu, Zn, Cd
Andrade et al. (2009)	Panelas de Brejaúva (0-40 cm de profundidade)	<i>Concentrações pseudo-totais:</i> digestão em microondas com água régia (método: 846-3051A US EPA); <i>Concentrações trocáveis:</i> $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O] = 0,5 \text{ mol/L}$ e DTPA-TEA; <i>Concentrações não trocáveis:</i> HNO ₃ fervente em diferentes concentrações. As concentrações foram determinadas em ICP-AES.	Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, Zn
Barros et al. (2011)	Panelas de Brejaúva (0-10 cm de profundidade)	<i>Extração:</i> $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol/L}$; <i>Concentrações totais:</i> digestão em forno de microondas, na presença de 4 mL de HNO ₃ , 3 mL de HF concentrados e 1 mL de H ₂ O ₂ 30 % (v/v). As concentrações foram determinadas em ICP-AES.	Pb, Cu, Ni, Zn
Kummer et al. (2011)	Panelas de Brejaúva (0-40 cm de profundidade)	<i>Concentrações totais:</i> digestão em forno de microondas, na presença de 4 mL de HNO ₃ , 3 mL de HF concentrados e 1 mL de H ₂ O ₂ 30 % (v/v). <i>Extrações sequenciais:</i> solúvel – água Mille-Q; trocável – Ca(NO ₃) ₂ ; carbonato – NaOAc; MO – NaClO; óxidos de Fe-Mn – oxalato de amônio, ácido oxálico, ácido ascórbico; óxidos de Al cristalino e minerais - NaOH; residual – HNO ₃ , HF e H ₂ O ₂ (30%). As concentrações foram determinadas em ICP-AES.	Pb, Zn
Sampaio (2011)	Mina de Panelas (escória)	<i>Solubilização:</i> água destilada. <i>Lixiviação:</i> HOAc glacial e água destilada. As concentrações foram determinadas em AA.	Zn, Pb, Cd, Fe, Cu
Raimondi (2014)	Mina Panelas (amostras superficiais de estéril e rejeito)	<i>Solubilização:</i> água destilada. <i>Lixiviação:</i> HOAc glacial e água destilada. <i>Extrações sequenciais:</i> trocável – MgCl ₂ ; carbonatos – NaOAc; óxidos de Fe-Mn – NH ₂ OH.HCl; MO e sulfetos – HNO ₃ , H ₂ O ₂ , NH ₄ OAC. <i>Concentrações totais:</i> HNO ₃ e HCl. As concentrações foram determinadas em AA.	Zn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni

Bosso (2007) e Guimarães (2007) determinaram a concentração dos metais utilizando a FRX. Guimarães (2007) obteve uma média de 34.018,00 mg/kg de Pb, 118.004,33 mg/kg de Zn na escória, enquanto que Bosso (2007) obteve concentração de Zn inferior utilizando o mesmo método, porém com amostra de escória coletada em outro local (Vila Mota). As concentrações de Ba, Cr e Cu na escória foram similares em ambos os trabalhos. Nos resultados obtidos por Bosso (2007), vale ressaltar a elevada concentração de As e Cd, tanto na escória quanto nos rejeitos (As > 2.000 mg/kg e Cd > 300 mg/kg).

Na pesquisa de Andrade et al. (2009), as concentrações pseudo-totais de Pb, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn variaram de 1,9 a 9.678,2 mg/kg. De acordo com Andrade et al. (2009), a digestão realizada pelo método US EPA SW 846-3051A (água régia) não solubilizou totalmente a amostra de solo, pois os elementos químicos na estrutura de minerais silicatados e óxidos refratários não são considerados móveis no meio ambiente, no entanto, foi considerado que o método extraiu a concentração máxima potencialmente biodisponível dos MPT. Os extratos obtidos com o dietilenotriaminopentacético e trietanolamina - DTPA-TEA (quelante orgânico) tiveram concentração maior de MPT do que os obtidos com o sal neutro, isto é, devido ao maior poder de extração; a solução de HNO₃ 4,0 mol/L extraiu os MPT com energia semelhante à extração com água régia (ANDRADE et al., 2009). As maiores concentrações pseudo-totais foram encontradas no solo localizado ao lado da usina, próximo de uma chaminé desativada (ANDRADE et al., 2009).

Barros et al. (2011) analisou 5 amostras de solo na região de Pannels de Brejaúva na profundidade de 0-5 cm e 5-10 cm. As concentrações de Pb totais e extraídos com HNO₃ 0,5 mol/L atingiram 25.930 e 15.370 mg/kg, respectivamente. As maiores concentrações de Zn total em relação ao Pb no solo coletado junto com as pilhas de rejeito, indica que o processo de mineração e metalurgia também concentrou formas não disponíveis de Zn nos resíduos (BARROS et al., 2011). De acordo com Barros et al. (2011), a textura do solo foi fortemente influenciada pelo material de origem, os altos teores de silte são compatíveis com o reduzido grau de intemperismo dos solos (Neossolos e Cambissolo), determinado pelo relevo forte ondulado/montanhoso da região. O pH do solo foi predominantemente ácido e, as amostras de solo coletadas onde havia a pilha de resíduos e próxima a chaminé da antiga mineradora (solo 6) apresentaram baixa capacidade de troca de catiônica (CTC) (BARROS et al., 2011).

Kummer et al. (2011) analisou oito perfis de solos de diferentes locais dentro da antiga área de mineração e metalurgia de Pb. A concentração total de Pb variou de 33,3 a 19.434,0 mg/kg, sendo que a maior concentração ocorreu em uma amostra de 20-40 cm localizada próximo a chaminé da antiga mineradora. A concentração total de Zn variou de 8,8 a 19.719,7 mg/kg, sendo que a maior concentração ocorreu em uma amostra superficial onde havia grande ocorrência de rejeitos. Tomando os valores médios, houve maior associação do Pb aos carbonatos, seguida da fração residual e de óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade; em quanto que o Zn apresentou preferência por formas mais insolúveis, aumentando a participação da fração residual nas concentrações totais (KUMMER et al., 2011).

Sampaio (2011) realizou a solubilização e a lixiviação da escória de fundição da antiga usina de beneficiamento. Foi constatado que as concentrações de Pb obtidas nos extratos solubilizado e lixiviado estavam acima dos valores da norma ABNT (0,01 e 1,00 mg/L, respectivamente); a concentração de Cd solubilizado foi 5 vezes superior ao limite da norma ABNT (SAMPAIO, 2011).

Ao analisar amostras coletadas onde foram depositados os rejeitos de beneficiamento, Raimondi (2014) obteve concentração média de 7.726,53 mg/kg de Zn, 5.236,67 mg/kg de Pb e 29,87 mg/kg de Cd. As concentrações de Zn, Pb e Cd estavam majoritariamente acima das concentrações preconizadas pela norma ABNT NBR 10.004:2004; quanto ao extrato lixiviado, apenas as concentrações de Pb estavam acima do valor preconizado pela norma ABNT NBR 10.004:2004. Nas extrações sequenciais, Raimondi (2014) verificou que os metais estavam principalmente associados com os óxidos de Fe-Mn e, secundariamente com os carbonatos e a MO e sulfetos, com algumas exceções.

Além dos estudos apresentados no Quadro 1, já foi reportada a contaminação do rio Ribeira de Iguape (MORAES, 1997; CORSI; LANDIM, 2003; GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008a; GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008b; RODRIGUES et al., 2012; ABESSA et al., 2014), do complexo estuarino Cananéia-Iguape (MAHIQUES et al. 2009; CRUZ et al. 2014; TRAMONTE et al. 2016; CAMPOS et al. 2016) e de habitantes da região da antiga empresa de fundição de Pb (PAOLIELLO et al. 2002; CUNHA, 2003; CUNHA et al., 2005; PAOLIELLO; DE CAPITANI, 2007; SAKUMA et al., 2010).

3.2 Metais potencialmente tóxicos - MPT

3.2.1 Origem dos MPT no solo

O termo metal pesado é de difícil definição, no entanto, amplamente utilizado. De acordo com Alloway (1995), os metais pesados são definidos como elementos com densidade relativa maior que 6 g/cm^3 ou com número atômico maior que 20 (cálcio - Ca); enquanto que Yong e Mulligan (2004) definem metais pesados como elementos que possuem número atômico maior que 38 (estrôncio - Sr), no entanto afirmam ser comum a classificação que considera os metais com número atômico maior que 20. Para Amaral Sobrinho, Barra e Lã (2009), o termo metal pesado é adotado para um grupo de metais e metaloides que estão associados com poluição e toxidez, incluindo neste termo, alguns metais que mesmo em baixas concentrações são considerados vitais aos organismos.

Assim, devido a essa problemática relacionada com a definição de metais pesados, outras denominações vêm sendo utilizadas. Metal tóxico ou metal potencialmente tóxico (MPT) é um termo alternativo a metal pesado, aplicado aos elementos não-essenciais biologicamente, i.e., As, Cd, Pb, Hg, entre outros (KABATA-PENDIAS, 2011; AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009) ou aqueles que são requeridos em pequenas concentrações (elementos traços). Este termo é mais adequado, pois considera a toxicidade do metal e não o seu número atômico. No caso do presente estudo optou-se por empregar o termo metal potencialmente tóxico.

Os metais estão presentes naturalmente nos solos em concentrações variáveis de acordo com o tipo de material de origem sobre o qual o solo foi formado (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009). Nas substâncias sólidas naturais (rochas e sedimentos) os metais podem estar incorporados em diferentes fases minerais (sulfetos, carbonatos, óxidos, entre outros) (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979).

As concentrações naturais de metais encontradas no solo são baixas devido à formação de complexos altamente estáveis destes elementos com ácidos húmicos ou a formação de óxidos e hidróxidos, o que reduz sua solubilidade no solo. No entanto, estas concentrações podem sofrer incremento devido a processos antrópicos, principalmente por fontes difusas (YONG; MULLIGAN, 2004). Estas atividades antropogênicas abrangem o uso de fertilizantes, pesticidas, bio-sólidos e estrume, esgoto doméstico e industrial, mineração e emissões atmosféricas (WUANA; OKIEIMEN, 2011).

Fungicidas, herbicidas e inseticidas podem conter metais em sua composição na forma de impurezas ou sais de Mn, Zn, arsenatos de Cu e Pb e compostos metalorgânicos

usados em sua fabricação (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009). A adição de metais essenciais para o crescimento de plantas (cobalto - Co, Cu, Fe, Mn, molibdênio - Mo, Ni, Zn) em solos pobres pode gerar o acúmulo destes no solo, além do uso de fertilizantes contendo nitrogênio - N, fósforo - P e potássio - K, que em muitos casos estão associados com MPT como Cd e Pb (WUANA; OKIEIMEN, 2011). O lodo de esgoto utilizado como fonte de MO para solos contem concentrações de metais, além da fração de MO do lodo favorecer a formação de complexos com MPT, proporcionando proteção contra a absorção desses elementos pelas plantas (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009). Além disso, a disposição indevida de resíduos de mineração e outros sólidos enriquecidos com MPT é uma das principais causas de contaminação de solos.

Quando em excesso no solo, os MPT podem inibir o crescimento das plantas e causar alterações nas comunidades vegetais, como também exercer efeitos adversos sobre microrganismos do solo, interferindo nas funções do ecossistema, com consequências ao meio ambiente e a saúde pública (ALLOWAY, 1995). Uma vez na corrente sanguínea, o Pb pode afetar todos os órgãos, inibir ou minimizar as reações envolvendo Ca, interagir com proteínas e afetar o sistema nervoso (ATSDR – *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, 2005).

Os valores médios de concentração de MPT no mundo são amplos principalmente devido à diversidade de solos e dos diferentes métodos de extração e análise utilizados (ABREU; ABREU; BERTON, 2002). No Quadro 2 estão expressos os valores médios mundiais de alguns MPT nos solos.

Quadro 2 - Concentração média mundial de alguns MPT nos solos.

Metal	Concentração média – mg/kg	Referência
As	2,0	Wedepohl (1995)
Ba	668	Wedepohl (1995)
Cd	0,102	Wedepohl (1995)
	1*	Fadigas et al. (2006)
	0,1	Kabata-Pendias (2011)
Co	11,6	Wedepohl (1995)
	5*	Fadigas et al. (2006)
Cr	35	Wedepohl (1995)
	36*	Fadigas et al. (2006)
	100	Kabata-Pendias (2011)
Cu	14,3	Wedepohl (1995)
	20-30	Baker e Senft (1995)
	8*	Fadigas et al. (2006)
	55	Kabata-Pendias (2011)
Hg	0,056	Wedepohl (1995)
Ni	18,6	Wedepohl (1995)
	14*	Fadigas et al. (2006)
Pb	17	Wedepohl (1995)
	15	Kabata-Pendias (2011)
Sb	0,31	Wedepohl (1995)
Sn	2,5	Wedepohl (1995)
Sr	316	Wedepohl (1995)
Zn	52	Wedepohl (1995)
	20*	Fadigas et al. (2006)
	70	Krauskopf (1979) apud Adriano (1986); Kabata-Pendias (2011)

*média formada pelas amostras de horizontes A e B de solos brasileiros, extraídos com água régia (mistura 3:1 de HCl:HNO₃). Adaptado de Amaral Sobrinho, Barra e Lã (2009).

As maiores fontes naturais de Pb são as emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas (WHO - *World Health Organization*, 1995). Ocorre no meio ambiente principalmente como Pb²⁺, no entanto, seu estado de oxidação +4 também é conhecido (KABATA-PENDIAS, 2011). Sua forma natural primária é a galena (PbS), outros minerais comuns são anglesita (PbSO₄), cerusita (PbCO₃) e piromorfita (Pb₅(PO₄)₃Cl) (KABATA-PENDIAS, 2011). De acordo com Kabata-Pendias (2011), a distribuição de Pb em solos é diretamente relacionado com a fração granulométrica fina. Durante o intemperismo, PbS é oxidado lentamente e pode formar carbonatos, também pode se associar com minerais de argila, hidróxidos e MO do solo (KABATA-PENDIAS, 2011). A mobilização do Pb normalmente é lenta, mas caso haja alteração de algum parâmetro do solo, como um aumento na acidez, a formação de complexos de Pb e MO pode aumentar sua solubilidade (KABATA-PENDIAS, 2011).

A maior parte do Zn produzido no mundo vem dos minérios contendo minerais de sulfeto de Zn. Os principais minérios são os de sulfetos e seus produtos de intemperismo, principalmente o carbonato de zinco (ZnCO_3) e $[\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (ADRIANO, 1986). De acordo com SESA (2008), as maiores emissões de Zn antrópicas para o solo são os resíduos (escória) e efluentes metalúrgicos, bacias de rejeitos de mineração, cinzas de processos de combustão, e o uso de produtos comerciais, tais como, preservantes de madeira e fertilizantes a base de Zn.

A concentração de Zn nos solos depende da natureza da rocha matriz, MO, textura e pH. Como os solos se desenvolvem a partir da rocha (material parental), estes adquirem, em vários graus, os elementos provenientes deste material parental. Solos formados de rochas básicas são ricos em Zn, ao passo que solos de granitos e gnaisses, são mais pobres (VINOGRADOV, 1959 apud ADRIANO, 1986). A fração de argila, principalmente quando constituída de vermiculita e gibbsita, contribui significativamente para o teor de Zn dos solos (VEGA et al., 2007 apud KABATA-PENDIAS, 2011).

O Cd e o Zn possuem semelhanças em suas estruturas iônicas, eletronegatividade, e nas propriedades químicas (KABATA-PENDIAS, 2011). Similarmente ao Zn, Cd é geralmente bivalente em todos os compostos estáveis e seu íon é incolor. Íons de Cd formam compostos brancos insolúveis, geralmente hidratados, com carbonatos, arsenatos, fosfatos, oxalatos e ferrocianetos (ADRIANO, 1986). Conforme Adriano (1986), o composto mais comum de Cd é o CdS, o que o torna bastante móvel em meios ácidos (ALLOWAY, 1995). Este metal também forma hidróxidos e complexos iônicos com amônia e cianeto, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{4-}$ e $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$. O Cd raramente é encontrado na natureza na sua forma pura, seus minerais mais comuns são greenockita (CdS); octavita (CdSe); e monteponita (CdO) (KABATA-PENDIAS, 2011). O Cd está associado com depósitos de minérios de Pb e Zn (KABATA-PENDIAS, 2011).

De acordo com NRCC (1979) apud Adriano (1986), o Cd é encontrado em solos, águas, plantas e, em outras matrizes ambientais não impactadas por poluição, podendo ser considerado como natural ou normal. Entre as rochas sedimentares, os xistos carbonáceos, formados sob condições redutoras, contêm concentrações mais elevadas de Cd (ADRIANO, 1986). O Cd é encontrado em wurtzita (ZnFeS), e em quantidades vestigiais em galena, tetraedrita e em uma variedade de outros sulfetos e sulfatos (ADRIANO, 1986). Na presença de agentes intempéricos, o Cd se torna prontamente móvel, e pode formar diversos tipos de íons complexados e quelatos orgânicos (KABATA-PENDIAS, 2011). Na solução do solo as espécies catiônicas mais comuns

são: CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdHS^+ ; e as espécies aniônicas são: CdCl_3^- , Cd(OH)_3^- , Cd(OH)_4^{2-} , Cd(HS)_4^{2-} (KABATA-PENDIAS, 2011).

Na natureza, o Cu ocorre nas formas de sulfetos, sulfatos, carbonatos e outros compostos, além de ocorrer na forma metálica (ADRIANO, 1986). O Cu possui forte afinidade pelo enxofre, portanto, seus principais minerais são a calcopirita (CuFeS_2); bornita (Cu_5FeS_4); calcocita (Cu_2S); e covellita (CuS) (BAKER; SENFT, 1995; KABATA-PENDIAS, 2011). Durante o intemperismo de sulfetos de Cu, esse elemento é incorporado em óxido e carbonato de minerais cuprita (Cu_2O); tenarita (CuO); malacaíta ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$); e azurita ($\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$). O Cu é frequentemente associado com esfalerita (ZnS); pirita (FeS); e galena (PbS). Seus minérios são comumente encontrados em rochas ígneas ácidas e vários depósitos sedimentares (KABATA-PENDIAS, 2011). A concentração de Cu associada com a MO é de aproximadamente 36% (ADRIANO, 1986).

Solos derivados de rochas ígneas e solos derivados de rochas formadas com serpentina podem conter elevadas concentrações de Cr (ADRIANO, 1986; KABATA-PENDIAS, 2011). A concentração total de Ni no solo é bastante variável e depende da rocha mãe, por exemplo, rochas formadas a partir de serpentina podem conter 100-7000 mg/kg de Ni e muitas vezes contêm elevada quantidade de Cr, Mg e Fe, porém baixas quantidades de Si e Ca (MCGRATH, 1995). Minerais de Cr são facilmente associados com piroxenos, anfíbolitos e micas; sendo que a cromita (FeCr_2O_4) e crocoíta (PbCrO_4) são minerais relativamente comuns (KABATA-PENDIAS, 2011).

3.2.2 MPT e mineração

Nos minérios ocorrem concentrações naturalmente altas de metais que podem ser aproveitados economicamente (ALLOWAY, 1995). MPT podem ser liberados naturalmente dos minérios contidos nas rochas por processos intempéricos ou erosivos, contudo, a atividade de mineração potencializa muito esta liberação por retirar do equilíbrio geoquímico natural massas de material rico em tais elementos (SALOMONS, 1995).

Durante o processo de mineração, a extração pode ocorrer em cavas a céu aberto, em minas subterrâneas ou em leitos de rio. Em quase todos os projetos, minérios metálicos estão enterrados sob uma camada de solo ou rocha que devem ser removidos ou escavados para permitir o acesso ao depósito de minério metálico (ELAW -

Environmental Law Alliance Worldwide, 2010). Estes resíduos de alto volume, às vezes contendo níveis significativos de substâncias tóxicas, são geralmente depositados no local, ou em pilhas sobre a superfície, ou como material de enchimento de valas abertas, ou dentro das minas subterrâneas (ELAW, 2010).

Apesar de minérios metálicos conterem elevada concentração de metais, é gerada uma grande quantidade de resíduos para extrair o metal do minério, por exemplo, de acordo com ELAW (2010), a quantidade de cobre de um minério rico neste material pode ser de apenas 0,25%. Para concentrar o metal, ou seja, separar a parte metálica da não-metálica, é necessário passar pela etapa de beneficiamento (ELAW, 2010) (descrito no item 3.1.2).

Além da geração do rejeito de beneficiamento, as demais etapas da mineração geram outros resíduos, como os estéreis, as cinzas do fumeiro e o resíduo do alto forno (escória).

No caso de materiais ricos em sulfetos, pode ocorrer a geração de drenagem ácida de mina (DAM), tanto na cava como nos resíduos (SALOMONS, 1995). O pré-requisito para a ocorrência de DAM é a geração de ácido em uma taxa superior à neutralização por materiais alcalinos no depósito, isto pode ocorrer através da presença de oxigênio e água e, uma taxa de precipitação superior à de evaporação (SALOMONS, 1995).

Ainda, as atividades de mineração e processamento do minério causam problemas, geralmente irreversíveis, nos sistemas terrestres e aquáticos, tais como: (i) mudanças em sistemas hidrológicos; (ii) transformações ocorrentes nos solos e nos corpos de água superficiais; (iii) contaminação dos solos e reservatórios de água superficiais; (iv) poluição atmosférica (RYBICKA, 1996).

De acordo com Salomons (1995), a dispersão dos metais tóxicos segue a seguinte rota, a partir das áreas mineralizadas até seu destino final como poluente: **Crosta Terrestre** (área mineralizada) → **Mineração** → **Refino** → **Uso na Sociedade Moderna** → **Resíduos** (superfície terrestre: locais de disposição de rejeitos).

Os depósitos de rejeitos e pilhas de estéril são um dos principais responsáveis pela dispersão dos MPT para o meio ambiente, por ficarem expostos à ação de agentes intempéricos e por conterem tais elementos (BOSCOV, 2008).

3.3 Propriedades do solo que influenciam o comportamento dos MPT

O comportamento químico dos metais no solo é bastante complexo e influenciado por diferentes tipos de reações, tais como adsorção, complexação, precipitação, oxidação e redução, que definem a biodisponibilidade desses elementos para as plantas. A solubilidade e lixiviação definem a disponibilidade desses elementos nos solos e, conseqüentemente, o seu potencial de risco para a saúde humana e para o meio ambiente. Alguns fatores que influenciam a mobilidade dos metais no solo são discutidos nos parágrafos a seguir.

O pH é a propriedade do solo que interfere de forma mais intensa na disponibilidade de metais, já que afeta a capacidade de complexação de metais em água, determinando quando um metal está precipitado ou dissolvido (ALLOWAY, 1995). Os MPT têm suas disponibilidades reduzidas quando ocorre a elevação do pH, em decorrência da formação de precipitados, do aumento da intensidade de adsorção aos colóides do solo e por conferir maior estabilidade aos complexos que se formam entre os metais e a fração húmica dos solos (ALLOWAY, 1995). Em geral, a capacidade de retenção do solo para a maioria dos MPT é aumentada com o aumento do pH, no entanto, As, molibdênio - Mo, selênio - Se e alguns estados de valência do Cr são exceções, que comumente são mais móveis em condições alcalinas (ADRIANO, 1986; ALLOWAY, 1995). Por outro lado, em ambientes de maior acidez, principalmente em solos com maior grau de intemperismo, onde os grupos funcionais de superfície dos componentes coloidais são na sua maioria dependentes do pH, a mobilidade dos íons metálicos é favorecida (RIEUWERTS et al., 1998).

De acordo com Rieuwerts et al. (1998), em condições de acidez, a adsorção é o processo mais importante na redução de íons metálicos da solução do solo e; em pH próximo da neutralidade, a complexação pode ser um mecanismo de imobilização adicional. A adsorção de metais pode ser significativa em pH entre 3-5 para o Pb e Cu, e em torno de 5-6,5 para o Zn e Cd. No entanto, adsorção de Cd já foi observada em valores de pH entre 3,7 e 4 (RIEUWERTS et al., 1998). A precipitação de sólidos insolúveis ocorre principalmente entre pH 6-7 para o Pb, Zn, Cd e Cu. Em teoria, quase nenhum metal é encontrado em solução quando pH é próximo de 6 e 7 (RIEUWERTS et al., 1998).

Reações redox em solos são controladas pela atividade de elétrons livre em solução aquosa, pE, que também pode ser expresso por Eh, potencial redox (HEIL; SPOSITO, 1997). A quantidade de água no solo influencia sua capacidade para MPT

através de reações de óxido-redução de natureza química ou biológica (ADRIANO, 1986). O potencial redox (Eh) de um solo interfere na valência dos metais, nas formas químicas que podem originar e, também no pH do solo. Assim, em função da forma de ocorrência do metal e do pH do meio, podem existir condições mais ou menos favoráveis à disponibilidade dos metais. Normalmente, quando predominam condições redutoras no solo, queda no nível de oxigênio e de íon H^+ livres, têm-se uma diminuição do potencial redox, resultando em aumento do pH. Esse fenômeno contribui para que haja redução da disponibilidade de metais, na medida em que originam formas menos solúveis desses elementos (ALLOWAY, 1995). Em condições redutoras, podem ser formados sulfetos de Cd, Zn, Ni, Co, Cu, Pb e Sn, estes sulfetos são bastante insolúveis; Mn e Fe são exceções, sendo mais solúveis em condições oxidantes (ADRIANO, 1986).

Chuan, Shu e Liu (1996) reportaram que a solubilidade de Pb, Cd e Zn aumentou em solos quando o potencial redox diminuiu. Um possível mecanismo proposto pelos autores para esta descoberta foi à dissolução de oxi-hidróxidos de Fe-Mn em condições redutoras resultando na liberação de metais adsorvidos.

De acordo com Alloway (1995), as reações de redução que ocorrem no solo são frequentemente catalisadas por microrganismos em determinadas condições de pH (3-10) e pE (+12,7 a -6,0), nestas condições ocorre escassez de oxigênio e prevalecem microrganismos anaeróbicos.

A CTC de um solo refere-se à densidade de cargas negativas presentes nas superfícies das suas frações coloidais e a carga de espécies metálicas em solução e na superfície de solo (EVANS, 1989; ALLOWAY, 1995). Tais cargas, de acordo com suas quantidades e características intrínsecas, conferem variação na capacidade do solo de adsorver cátions (ALLOWAY, 1995). A CTC do solo é dependente na quantidade e tipo de argila, MO e, óxidos de Fe, Mn e Al (ADRIANO, 1986). De acordo com Adriano (1986), a CTC pode ser vista como um indicador geral e imperfeito de componentes no solo (i.e., argilas, MO e óxidos de Fe, Mn e Al) que limitam a solubilidade de metais, ao invés de um fator específico que implica na disponibilidade destes metais. As cargas negativas da superfície podem ser dependentes do pH ou permanentes (RIEUWERTS et al., 1998). Com o intuito de manter a eletroneutralidade, as cargas negativas de superfície são balanceadas por uma mesma quantidade de cátions da solução do solo, e esta troca catiônica entre o balanço e os cátions em solução é reversível (ALLOWAY, 1995). Os cátions formam ligações eletrostáticas fracas com a superfície do solo e são facilmente trocáveis por outros cátions adsorvidos (EVANS, 1989).

Espera-se um comportamento competitivo entre os íons de metais por sítios de adsorção no solo, quando várias espécies estiverem associadas num mesmo resíduo contaminado (YONG; MOHAMED; WARKETIN, 1992; YONG, 2001). A seletividade de troca de íons na superfície carregada dos solos é em função da valência e dos raios iônicos dos elementos envolvidos. Os íons de mesma valência, porém com raios iônicos diferentes, possuem poder de troca mais elevado do que aqueles com tamanhos maiores, e assim, os cátions podem ser arranjados em uma série que retrata seu poder de substituição. Normalmente, os cátions tendem a se apresentarem arranjados na seguinte ordem de preferência de troca iônica: $\text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Th}^{4+}$ (EVANS, 1989; ALLOWAY, 1995; YONG, 2001).

A MO se acumula na superfície do solo principalmente devido à decomposição da vegetação. Embora a quantidade de MO seja, na maioria dos solos, inferior a 5%, sua importância na atenuação de contaminantes não deve ser relevada, mesmo que esta esteja presente em pequenas concentrações (YONG; MULLIGAN, 2004). A MO do solo é composta por substâncias húmicas e substâncias não-húmicas (RIEUWERTS et al., 1998). Substâncias húmicas são polieletrólitos com peso molecular moderadamente elevado formado a partir de reações de síntese secundária envolvendo microrganismos (ALLOWAY, 1995). A MO pode se ligar aos MPT através da quelatação ou da adsorção, sendo que os complexos formados podem ser solúveis ou insolúveis no solo (ADRIANO, 1986; EVANS, 1989; RIEUWERTS et al., 1998). Alguns MPT (Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, entre outros) possuem elevada afinidade com a MO do solo. Porém, de acordo com Rieuwerts et al. (1998) nem sempre existe uma conexão entre a MO e a fixação de MPT na fase sólida do solo, isto pode ser devido a tendência dos metais se ligarem com componentes orgânicos nas fases sólida e líquida do solo. Por exemplo, metais podem complexar com componentes orgânicos de baixo peso molecular como os ácidos fúlvicos, assim como com MO na fase sólida e com ligantes que possuem afinidade variável para adsorção na superfície do solo (RIEUWERTS et al., 1998).

A influência da textura do solo na solubilidade de metais é expressa em termos das frações de argila, silte e areia. Estes termos são definidos de acordo com o diâmetro das partículas, sendo que partículas com diâmetro - $d < 0,002$ mm são classificadas como argila, $0,002 \text{ mm} \leq d < 0,06$ mm são classificadas como silte e, $0,06 \text{ mm} \leq d < 2$ mm são classificadas como areia (Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT: NBR 7181, 1984). A alta afinidade de Pb e outros metais pela fração argila é devido a facilidade

de adsorção nesta fração, sendo que a ordem em termos de adsorção é argila > silte > areia (RIEUWERTS et al., 1998)

As argilas adsorvem íons metálicos através da troca iônica e adsorção específica. O processo da adsorção em argilas é iniciado pela adsorção de íons hidroxilas seguido da ligação entre o íon metálico na argila, que pode ser pela ligação no grupo hidroxila adsorvido ou no sítio criado pela remoção de próton (FARRAH; PICKERING, 1977).

Os minerais de argila, assim como os óxidos, hidróxido e óxi-hidróxidos, são produtos do intemperismo das rochas (YONG; MULLIGAN, 2004). De acordo com Dube et al. (2001 apud CAMPOS, 2010), a mineralogia da fração argila dos solos tropicais é constituída basicamente por argilominerais 1:1, como a caulinita, óxidos de Fe (hematita e goethita), óxidos de Mn, hidróxidos de Al (gibbsita) e menores teores de argilominerais 2:1, como as micas, vermiculita e esmectitas. Yong e MacDonald (1998 apud YONG; MULLIGAN, 2004) relacionaram intervalos de CTC e superfície específica (SE) com alguns minerais de argila que se enquadram a estes intervalos. Sendo assim, CTC no intervalo de 5-15 $\text{cmol}_c/100\text{g}$ corresponde à caulinita; 20-30 $\text{cmol}_c/100\text{g}$ (ilita); 10-40 (clorita e micas); 100-150 $\text{cmol}_c /100\text{g}$ (vermiculita); 80-100 $\text{cmol}_c /100\text{g}$ (montmorilonita).

Óxidos de Fe, Mn e Al, que são comumente denominados de óxidos hidratados, são importantes na definição do comportamento químico de metais no solo (ALLOWAY, 1995). Os óxidos de Fe, Mn e Al ocorrem na fração argila como uma cobertura em filossilicatados e cristais e, podem ser mais abundantes que minerais de argila em solos tropicais (ALLOWAY, 1995; RIEUWERTS et al., 1998). Óxidos de Fe e Mn podem precipitar e adsorver cátions, incluindo Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, vanádio (V) e Zn. Isto ocorre devido a uma carga dependente do pH, que geralmente é negativa em condições alcalinas e positiva em condições ácidas, no entanto, o pH para o qual não existem cargas, chamado de ponto de carga zero (PCZ), varia para cada mineral de óxido hidratado (ALLOWAY, 1995). Na forma pura, o PCZ para os óxidos de Fe está entre 7-10 e para os óxidos de Al está entre 8-9,4, no entanto, quando misturados com argilas no solo, os valores de PCZ normalmente são mais baixos (ALLOWAY, 1995). De acordo com observação feita por McKenzie (1980), a absorção de Pb por óxidos de Mn pode ser até 40 vezes superior do que em óxidos de Fe. A adsorção específica por óxidos hidratados é conforme a seguinte ordem de preferência: $\text{Pb} > \text{Cu} \gg \text{Zn} > \text{Cd}$ (MCKENZIE, 1980).

De acordo com as condições ambientais (pH, Eh, temperatura) e a composição dos solos, os metais podem ser retidos sob a forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos,

cátions trocáveis e ou confinados à matéria orgânica. As características de retenção diferem entre os metais e entre os tipos de solo, pois a preferência de adsorção entre as espécies metálicas não é igual para os diferentes tipos de solo. É necessário entender os mecanismos de adsorção envolvidos na retenção de MPT e o papel dos vários constituintes, tanto no solo quanto do contaminante (YONG; MOHAMED; WARKETIN, 1992).

3.3.1 Mobilidade dos MPT nos solos

Na maior parte, o Pb é retido fortemente ao solo, principalmente devido a sua adsorção à MO do solo, e muito pouco é transportado para águas superficiais ou profundas (KABATA-PENDIAS, 2011). São vários os fatores que interferem no transporte do Pb dentro do solo e na disponibilidade do metal, tais como pH, composição mineral do solo, quantidade e tipo de MO, presença de colóides inorgânicos e óxidos de Fe e características de troca iônica (SESA, 2008). Segundo *United States Environmental Protection Agency* - USEPA (1986), no solo, o Pb tem a tendência para complexação e precipitação, e sua transformação depende do tipo de solo. Em solos com alto teor de MO e pH entre 6 e 8, o Pb pode formar complexos orgânicos insolúveis. Caso o solo apresente menos MO na mesma faixa de pH, pode ocorrer a formação de óxidos e hidróxidos ou o Pb pode precipitar como carbonato e fosfato (USEPA, 1986). Na faixa de pH entre 4 e 6, os complexos orgânicos de Pb tornam-se solúveis, percolando ou sendo adsorvidos pelas plantas. Ainda, conforme NSF (1977) apud SESA (2008), o movimento vertical do Pb e seus componentes inorgânicos, do solo para as águas subterrâneas, por lixiviação, é muito lento sob a maioria das condições naturais, exceto para condições de elevada acidez.

Segundo Adriano (1986), os fatores que afetam a mobilidade e a disponibilidade do Zn no solo são: (i) pH, (ii) Eh e (iii) MO. Embora o Zn seja muito móvel na maioria dos solos, frações de argila e o teor de MO são capazes de imobilizar fortemente o Zn, principalmente em meios neutros a alcalinos (PEGANOVA; EDLER, 2004 apud KABATA-PENDIAS, 2011). Em relação ao Eh, tem-se que o potencial redox também influencia na solubilidade do Zn e, portanto, na disponibilidade para o meio ambiente. Em solos constantemente encharcados, relativamente insolúveis, o sulfeto de Zn pode ser formado sob fortes condições de redução (ADRIANO, 1986). O Zn também pode se ligar a uma estrutura de silicato (por exemplo, montmorilonita), e conseqüentemente se tornar bastante imóvel (KABATA-PENDIAS, 2011). Na solução do solo, o Zn ocorre na forma

livre e de íons complexados, como cátions: Zn^{2+} , $ZnCl^+$, $ZnOH^+$, $ZnHCO_3^+$; e como ânions: ZnO_2^{2-} , $Zn(OH)_3^-$, $ZnCl_3^-$; complexos de Zn-MO também podem ser encontrados na solução do solo (KABATA-PENDIAS; SADURSKI, 2004 apud KABATA-PENDIAS, 2011).

Os fatores que afetam a mobilidade e a disponibilidade do Cd são (i) pH; (ii) CTC; (iii) MO; (iv) Eh e (v) espécies de plantas e culturas (ADRIANO, 1986). Kabata-Pendias (2011) também cita a textura do solo como sendo um fator governante no teor de Cd no meio, a concentração de Cd aumenta em frações mais finas; no entanto, Corami et al. (2008 apud KABATA-PENDIAS, 2011) observaram que a adsorção do Cd em hidroapatita diminui na presença de outros metais (Cu, Zn e Pb). Em relação ao pH, em meios neutros a alcalinos, o Cd é absorvido no solo e se torna imobilizado ou adsorvido pela MO (KABATA-PENDIAS, 2011). O Eh também influencia a mobilidade do Cd no solo, por exemplo, em fortes estados de oxidação, o Cd é mais comum na forma de CdO e $CdCO_3$, sendo comumente fixado por fosfatos (KABATA-PENDIAS, 2011).

3.4 Métodos utilizados para investigar a solubilidade e transporte de MPT no solo

De acordo com McGowen e Basta (1991), os métodos utilizados para investigar a solubilidade e a mobilidade dos metais oriundos de atividades de mineração e fundição em solos contaminados incluem: (i) avaliar a distribuição dos metais em perfis de solo; (ii) monitorar as propriedades mineralógicas dos contaminantes para determinar a dissolução e o transporte; (iii) uso de métodos de partição química para indicar os constituintes responsáveis pela sorção e liberação de metais; e (iv) uso de experimentos de percolação e monitoramento de água no ambiente para determinar o impacto de regimes de contaminação específicos.

A distribuição dos contaminantes metálicos em profundidade no perfil de solo pode indicar a mobilidade relativa dos metais que inicialmente foram depositados na superfície. Estudos envolvendo a distribuição de metais no perfil do solo frequentemente envolvem amostragens profundas de solo, com divisões incrementais em profundidades específicas para a realização de análises químicas (MCGOWEN; BASTA, 1991). A distribuição de metais no perfil em profundidade e outras propriedades químicas são então investigadas para determinar as propriedades químicas do solo que contribuem para a retenção ou transporte do metal (MCGOWEN; BASTA, 1991).

Métodos mineralógicos podem ser utilizados para estimar o potencial de liberação e transporte de metais oriundos resíduos de mineração e fundição. Nesta abordagem, a solubilidade potencial e mobilidade de um metal contaminante são estimadas de acordo com a forma mineral do contaminante. Quando formas minerais específicas são determinadas, a solubilidade nas condições variadas de solo e ambientais pode ser relacionada com a liberação e o transporte (MCGOWEN; BASTA, 1991). O pressuposto é que a concentração de metal é controlada pelo produto de solubilidade (K_{ps}) do mineral. Produtos de solubilidade são utilizados para computar a concentração de um soluto em equilíbrio com uma fase sólida (precipitado ou mineral). Rejeitos com baixos valores de K_{ps} devem ser menos solúveis e, portanto, devem diminuir o potencial de liberação e transporte dos metais (MCGOWEN; BASTA, 1991).

Traços metálicos de fase sólida podem ser determinados direta ou indiretamente. Os métodos indiretos são previsões qualitativas baseados nas atividades das espécies em solução e sua entrada em modelos de equilíbrio químico ou a plotagem das atividades em solubilidade, fase ou diagramas de atividade-raio (MCGOWEN; BASTA, 1991). Os métodos diretos utilizam instrumentos como espectroscópicos de difração de raios X (DRX) ou microscopia eletrônica de varredura acoplada com análise de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) para determinar os componentes minerais (MCGOWEN; BASTA, 1991).

Além da mineralogia, os fatores individuais do sítio de contaminação também são importantes. O efeito do estado de oxidação na solubilidade de sulfatos metálicos é bem conhecida (MCGOWEN; BASTA, 1991 apud NORDSTROM, 1982). A produção de águas ácidas e efluentes enriquecidos com metais a partir da oxidação de minérios e rejeitos sulfetados muitas vezes ocorre em torno dos locais de fundição e mineração (MCGOWEN; BASTA, 1991). Considerações sobre o controle mineralógico na solubilidade e transporte de metais devem levar em conta os efeitos do potencial redox, intemperismo, co-contaminantes, e as condições do local. Muitas minas e fundições contêm resíduos amorfos que são muito difíceis ou impossíveis de se caracterizar através de métodos diretos mineralógicos. Lançamento e transporte potencial de metais a partir de resíduos amorfos devem ser investigados através de métodos indiretos mineralógicas ou outras técnicas (MCGOWEN; BASTA, 1991).

No caso da área de estudo, não há a formação de DAM, devido a presença de carbonatos (RAIMONDI, 2014).

3.4.1 *Fracionamento químico*

O uso de partição química ou fracionamento sequencial para determinar a concentração de metais presentes em frações específica de solo tem sido utilizado para determinar o movimento de metais em perfis de solo. Em muitos esquemas de extração sequencial, a força dos sais e ácidos envolvidos é aumentada para extrações sucessivas da mesma amostra de solo. Na extração sequencial, um grupo de reagentes é utilizado para distinguir os cátions metálicos ligados e associados a diferentes formas químicas do solo, a saber: cátions metálicos solúveis, trocáveis, adsorvidos especificamente aos óxidos de Al, Fe, Mn e MO e os oclusos (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009). De acordo com Tessier, Campbell e Bisson (1979), o material sólido pode ser fracionado em formas específicas, a qual pode ser seletivamente extraída pelo uso de reagentes apropriados.

Os extratores utilizados são baseados em soluções salinas, tamponadas ou não. Os sais neutros extraem, principalmente a fração de cátion trocável, embora, em alguns casos a habilidade complexante do ânion passa a influir na extração (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009).

Segundo Cardoso Fonseca e Ferreira da Silva (1998), os fatores que influenciam o sucesso de um procedimento de extração sequencial são: propriedades químicas do agente de extração; sua eficiência de extração; os parâmetros experimentais; a escolha e a ordem do reagente ou mistura no procedimento de extração. A avaliação da mobilidade e biodisponibilidade dos MPT nos solos utilizando um procedimento de extração sequencial pressupõe que a mobilidade e a biodisponibilidade diminuem na ordem da extração, o que implica que os metais nas frações trocáveis e ligada a carbonatos são mais móveis e biodisponíveis (ANJU; BANERJEE, 2011).

Diversos métodos de extração sequencial foram desenvolvidos principalmente nos últimos 40 anos. Algumas das metodologias descritas na literatura para a extração sequencial de metais são apresentadas no Quadro 3.

A dificuldade de se comparar os resultados de estudos de extração deve-se ao grande número de métodos de extração sequencial existente (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009). Além disso, a extração sequencial possui alguns problemas como a não-seletividade dos extratores e a redistribuição como resultado da readsorção dos metais dissolvidos sobre a fase sólida remanescente durante a extração (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009).

Quadro 3 - Sumário de algumas metodologias utilizadas para extração sequencial de metais. Adaptado de Yong (2001) e Amaral Sobrinho, Barra e Lã (2009).

Autores	Móvel	Carbonatos	Adsorvido na superfície	Oxidável	Reduzível	Óxidos de Fe-Al amorfos	Óxidos de Mn	Óxidos de Fe pouco cristalino	Óxidos de Fe cristalino	Óxidos de Fe-Mn	Óxidos de Al cristalino e minerais 1:1 e 2:1	Orgânica	Residual
Chester e Hugues (1967)	NH ₃ OHCl + CH ₃ OOH	NH ₃ OHCl + CH ₃ COOH	-	-	-	-	-	-	-	NH ₃ OHCl + CH ₃ COOH	-	-	-
Tessier, Campbell e Bisson (1979)	MgCl ₂	NaOH/HOAc	-	-	-	-	-	-	-	NH ₂ .CHI em 25% de HOAc	-	H ₄ -H ₂ O/ HNO ₃ + NH ₄ OAc	HF + HClO ₄
Emmerich et al. (1982)	KNO ₃	Na ₂ EDTA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaOH	HNO ₃
Gibson e Farmer (1986)	KNO ₃	Na ₂ EDTA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaOH	HNO ₃
Yanful, Quigley e Nesbitt (1988)	MgCl ₂ + Ag tiouréia	CH ₃ COONa + CH ₃ COOH	-	-	-	-	-	-	-	NH ₂ OH. HCl	-	Sulfetos + H ₂ O ₂ + HNO ₃	HNO ₃ + HClO ₄ + HF
Clevenger (1990)	MgCl ₂	NaOAc/HOAc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	HNO ₃ /H ₂ O ₂	HNO ₃
Belzile, Lecomte e Tessier (1989)	MgCl ₂	CH ₃ COONa/ NH ₂ OH.HCl/ HNO ₃	-	-	-	-	NH ₂ OH. HCl/ HNO ₃ , NH ₄ OAc/ HNO ₃	-	-	-	-	Sulfetos + H ₂ O ₂ / HNO ₃ , NH ₄ OAc/ HNO ₃	-
Engler et al. (1977)	NH ₄ OAc	NH ₂ OH.HCl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	H ₂ O ₂ / HNO ₃	Na ₂ S ₂ O ₄ / HF/HNO ₃
Continuação do Quadro 3 na próxima página													

Continuação do Quadro 3 - Sumário de algumas metodologias utilizadas para extração sequencial de metais. Adaptado de Yong (2001) e Amaral Sobrinho, Barra e Lã (2009).													
Yong, Galvez-Cloutier e Phadungchewit (1993)	KNO ₃	NaOAc.HCl	-	-	-	-	-	-	-	NH ₂ OH.HCl	-	H ₂ O ₂	HF/HClO ₄ + HCl
Silveira et al. (2006)	CaCl ₂	-	NaOAc (pH = 5)	-	-	-	NH ₂ OH/HCl (pH=2)	Ácido oxálico + NH ₄ oxalato (pH=3)	HCl	-	-	NaOCl (pH = 8,5)	HNO ₃ + HCl
Anhstrong e Parker (2009)	Sr(NO ₃) ₂	NaOAc (pH = 5)	-	NaOCl (pH = 8,5)	NH ₄ oxalato + ácido oxálico + ácido ascórbico (pH = 3)	-	-	-	-	-	-	-	HNO ₃ + HCl
Kummer et al. (2011)	Ca(NO ₃) ₂	NaOAc (pH = 5)	-	-	-	NH ₄ oxalato + ácido oxálico + ácido ascórbico	-	-	-	-	NaOH	NaClO	HNO ₃ + HF + H ₂ O ₂ (30%)

- etapa não considerada

3.5 Microrganismos no solo

Microrganismos são organismos vivos que só podem ser visualizados com auxílio do microscópio, neste grupo estão incluídos organismos unicelulares e multicelulares. Este grupo é bastante diverso e, inclui todas as bactérias, arqueias, a maioria dos protozoários, fungos, e certos animais microscópicos. Os microrganismos são importantes ecologicamente, pois são os produtores, consumidores e transportadores do ecossistema solo, e, portanto, estão envolvidos no fluxo de energia e na ciclagem de elementos químicos (KABATA-PENDIAS, 2011).

Segundo McBride (2007), nos solos são observados materiais bio-orgânicos, que incluem plantas, bactérias fungos, algas e biofilmes em ativo crescimento ou em decomposição. A abundância de microrganismos nos solos superficiais varia de acordo com as suas características e condições climáticas, podendo chegar a até 20% do total da biota desse sistema (KABATA-PENDIAS, 2011).

De acordo com Doelman (1995), as características do solo e do sedimento influenciam a microbiota local. O autor cita principalmente a capacidade de penetração de oxigênio; a salinidade e a composição qualitativa e quantitativa de nutrientes; o pH e a temperatura do solo como principais fatores do solo que influenciam a microbiota local. O gradiente de oxigênio em solos varia principalmente com o tipo de solo e de acordo com a atividade exercida sobre ele, solos podem variar de totalmente óxicos até ambientes anaeróbicos. A salinidade e a presença de nutrientes no solo influenciam a composição química, física e microbiana, tendo efeito direto no metabolismo microbiano. O pH do solo e sedimentos varia de 3 a 10, no entanto, as bactérias são mais dominantes e ativas em ecossistemas de pH neutro e alcalino, enquanto fungos são mais ativos em condições ácidas. As temperaturas das camadas de solo mais superficiais podem variar intensamente em pequenos períodos de tempo, afetando diretamente a microbiota do solo.

Os microrganismos ocupam aproximadamente 0,5% do espaço poroso do solo, no entanto, essa porcentagem aumenta significativamente no solo rizosférico devido a maior disponibilidade de substrato. A maioria dos microrganismos está morta ou em dormência no solo não rizosférico, em vista da ausência de substratos orgânicos e ambiente físico-químico favorável. Materiais húmicos geralmente não são fonte de energia prontamente disponível devido à sua alta complexidade, porém são importantes como reserva de C, N, P e outros elementos (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Assim, a presença de um microrganismo em determinado solo é função das condições ambientais dominantes e de sua genética. O sucesso de um microrganismo em qualquer habitat é função da extensão e rapidez de suas respostas fisiológicas às condições ambientais predominantes. Alguns microrganismos podem sobreviver em condições extremas de salinidade, temperatura, pressão e pH. (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Em condições de nutrição reduzida a razão entre a superfície e volume do microrganismo aumenta, as células ficam mais alongadas formando ocasionalmente filamentos, com o intuito de aumentar a superfície de contato com o solo e ter maior acessibilidade aos nutrientes. Em condições de seca, ocorre o inverso, a razão diminui e as células se tornam esféricas para diminuir perdas de água (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). Ainda, como um mecanismo de defesa, algumas bactérias formam endósporos capazes de permanecerem em estado latente em condições ambientais adversas (TORTORA; FUNKE; CASE, 2012).

A parede celular das bactérias pode ser um fator limitante para sua sobrevivência e conseqüente dominância em determinados ambientes. Por exemplo, células Gram-positivas³ são mais abundantes em solos não rizosférico, provavelmente devido a maior espessura de sua parede celular (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

O estudo da comunidade microbiana em solos pode apresentar diversas respostas em relação à qualidade do solo. Alguns autores já utilizaram bactérias específicas como bioindicadores (ZAKARIA; JAAPAR; AHMAD, 2004; SUMAMPOUW; RISJANI, 2014). Apesar de bactérias serem mais difíceis de manipular, devido à necessidade de ambientes esterilizados e condições adequadas para seu crescimento, elas são capazes de acumular contaminantes como MPT podendo ser utilizadas na biorremediação de áreas contaminadas (ZAKARIA; JAAPAR; AHMAD, 2004). Além disso, algumas bactérias são encontradas tipicamente em ambientes contaminados, como é o caso da *Escherichia coli*, *Streptococcus* sp., *Pseudomonas* sp., *Vibrio* sp., *Clostridia* sp., *Bifidobacterium pseudolongum*, *Arcobacter* sp., *Thiobacillus* sp., entre outras bactérias que são utilizadas como indicadores de poluição causada por fezes, resíduos sólidos, MPT e óleo (SUMAMPOUW; RISJANI, 2014).

Para utilizar bactérias como bioindicadores da qualidade do solo é importante ter conhecimento da comunidade presente no solo não alterado, no entanto, nem sempre isto

³ Bactérias Gram-positivas são capazes de reter o corante violeta durante o teste de tingimento de Gram. Isto ocorre devido à grande quantidade de peptidoglicano em sua parede celular. Bactérias Gram-negativas não retêm o corante violeta por possuírem uma parede celular menos espessa de peptidoglicano (KRIEG, 2004).

é possível. Na maioria das vezes o ambiente já está alterado, o que provavelmente favoreceu algumas espécies.

Alguns estudos foram realizados visando correlacionar os filos com os tipos de vegetação presente em diferentes áreas do Brasil. Moreira (2013) verificou que a ocorrência de representantes pertencentes aos filos Proteobacteria, subdivisão Alphaproteobacteria e Deltaproteobacteria foi maior em solos de floresta no estado de São Paulo, enquanto Acidobacteria e Firmicutes foram mais frequentes em solos de cana-de-açúcar. Silva (2012) ao analisar a microbiologia de solos do cerrado observou que a partir das análises de pirosequenciamento dos fragmentos do gene RNAr 16S das amostras de DNA do solo foi possível identificar dominância de bactérias pertencentes aos filos Acidobacteria, Verrucomicrobia, Proteobacteria e AD3. Silva (2012) também concluiu que existem diferenças na comunidade bacteriana do solo das áreas amostradas em função da conversão do uso do solo para cultivo de pastagens e também com o plantio de espécies arbóreas na pastagem; para a área de cerrado nativo foi verificado padrão diverso de distribuição dos filos. Portanto, a condição do meio (tipos de uso, vegetação e características do solo) é determinante na dominância de bactérias pertencentes a diferentes filos presentes no solo.

3.6 MPT e microrganismos

Quando os solos estão contaminados com MPT, inúmeros processos biológicos são provocados, alguns dos quais são defesas contra a toxicidade do metal. Estes podem ter o efeito de aumentar a mobilidade do metal ou, inversamente, aumentar o sequestro e a retenção nos solos (MCBRIDE, 2007). Consequentemente, existem reações positivas e negativas em relação à resposta microbiológica frente à contaminação de solos com MPT.

Manifestações dos efeitos de MPT em microrganismos foram comprovadas em diversas funções vitais, como crescimento, adesão, morfologia e atividades bioquímicas, respiração, fixação de nitrogênio e nitrificação, mineralização de nitrogênio e fósforo (SCHULIN; GEIGER; FURRER, 1995). De acordo com Kabata-Pendias (2011), baixas concentrações de MPT estimulam o crescimento bacteriano no solo, no entanto, elevadas concentrações são prejudiciais ao crescimento, sendo normalmente mais tóxicos às bactérias que fixam nitrogênio livre e às bactérias nitrificantes.

A presença de elementos como Ag, Hg, Mo, Cr, As, Zn, Ni, Sn, Pb, entre outros pode inibir a taxa de mineralização de nitrogênio (N) em solos, podendo reduzir a

quantidade de N derivado de MO disponível para a vegetação (LIANG; TABATAI, 1977). Além disso, a elevada concentração de metal pode também diminuir a respiração do solo e a taxa de crescimento de bactérias e fungos (RAJAPAKSHA; TOBOR-KAPŁON; BÅÅTH, 2004).

Embora, os microrganismos sejam sensíveis a deficiência ou excesso de metais potencialmente tóxicos, eles conseguem se adaptar a concentrações elevadas destes elementos em seu habitat (KABATA-PENDIAS, 2011). Interações entre micróbio e minerais de argila são responsáveis pela redução biológica de Fe^{3+} , sendo que este possui grande afinidade com os sítios de complexação e, portanto, aumentam a imobilização de cátions em ambientes naturais (JAISI; DONG; MORTON, 2008). Além disso, a parede celular das bactérias Gram-positivas pode atuar como um eficiente quelante de metais (GADD, 1990).

Alguns elementos como As, Hg, Se, tálio (Tl), Pb e índio (In) podem ser metilados biologicamente em solos (ALLOWAY, 1990). No entanto, processos abióticos de metilação também podem ocorrer em solos (KABATA-PENDIAS, 2011). De acordo com Doelman (1995), a metilação microbiana de Hg em ambientes aquáticos é um mecanismo de defesa dos microrganismos para evitar envenenamento por Hg, no entanto, o metilmercúrio gerado é pelo menos 100 vezes mais tóxico para peixes do que o Hg.

Microrganismos podem mobilizar os metais através de lixiviação autotrófica ou heterotrófica, quelação por metabólitos microbianos e sideróforos (composto orgânico que atua na captação de Fe por bactérias), e metilação, que pode resultar em volatilização. Estes processos podem promover a dissolução de compostos metálicos e minerais insolúveis, incluindo óxidos, fosfatos, sulfetos e minérios metálicos mais complexos, e desorção de espécies metálicas de sítios de troca, como minerais de argila ou MO do solo (GADD, 2004).

Além da ação direta do microrganismo sobre o contaminante, algumas bactérias, semelhantes a *Pseudomonas aeruginosa*, são produtoras naturais de biosurfatantes, como o di-ramnolípideo, que podem causar a movimentação de metais no solo. Juwarkar et al. (2007) observaram movimentação de 92% de Cd e 88% de Pb na presença de di-ramnolípideo, em ensaios de coluna com duração de 36 horas.

De acordo com Gadd (1990), Gadd (2004), Le Cloirec e Andrès (2005) e McBride (2007) os microrganismos podem responder a presença de metais no ambiente a fim de modificar a mobilidade e toxicidade do MPT, a partir das seguintes respostas biológicas: (i) precipitação, complexação e cristalização extracelular; (ii) biossorção por produtos

derivados de microrganismos; (iii) acumulação intracelular dependente do metabolismo microbiano; (iv) deposição intracelular; (v) transformações redox; (vi) aumento de MO; (vii) geração de compostos quelantes de metais; (viii) liberação de metal na forma volátil; e (ix) ligação de metais em parede celular e minerais biogênicos.

(i) Precipitação, complexação e cristalização extracelular: muitos polissacarídeos expelidos por bactérias são eficientes agentes na retenção de metais. A produção de sulfeto de hidrogênio pode levar a precipitação de sulfetos metálicos dentro ou fora da superfície celular. Depósitos cristalinos de muitos elementos como Au, U e Mn, já foram observados em microrganismos variados;

(ii) Biossorção por produtos derivados de microrganismos: os potenciais agentes biosorptivos nas paredes fúngicas incluem mananos, glicanos, quitina, quitosana e melanina;

(iii) Acumulação intracelular dependente do metabolismo microbiano: a absorção de íons metálicos dependente do metabolismo é normalmente um processo mais lento do que a biossorção, embora quantidades maiores de metal possam ser acumuladas por este meio em alguns organismos. O transporte de íons metálicos para células microbianas é inibido por baixas temperaturas, inibidores metabólicos e ausência de uma fonte de energia. As taxas de absorção são influenciadas pelo estado metabólico das células e pela composição do meio externo. A maioria dos mecanismos de transporte de metais parece depender do gradiente eletroquímico do próton através da membrana celular que tem um componente químico, o gradiente de pH, (ΔpH) e o potencial de membrana ($\Delta\Psi$). O potencial de membrana parece ser responsável pelo transporte eletroforético de cátions mono- e divalentes em fungos, embora outros gradientes também possam estar envolvidos. Em alguns casos, a absorção intracelular pode ocorrer por difusão, particularmente quando os efeitos tóxicos levam a alterações na permeabilidade da membrana;

(iv) Deposição intracelular: após a captação em células, os metais podem ser compartimentalizados e/ou convertidos em formas mais inócuas por ligação ou precipitação. Outra resposta microbiana comum é a síntese de proteínas intracelulares de ligação aos metais. Este mecanismo foi registrado em bactérias, cianobactérias, algas, fungos e leveduras;

(v) Transformações redox: microrganismos podem mobilizar metais, metaloides e compostos organometálicos através de processos de redução e oxidação;

- (vi) Aumento de MO: contaminação por MPT em solo reduz a habilidade dos organismos do solo decompor complexos orgânicos (lignina e celulose), causando um aumento da MO do solo, especialmente materiais fibrosos e potencialmente imobilizando os metais;
- (vii) Geração de compostos quelantes de metais: o estresse causado por MPT provoca a geração de metalotioneínas e fitoquelatinas (proteínas de baixo peso molecular com cisteína), além de outras substâncias orgânicas complexadoras de metal ou metaloide (por exemplo, ácido cítrico, fitina, polímeros) por micróbios e plantas, potencialmente mobilizando metais por efluxo ativo, ou sequestrando-os em formas desintoxicadas dentro das células;
- (viii) Liberação de metal na forma volátil: a atividade biológica pode converter metais e metaloides em formas voláteis e liberá-los para a atmosfera. Isso ocorre nos solos pela metilação microbiana de Hg, Se, As e Sn, um processo que pode ser visto como um mecanismo biológico de autodefesa. Em muitos casos, no entanto, o metal é convertido em uma forma mais tóxica;
- (ix) Ligação de metais em parede celular e minerais biogênicos: o acúmulo de metais nas paredes celulares bacterianas e fúngicas ou em óxidos biogênicos de Fe e Mn, pode potencialmente imobilizar metais. Paredes celulares possuem maior capacidade de ligação com vários MPT, tais como Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, do que argilas.

O estudo de comunidades microbianas visando verificar o impacto causado por estresse antropogênico em habitats naturais vem aumentando (ELLIS et al., 2003). Além disso, o estudo de microrganismos resistentes a MPT tem recebido atenção como alternativa para remediação de áreas contaminadas (GADD, 2004; LE CLOIREC; ANDRÈS, 2005; FRANÇOIS et al., 2011). A biomassa de bactérias (viva ou morta) pode ser utilizada para biossorção de MPT. Este método consiste na imobilização do metal pela biomassa a partir de diferentes mecanismos físico-químicos, como adsorção, complexação na superfície, troca iônica ou precipitação na superfície (LE CLOIREC; ANDRÈS, 2005). Bactérias também vêm sendo utilizadas como bioindicadores da contaminação por MPT devido a sua capacidade de acumular metais e por sobreviverem em ambientes adversos com variações de temperatura, pH e oxigênio disponível (ZAKARIA; JAAPAR; AHMAD, 2004).

Como comentado anteriormente, é extremamente importante determinar modificações causadas nas populações e atividades microbianas em áreas contaminadas. Assim, conforme observado no Quadro 4, alguns autores já detectaram microrganismos

em solos e sedimentos contaminados por MPT, principalmente via métodos de cultura independente.

Quadro 4 - Microrganismos encontrados em solos e sedimentos contaminados com MPT.

Autor	Microrganismos predominantes	Metal
Piotrowska-Seget, Cycón e Kozdrój (2005)	<i>Flavobacterium</i> , <i>Variovorax paradoxus</i> , <i>Pseudomonas gladioli</i> , <i>Methylobacterium mesopilicum</i>	Zn, Cd
Rastogi et al. (2011)	<i>Devosia</i> , <i>Rhodoplanes</i> e <i>Bradyrhizobiaceae</i>	As, Cd, cobalto (Co), Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, urânio (U)
Haller et al. (2011)	<i>Dechloromonas</i>	Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Hg
Altimira et al. (2012)	<i>Sphingomonas</i>	Cu
Kudo et al. (2013)	<i>Anaeromyxobacter</i> sp., <i>Sedimentibacter</i> sp., <i>Geobacter</i> sp.	As
Reis et al. (2013)	<i>Devosia</i> , <i>Fusobacteria</i> , <i>Spirochaetes</i> , <i>Armatimonadete</i> , <i>Chloroflexi</i>	As, Cu, Pb, Zn
Pereira, Vicentini e Ottoboni, (2015)	<i>Meiothermus</i> , <i>Sphingomonas</i> , <i>Rhodoplanes</i> , <i>Bradyrhizobium</i> , <i>Flavisolibacter</i>	Cu
Touceda-Gonzalez et al. (2015)	<i>Kaistobacter</i> sp., <i>Rhodoplanes</i> , <i>Sphingomonas</i> sp., <i>Mycoplana</i> sp., <i>Mycobacterium</i> , <i>Bacillus</i> , <i>Solibacillus</i> , <i>Bradyrhizobium</i> sp., <i>Burkholderia</i> sp., <i>Variovorax</i> sp., <i>Achromobacter</i> , <i>Acinetobacter</i> sp., <i>Erwinia</i> sp., <i>Staphylococcus</i> sp., <i>Aerococcus</i> sp., <i>Streptococcus</i> sp., <i>Deinococcus</i> , <i>Nitrososphaera</i>	Pb, Zn

No caso da área de estudo, Barros et al. (2010) mediram a respiração do solo e realizaram a contagem de unidades formadoras de colônia (UFC) no solo superficial coletado próximo da usina Plumbum em Adrianópolis (PR). Os autores verificaram para as amostras de solos coletadas em maio (com maiores concentrações de Pb), menor população e atividade microbiana, e maior presença de bactérias esporuladas⁴.

3.7 Índices de diversidade microbiana

Biodiversidade representa a variedade e heterogeneidade de organismos. Tipicamente o foco é em diversidade de espécies, mas diversidade química e genética também é importante e informativa. Mesmo após decidir qual índice utilizar, quantificar

⁴ Bactérias esporuladas ou esporuláveis são bactérias que formam endósporos. A formação de endósporos ocorre quando as bactérias esporuladas estão em condições ambientais adversas. Os endósporos bacterianos são capazes de permanecer em estado latente, desidratados, por longos períodos de tempo e sobreviver em condições de escassez de umidade, temperatura elevada, presença de ácidos e álcalis e falta de nutrientes (TORTORA; FUNKE; CASE, 2012).

a biodiversidade permanece problemático, pois nenhum índice sumariza adequadamente o conceito (MORRIS et al., 2014).

A diversidade da comunidade microbiana é um índice de qualidade do solo sensível, que pode mudar de acordo com a quantidade de MPT no solo (QU et al., 2011). Elevadas concentrações de MPT podem impactar negativamente a atividade microbiana. Por exemplo, elevada concentração de metal pode diminuir a respiração do solo e a taxa de crescimento de bactérias e fungos (RAJAPAKSHA; TOBOR-KAPŁON; BÅÅTH, 2004). Manifestações dos efeitos de MPT em microrganismos foram comprovadas em diversas funções vitais, como crescimento, adesão, morfologia e atividades bioquímicas, respiração, fixação de nitrogênio e nitrificação, mineralização de nitrogênio e fosforo (SCHULIN; GEIGER; FURRER, 1995).

A Riqueza (R), ou número de espécies ou atributos presente, é a medida mais simples para representar a diversidade (WHITTAKER, 1972). A abundância de espécies é importante para medir a diversidade, e a abundância proporcional de espécies pode ser incorporada em índices que representam a diversidade (MORRIS et al., 2014). O índice mais simples que incorpora a abundância proporcional foi proposto por Berger e Parker (1970). Por meio deste índice tem-se a abundância proporcional apenas da espécie predominante na população (BERGER; PARKER, 1970). No Quadro 5 é sumarizado os principais índices de diversidade utilizados e sua descrição.

Quadro 5 – Equação e descrição dos principais índices de diversidade.

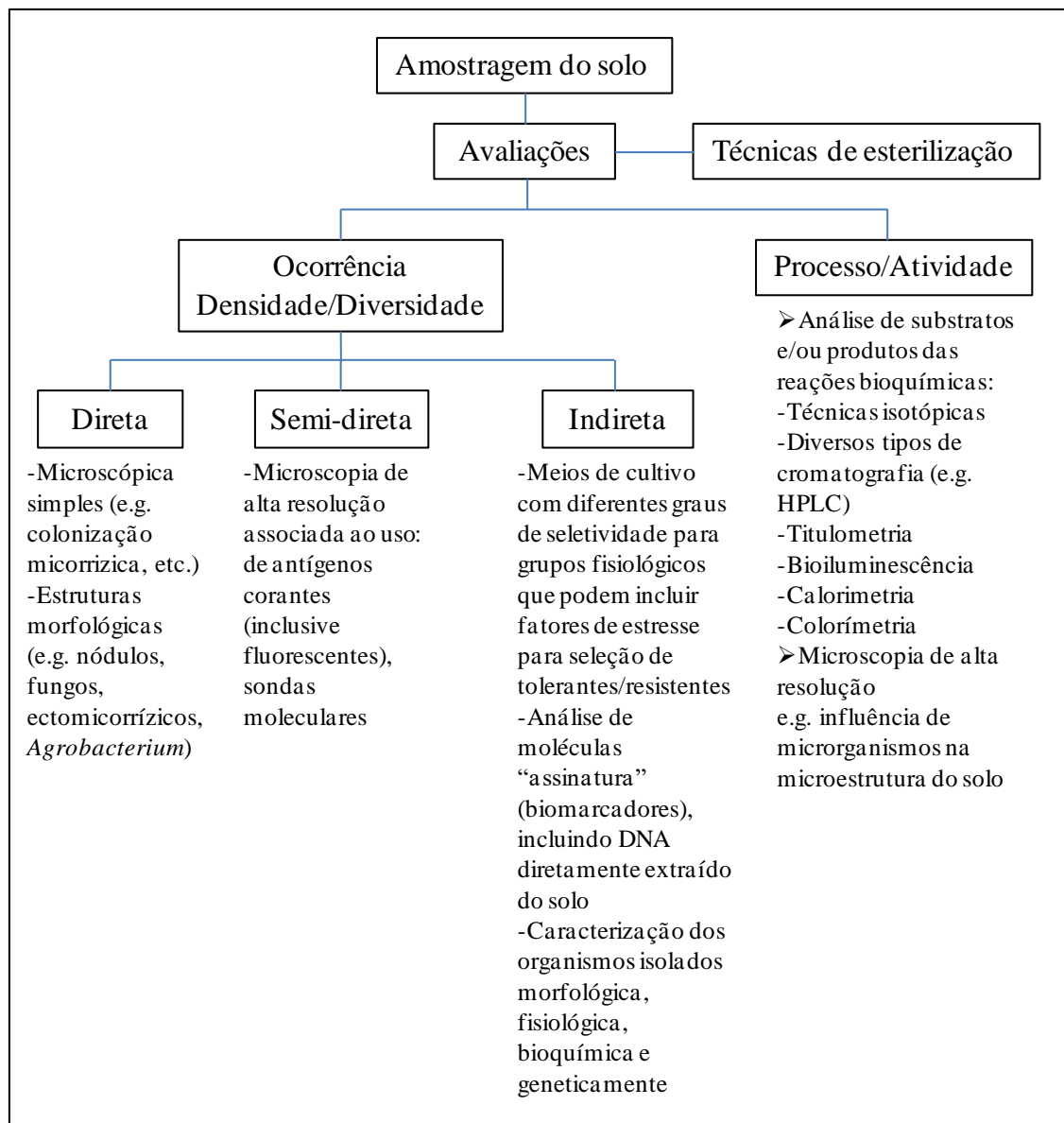
Índice	Equação	Descrição
Riqueza (S ou Chao 1)	Número de espécies	Indica o número de espécies na população
Diversidade de Shannon (H')	$-\ln \sum P_i \ln(P_i)$	Entropia da amostra. Para índice de Shannon próximo de zero, a amostra tem abundância concentrada em apenas uma espécie e as demais espécies são muito raras
Diversidade de Simpson (D ₁)	$1 - \frac{1}{\sum P_i^2}$	Probabilidade que duas espécies randômicas representem tipos diferentes; também conhecido como probabilidade de encontro interespecífico (PIE)
Dominância de Simpson (D ₂)	$\frac{1}{\sum P_i^2}$	Probabilidade que duas entradas randômicas têm de fazerem parte da mesma espécie. Varia de zero a 1, sendo que valores próximos de 1 indicam baixa dominância e valores próximo de zero indicam elevada dominância
Dominância de Berger-Parker (BP)	P_{max}	Abundância proporcional da espécie mais abundante. Portanto, para valores próximos de zero a abundância proporcional da espécie mais abundante é baixa, ou seja, a amostra é diversa
<i>Evenness</i> ou Equitatividade de Simpson	$\frac{D_2}{S}$	Uniformidade da amostra de interesse em relação à abundância de diferentes espécies. Caso não haja tipos altamente dominantes o <i>Evenness</i> será maior (próximo de um), caso contrário, ou seja, muitos tipos dominantes o <i>Evenness</i> será próximo de zero

Fonte: Shannon (1948); Simpson (1949); Berger e Parker (1970).

3.8 Técnicas para determinar a comunidade microbiana no solo

Diversas técnicas são aplicadas para avaliar a comunidade microbiana no solo, as quais podem envolver métodos fisiológicos e bioquímicos ou métodos moleculares. De acordo com Kandeler (2007), técnicas bioquímicas são utilizadas para determinar a distribuição e diversidade dos microrganismos do solo, enquanto os métodos fisiológicos são utilizados para entender a fisiologia de células isoladas, a atividade da comunidade microbiana do solo e a ciclagem biogeoquímica no ecossistema. De acordo com Moreira e Siqueira (2006), a primeira etapa para a avaliação dos organismos do solo é a amostragem, que deve ser representativa da avaliação-alvo, de modo que não haja ou se minimizem sub ou superestimativas. Na Figura 4 estão sintetizados os diversos passos e tipos de avaliação dos microrganismos do solo.

Figura 4 - Métodos de avaliação de ocorrência, diversidade, densidade e atividade de organismos no solo.



Adaptado de Moreira e Siqueira, 2006.

A identificação da microbiologia do solo é uma importante ferramenta para entender os processos que ocorrem no solo, no entanto, alguns métodos são limitados em função daquilo que se pretende obter de informações. Os procedimentos necessários para o cultivo de bactérias na análise de diversidade não vão gerar a mesma quantidade de isolados bacterianos que existem nas amostras de solo (TATE III, 2000). Ademais, o uso de meios de cultura para isolar espécies bacterianas geralmente favorece o crescimento de grupos específicos de bactérias do solo.

Utilizando análises de reassociação de DNA, já foi concluído que a diversidade da comunidade microbiana é até 170 vezes maior do que é obtido através de isolados

bacterianos (TATE III, 2000). Além disso, existe a dificuldade associada aos estudos que envolvem a identificação de espécies bacterianas do solo (TATE III, 2000), principalmente devido a baixa quantidade de espécies identificadas em bancos de dados.

Os dados de microbiologia obtidos de amostras de solo são mais informativos se forem complementados com informações dos fatores físicos, químicos e bióticos do solo (Quadro 6), pois os fatores externos são limitantes na sobrevivência microbiana.

Quadro 6 - Propriedades físicas, químicas e biológicas que auxiliam na interpretação de dados de função e abundância da biota do solo.

Propriedades físico-químicas do solo		Propriedades biológicas do solo
Topografia	Granulometria	Cobertura vegetal e produtividade
Rocha mãe	Status de CO ₂ e O ₂	Histórico de vegetação
Tipo de solo, pH e Eh do solo	Densidade dos sólidos	Abundância de animais no solo
Teor de umidade	Variação de temperatura	Biomassa microbiana
Infiltração de água	Dados pluviométricos	MO e presença de raízes

Adaptado de Kandeler (2007).

A integração dos dados de microbiologia e caracterização do solo ajuda a compreender melhor o funcionamento do sistema solo, principalmente porque a microbiota do solo tem um tempo de resposta muito inferior aos obtidos em laboratório, e isolados bacterianos podem estar em estado de dormência nas condições *in situ*.

3.8.1 Isolamento e identificação de DNA do solo

A primeira etapa essencial para análise do DNA isolado do solo é sua extração em quantidade e pureza adequadas para permitir a identificação da origem genética. Existem duas técnicas diferentes para isolamento: extração de células e lise direta (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). A extração direta do DNA do solo envolve: lise das células, separação do DNA de outros componentes celulares, liberação do DNA das partículas de solo, purificação do DNA extraído e precipitação do DNA (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). Segundo Roose-Amsaleg, Garnier-Sillam e Harry (2001), a eficiência de um método de extração de DNA depende das propriedades do sedimento ou do solo estudado.

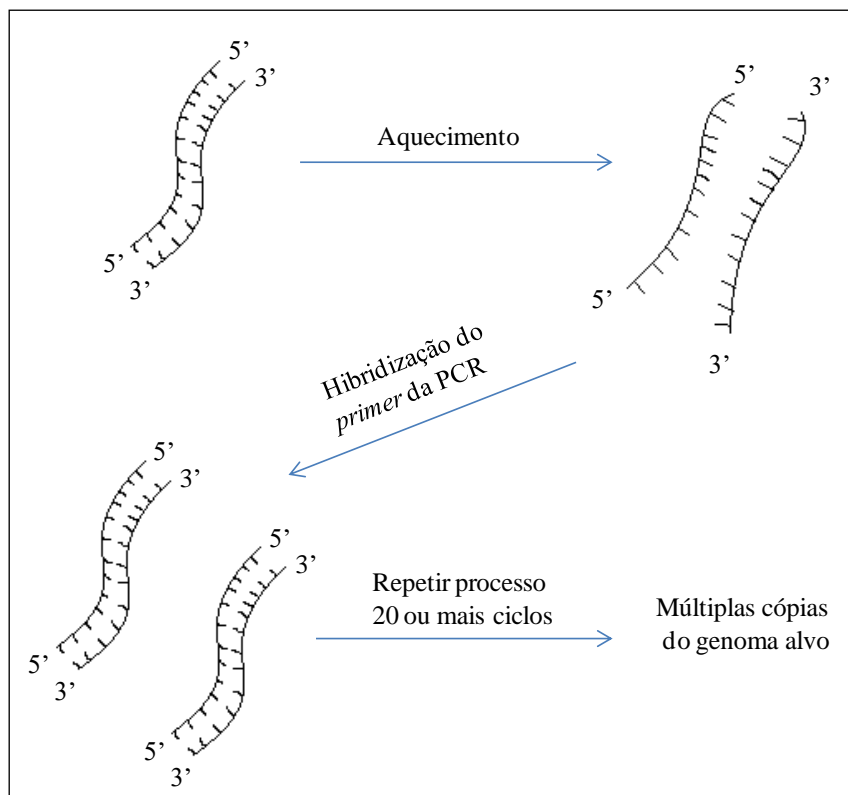
De acordo com Moreira e Siqueira (2006), a caracterização do DNA extraído do solo pode ser feita por diversas técnicas simples ou combinadas, tais como:

- Hibridização DNA-DNA: emparelhamento com sondas de DNA conhecido radioativo ou não para verificar o grau de homologia ou detecção de sequências de DNA específicas;
- Poliformismo em comprimento de fragmentos obtidos por restrição enzimática: fragmento específico de DNA é amplificado via PCR, cortado com enzimas de restrição, e os pedaços resultantes são submetidos a eletroforese para detecção da variabilidade de seu peso molecular;
- *Eletroforese em Gel com Gradiente Desnaturante (DGGE)* e *Eletroforese em Gel com Gradiente de Temperatura (TGGE)*: em ambas as técnicas o DNA é extraído de amostras de solo e fragmentos de DNA específicos (RNAr 16S) são amplificadas em Reação em Cadeia da Polimerase (PCR).

A PCR promove a amplificação de sequências de ácidos nucleicos individuais sem a necessidade de clonagem. Os iniciadores quimicamente sintetizados são hibridizados com sequências de DNA homólogas específicas adjacentes às regiões de DNA alvo. O DNA termicamente estável preserva a atividade enzimática durante a repetição da fusão do DNA necessária para produzir o aumento exponencial no DNA alvo (TATE III, 2000). A PCR aumenta a sensibilidade do ensaio de modo que pelo menos uma unidade formadora de colônia possa ser detectada por grama de solo (TATE III, 2000).

O modelo esquemático do processo da PCR para amplificar sequências de DNA está ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Esquema do processo da PCR para amplificar sequencias de DNA.



Adaptado de Tate III (2000).

3.8.2 Eletroforese em Gel com Gradiente Desnaturante

A técnica de DGGE ou EGGD foi inicialmente proposta por Muyzer, De Waal e Uitterlinden (1993). O procedimento consiste na aplicação de fragmentos de RNAr 16S amplificados por PCR em eletroforese em gel de poliacrilamida contendo um grau linear crescente de desnaturação. Na DGGE os fragmentos de DNA com o mesmo comprimento, no entanto com sequencia de pares de base diferentes podem ser separados (MUYZER; DE WALL; UNTERLINDEN, 1993).

A separação na DGGE baseia-se na mobilidade electroforética de uma molécula de DNA parcialmente fundida em géis de poliacrilamida, que é diminuída em comparação com a forma completamente helicoidal da molécula. Durante a DGGE, os produtos de PCR encontram concentrações cada vez mais elevadas de desnaturantes químicos à medida que migram através de um gel de poliacrilamida. Ao atingir uma concentração desnaturante limiar, os domínios de fusão mais fracos do produto de PCR de cadeia dupla começam a desnaturar-se, e conseqüentemente, a migração diminui drasticamente. Diferentes sequências de DNA (de diferentes bactérias) irão desnaturar a diferentes

concentrações desnaturantes resultando num padrão de bandas (MUYZER; DE WALL; UNTERLINDEN, 1993).

Para a interpretação do gel de DGGE, alguns autores consideram que cada banda corresponde a uma população microbiana (DELL'AMICO et al., 2008), no entanto alguns microrganismos podem produzir mais de uma banda no gel de DGGE (MUYZER; DE WALL; UNTERLINDEN, 1993).

Esta técnica tem sido aplicada com sucesso para identificar variações de sequência em certo número de genes de vários organismos diferentes. Alternativamente, a PCR pode ser utilizada para amplificar seletivamente a sequência de interesse antes de ser utilizada na DGGE (MUYZER; DE WALL; UNTERLINDEN, 1993).

Muitos autores utilizaram esta técnica para verificar os microrganismos e a diversidade microbiana em solos contaminados com MPT (MÜLLER et al., 2001; LI et al., 2006; WANG et al., 2007; DELL'AMICO et al., 2008; SOBOLEV; BEGONIA, 2008; MARTÍNEZ-IÑIGO et al., 2009).

3.8.3 Sequenciamento de nova geração (SNG)

As novas tecnologias de sequenciamento, denominadas de tecnologias de sequenciamento de nova geração (SNG), começaram a ser comercializadas em 2005. Estas tecnologias promovem o sequenciamento de DNA em plataformas capazes de gerar informação sobre milhões de pares de bases em uma única corrida (DE CARVALHO; DA SILVA, 2010). Essa maior eficiência advém do uso da clonagem *in vitro* e de sistemas de suporte sólido para as unidades de sequenciamento, não precisando mais da produção de clones bacterianos, da montagem das placas de sequenciamento e da separação dos fragmentos em géis (DE CARVALHO; DA SILVA, 2010).

O sistema 454 foi a primeira plataforma de SNG a ser comercializada. Por meio da plataforma 454 realiza-se o sequenciamento baseado em síntese, o pirosequenciamento (RONAGHI; UHLÉN; NYRÉN, 1998). A leitura da sequência nesse sistema é realizada a partir de uma combinação de reações enzimáticas que se inicia com a liberação de um pirofosfato, oriundo da adição de um desoxinucleotídeo à cadeia. Em seguida, esse pirofosfato é convertido para ATP, pela ATP sulfúrilase, sendo este utilizado pela luciferase para oxidar a luciferina, produzindo um sinal de luz capturado por uma câmera CCD (*charge-coupled device*) acoplada ao sistema (DE CARVALHO; DA SILVA, 2010).

A tecnologia SNG da Illumina usa amplificação clonal e sequenciamento por síntese (SBS). O processo identifica simultaneamente bases de DNA, enquanto as incorpora na cadeia de ácido nucleico. Cada base emite um sinal fluorescente único à medida que é adicionado à cadeia de crescimento, que é utilizado para determinar a ordem da sequência de DNA.

O sequenciamento do DNA microbiano do solo permite identificar possíveis organismos associados a remediação do ambiente contaminado. De acordo com Ellis et al. (2003), o uso de abordagens independentes da cultura removerá o viés imposto pelo isolamento de bactérias em meios de laboratório, mas, inversamente, deixará de levar em consideração as diferenças na atividade celular. Como muitas bactérias podem existir em formas latentes, é importante medir a atividade para que as bactérias ecologicamente relevantes sejam avaliadas e não as células inativas que não contribuem para a função do ecossistema (ELLIS et al., 2003).

4 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

4.1 Localização e Acesso

A área de estudo localiza-se no município de Adrianópolis (PR), distrito de Pannels de Brejaúva, na região do Vale do Ribeira (Alto Ribeira). Adrianópolis faz divisa com o município de Ribeira (no Estado de São Paulo), Tunas do Paraná e Cerro Azul (ambos no Estado do Paraná) (Figura 6). O rio Ribeira banha a cidade de Adrianópolis (PR), dividindo-a do município de Ribeira (SP).

O município de Adrianópolis dista cerca de 400 km da capital paulista e cerca de 170 km da capital paranaense (CAPELLOZZA, 2006). O acesso à região, de acordo com Guimarães (2007), a partir da cidade de São Paulo pode ser realizado pela BR-373 ou pela BR-116 (Regis Bittencourt). Esta área está localizada entre a latitude 24°40'30"S e longitude 48°54'00"W (Figuras 7 e 8).

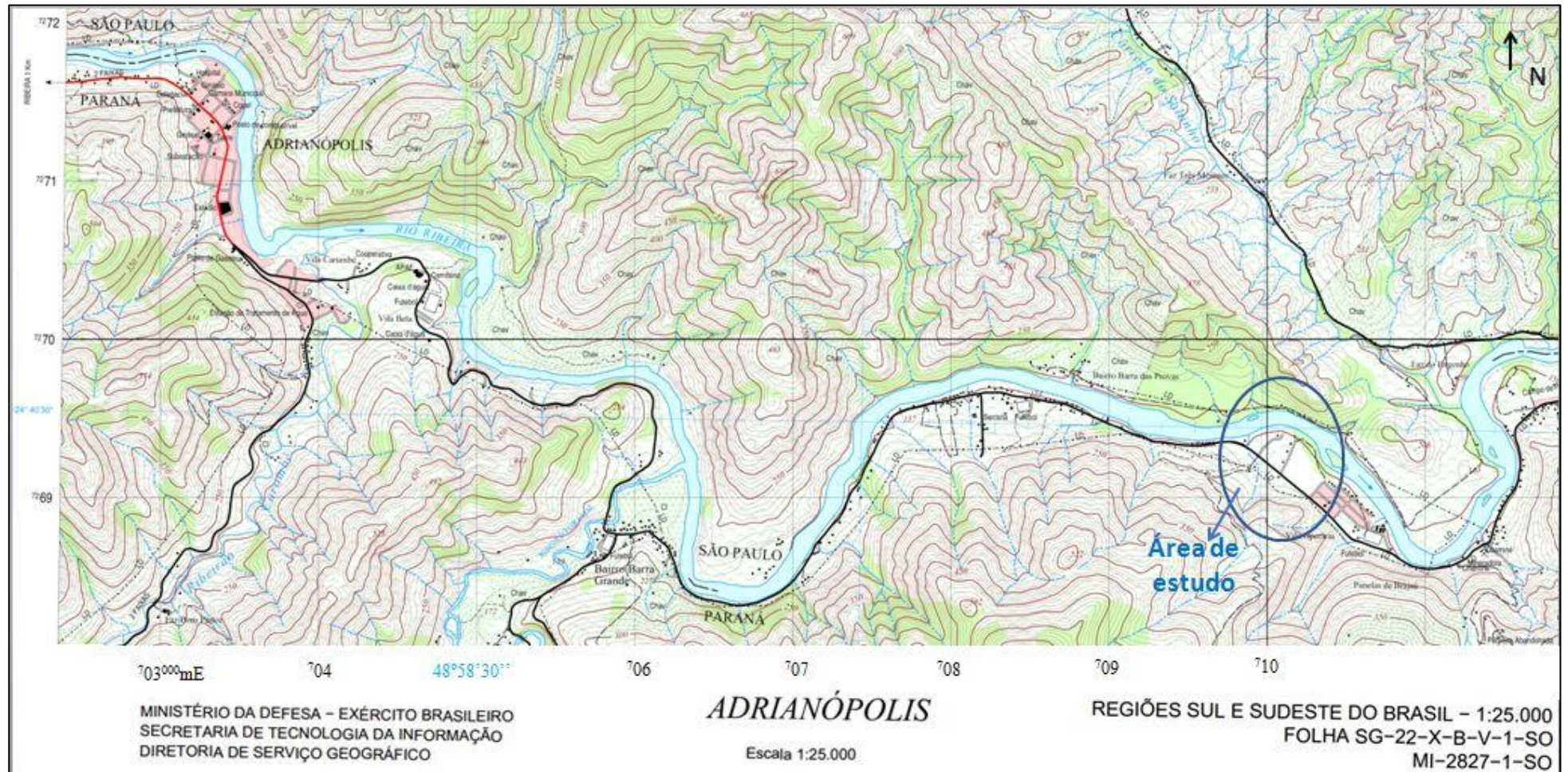
O local de disposição de escória de fundição encontra-se próximo da Vila Operária (Figuras 7 e 8). A Vila Operaria está localizada nas proximidades da empresa Plumbum (mineradora) e da Vila Motta (local mais afetado pela contaminação de Pb). Na Figura 8 é possível visualizar com maior clareza o local de disposição das escórias.

Figura 6 - Mapa de localização do Vale do Ribeira, com destaque para o município de Adrianópolis (PR).



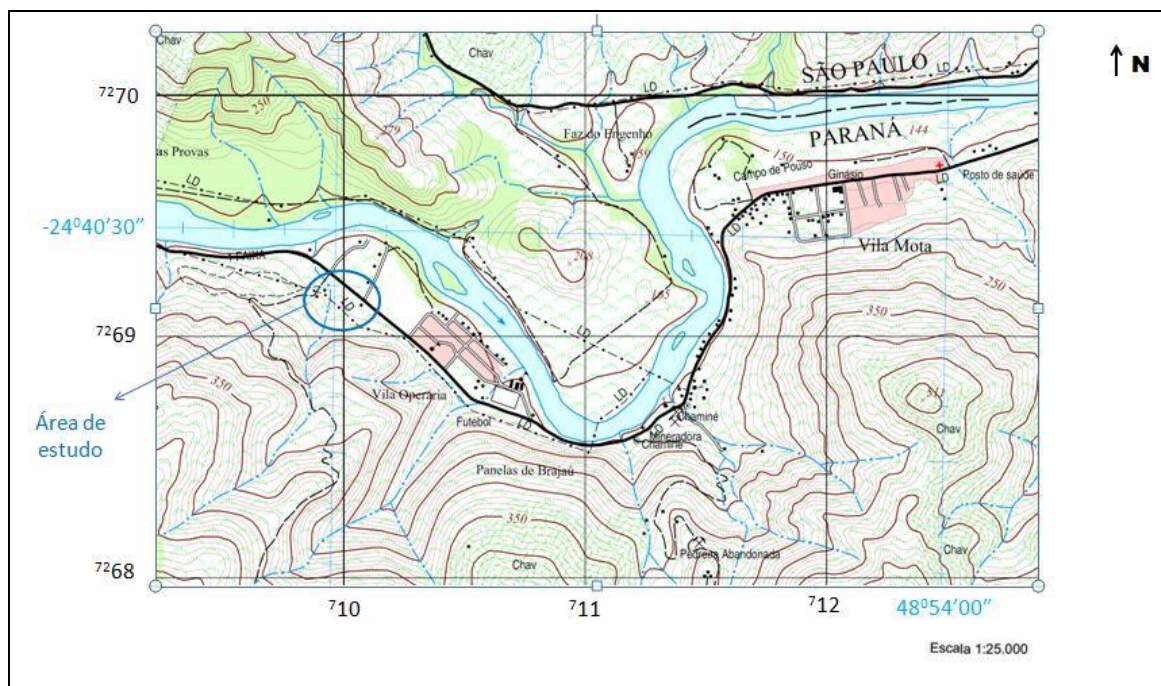
Adaptado de Azevedo (2017).

Figura 7 - Recorte do mapa topográfico do município de Adrianópolis (PR).



Fonte: Brasil (2003).

Figura 8 - Área de estudo, próximo da Vila Operária.



Adaptado do Brasil (2003).

4.2 Geologia

A região do Vale do Ribeira está inserida na Faixa de Dobramento Ribeira, caracterizada por um grande número de falhas longitudinais subverticais (zona de cisalhamento). Tais falhas afetam tanto o embasamento quanto as sequências metassedimentares que definem um corredor com aproximadamente 100 km de largura e 1000 km de comprimento, denominado Faixa de Dobramento Apiaí-São Roque, com estruturação geral NE-SW, alternando conjuntos de metamorfitos de baixo e/ou médio grau, complexos graníticos (Cunhaporanga, Três Córregos e Agudos Grandes) e complexos gnáissico-granítico (Apiaí-Mirim) e/ou gnáissico-migmatítico-granulítico (DAITX, 1996). De acordo com o Centro Tecnológico da Fundação Paulista de Tecnologia e Educação - CETEC (1999), a estruturação geológica é em grande parte dada pelos terrenos cristalinos mais antigos.

Ainda segundo CETEC (1999), nos terrenos cristalinos mais antigos, um sistema de zonas de cisalhamento transcorrentes, com direção ENE, desenvolvido entre o final do Pré-Cambriano e início do Paleozóico, condiciona os principais compartimentos geológicos.

De modo geral, a região do Vale do Ribeira apresenta três grandes domínios geológicos: (i) rochas metamórficas pré-cambrianas (apresentam estruturas orientadas: xistosias, migmatíticas e gnáissicas) e cataclásticas (geradas por esforços de cisalhamento); (ii) rochas magmáticas (representadas por corpos intrusivos graníticos, básicos e alcalinos) e (iii) coberturas sedimentares cenozóicas (sedimentos inconsolidados) (CETEC, 1999). Regionalmente predominam gnaisses e migmatitos de idade arqueana, que tem sido descrito como embasamento (Complexo Cristalino), sobre os quais se dispõem sequências supracrustais do Grupo Açungui, depositados no Proterozóico Médio Superior (CUNHA, 2003).

O Grupo Açungui está subdividido nas seguintes formações: Setuva (basal), Capiru, Itaiacoca, Votuverava e Água Clara, Subgrupo Lageado, Complexo Perau e a Sequência Turvo-Cajati (CUNHA, 2003). As unidades litoestratigráficas que se apresentam mineralizadas estão no Complexo Perau e no Subgrupo Lageado.

Devido a grande complexidade geológica, essa região é rica em minérios metálicos e não metálicos. Assim, a mesma é caracterizada como uma província metalogenética. Na região do Vale do Ribeira, verifica-se a intensa presença de minerais metálicos, como Pb, Zn, Ag, Cu e Au, este último aparecendo também em aluviões. Nesta região são encontrados os minerais não-metálicos, amplamente utilizados na indústria, incluindo calcário, granito, caulim, fosfato dolomítico, talco, feldspato, barita, vermiculita, fluorita, mica, mármore, areia, argila e saibro (CBA, 2005 apud SESA, 2008).

Segundo Guimarães (2007), cerca de 95% das mineralizações de Pb alojam-se em rochas carbonáticas das unidades Lageado e Perau, com um pequeno número de ocorrências nas unidades Água Clara e Itaiacoca. Os jazimentos de Pb do Vale do Ribeira são provenientes de dois tipos principais de mineralizações, denominadas de Painéis e Perau (FLEISCHER, 1976 apud GUIMARÃES, 2007).

As diversas jazidas do tipo Painéis são formadas quase que exclusivamente por galena e pirita, com elevado teor de Ag, enquanto que as jazidas do tipo Perau estão associadas às formações ferríferas e/ou baritíferas (GUIMARÃES, 2007).

Os minerais singenéticos de Pb das mineralizações do tipo Perau estão associados as formações ferríferas e baritíferas, sendo esses concordantes com a rocha encaixante. A galena (PbS), pirita (FeS₂), esfalerita (ZnS), pirrotita (FeS), calcopirita (CuFeS₂) e barita (BaSO₄) são os principais minerais de minério da mineralização do tipo Perau (CUNHA, 2003).

A mineralização do tipo Painhas, no Subgrupo Lajeado é epigenética, disposta em lentes ou veios com controle litoestrutural e discordantes dos calcários e dolomitos encaixantes (BOSSO, 2007). Os principais minerais são a galena, pirita, esfalerita, calcopirita e sulfatos de antimônio (DAITX, 1996; CUNHA, 2003).

Além da galena, os principais minerais de Pb encontrados são a anglesita, a cerussita e a piromorfita.

4.3 Pedologia

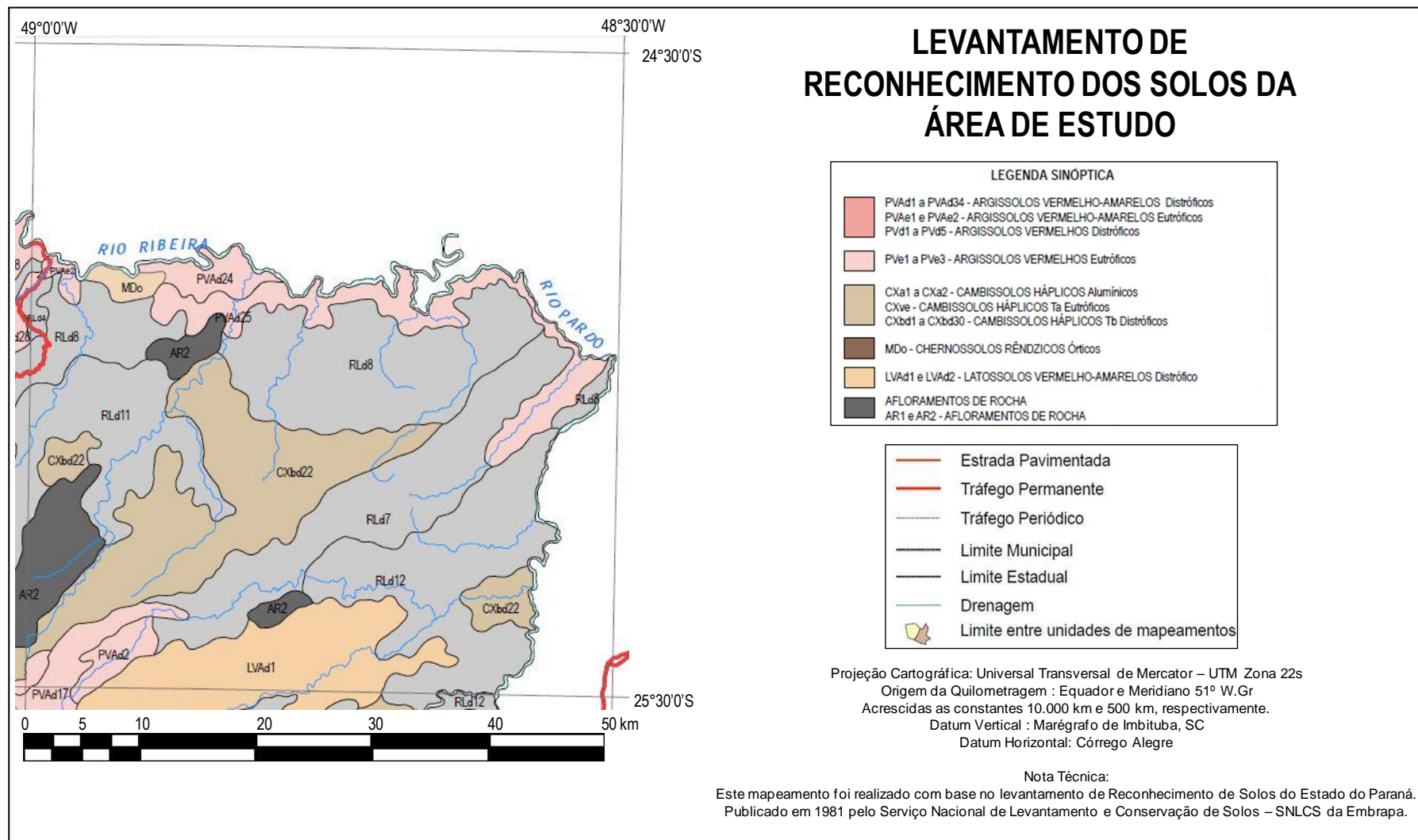
De acordo com a carta de “Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Paraná” com escala de 1:600.000 (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA, 2007), na região de Adrianópolis ocorrem principalmente quatro variações de solos: PVAd – Argissolo vermelho amarelo; RLd – Neossolo litófic; Cxbd – Cambissolo háplicos e MDo – Chernossolos rëndzicos. Sendo que na área de estudo prevalecem os solos PVAd e RLd, que correspondem respectivamente a argissolo vermelho amarelo distrófico e neossolo litófic distrófic (Figura 9).

Os solos argissolos são constituídos por material mineral e presença de horizonte B textural de argila de baixa atividade, ou alta conjugada com saturação por bases baixa ou caráter alítico. O horizonte B textural (Bt) encontra-se imediatamente abaixo de qualquer tipo de horizonte superficial, exceto o hístico (EMBRAPA, 2006). Em grande parte dos solos desta classe é evidente o incremento no teor de argila do horizonte superficial para o horizonte B, com ou sem decréscimo nos horizontes subjacentes. A transição entre os horizontes A e Bt é usualmente clara, abrupta ou gradual. São de profundidade variável, desde forte a imperfeitamente drenados, de cores avermelhadas ou amareladas, e mais raramente, brunadas ou acinzentadas. A textura varia de arenosa a argilosa no horizonte A e de média a muito argilosa no horizonte Bt, sempre havendo aumento de argila (EMBRAPA, 2006). Possui evolução avançada com atuação incompleta de processos de ferralitização, em conexão com paragênese caulínica-oxidíca ou virtualmente caulínica, ou com hidroxidos-Al entre camadas, na vigência de mobilização de argila da parte mais superficial do solo, com concentração ou acumulação em horizonte subsuperficial (EMBRAPA, 2006).

Neossolos são constituídos por material mineral, ou por material orgânico pouco espesso, que não apresentam alterações expressivas em relação ao material originário devido à baixa intensidade de atuação dos processos pedogenéticos, seja em razão de

características inerentes ao próprio material de origem, como maior resistência ao intemperismo ou composição químico-mineralógica, ou por influência dos demais fatores de formação (clima, relevo ou tempo), que podem impedir ou limitar a evolução dos solos. Os horizontes possuem menos de 20 cm de espessura e não apresentam qualquer tipo de horizonte B (EMBRAPA, 2006).

Figura 9 - Recorte do mapa pedológico “Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Paraná” contendo a área de estudo.



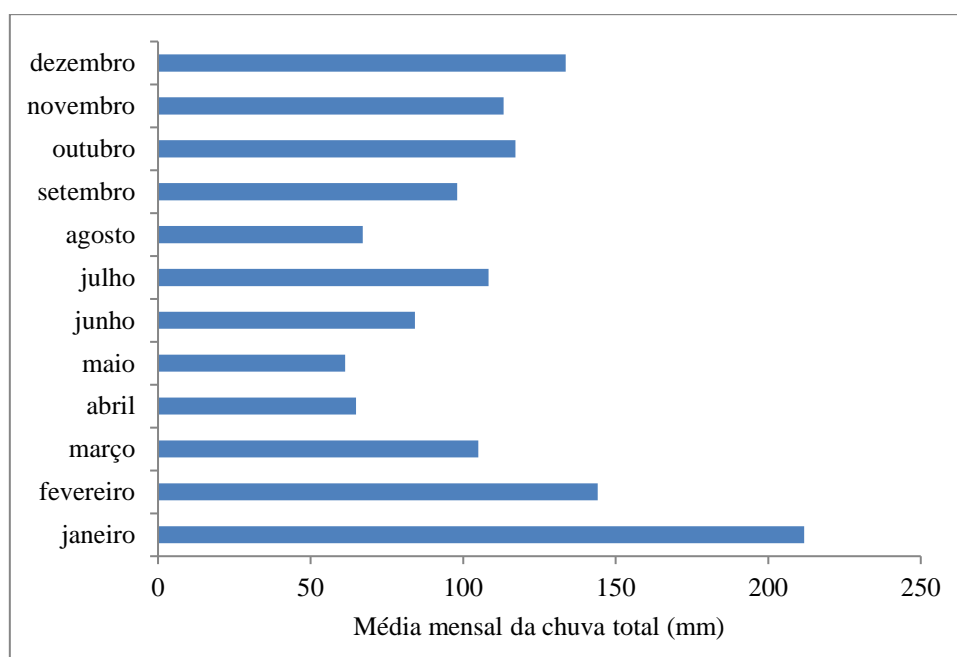
Fonte: EMBRAPA (2007).

4.4 Clima

O clima da região pode ser classificado, de modo geral, como tropical úmido com ligeira variação entre as zonas costeiras (Litoral Sul) e o alto da Serra de Paranapiacaba (SECRETÁRIA DO MEIO AMBIENTE - SMA, 1992). De acordo com Guimarães (2007), a distribuição espacial e temporal das chuvas é de aproximadamente 1.400 mm/ano, de tal forma que o trecho mais chuvoso envolve as áreas drenadas pelo baixo curso do rio, a jusante de Registro.

Conforme verificado na Figura 10, os meses mais chuvosos vão de dezembro até março, sendo janeiro e fevereiro os de maior pluviosidade. Os meses com menor precipitação pluviométrica ocorrem de abril até agosto, sendo este último o de menor índice pluviométrico.

Figura 10 - Pluviometria do município de Ribeira (SP) durante o período de 01/11/2005 até 20/02/2017.



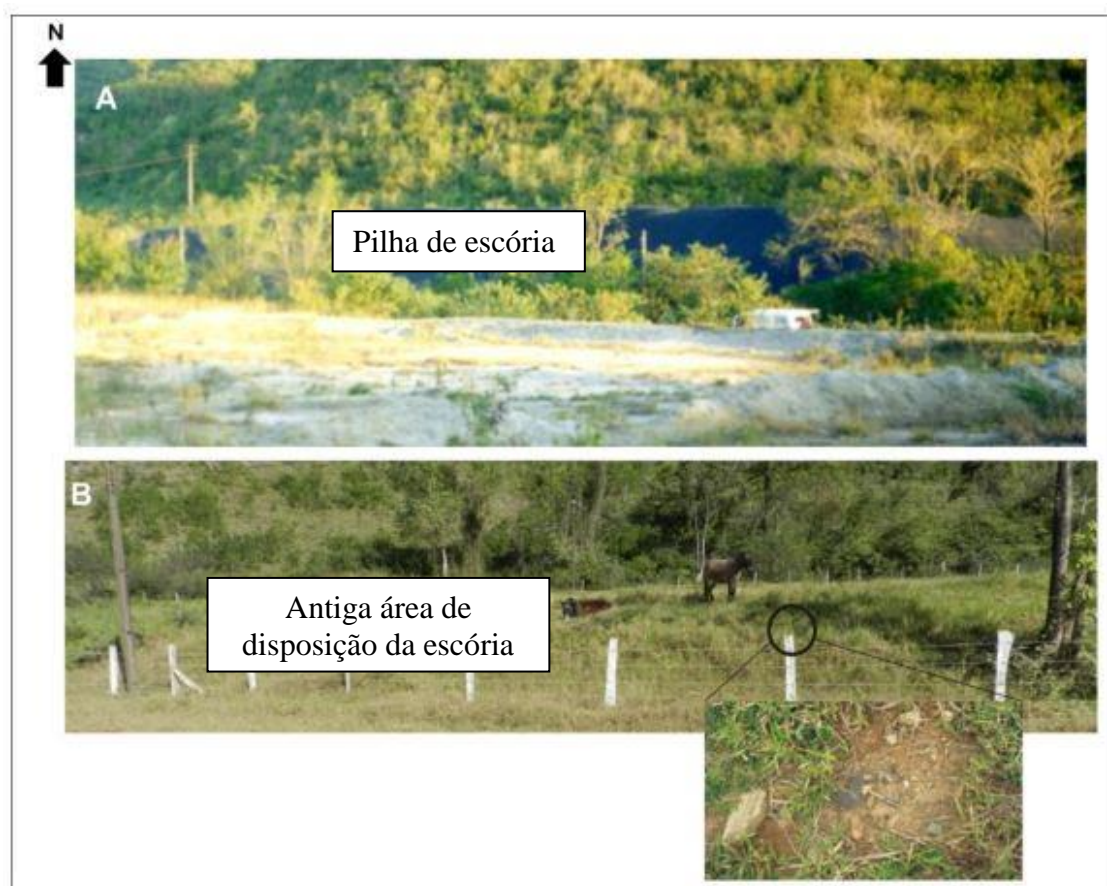
Fonte: Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas - CIIAGRO.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Coleta e preparo das amostras

As amostras foram coletadas em maio de 2012, na antiga área de disposição de escória de fundição (Figura 11), no município de Adrianópolis (PR), próximo à Vila Operária (Figura 8).

Figura 11 - Área de disposição da escória. A) Escória disposta na forma de pilha (até 2006). B) Imagem atual (2015) do antigo local de disposição da escória (as escórias foram cobertas com solo residual, sendo que em algumas porções as mesmas continuam visíveis – imagem com zoom).



Fonte: Kasemodel et al. (2016).

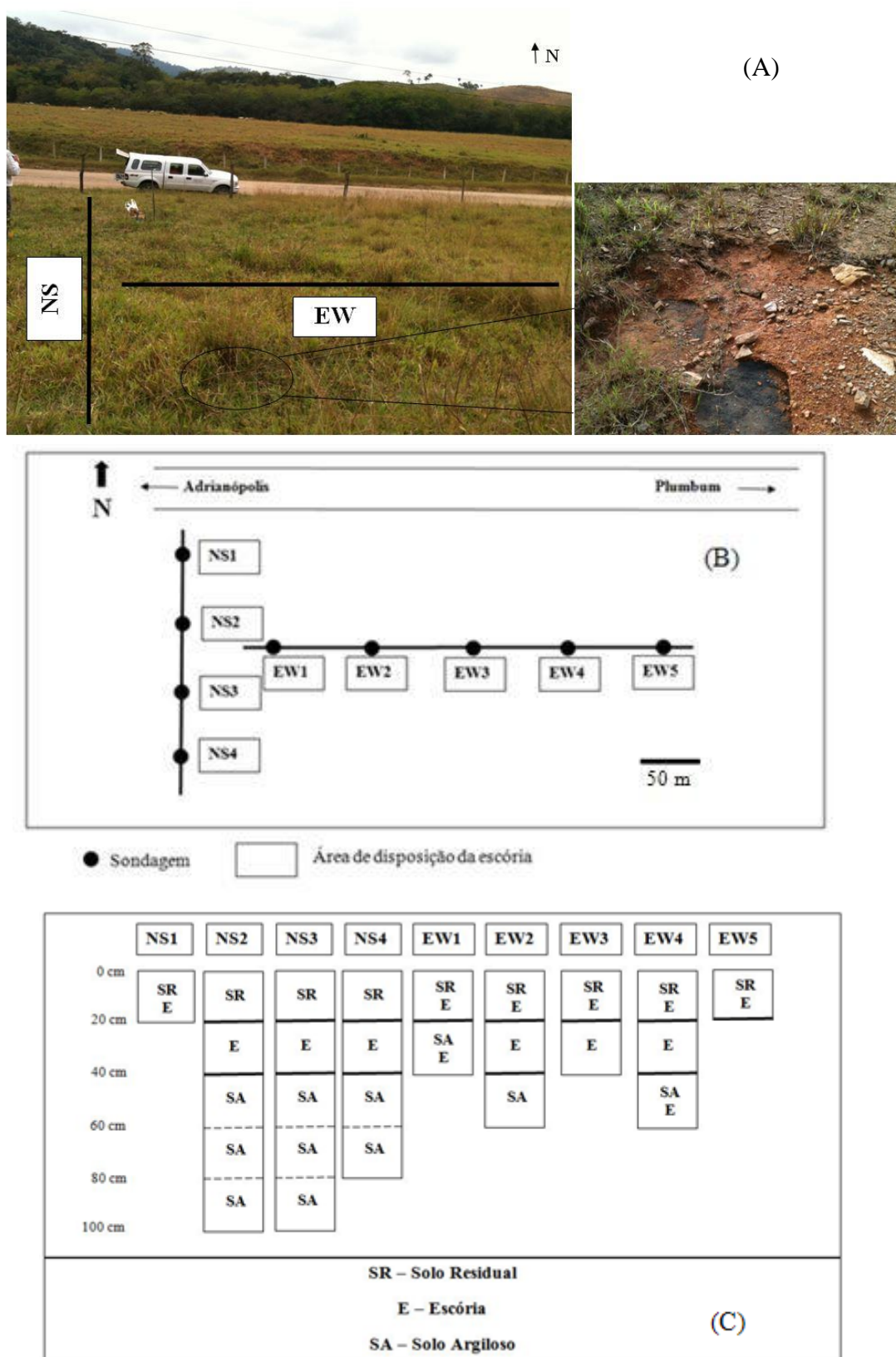
Esta coleta foi realizada em 2 linhas de caminhamento principais (Figura 12A), uma na direção norte-sul (NS) onde foram realizadas 4 sondagens (NS1, NS2, NS3 e NS4) e outra na direção leste-oeste (EW) onde foram realizadas 5 sondagens (EW1, EW2, EW3, EW4 e EW5) (Figuras 12B e 12C). A profundidade máxima de cada perfil de sondagem variou de um ponto de coleta para outro, pois a disposição da escória não foi realizada de forma homogênea, além disso, existe variação quanto à compactação do solo.

A Figura 12C, exibe a profundidade total dos perfis de sondagens e o tipo de amostra coletada em cada perfil (sub-amostra) (reconhecimento visual, anotações de campo). A distância entre os perfis foi de aproximadamente 50m.

Além da campanha de campo de 2012, foi realizada outra campanha em maio de 2015. Nesta campanha foram coletados solos (amostras EP) e água empoçada na beira da estrada, a jusante da área onde a escória permaneceu depositada na forma de pilha (Figura 13). Esta coleta ocorreu em período chuvoso. A amostra de solo EP foi usada na caracterização microbiológica.

Foi coletado solo na cidade de Eldorado Paulista (Vale do Ribeira), área sem contaminação que foi utilizado como *background* da área de estudo.

Figura 12 - Coleta das amostras de solo e escória - (A) Antiga área de disposição da escória de fundição com a indicação das linhas de caminhamento (NS e EW); detalhe do solo residual xistoso (material avermelhado) e da escória (material escuro); (B) Localização dos perfis de sondagens e detalhamento de cada um dos perfis com relação à sub-amostragem (profundidade); (C) Profundidade total dos perfis de sondagens e tipo de amostra coletada em cada sondagem.



Fonte: Autoria própria

Figura 13 - Locais de coleta da água empoçada e do solo EP.



Fonte: Autoria própria

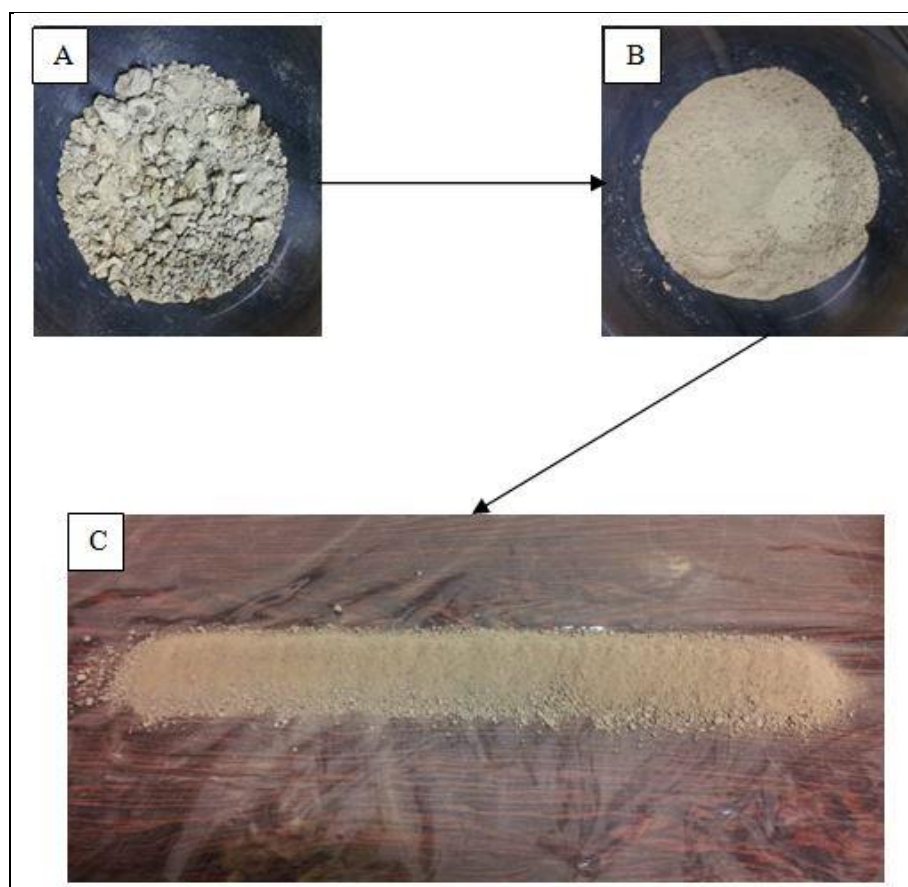
Os solos e os resíduos foram coletados com trado manual modelo holandês (Figura 14) e armazenados em sacos plásticos de polietileno. Para as caracterizações geotécnicas e geoquímicas, as amostras foram secas ao ar em temperatura ambiente, destorroadas com almofariz de ágata e, posteriormente, foram homogeneizadas conforme o método de quarteamento em pilha alongada (Figura 15). Para as análises da comunidade microbiana, o solo coletado foi mantido refrigerado (4 °C) em sacos de polietileno vedados para manter as condições de campo até a data do experimento.

Figura 14 - Coleta do solo e do resíduo com trado manual modelo holandês. Detalhe para o furo de sondagem e presença de escória no solo (figura à direita).



Fonte: Autoria própria

Figura 15 - Preparo das amostras - (A) solo após secagem; (B) solo destorroado; (C) quartejamento do solo.



Fonte: Autoria própria

5.2 Ensaaios realizados

Os ensaios realizados e seus respectivos métodos estão listados no Quadro 7. Estes ensaios foram realizados, em sua grande maioria, nos laboratórios do Departamento de Geotecnia da EESC/USP. A FRX foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da POLI/USP. A DRX foi realizada no Instituto de Física de São Carlos (IFSC). A determinação em ICP/AES foi realizada no Laboratório de Fertilizantes e Resíduos do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC). O MEV/EDS foi realizado na Central de Análise Química Instrumental (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC). A determinação microbiológica foi realizada no Laboratório de Processos Biológicos (LPB) do Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS) da EESC/USP. O sequenciamento foi realizado na Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ) – USP. A determinação das concentrações por absorção atômica foi realizada no Laboratório de Saneamento no SHS da EESC/USP.

Quadro 7 - Listagem dos ensaios, métodos e materiais utilizados na caracterização dos solos/resíduos e dos contaminantes inorgânicos.

	Ensaio	Métodos	Materiais
Caracterização dos solos e dos resíduos	Massa específica dos sólidos (ρ_s) – Solos e resíduos	ABNT NBR 6508	Picnômetro (50 mL), béquer, água destilada, agitador mecânico (SoloTest), balança digital, bomba a vácuo e fogão
	Granulometria conjunta – Solos e resíduos	ABNT NBR 7181	Solução de hexametáfosfato de sódio (HMFS), água destilada, béquer, bastão de vidro, agitador de peneiras (SoloTest), agitador mecânico (SoloTest), proveta (1000 mL), termômetro e densímetro
	Limite de liquidez (LL) – Solos argilosos (porção basal do perfil)	ABNT NBR 6459 Casagrande (1936)	Balança, estufa, equipamento de Casagrande (Bender) com cinzel e calibrador, água destilada, cápsulas e espátula.
	Limite de plasticidade (LP) – Solos argilosos (porção basal do perfil)	ABNT NBR 7180	Balança, estufa, água destilada, cápsulas, espátula e gabarito de latão (cilíndrico com 3 mm de diâmetro)
	Índice de plasticidade (IP) – Solos argilosos (porção basal do perfil)	Casagrande (1936) ASTM D4318	Resultado empírico obtido a partir dos resultados de LL e LP
	Parâmetros físico-químicos (pH, Δ pH, Eh e CE) – Solos e resíduos	EMBRAPA (1997) (pH e Eh) IAC (2009) (CE)	Digimed pHmetro DM21, MicroNal pHmetro B374, Condutivímetro Analyser 650, solução 1M KCl e água destilada
	Matéria orgânica (MO) – Solos e resíduos	Eusterhues, Rumpel e Kögel-Knabner (2005)	Béquer, bastão de vidro, chapa aquecedora (Corning), peróxido de hidrogênio (CHEMIS), água destilada e estufa
	Capacidade de troca catiônica (CTC), Superfície específica (SE) e Atividade da fração argila – Solos e resíduos	Pejon (1992)	Solução de azul de metileno (CHEMIS, 1,5 g/L), água destilada, aparato para titulação, agitador magnético (ALpHALAB AA500), balança digital e papel filtro (Whatman nº 42).
	Mineralogia - Difração de raios-X (DRX) – Solos e resíduos	Grim (1953)	Solução de HMFS, etileno glicol, mufla, lâminas e difratômetro de Raios-X (Rigaku Ultima IV)
	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscópio de energia dispersiva (MEV/EDS) – Solos e resíduos	Raimondi (2014)	Metalizador (Coating System BAL-TEC MED 020), ZEISS LEO 440 com detector OXFORD e EDX LINK ANALYTICAL
Caracterização microbiológica do solo superficial	Extração de DNA genômico – Solo residual (porção superficial do perfil)	Kit PoweSoil® MO BIO	Kit PoweSoil® MO BIO, micropipetas, microcentrifuga, microvortex, gel de agarose, <i>blue green loading dye i</i> e equipamento de eletroforese em gel (Stratagene EagleEye II)
	Reação em cadeia da polimerase (PCR) – Solo residual (porção superficial do perfil)	Kudo et al. (1997) Nübel et al. (1996)	PCR Mix® (Promega), primers 1100F (with GC clamp) e 1400R (domínio Archaea, 968F (GC clamp) e 1401R (domínio bactéria), Thermocycler (968 FGC 1401 R)
	Eletroforese em gel com gradiente de temperatura (DGGE) – Solo residual (porção superficial do perfil)	Muyzer, De Waal e Uitterlinden (1993)	Gel de poliacrilamida, brometo de etídeo, Photodocumentation System L.Pix touch (LOCCUS Biotecnologia)
	Clonagem e sequenciamento do DNA microbiano - Solo residual (porção superficial do perfil)	Klindworth et al. (2013)	Miseq – Illumina, <i>software</i> Seqclean, Univec, dados RDP, PACOTE qiime v 1.9
Continuação do Quadro 7 na próxima página			

Continuação do Quadro 7 - Listagem dos ensaios, métodos e materiais utilizados na caracterização dos solos/resíduos e dos contaminantes inorgânicos.			
Caracterização dos contaminantes Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn	Concentração pseudo-total dos metais (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) – Solos e resíduos	APHA (1998) USEPA 3051 USEPA 6010	Reagentes usados na digestão e espectrômetro de absorção atômica de sequência rápida (Varian 240FS). Também foi utilizado espectrômetro de emissão atômica (ICP-AES)
		Sem metodologia	Espectrômetro de fluorescência de raios-X (Axios Advantage, Panalytical)
	Extração sequencial (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) – Solos e resíduos	Tessier, Campbell e Bisson (1979) APHA (1998)	Reagentes da extração, béquer, tubo para centrifugação, mesa agitadora (Novatecnica), chapa aquecedora (Corning), centrífuga (QUIMIS) e espectrômetro de absorção atômica de sequência rápida (Varian 240FS)
	Ensaio de solubilização (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) – Solos e resíduos	ABNT 10.006 ABNT 10.004	Béquer, água destilada, mesa agitadora (Novatecnica), filtro a vácuo (Marconi) e espectrômetro de absorção atômica de sequência rápida (Varian 240FS)
	Ensaio de lixiviação (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) – Solos e resíduos	ABNT 10.005 ABNT 10.004	Béquer, água destilada, ácido acético glacial, mesa agitadora (Novatecnica), filtro a vácuo (Marconi) e espectrômetro de absorção atômica de sequência rápida (Varian 240FS)

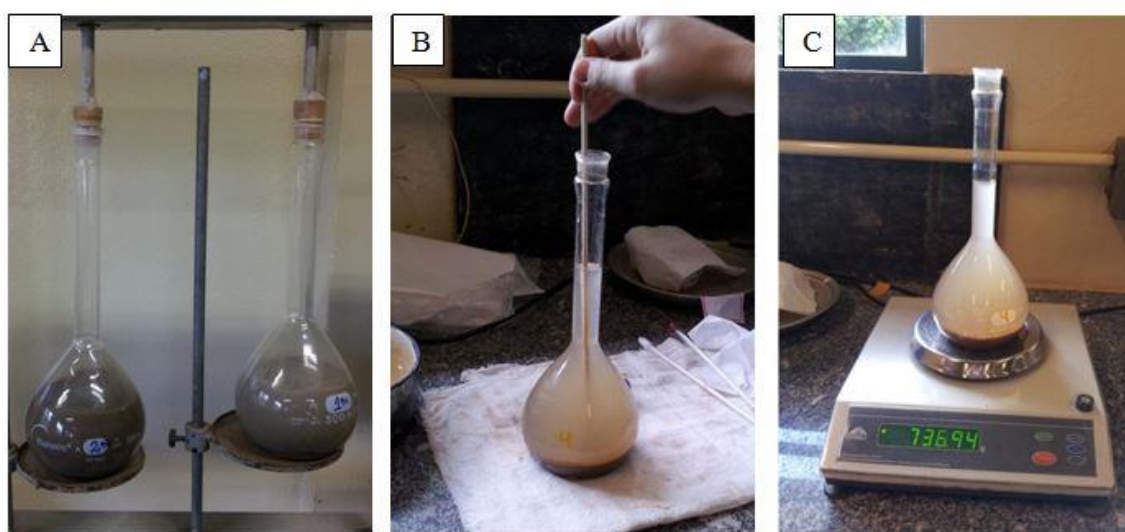
5.3 Massa específica dos sólidos - ρ_s

O ensaio de massa específica dos sólidos (ρ_s) (Figura 16) foi realizado segundo a norma NBR ABNT 6508. Para tanto, utilizou-se 50 gramas de amostra por análise. Esse material foi transferido para um picnômetro utilizando um funil, em seguida, preencheu-se o frasco com água destilada (previamente fervida para eliminar bolhas de ar presente) até a metade do volume. Paralelamente, preencheu-se outro picnômetro com água destilada nas mesmas condições. Ambos foram conectados em uma bomba à vácuo para a eliminação do ar dissolvido na mistura. O picnômetro com a amostra de solo e água foi preenchido até a marca de referência com a água destilada contida no segundo picnômetro. Foram realizadas 5 pesagens do conjunto picnômetro + água destilada + material (solo/resíduo) variando-se a temperatura de 15 a 25° C (conforme o intervalo de calibração do picnômetro utilizado). Ao final das pesagens, a amostra foi transferida para um recipiente de vidro e levada a estufa até sua completa secagem. A massa específica foi determinada conforme a Equação (1) descrita em Nogueira (1995).

$$\rho_s = \frac{M_s}{M_s - M_1 + M_2} \times \rho_w \quad Eq (1)$$

Onde: ρ_s é a massa específica dos sólidos (g/cm^3); ρ_w é a massa específica da água (g/cm^3) na temperatura T° do ensaio; M_s é massa (g) do solo seco obtido no final do ensaio; M_1 é a massa (g) do conjunto: picnômetro + água destilada + sólidos (para uma temperatura $T^\circ \text{C}$); M_2 é a massa (g) do conjunto: picnômetro + água destilada (obtida através da curva de calibração do picnômetro).

Figura 16 - Execução do ensaio para determinação da massa específica dos sólidos - (A) desaeração das amostras; (B) agitação da amostra para homogeneizar a temperatura; (C) pesagem do conjunto.



Fonte: Autoria própria

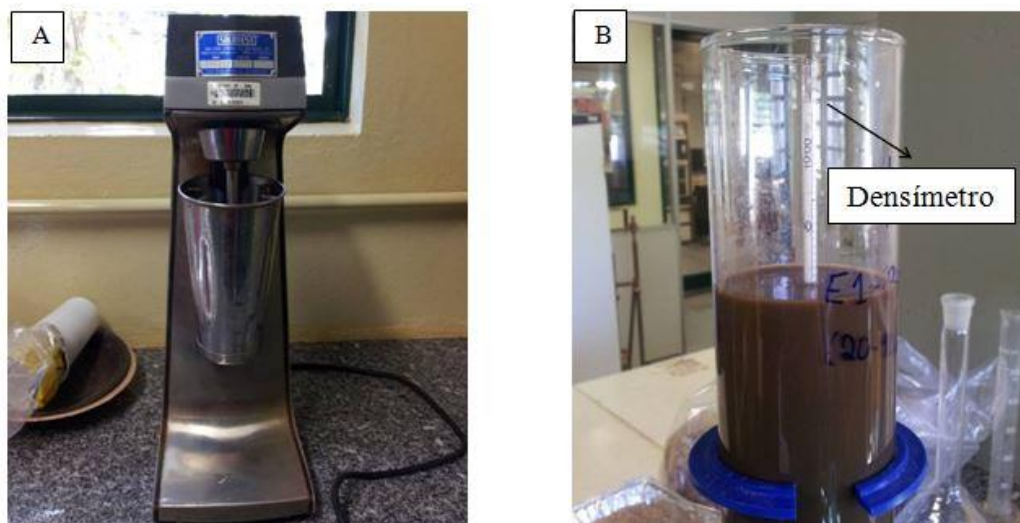
5.4 Granulometria conjunta

A granulometria foi determinada de acordo com a norma NBR ABNT 7181. Este ensaio foi dividido em duas etapas: sedimentação e peneiramento, sendo que o ensaio de sedimentação foi realizado para determinar principalmente o porcentual de finos, enquanto que o peneiramento foi empregado para determinar o porcentual de areia e pedregulho.

Inicialmente foi realizado o ensaio de sedimentação, e para isso utilizou-se em média 75 gramas de material (solo/resíduo) por análise. A amostra de solo/resíduo foi colocada em um béquer e foi adicionado aproximadamente 125 mL de hexametáfosfato de sódio (HMFS - $45,7 \text{ g.L}^{-1}$) e água deionizada suficiente para cobrir a amostra. O HMFS tem ação defloculante, desagregando as partículas mais finas, sua ação foi intensificada

ao utilizar o agitador mecânico (SoloTest) (Figura 17A) para misturar a amostra (durante 15 minutos). A mistura foi transferida para uma proveta de 1000 mL, o volume foi completado com água deionizada. O ensaio de sedimentação foi iniciado ao homogeneizar a suspensão com um dispersor manual. Em seguida, a primeira leitura foi realizada ao introduzir o densímetro na suspensão (Figura 17B). As leituras foram realizadas nos seguintes tempos de ensaio: 0,5; 1; 2; 4; 8; 15; 30; 60; 120; 240 e 480 minutos. Para cada leitura de densidade, foi aferida a temperatura do ambiente de ensaio. Ao finalizar o ensaio de sedimentação, a suspensão foi lavada na peneira 200 #. A porção retida foi seca em estufa e, posteriormente, com ela foi realizada a segunda etapa do ensaio: o peneiramento. O peneiramento foi realizado em agitador de peneiras (SoloTest) durante 15 minutos, empregando a seguinte ordem de abertura da malha das peneiras: 4 #, 10 #, 16 #, 30 #, 50 #, 100 #, 200 # e o prato.

Figura 17 - Ensaio de sedimentação – (A) agitação do solo com dispersor mecânico; (B) leitura da densidade da suspensão.



Fonte: Autoria própria

A curva granulométrica foi obtida empregando equações que uniram os dois ensaios. A partir da Equação (2) descrita em Nogueira (1995), obteve-se o diâmetro equivalente das partículas no ensaio de sedimentação e, a porcentagem de partículas, com diâmetros equivalentes menores do que o valor calculado com a Equação (2) após um tempo t foi obtida a partir da Equação (3) (NOGUEIRA, 1995).

$$D_i = 0,005530 \left[\frac{\mu}{(\rho_s - \rho_w)} \cdot \frac{z}{t} \right]^{1/2} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde: D_i é o diâmetro equivalente da partícula (mm); z é a distância entre o centro de volume do bulbo do densímetro e a superfície da suspensão calculada através da curva de calibração do densímetro (cm); ρ_s é a massa específica das partículas menores que 2 mm (g/cm^3); ρ_w é a massa específica da água na temperatura do ensaio (g/cm^3); μ é a viscosidade dinâmica da água na temperatura do ensaio, desprezando-se a potência de 10^{-4} (Pas); t é o tempo decorrido desde o início do ensaio (min).

$$P(< D_i) = \frac{100}{M_s} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_s - 1,000} \cdot [r(H) - r_w(H)] \quad \text{Eq. (3)}$$

O percentual retido nas peneiras durante o ensaio de peneiramento foi calculado utilizando a Equação (4) (NOGUEIRA, 1995).

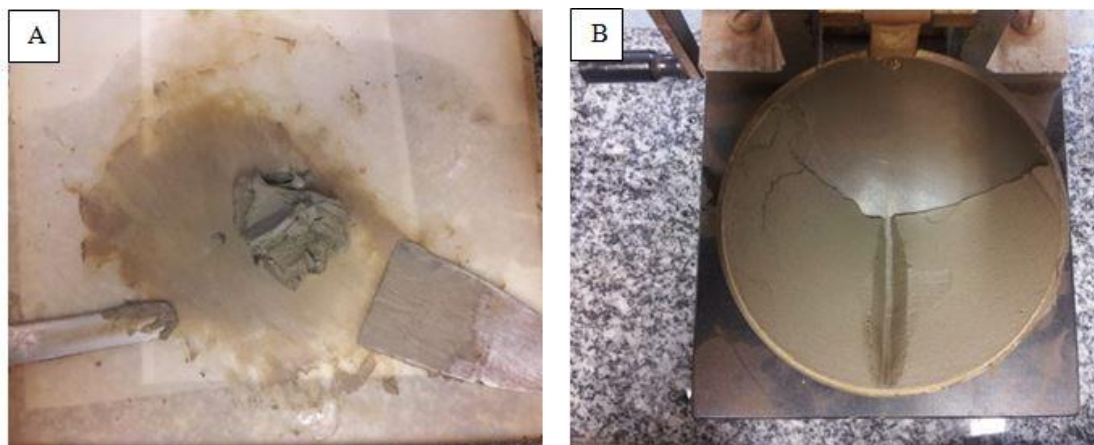
$$P_r(\#i) = \frac{M_s(\#i)}{\sum M_s(\#i)} \cdot 100 \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde: $P_r(\#i)$ Porcentagem retida na peneira i ou no prato; $M_s(\#i)$ Massa de sólidos retidos na peneira i ou no prato; $\sum M_s(\#i)$ soma das massas de sólidos retidos em cada peneira e no prato.

5.5 Limite de liquidez – LL

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma NBR ABNT 6459. O solo argiloso foi umedecido com água destilada e homogeneizado utilizando uma espátula (Figura 18A). A pasta formada foi colocada na concha do aparelho de Casagrande e distribuída de forma uniforme, de tal forma que a altura da camada de solo na concha fosse de aproximadamente 10 mm e a largura igual a 2/3 (dois terços) do diâmetro da concha. Com um cinzel, abriu-se uma ranhura no solo, ao longo de um plano normal ao sistema de fixação (Figura 18B). A concha foi ajustada junto com o restante do aparelho de Casagrande, e ao girar sua manivela, contou-se o número de golpes realizados até aproximadamente 13 mm da ranhura se unir. O ensaio foi realizado com diferentes teores de umidade, variando-se o número de golpes de 10 a 35, conforme procedimento descrito por Nogueira (1995). Alíquotas foram coletadas em cada ponto para que fosse determinada a umidade.

Figura 18 - Limite de liquidez (LL) (ensaio de Casagrande) - (A) homogeneização da amostra; (B) aparelho de Casagrande com a amostra de solo pronta para a realização do ensaio.



Fonte: Autoria própria

O limite de liquidez é o teor de umidade no qual o solo fecha a ranhura em 13 mm com o impacto de 25 golpes (NOGUEIRA, 1995). Como não se consegue esse limite com precisão através de tentativas, coloca-se um mínimo de cinco pontos obtidos em um gráfico, onde o eixo das abscissas corresponde ao logaritmo do número de golpes e a ordenada, o teor de umidade. Ajusta-se uma reta com estes pontos e graficamente determina-se o limite de liquidez. O ideal é obter uma umidade com o fechamento da ranhura próximo a 25 golpes, duas com número acima de 25 e duas abaixo, limitando-se ao intervalo de 15 a 40 golpes (NOGUEIRA, 1995). Alguns autores admitem a utilização de pelo menos três pontos para o ajuste da reta.

A umidade foi determinada a partir da Equação (5).

$$w = \frac{(M_u + T) - (M_s + T)}{(M_s + T) - T} \times 100 \quad \text{Eq. (5)}$$

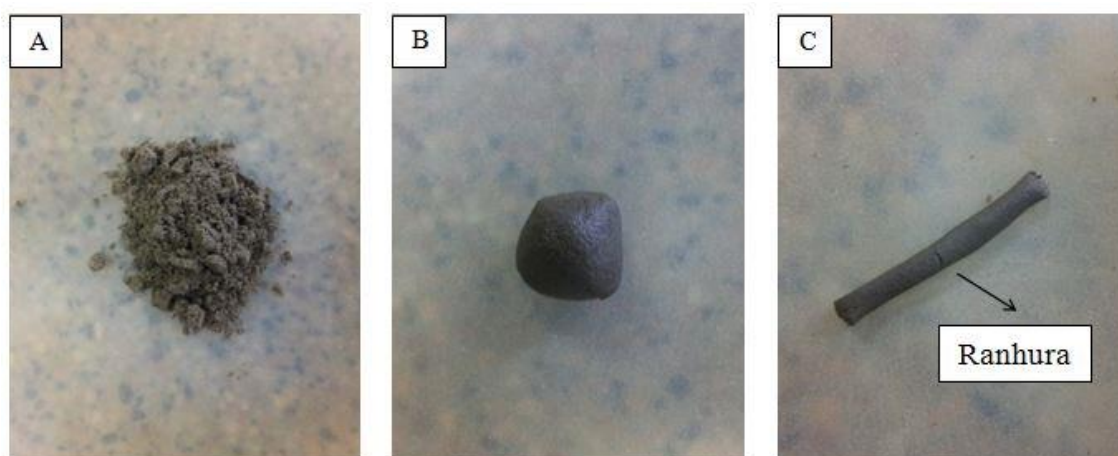
Onde: $M_u + T$ = Massa úmida mais a tara da balança; $M_s + T$ = Massa seca mais a tara da balança; T = Tara da balança; W (%) = Teor de umidade.

5.6 Limite de plasticidade – LP

O ensaio de limite de plasticidade foi realizado de acordo com a norma NBR ABNT 7180. O solo argiloso foi umedecido com água destilada (Figura 19A) e homogeneizado com o auxílio de uma espátula. O solo umedecido foi moldado formando

uma bola (Figura 19B), em seguida, iniciou-se a rolagem da amostra até transformá-la em um cilindro de solo, atentando-se sempre a formação de fissuras na superfície e ao diâmetro do rolo de solo (que deve ser de 3 mm, conforme o gabarito) (Figura 19C). Repetiu-se a operação descrita anteriormente até obter cinco pontos que satisfizessem os critérios desejados (apresentação de fissuras e diâmetro de aproximadamente 3 mm). Para cada ponto, foram coletadas amostras para determinação da umidade.

Figura 19 - Limite de Plasticidade (LP) - (A) solo umedecido (amostra de solo peneirada em 200 #); (B) solo umedecido moldado; (C) solo na forma de um cilindro (etapa final do ensaio de LP).



Fonte: Autoria própria

5.7 Índice de plasticidade - IP

O índice de plasticidade indica o intervalo de variação do teor de umidade no qual o solo se encontra no estado plástico e foi obtido através da Equação (6).

$$IP = LL - LP \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde: *LL* é o limite de liquidez (%); *LP* é o limite de plasticidade (%).

O *LL* foi obtido experimentalmente pelo método de Casagrande (1936) e pela aplicação da norma NBR ABNT 6459, já o *LP* foi determinado pela NBR ABNT 7180.

O cálculo do índice de atividade (*IA*) foi realizado a partir da relação entre o *IP* e o teor de argila na amostra (obtido a partir do emprego do procedimento experimental descrito no item 5.4). Esta relação indica a atividade da argila no solo, sendo que quando o valor de *IA* for inferior a 0,75, a argila do solo é considerada inativa; se o valor de *IA*

estiver compreendido entre 0,75 e 1,25, a argila do solo é considerada normal e; se o valor de IA for superior a 1,25, a argila do solo é considerada ativa (SKEMPTON, 1953).

5.8 Potencial hidrogeniônico e potencial redox - pH, ΔpH e Eh

O pH das amostras foi obtido utilizando a metodologia proposta pela EMBRAPA (1997). Para cada medição foi preparada uma solução de solo/resíduo obedecendo a razão de 1:2,5 (solo/resíduo:água destilada e solo/resíduo:solução 1M de KCl). A solução foi agitada constantemente durante aproximadamente 5 minutos e, em seguida mantida em repouso durante 60 minutos para proceder com as leituras de pH efetuada com eletrodo de vidro e pHmetro Digimed DM21. O Eh foi determinado apenas em solução aquosa a partir de um eletrodo de anel de platina conectado em um pHmetro Micronal B374, sendo o eletrodo de referência combinado Ag/ClAg. Os ensaios foram realizados em duplicata.

O ΔpH foi determinado a partir da Equação (7):

$$\Delta pH = pH(KCl) - pH(H_2O) \quad \text{Eq. (7)}$$

5.9 Condutividade elétrica - CE

A CE foi obtida utilizando a metodologia proposta pelo IAC (1991). Para cada medição, foi preparada uma solução de solo/resíduo obedecendo a razão de 1:1 (solo/resíduo:água destilada). A solução foi agitada constantemente durante aproximadamente 5 minutos e, em seguida mantida em repouso durante 60 minutos para proceder com as leituras de CE em um condutivímetro Analyser 650 com célula condutimétrica Analyser 7A04. O ensaio foi realizado em duplicata.

5.10 Teor de matéria orgânica - MO

O procedimento empregado na determinação da MO foi realizado utilizando a proporção de 1:10 (solo/resíduo:peróxido de hidrogênio - 100 volumes e 30%) de acordo com a metodologia proposta por Eusterhues, Rumpel e Kögel-Knabner (2005). A solução “peróxido + solo/resíduo” foi homogeneizada com o auxílio de um bastão de vidro e aquecida sobre uma chapa aquecedora (com temperatura de 40 a 50° C) até que a solução

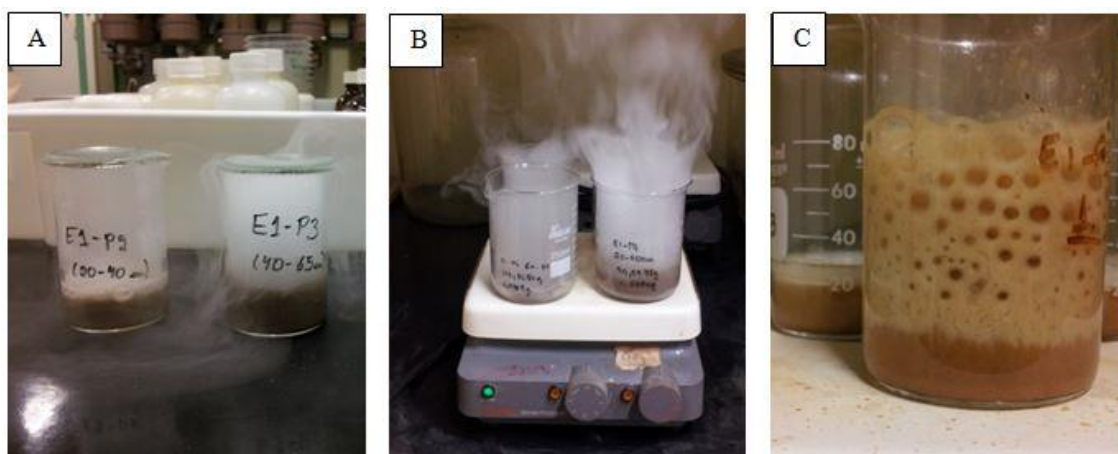
parasse de reagir, adicionou-se mais peróxido de hidrogênio quando foi necessário. Ao terminar a reação com o H₂O₂, adicionou-se água destilada e, a amostra foi seca sobre a chapa aquecedora, em seguida esta foi transferida para uma estufa (com temperatura de 60° C) durante 48 horas. O percentual de MO foi calculado conforme Equação (8). O ensaio foi realizado em duplicata.

$$MO = 100 \cdot \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad \text{Eq. (8)}$$

Onde: *MO* é o conteúdo de matéria orgânica no solo em g/kg; *m_i* é a massa de solo/resíduo no início do experimento; *m_f* é a massa de solo/resíduo ao final do experimento.

Na Figura 20A é possível observar a reação exotérmica do peróxido de hidrogênio com a amostra solo/resíduo antes do aquecimento na chapa aquecedora. Já nas Figuras 20B e 20C observam-se reações com formações de bolhas, durante o aquecimento da solução (solo/resíduo e peróxido de hidrogênio) em chapa aquecedora com temperatura de 40 a 50° C.

Figura 20 - Ensaio da determinação de MO - (A) reação exotérmica do peróxido de hidrogênio com amostras de solo/resíduo antes do aquecimento em chapa; (B) ensaio de determinação de MO em andamento; (C) reação com formação de espuma durante o ensaio das amostras (chapa aquecedora).



Fonte: Autoria própria

5.11 Capacidade de troca catiônica, superfície específica e atividade da fração argila – CTC, SE e T_a

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi obtida experimentalmente através da metodologia descrita em Pejon (1992). Inicialmente, foi preparada uma suspensão com aproximadamente 1 g de amostra (passada na peneira 200 #) e 10 mL de água deionizada. A titulação foi realizada com uma solução de 1,5 g/L de azul de metileno (cloridrato de metiltiamina – Merck Index), a suspensão de solo/resíduo foi mantida em agitação com um agitador magnético. Ao titular um volume x de azul de metileno na suspensão de solo/resíduo (Figura 21A), aguardou aproximadamente 3 minutos para proceder com a retirada de uma gota da mistura. A retirada foi realizada com uma haste de vidro, a gota foi colocada sobre um papel filtro (Whatman nº 42). O teste é considerado negativo caso apareça somente uma mancha escura (Figura 21B), desta forma continua-se o ensaio titulando-se um volume a mais de azul de metileno na amostra para proceder da mesma forma descrita anteriormente. Caso apareça uma auréola azul clara em torno da mancha escura (Figura 21B), o teste é considerado positivo, e o ensaio é finalizado, utilizando-se o volume final da titulação para calcular a CTC, conforme a Equação (9) (CHEN et al, 1974 apud PEJON, 1974).

$$CTC = \frac{V \cdot C \cdot 100}{M} \quad Eq. (9)$$

Onde: CTC é a capacidade de troca catiônica em $cmol_c/kg$; V é o volume de azul de metileno utilizado na titulação (mL); C é a concentração normal da solução de azul de metileno; M é a massa de solo/resíduo seco (g).

A superfície específica (SE) foi obtida empiricamente através da Equação (10).

$$SE = \frac{S \cdot V}{M} \quad Eq. (10)$$

Onde: S é a superfície (m^2/mL) da partícula coberta com 1 mL de azul de metileno; V é volume de azul de metileno utilizado na titulação (mL); M é massa de solo/resíduo (g).

A superfície da partícula coberta com 1 mL de azul de metileno pode ser obtido através da Equação (11) (BEAULIEU, 1979 apud PEJON, 1992).

$$SE = \frac{A \cdot N \cdot m}{Mam \cdot 1000} \quad Eq. (11)$$

Onde: SE é a superfície (m^2/mL); A é a área da molécula de azul de metileno (130 \AA^2); N é o número de Avogadro; m é a massa de azul de metileno seco (g); Mam é a massa de azul de metileno anidra (g).

Desta forma, a superfície pode ser calculada e substituída na Equação (11).

$$SE = \frac{130 \times 10^{-20} \times 6.02 \times 10^{23} \times 1.5}{319.9 \times 1000} = 3.67 \text{ m}^2/mL$$

Logo, a Equação (11) pode ser simplificada da seguinte forma:

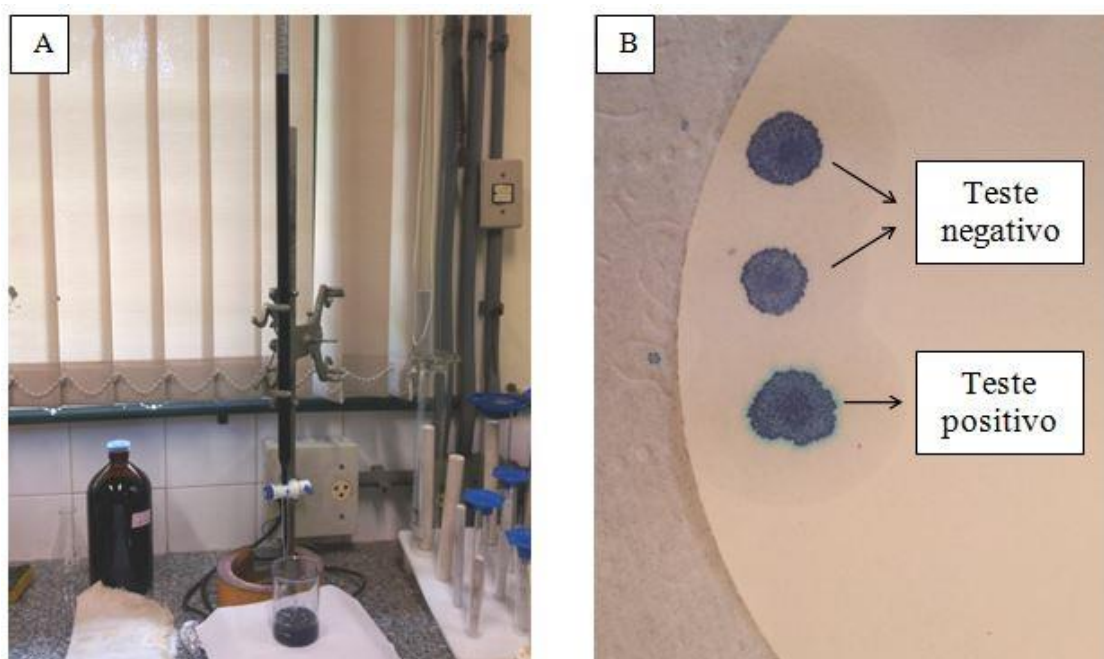
$$SE = \frac{3.67 \cdot V}{M} \quad Eq. (11)$$

A atividade da fração argila, também determinada empiricamente, foi calculada através da Equação (12).

$$T_a = \frac{CTC \cdot 100}{\%argila} \quad Eq. (12)$$

Onde: T_a é a atividade da fração argila em $cmol_c/kg$; CTC é a capacidade de troca catiônica em $cmol_c/kg$; $\%argila$ é o percentual de argila do solo (%).

Figura 21 - Determinação da CTC - (A) aparelhagem de titulação com ensaio em andamento; (B) alíquotas retiradas durante o ensaio (teste positivo e negativo).



Fonte: Autoria própria

5.12 Mineralogia por difratometria de raios-X - DRX

Para a discriminação dos parâmetros da estrutura cristalina dos argilominerais, foi utilizado o método de difratometria de raios-X (DRX) que permite determinar o espaçamento basal, isto é, a distância entre as bases das unidades cristalinas. Sendo assim, a DRX possibilita a análise de cada sistema de organização dos argilominerais, o que permite classificá-los ao identificar as amostras entre os grupos 1:1 e 2:1. A DRX foi realizada de acordo com a metodologia proposta em Grim (1953). Cada amostra de solo argiloso (porção basal do perfil) foi utilizada sem tratamento. Para este ensaio foi utilizada apenas a fração do solo passante na peneira 200 #. As lâminas foram analisadas em Difratômetro de Raios-X Rigaku Ultima IV (radiação de cobre) e, o ângulo de difração 2θ variou de 3° a 60° em intervalos de $0,02^\circ/s$.

5.13 Microscopia eletrônica de varredura com espectrômetro de energia dispersiva - MEV/EDS

As Análises de Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 300), com detector de SiLi Pentafet,

janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV à 5,9 keV e área de 10 mm² quadrado, acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, *dead time* de 30%, corrente de 2,82 A. A área da amostra analisada foi de 320 x 320µm. As fotomicrografias de MEV foram obtidas em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (model 7060), operando com feixe de elétrons de 15 kV, corrente de 2,82 A. As amostras foram recobertas com 6nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador até o momento de análise. Condições de metalização: pressão na câmara = 2,00 x 10⁻²mbar; corrente = 60 mA; taxa de deposição 0,60 nm/s).

Imagens com elétrons restrospalhados foram obtidas utilizando *four quadrant backscattered electron detector type 400* (Cambridge, England), operando com feixe de elétrons de 20 kV, corrente de 2,82 A.

5.14 Concentração pseudo-total dos metais potencialmente tóxicos

5.14.1 Espectrometria de absorção atômica (AA)

Nos solos e resíduos, primeiramente foi realizada a digestão utilizando HNO₃ e HCl 50% (relação 3:1), conforme método 3030 F. do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

Os metais analisados foram: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. A análise dos metais foi realizada em espectrômetro de absorção atômica de sequência rápida (Varian 240FS), conforme descrito no método 3111 B. do *Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater* (APHA, 1998).

5.14.2 Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP/AES).

Nos solos e resíduos, primeiramente foi feita a digestão utilizando HNO₃ em forno micro-ondas de acordo com a norma EPA 3051 da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 2007).

Os metais analisados foram: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. A análise dos metais foi realizada em espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP/AES) de acordo com a norma EPA-SW-846-6010 da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 2010).

A quantificação de MPT do solo de Eldorado (SP), utilizado como *background* da área de estudo foi realizada por este método.

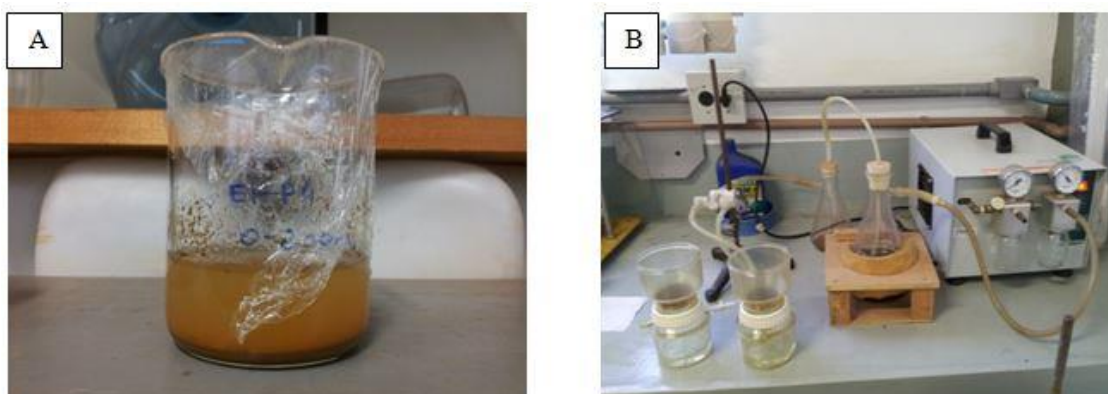
5.15 Detecção de elementos por fluorescência de raios-X (FRX)

Os elementos presentes nas amostras foram determinados a partir do emprego de um espectrômetro de fluorescência de raios X (Axios Advantage, Panalytical). A calibração STD-1 (Standardless) foi utilizada em relação à análise sem padrões de componentes químicos entre fluoreto e urânio. A perda por ignição foi realizada a 1.020° C durante 2 horas. Os valores foram normalizados para 100%. Nesta análise utilizou-se pastilhas prensadas (amostras).

5.16 Solubilização

A solubilização dos metais potencialmente tóxicos (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) foi realizada conforme a norma NBR ABNT 10.006, respeitando a proporção de 1 grama de material (solo/resíduo) para 4 mililitros de água destilada. Essa solução foi agitada durante 5 minutos em baixa velocidade e então mantida em repouso durante 7 dias em temperatura de 25° C (Figura 22A). Após esse período, a solução foi filtrada (equipamento filtrante Nalgene a vácuo) com membrana filtrante de acetato de celulose com 0,45 µm de porosidade (Figura 22B) e o extrato obtido foi analisado de acordo com as metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

Figura 22 - Execução do ensaio de solubilização. (A) amostra em repouso; (B) filtragem da amostra com membrana filtrante.



Fonte: Autoria própria

As concentrações de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn presentes no extrato solubilizado foram comparadas com os valores preconizados na norma NBR ABNT 10.004.

5.17 Lixiviação

A lixiviação dos metais potencialmente tóxicos (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) foi conduzida de acordo com o procedimento descrito na norma NBR ABNT 10.005:2004, baseada no método 1311 TCLP da USEPA.

Inicialmente foi preparada solução extratora de acordo com a alcalinidade da amostra. A solução extratora foi preparada com ácido acético glacial, NaOH 1 N e água ultra-pura (Milli-Q®) em proporções estequiométricas a fim de se obter pH 4.93 ± 0.05 para a solução extratora (1) e pH 2.88 ± 0.05 para a solução extratora (2).

Em todas as amostras foi utilizada a solução extratora (1). Esta condição foi definida após a adição de HCl, aquecimento das amostras e resfriamento (conforme norma NBR ABNT 10.005:2004). O processo de lixiviação foi realizado a partir da adição da solução extratora (1) nas amostras utilizando a proporção 20:1. A mistura foi agitada em mesa agitadora (30 rpm, 18 h), e em sequencia foram filtradas (equipamento filtrante Nalgene a vácuo) com membrana filtrante de acetato de celulose com $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade. O extrato obtido foi analisado de acordo com as metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

As concentrações de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram comparadas com valores recomendados na norma NBR ABNT 10.004:2004.

5.18 Fracionamento químico (extração sequencial) dos metais potencialmente tóxicos

O fracionamento químico (extração sequencial) dos MPT foi realizado utilizando metodologia descrita por Tessier, Campbell e Bisson (1979) (Quadro 8). Neste ensaio foi utilizado 1 g de material.

Quadro 8 - Soluções e condições de equilíbrio empregadas na extração sequencial.

Fração	Solução	Condições de equilíbrio
1. Trocável	8 mL 1 M MgCl ₂ (pH 7,0)	1 h, temperatura ambiente
2. Carbonatos	8 mL 1 M NaOAc (pH 5,0)	5 h, temperatura ambiente
3. Óxidos de Fe-Mn	20 mL 0,04 M NH ₂ OH/HCl em 25% (v/v) HOAc	6 h, 96 ± 3° C
4. Matéria orgânica e sulfuretos	3 mL 0,02 M HNO ₃ + 5 mL 30% H ₂ O ₂ (pH 2,0)	3 h, 85 ± 2° C
	5 mL 3,2 M NH ₄ OAc em 20% (v/v) HNO ₃ + 7 mL água deionizada	20 min, temperatura ambiente
5. Residual	Digestão HNO ₃ -HCl (3050b)	

Fonte: Tessier, Campbell e Bisson (1979).

A separação das fases nas etapas de extração sequencial, foi realizada por centrifugação (centrífuga Quimis) em 10.000 rpm por 15 minutos. Após centrifugação, o sobrenadante foi removido com pipeta (extrato enviado para análise), e o resíduo restante foi lavado com água deionizada, sendo esse segundo sobrenadante descartado.

Os extratos obtidos em cada etapa da extração sequencial foram analisados quanto a concentração dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em espectrômetro de absorção atômica de sequencia rápida (Varian 240FS), conforme método 3111 B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater* (APHA, 1998).

5.19 Avaliação da contaminação do solo

A avaliação da contaminação do solo foi realizada utilizando o índice de geoacumulação - I_{geo} (Eq. 14) descrita por Müller (1969; 1986); fator de contaminação por elemento individual - C_f^i (Eq. 15) e potencial risco ecológico - E_r^i (Eq. 16) descrito por Håkanson (1980), fator de enriquecimento (Eq. 17) e RAC (*Risk Assessment Code*) descrito por Perin et al. (1985).

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5B_n} \quad Eq. (14)$$

Onde: C_n é a concentração do metal na amostra, B_n é a concentração *background* de metal no solo (valores utilizados estão disponíveis no Quadro 3 – a e b), o fator 1,5 é utilizado para considerar possíveis variações nos valores de *background*.

$$C_f^i = \frac{C_{o-1}^i}{C_n^i} \quad Eq. (15)$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i \quad Eq. (16)$$

Onde: C_f^i é o fator de contaminação, C_n^i é o valor de referência (valores utilizados estão disponíveis no Quadro 3 - a, b, c e e), C_{o-1}^i é a média da concentração da substância em questão (i), E_r^i é o potencial risco ecológico para a substância (i) e T_r^i é o fator tóxico da substância (i), sendo que para Zn = 1 < Cr = 2 < Cu = Ni = Pb = 5 < As = 10 < Cd = 30.

$$EF = \frac{(X/Al)_{amostra}}{(X/Al)_{background}} \quad Eq. (17)$$

Onde: $X_{amostra}$ é a concentração de determinado MPT na amostra e $Al_{amostra}$ é a concentração de Al obtida por FRX na amostra, enquanto que $X_{background}$ (valores utilizados estão disponíveis no Quadro 9 – a e b) e $Al_{background}$ são as concentrações em um *background* adequando ou material de base.

Para um melhor entendimento da avaliação do risco potencial ecológico, E_r^i foi calculado utilizando dois C_{o-1}^i : (i) a concentração pseudo-total de um dado metal (comumente utilizada) e (ii) a soma das frações trocáveis e carbonáticas de um dado metal (obtidas na extração sequencial). Esta variação foi realizada apenas no cálculo do

potencial de risco ecológico, uma vez que a disponibilidade do metal esta diretamente relacionada com este índice.

Quadro 9 - Valores de referência baseados em valores normalizados e valores de *background* utilizados para determinar a avaliação da contaminação do solo.

Valores de Referência		Concentração do metal (mg/kg)					
		Pb	Zn	Cd	Ni	Cu	Cr
<i>Background</i>	a. <i>Background</i> – Área de estudo – Vale do Ribeira (Eldorado, SP)	7,1	4,5	0,4	2,4	15,8	0,6
	b. <i>Background</i> – Crosta superficial terrestre (WEDEPOHL, 1995)	17	52	0,102	18,6	14,3	35
Valores normalizados	c. Prevenção (CONAMA, 2009) Pre-Industrial	72	300	1,3	30	60	75
	d. Investigação residencial (CONAMA, 2009)	300	1000	8	100	400	300

O uso de diferentes valores de referência (Quadro 9) no cálculo dos índices de contaminação permite verificar a influência da escolha de um valor de referência adequado. Os valores de *background* são obtidos geralmente em uma área próxima ao sítio de estudo, porém sem influência de contaminantes. Neste caso, foi utilizado as concentrações de MPT no solo de Eldorado (SP) como valores de *background*. O uso de médias das concentrações de MPT na crosta terrestre também é comum, principalmente quando não é possível coletar uma amostra de referência próxima a área de estudo. No entanto, o uso de concentrações médias globais pode ser equivocado, uma vez que a concentração de MPT em solos é dependente da rocha matriz, ações intempéricas e outros fatores, portanto, esta concentração é variável. Além destes valores de referência, órgãos ambientais estipulam concentrações para estabelecer o uso do solo. Neste caso, optou-se por utilizar os valores de prevenção⁵ e valores de investigação⁶, ambos do CONAMA.

⁵ Valor de prevenção: concentração limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais de acordo com o art. 3o (CONAMA, 2009).

⁶ Valor de investigação: concentração de valor limite de determinada substância no solo, acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado (CONAMA, 2009).

Hånkanson e Müller descreveram seus métodos para avaliar a qualidade de sedimentos de rio, no entanto, muitos autores (LOSKA et al., 2004; JI et al., 2008; WEI et al., 2011; HUANG, 2014; TANG et al., 2015) obtiveram resultados coerentes ao avaliarem a contaminação de solos com os índices I_{geo} e E_r^i . Os valores obtidos para I_{geo} e E_r^i foram comparados com os valores listados no Quadro 10.

Quadro 10 – Classificação dos métodos de avaliação da contaminação de acordo com valor numérico: índice de geoacumulação – I_{geo} e fator de potencial risco ecológico - E_r^i .

I_{geo}	Descrição das classes I_{geo}	E_r^i	Descrição do índice E_r^i
0	0 – Não poluído	$E_r^i < 40$	Baixo
0-1	1 – Não poluído a moderadamente poluído	$40 \leq E_r^i < 80$	Moderado
1-2	2 – Moderadamente poluído	$80 \leq E_r^i < 160$	Considerável
2-3	3 – Moderadamente a altamente poluído	$160 \leq E_r^i < 320$	Alto
3-4	4 – Altamente poluído	$E_r^i \geq 320$	Muito alto
4-5	5 – Altamente a muito altamente poluído		
>5	6 – Poluição muito elevada		

Outra maneira de se obter o risco potencial ecológico tendo em conta as frações móveis obtidas pelo método de extração sequencial é calculando o RAC proposto por Perin et al. (1985). O RAC mede o risco utilizando a percentagem de metal associada ao solo nas frações trocáveis e carbonatadas: não há risco quando a proporção total das frações trocáveis e carbonatadas é inferior a 1%; baixo risco para um intervalo de 1-10%; risco médio para um intervalo de 11-30%; alto risco de 31 a 50%; e risco muito alto para a proporção total das percentagens de frações trocáveis e de carbonato acima de 50% (LU et al., 2015).

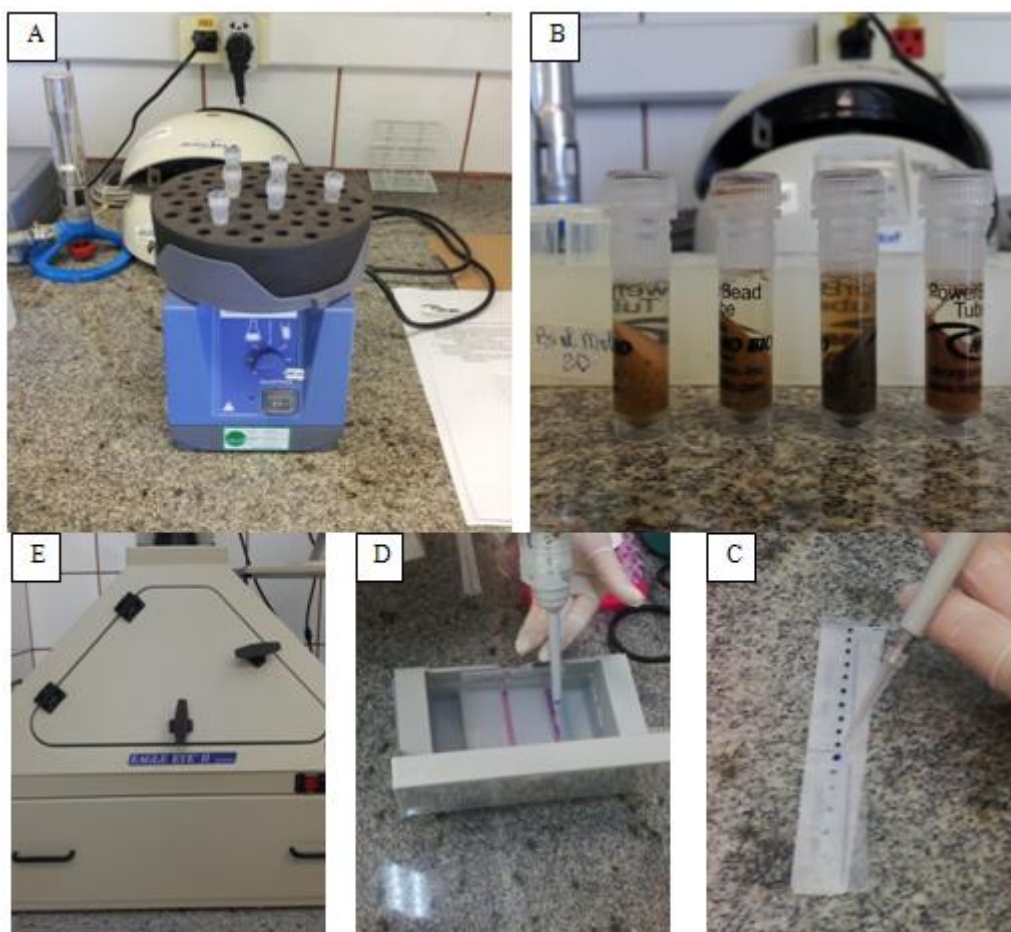
5.20 Análise da comunidade microbiana do solo

5.20.1 Extração de DNA do solo

O DNA genômico do solo usado na cobertura das escórias de fundição (porção superficial do perfil, amostras de profundidade 0-20 cm) e do solo coletado na estrada (a jusante do antigo depósito de escória, amostra EP) foram obtidos com extração de lise celular a partir do uso de kit de extração de DNA do solo PowerSoil® da MO BIO. Essa extração foi realizada conforme as instruções do fabricante.

A quantificação e a pureza do DNA extraído foi realizada em espectrofotômetro ND-2000 (NanoDrop Inc., Wilmington, DE) e a integridade do DNA foi verificada em eletroforese em gel de agarose 0,8%—A solução *blue green loading dye I* foi utilizada como solução fluorescente. O equipamento utilizado para leitura do gel foi Eagle Eye™ III (Stratagene) sob exposição a 254 nm UV, acoplado ao computador e *software* Eagle Sight (Figura 23E). Esse procedimento foi realizado no Laboratório de Processos Biológicos (LPB) do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – USP.

Figura 23 - Extração de DNA do solo - (A) agitação do solo em solução com micro *beads* para extração de DNA; (B) primeiro extrato obtido na sequência de extração de DNA do solo; (C) diluição do extrato de DNA em *blue green loading dye I*; (D) aplicação da solução de extrato de DNA com *blue green loading dye I* em gel de agarose para proceder com a eletroforese; (E) equipamento utilizado para fazer a leitura da agarose e para verificação da qualidade do DNA.



Fonte: Autoria própria

5.20.2 Reação em Cadeia da Polimerase e Eletroforese em Gel com Gradiente Desnaturante

Para a reação em cadeia da polimerase (PCR) foi utilizado o PCR mix ® (Promega) de acordo com as instruções do fabricante. Os iniciadores 1100F (com GC clamp) e 1400R (KUDO et al., 1997) foram utilizados para o domínio Arquea. O programa da PCR (Eppendorf thermocycler AG – 22331 Hamburg) iniciou-se com a desnaturação a 94° C por 5 minutos; 35 ciclos de desnaturação a 94° C por 1 minuto; anelamento a 55° C por 1 minuto; extensão a 72° C por 1 minuto; final da extensão a 72° C por 7 minutos; resfriamento para 4° C. Para o domínio Bactéria foram utilizados os iniciadores 968F (GC clamp) e 1401R (NÜBEL et al. 1996). A PCR foi realizada em termociclador (968 FGC 1401 R) com a seguinte programação: pre-desnaturação a 95° C durante 7 minutos; 35 ciclos de desnaturação a 94° C por 45 segundos, anelamento a 56° C por 45 segundos e extensão a 72° C por 1 minuto; final da extensão a 72° C por 10 minutos, e resfriamento a 4° C.

A análise de eletroforese em gel com gradiente desnaturante (DGGE) foi realizada de acordo com o protocolo de Muyzer, De Waal e Uitterlinden (1993). Os géis de poliacrilamida foram preparados com gradiente desnaturante de 45 a 65% (100% desnaturante, ureia 7 M e 40% v/v de formamida deionizada). A corrida do DGGE foi realizada a 60° C com 75 V (6 V/cm) durante 16 horas. O gel foi corado com brometo de etídeo e a leitura realizada em System L.Pix touch (LOCCUS Biotecnologia) para a visualização dos padrões de bandas do DGGE sob exposição a 254 nm UV.

Análises multivariadas dos perfis de bandas obtidos no DGGE foram realizadas com *software* BioNumeric 3.5 (Applied Maths, Belgium), os quais foram obtidos coeficiente de similaridade utilizando correlação de Pearson. Os dendrogramas foram construídos aplicando-se UPGMA (Unweighted Pair Group Method With Arithmetic Mean). Os índices de diversidade de Shannon–Wiener (H') e dominância foram obtidos utilizando-se o *software* Past.

Os índices de diversidade Shannon-Wiener (H') foram calculados a partir da intensidade dos sinais das bandas no gel, levando em consideração a altura do pico nas curvas densitométricas, de acordo com a Equação 18.

$$H' = R \cdot (P_i \cdot \ln(P_i)) \quad \text{Eq. (18)}$$

sendo, H' o índice de diversidade e P_i é a probabilidade de bandas em um perfil (obtida por $P_i = n_i/N$, sendo n_i a altura de um pico individual e N a soma da altura de todos os picos nas curvas densitométricas) (ABREU et al. 2010). Uma população é considerada dominante quando sua frequência é superior a $1/S$, sendo S o número total de população em uma comunidade.

5.20.3 Sequenciamento pela plataforma ILLUMINA MiSeq

O sequenciamento foi realizado nas amostras compostas NS, EW e EP. O sequenciamento foi realizado utilizando plataforma Miseq - Illumina, 2 x 250 ciclos. O sequenciamento foi realizado com gene 16 S das regiões V3 e V4 com os iniciadores 341F (5' - **CCTACGGGNGGCWGCAG** - 3') e 785R (5' - **GACTACHVGGGTATCTAATCC** - 3') (KLINDWORTH et al., 2013).

Na análise de bioinformática, a filtragem das leituras de baixa qualidade, sequências de adaptadores e vetores foram realizadas pelo programa Seqclean (<https://bitbucket.org/izhbannikov/seqclean>), utilizando como *cutoff* bases com qualidade inferior a 24QScore. As bases de dados de contaminantes usadas foram a Univec (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/VecScreen/UniVec.html>). Para a análise de metagenômica foi utilizada a base de dados RDP (COLE et al., 2014) de Arquea e Bactéria. O *pipeline* usado foi o do pacote QIIME v 1.9 (CAPORASO et al., 2010) em 3 etapas: 1) Concatenação dos *reads paired-end*; 2) Filtragem, procura e identifica as unidades taxonômicas operacionais (*operational taxonomic unit* - OTU) (nessa etapa o programa também realiza uma montagem nova das leituras que não tiveram *hit* com a base de dados e procura *hit* contra todas as bases disponíveis); 3) Análises de rarefação, alfa e beta diversidade. Para essas análises foi levada em consideração a profundidade de cobertura da amostra com menos leituras para utilizar o parâmetro *sampling depth* de forma adequada. A diversidade alfa (Shannon, Simpson e Dominância) foi realizada usando o *software* Past.

As análises de sequenciamento e bioinformática foram realizadas pelo Laboratório de Biotecnologia Animal da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo (ESALQ-USP).

5.21 Tratamento estatístico

O índice de correlação de Pearson foi utilizado como tratamento estatístico com o intuito de determinar correlações específicas entre as características do solo, concentração de MPT, e diversidade microbiana no solo.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterizações

6.1.1 Granulometria conjunta

Os resultados granulométricos e de massa específica dos sólidos estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Distribuição das frações granulométricas e valores de massa específica dos sólidos (ρ_s).

Perfil	Profundidade (cm)	ρ_s (g/cm ³)	Frações Granulométricas (%)			
			Argila	Silte	Areia	Pedregulho
NS1	0-20	2,626	38,2	26,8	33,9	1,1
	0-20	2,637	31,4	30,1	37,1	1,4
	20-40	2,625	13,4	42,6	38,0	6,0
NS2	40-60	2,655	10,0	42,5	46,4	1,1
	60-80	2,572	40,0	30,0	29,3	0,7
	80-100	2,629	50,0	27,5	22,2	0,3
NS3	0-20	2,710	10,0	42,0	44,1	3,9
	20-40	2,666	11,0	46,5	39,2	3,3
	40-60	2,648	27,8	34,2	36,9	1,1
	60-80	2,659	11,5	47,2	40,9	0,4
	80-100	2,585	16,1	49,3	30,7	3,9
NS4	0-20	2,936	30,0	27,5	39,6	2,9
	20-40	2,676	11,5	47,5	39,5	1,5
	40-60	2,647	17,3	42,7	39,6	0,4
	60-80	2,586	33,6	37,4	28,9	0,1
EW1	0-20	2,872	22,0	24,0	48,1	5,9
	20-40	2,513	47,4	28,6	22,5	1,5
EW2	0-20	2,652	16,0	39,0	39,3	5,7
	20-40	2,711	14,1	50,9	33,2	1,8
	40-60	2,562	13,8	46,2	39	1,0
EW3	0-20	2,895	21,6	18,4	57,0	3,0
	20-40	2,943	15,1	21,9	57,2	5,8
EW4	0-20	3,340	7,2	12,8	65,9	14,1
	20-40	2,875	12,3	28,9	58,4	0,4
	40-60	2,608	23,4	44,6	31,3	0,7
EW5	0-20	3,245	9,6	10,9	66,1	13,4

Fonte: Autoria própria.

A massa específica dos sólidos (ρ_s) variou de 2,513 g/cm³ (EW1 20-40 cm) a 3,340 g/cm³ (EW4 0-20 cm). De modo geral, os valores de ρ_s mais elevados foram obtidos nas amostras coletadas nos perfis EW3, EW4 e EW5 (Tabela 1). Nos perfis EW3, EW4 e EW5, as escórias estão distribuídas nos diferentes horizontes analisados (Figura 12C), o que possivelmente está contribuindo para o aumento da massa específica dos sólidos, em comparação com os perfis coletados na linha de caminhamento NS, onde as escórias estão mais concentradas nas profundidades de 20 a 40 cm, exceto para o perfil NS1.

Quanto às frações granulométricas, é possível notar que existem variações significativas com a profundidade e a linha de caminhamento (NS e EW) (Tabela 1).

O solo utilizado na cobertura (correspondente à profundidade de 0-20 cm) apresentou granulometria variada (elevada heterogeneidade), principalmente devido à presença de escórias (que contribui para o aumento das frações silte e areia) nesta profundidade (tal fato é verificado principalmente nas amostras coletadas na linha de caminhamento EW). Assim os valores obtidos para a fração argila no solo superficial variou de 7,2% (amostra EW4) a 38,2% (amostra NS1). As amostras EW4 e EW5 apresentaram teores baixos de argila e altos teores da fração areia, comprovando o que foi verificado em campo, que nesta porção existia escória misturada com o solo superficial.

Na profundidade de 20 a 40 cm, local onde a escória foi encontrada, observou-se predominância das frações silte (média de 38%) e areia (média de 41%), com exceção da amostra EW1 (20-40 cm), onde a mesma está misturada com o solo local (mais argiloso) (Tabela 1).

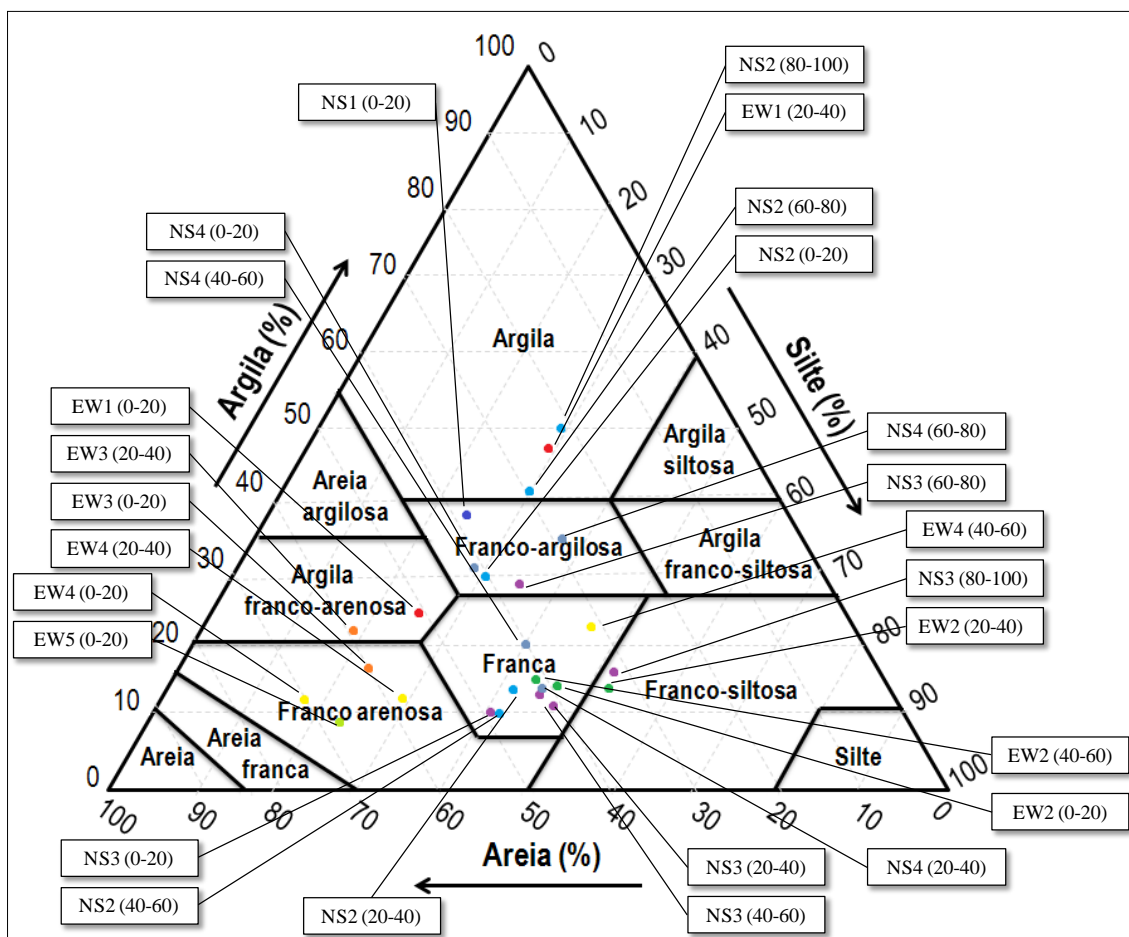
A porção mais basal, composta pelo próprio solo do local (a partir da profundidade de 40 cm), na linha de caminhamento NS, apresenta teores de argila mais elevados que as demais amostras, um exemplo disso é a amostra NS2 (80-100 cm) que apresentou 50% desta fração (Tabela 1).

As concentrações médias de argila, silte, areia e pedregulho em toda a área de estudo foram de 21,3%, 34,6%, 40,9% e 3,1%, respectivamente. Sendo que as maiores concentrações de finos (soma das frações argila e silte) estavam principalmente associadas às amostras basais e a amostra EW1 (20-40 cm). O solo de base (60-100 cm) da linha de caminhamento NS possui elevado teor de finos (média: 68,5%), o que possivelmente pode vir a favorecer a retenção dos MPT.

Com base na distribuição granulométrica de cada amostra, é possível determinar sua classificação de acordo com o diagrama triangular de Feret (Figura 24). As amostras

do mesmo perfil foram representadas no triângulo com uma marcação de mesma coloração. Nota-se que as amostras analisadas são classificadas de forma distintas, sendo que a maioria das amostras se enquadra na classificação “franca” e “franca-argilosa”.

Figura 24 - Classificação granulométrica das amostras de acordo com o diagrama triangular de Feret.



Adaptado de Kasemodel et al. (2015).

6.1.2 Propriedades físico-químicas e teor de matéria orgânica

Os resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos (pH-H₂O, pH-KCl, ΔpH, potencial redox-Eh, condutividade elétrica-CE) e para o teor de matéria orgânica (MO) estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos (pH, ΔpH, Eh e CE) e teor de matéria orgânica (MO).

Perfil	Profundidade (cm)	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	ΔpH	Eh (mV)	CE (μS/cm)	MO (g/kg)
NS1	0-20	7,1 ± 0,0	7,8 ± 0,2	0,7	+396 ± 3,5	377,5 ± 27,6	1,7 ± 0,1
	0-20	6,7 ± 0,1	6,5 ± 0,0	-0,2	+466 ± 7,1	424,0 ± 18,4	1,2 ± 0,4
	20-40	6,5 ± 0,1	5,6 ± 0,1	-0,8	+376 ± 10,6	354,5 ± 23,3	2,6 ± 0,2
NS2	40-60	6,7 ± 0,2	5,9 ± 0,2	-0,8	+389 ± 1,4	180,3 ± 42,1	1,0 ± 0,2
	60-80	6,8 ± 0,3	5,5 ± 0,1	-1,3	+389 ± 2,8	371,5 ± 50,2	3,4 ± 0,2
	80-100	6,8 ± 0,3	4,8 ± 0,2	-1,9	+404 ± 11,3	379,0 ± 83,4	3,8 ± 0,2
NS3	0-20	6,9 ± 0,1	6,4 ± 0,3	-0,5	+429 ± 12,7	560,5 ± 72,8	2,8 ± 0,5
	20-40	6,9 ± 0,3	7,2 ± 0,1	0,3	+390 ± 18,4	338,5 ± 21,9	1,8 ± 0,0
	40-60	6,7 ± 0,2	6,3 ± 0,0	-0,4	+406 ± 16,3	182,0 ± 33,9	1,9 ± 0,1
	60-80	6,7 ± 0,1	6,3 ± 0,0	-0,4	+397 ± 29,0	152,2 ± 40,7	1,1 ± 0,2
	80-100	6,7 ± 0,2	6,0 ± 0,1	-0,7	+392 ± 22,6	213,3 ± 30,8	0,8 ± 0,2
NS4	0-20	7,3 ± 0,3	6,8 ± 0,5	-0,5	+388 ± 16,3	324,5 ± 6,4	1,8 ± 0,0
	20-40	7,3 ± 0,3	6,6 ± 0,5	-0,8	+383 ± 17,0	330,0 ± 7,1	1,2 ± 0,2
	40-60	7,2 ± 0,3	6,2 ± 0,3	-1,0	+383 ± 3,5	292,0 ± 5,6	1,7 ± 0,1
	60-80	7,2 ± 0,0	5,8 ± 0,3	-1,4	+391 ± 18,4	397,0 ± 10,2	2,3 ± 0,1
EW1	0-20	7,0 ± 0,1	6,6 ± 0,4	-0,4	+383 ± 7,1	628,0 ± 21,7	2,4 ± 0,2
	20-40	6,5 ± 0,5	6,7 ± 0,1	0,2	+404 ± 20,5	912,5 ± 119,5	5,4 ± 0,2
EW2	0-20	6,8 ± 0,1	7,0 ± 0,1	0,2	+428 ± 60,8	1.195,0 ± 152,9	3,6 ± 0,3
	20-40	6,8 ± 0,0	6,5 ± 0,1	-0,4	+407 ± 2,1	1.837,0 ± 107,5	2,9 ± 0,2
	40-60	6,9 ± 0,0	6,6 ± 0,1	-0,3	+410 ± 0,7	1.059,0 ± 188,1	1,4 ± 0,5
EW3	0-20	6,9 ± 0,1	7,2 ± 0,5	0,4	+384 ± 17,7	514,0 ± 15,8	1,5 ± 0,0
	20-40	7,1 ± 0,1	7,2 ± 0,1	0,1	+401 ± 0,0	621,5 ± 16,3	2,0 ± 0,3
EW4	0-20	7,0 ± 0,1	7,6 ± 0,6	0,6	+410 ± 58,7	606,5 ± 68,6	1,3 ± 0,1
	20-40	7,3 ± 0,1	6,8 ± 0,6	-0,5	+398 ± 1,4	717,0 ± 39,6	2,6 ± 0,3
	40-60	7,0 ± 0,1	6,9 ± 0,0	-0,1	+422 ± 67,2	535,0 ± 29,1	3,4 ± 0,4
EW5	0-20	7,6 ± 0,0	7,0 ± 0,1	-0,6	+387 ± 1,4	407,0 ± 73,5	0,3 ± 0,1

Fonte: Autoria própria.

De modo geral, verificou-se pequena variação de pH (em água) com a profundidade (para um mesmo perfil), exceto para o perfil EW1. O pH em água variou de 6,5 a 7,6 (Tabela 2), caracterizando o solo como ligeiramente ácido. O maior valor de pH em água foi obtido na amostra EW5 (0-20 cm) (pH de 7,6) e os menores nas amostras EW1 (20-40 cm) e NS2 (20-40 cm) (ambas com pH de 6,5). Esta tendência de neutralidade, possivelmente está relacionada com os carbonatos (rocha encaixante) que estão associados com os resíduos de mineração. O fato dos carbonatos contribuírem para

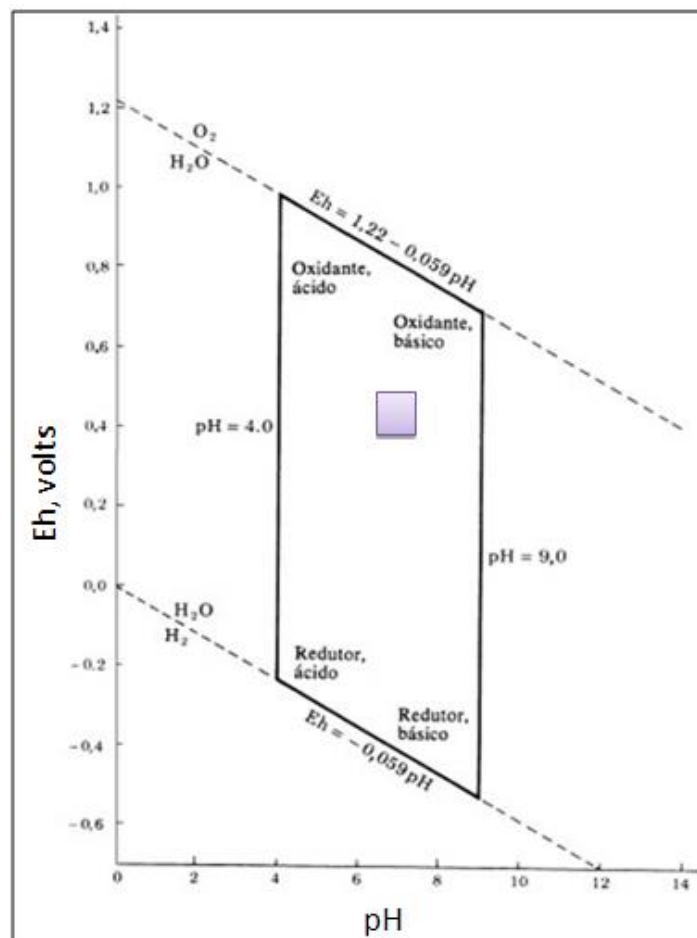
valores de pH próximos a neutralidade, na região do Vale do Ribeira, foi anteriormente relatado por Franchi (2004), Guimarães (2007), Sampaio (2011) e Raimondi (2014).

Os valores médios para o pH em água e em solução 1 M de KCl foram respectivamente 6,9 e 6,5. Assim, o valor médio do ΔpH foi de -0,4 o que caracteriza o solo como tendo mais cargas negativas, ideal para a adsorção de MPT. Observou-se que os perfis NS apresentaram valores de ΔpH negativos, com exceção do perfil NS1 (Tabela 2). Já para a linha de caminhamento EW, notou-se que as amostras EW1 (20-40 cm), EW2 (0-20 cm), EW (0-20 cm e 20-40 cm) e EW4 (0-20 cm) apresentaram ΔpH positivos. No geral, em toda a área estudada, o ΔpH foi negativo.

Quanto ao Eh, o valor médio obtido foi de +400 mV, caracterizando o meio como oxidante. Não foi observada tendência de aumento ou diminuição do Eh com a profundidade (Tabela 2). O Eh mais elevado foi determinado na amostra NS2 (0-20 cm), enquanto que o mais baixo foi obtido na amostra NS2 (20-40 cm). De acordo com Chuan, Shu e Liu (1996), a solubilidade de Cd, Pb e Zn aumenta em condições mais redutoras para um dado pH. Como o Eh do solo é oxidante, considerando este parâmetro, é esperado que a solubilidade destes metais seja menor. A condição redox detectada no solo ($\text{Eh} \geq +300$ mV) é característica de respiração microbiana aeróbica (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). Ainda de acordo com estes autores, o metabolismo aeróbico é predominante em solos com disponibilidade de O_2 e $\text{Eh} \geq +300$ mV.

Com os valores de pH e de Eh, é possível determinar as prováveis espécies metálicas (MPT analisados na área: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, e Zn) no solo através do diagrama de Pourbaix (Eh-pH) (Figura 25). Em todos os perfis analisados, o pH variou de 6,5 a 7,6 e, o Eh variou de +376 mV a +466 mV, sendo o meio caracterizado como oxidante básico, de acordo com o diagrama de Pourbaix (Figura 25). Portanto, possivelmente os MPT estão na sua forma oxidada.

Figura 25 - Representação do Eh e do pH no diagrama de Pourbaix.



Os valores obtidos para a condutividade elétrica (CE), também não apresentaram correlação com a profundidade das amostras analisadas. Estes valores variaram em um mesmo perfil e na linha de caminhamento, não apresentando uma tendência em relação a estes dois parâmetros. No perfil EW2 foram obtidos os valores de CE mais elevados ($>1000 \mu S/cm$) (Tabela 2). O valor médio de CE para todas as amostras analisadas foi de $531,7 \mu S/cm$. O menor valor de CE foi obtido para a amostra NS2 (40-60 cm). Nas amostras com maiores valores de CE foram observadas elevadas concentrações de metais potencialmente tóxicos (perfis EW), como será discutido posteriormente.

Quanto à matéria orgânica (MO), observou-se baixo teor em toda a área de estudo. O teor de MO médio em todas as amostras foi $2,14 g/kg$, sendo que a média para a linha de caminhamento NS foi de $1,93 g/kg$ e para a linha de caminhamento EW foi de $2,43 g/kg$. O menor valor de MO foi obtido na amostra EW5 (0-20 cm) ($0,3 g/kg \pm 0,1 g/kg$) e o maior foi obtido na amostra EW1 (20-40 cm) ($5,4 g/kg \pm 0,2 g/kg$). A MO é um importante parâmetro na adsorção e quelação de metais. No caso da presente pesquisa,

verificou-se que a influência desta na adsorção por MO deve ser provavelmente limitada, devido seu baixo teor.

6.1.3 Capacidade de troca catiônica (CTC), superfície específica (SE), atividade da fração argila (Ta) e mineralogia (DRX)

Os resultados de CTC, SE, atividade da fração argila (Ta) e mineralogia (DRX) estão listados na Tabela 3.

Tabela 3 - CTC, SE, atividade da fração argila e mineralogia (DRX) das amostras analisadas.

Perfil	Profundidade (cm)	CTC (cmol/kg)	SE (m ² /g)	Atividade da fração argila (cmol/kg)	Principais minerais
NS1	0-20	7,6 ± 0,5	59,2 ± 4,1	19,8	quartzo
	0-20	7,6 ± 0,8	59,2 ± 6,3	24,1	quartzo, biotita
	20-40	3,4 ± 0,3	26,7 ± 2,0	25,4	quartzo, goetita
NS2	40-60	2,7 ± 0,1	21,2 ± 0,5	27,1	quartzo, biotita
	60-80	17,6 ± 0,8	137,7 ± 6,3	44,0	quartzo, caulinita, hematita
	80-100	21,6 ± 0,1	169,4 ± 0,8	43,3	quartzo, caulinita
NS3	0-20	7,6 ± 0,3	59,2 ± 2,4	75,6	quartzo, calcita
	20-40	6,2 ± 0,6	48,7 ± 5,0	56,6	quartzo, calcita, caulinita
	40-60	5,2 ± 0,2	40,7 ± 1,7	18,7	quartzo, calcita
	60-80	4,3 ± 0,7	33,3 ± 5,6	37,0	quartzo, hematita, caulinita, biotita
	80-100	6,0 ± 0,7	47,0 ± 5,2	37,3	quartzo, calcita
NS4	0-20	5,7 ± 0,6	44,4 ± 4,5	18,9	quartzo, barita, hematita, esfalerita
	20-40	5,6 ± 0,2	43,8 ± 1,4	48,7	quartzo
	40-60	7,6 ± 0,8	59,7 ± 6,5	44,1	quartzo, calcita, biotita
	60-80	14,0 ± 0,9	109,6 ± 6,8	41,7	quartzo, calcita, biotita
EW1	0-20	10,9 ± 0,1	85,2 ± 0,9	49,5	quartzo, calcita
	20-40	23,7 ± 0,6	185,8 ± 4,7	50,1	quartzo, caulinita, biotita
EW2	0-20	4,0 ± 0,0	31,6 ± 0,3	25,3	quartzo, caulinita
	20-40	4,2 ± 0,4	32,8 ± 2,8	29,7	quartzo, caulinita
	40-60	6,0 ± 0,6	46,9 ± 4,5	43,4	quartzo, caulinita, barita
EW3	0-20	5,0 ± 0,4	39,2 ± 3,1	23,2	quartzo, caulinita, calcita
	20-40	5,2 ± 0,2	41,1 ± 1,4	34,8	quartzo, galena
EW4	0-20	4,5 ± 0,4	35,0 ± 3,0	62,1	quartzo, esfalerita
	20-40	7,7 ± 0,11	60,0 ± 0,9	62,3	quartzo, caulinita, esfalerita
	40-60	12,7 ± 0,5	99,4 ± 4,3	54,3	quartzo, caulinita, galena
EW5	0-20	2,0 ± 0,2	15,5 ± 1,3	20,6	quartzo, caulinita, esfalerita

Fonte: Autoria própria

A CTC média de todas as amostras analisadas foi de 8,0 cmol_c/kg, sendo esta considerada baixa. Como era de se esperar, os resultados obtidos para CTC (Tabela 3) estão diretamente relacionados com os resultados granulométricos (item 6.1 – Tabela 1). As amostras de solo em que se obteve maior porcentagem de finos, principalmente argila, foram as que apresentaram maior CTC. Nas amostras basais, com exceção para o perfil NS3, foi detectada CTC mais elevada do que na porção superficial (para um mesmo perfil). A maior CTC foi determinada na amostra EW1 20-40 cm (23,7 cmol_c/kg) e a menor na amostra EW5 0-20 cm (2,0 cmol_c/kg).

A CTC do solo esta diretamente relacionada com a quantidade de cargas negativas associadas ao solo, o que interfere na capacidade de retenção de cátions, ou seja, de MPT. As amostras analisadas apresentaram capacidade de troca catiônica característica da caulinita, que segundo Yong (2001) varia de 5 a 15 cmol_c/kg. A CTC medida refere-se à amostra total do solo, com porcentagem de fração argila variando de 7,2 a 50,0%, como obtido no ensaio granulométrico (Tabela 1). Assim, a CTC real da argila deve ser maior do que as apresentadas na Tabela 3. Logo, além de caulinita, as amostras de solo podem também apresentar certa quantidade de illita, sendo que sua CTC característica é de 25 cmol_c/kg, conforme Yong (2001). A CTC obtida para as amostras coletadas na antiga área de disposição de escória são características de argilominerais não expansíveis.

De acordo com o Yong e Mulligan (2003), a caulinita é comumente encontrada em ambientes de clima quente e úmido. A baixa CTC condicionada pela mineralogia oxidica (óxidos de Fe e Al) ou silicática 1:1 (caulinita) comum nos ambientes tropicais, quando associada a condições de baixo pH favorecem a lixiviação e a disponibilidade dos MPT nos solos (CAMPOS, 2010). Por outro lado, o aumento do pH no solo poderá elevar os níveis de CTC, além de favorecer a formação de complexos e quelatos, obtidos pela MO, fato que minimiza a disponibilidade dos MPT às plantas e diminui sua mobilidade no solo (SILVEIRA et al., 2003 apud CAMPOS, 2010).

Costa et al. (1999) ao avaliar 39 amostras de latossolo brasileiro obtiveram uma CTC média de 2,89 cmol_c/kg, no entanto, para mais de 60% dos perfis de latossolo analisados em seu estudo foi obtido valores de CTC inferiores a 6 cmol_c/kg, como observado na presente pesquisa (para um outro tipo de solo), para a maioria das amostras (Tabela 3).

A SE (Tabela 3), obtida empiricamente através da CTC experimental, indica a área da superfície de contato entre o mineral e o contaminante. Quanto maior for esta área, maior será o número de sítios que podem reagir com o contaminante, produzindo

maior interação entre o solo e o contaminante (YONG; MULLIGAN, 2003). Como a SE foi obtida a partir da CTC (Eq. 11), os resultados obtidos são diretamente proporcionais, sendo assim, quanto maior a CTC obtida, maior a SE. A SE média das amostras analisadas foi de 62,8 g/cm², com variação de 15,5 m²/g (amostra EW5 0-20 cm) a 185,8 m²/g (amostra EW1 20-40 cm). Assim como foi observado para a CTC, as porções mais basais dos perfis apresentaram valores de SE mais elevados que o topo (Tabela 3).

A atividade da fração argila média obtida foi de 39,1 cmol_c/kg, com variação de 18,7 cmol_c/kg (amostra NS3 40-60 cm) a 75,6 cmol_c/kg (amostra NS3 0-20 cm) (Tabela 3). A atividade da argila refere-se à CTC correspondente à fração argila. Atividade alta refere-se a valor igual ou superior a 27 cmol_c/kg de argila e, atividade baixa valor inferior a 27 cmol_c/kg, em ambos os casos sem correção para carbono (IBGE, 2007). Sendo assim, nas amostras NS1 (0-20 cm), NS2 (0-20 cm), NS2 (20-40 cm), NS3 (40-60 cm), NS4 (0-20 cm), EW2 (0-20 cm), EW3 (0-20 cm) e EW5 (0-20 cm) foi obtida baixa atividade da fração argila (Tabela 3).

Os principais minerais encontrados na linha de caminhamento NS foram quartzo, biotita, hematita, caulinita e calcita (CaCO₃). Na amostra NS4 (0-20 cm) foram também encontrados esfalerita e barita, minerais comuns na região do Vale do Ribeira (estes estão associados com os resíduos de mineração). Na linha de caminhamento EW, foram encontrados principalmente quartzo, calcita e caulinita, sendo que também foram detectadas esfalerita e galena (na região a esfalerita encontra-se associada à galena) nos perfis EW3, EW4 e EW5.

A partir dos resultados obtidos em DRX, pode-se confirmar a presença de carbonatos no solo (calcita), o que está contribuindo para os valores mais elevados de pH (como comentado anteriormente).

6.1.4 Microscopia eletrônica de varredura com espectrômetro de energia dispersiva (MEV/EDS)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas apenas nas amostras superficiais e algumas imagens representativas foram selecionadas (Figuras 26 a 30). Optou-se por analisar a porção superficial, devido a mesma ter apresentado maior concentração de metais potencialmente tóxicos (como será abordado a seguir). De modo geral, em todas as amostras foram observados os mesmos elementos, por isso optou-se por escolher algumas imagens (as mais representativas).

No ponto 1 da Figura 26, referente à amostra NS1 (0-20 cm), foram encontrados principalmente manganês (Mn), Pb, cálcio (Ca), sódio (Na), silício (Si), Zn, ferro (Fe) e alumínio (Al). No ponto 2 da mesma figura foram detectados Si, Al, Fe, Ca, titânio (Ti) e K. No ponto 3 da Figura 26, foram encontrados bário (Ba) e enxofre (S), provavelmente indicando a presença de barita na amostra. Jardim (2013) e Raimondi (2014) também detectaram a presença de barita no rejeito de mineração disposto no município de Adrianópolis (PR). Os elementos detectados nos pontos 1, 2 e 3 da Figura 26 (conforme as autoras anteriormente mencionadas) estão diretamente ligados com os minerais e minérios presentes nas rochas da região do Vale do Ribeira. A barita está relacionada com os veios baritíferos das mineralizações do tipo Peral (GUIMARÃES, 2007).

No espectro EDS do ponto 1 da Figura 27 notou-se a presença de zircônio (Zr). Esse elemento está associado ao zircão ($ZrSiO_4$), mineral acessório das rochas ígneas da região do Vale do Ribeira.

Figura 26 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra NS1 (0-20 cm).

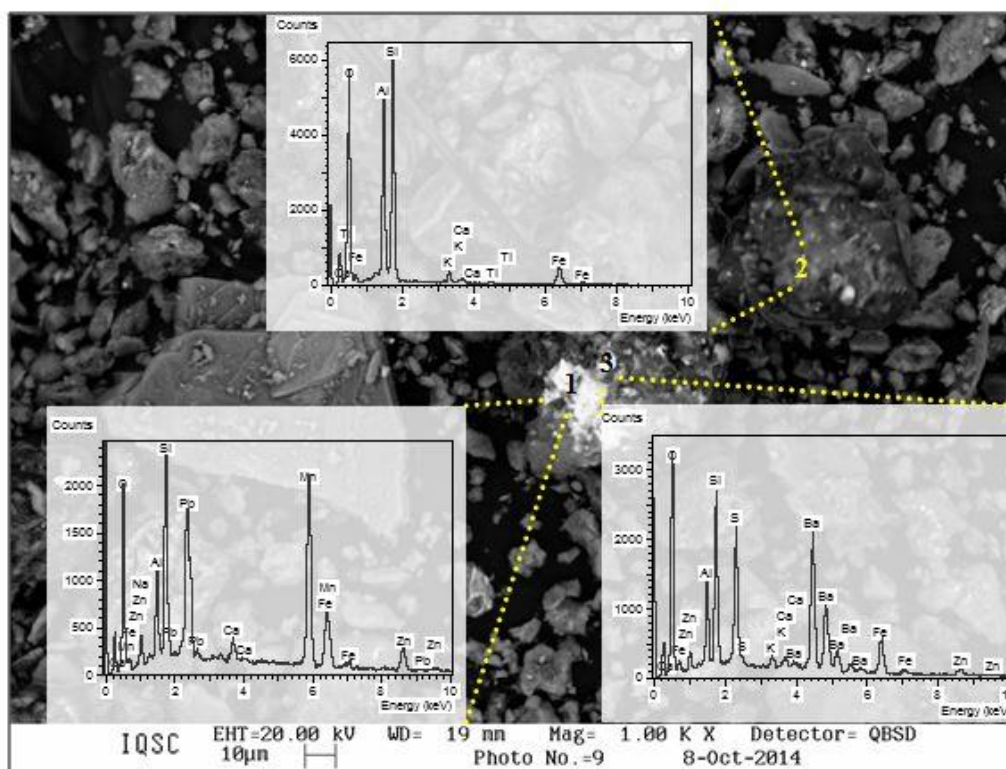
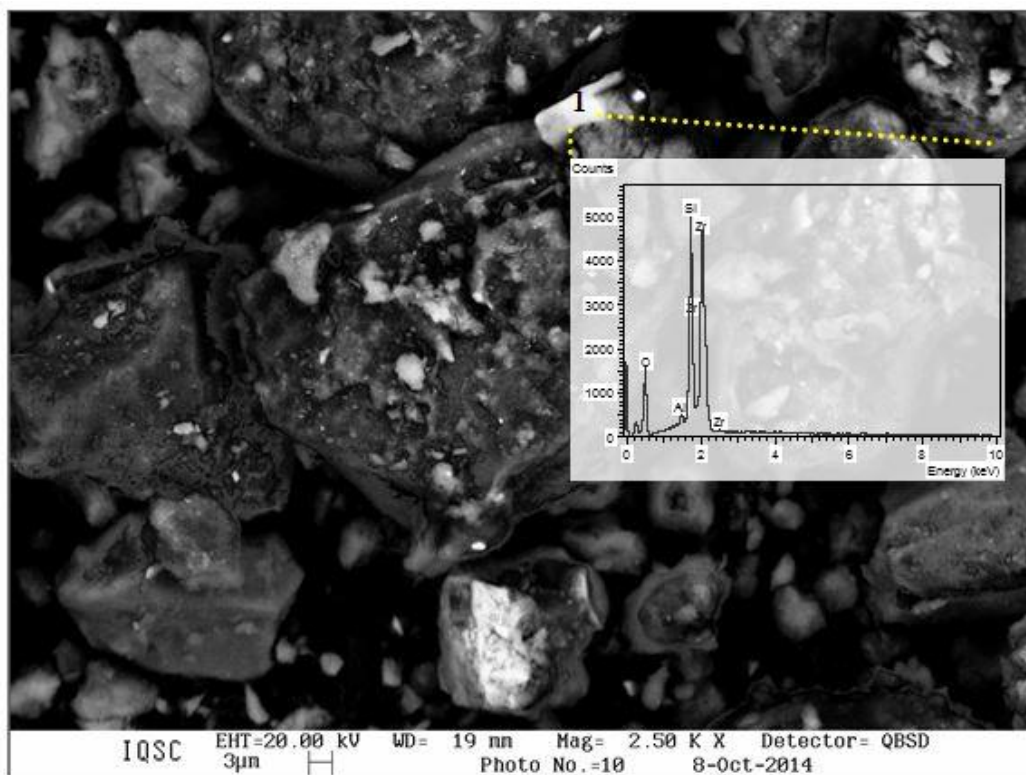
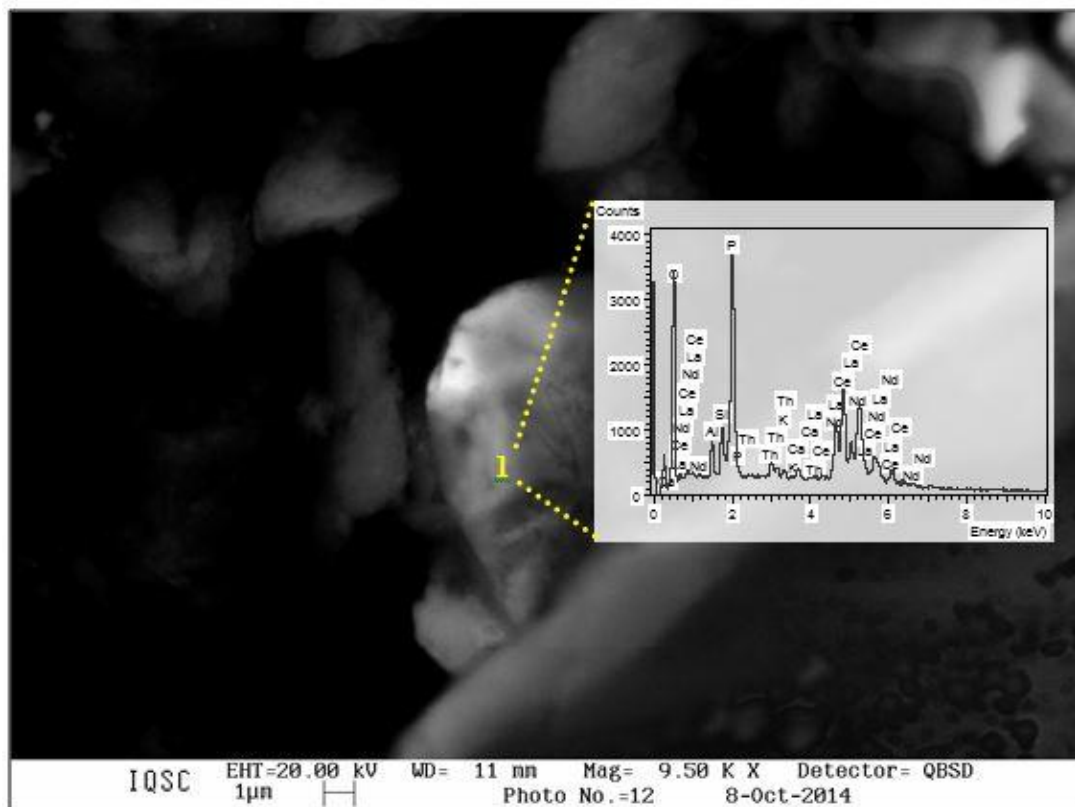


Figura 27 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra NS1 (0-20 cm).



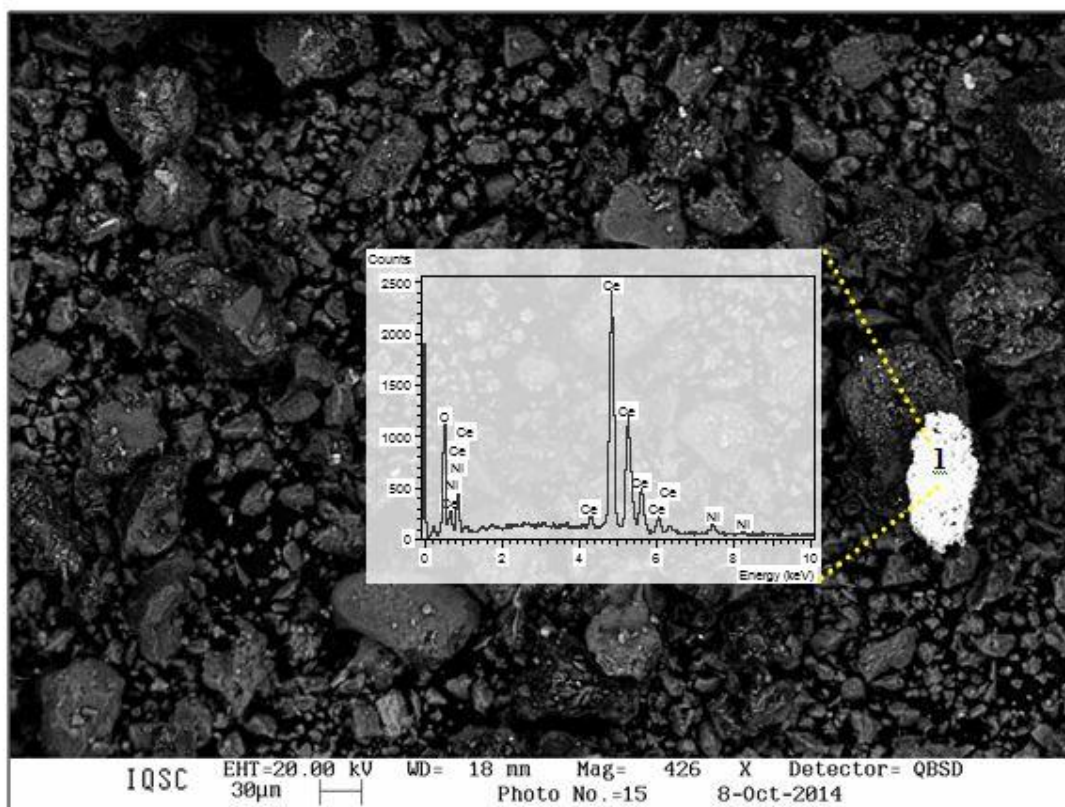
No ponto 1 da Figura 28, também referente à amostra NS1 (0-20 cm) foram detectados elementos terras raras. Os elementos cério (Ce), lantânio (La), neodímio (Nd), e tório (Th) foram encontrados associados ao fósforo (P) e ao Al. Raimondi (2014) detectou estes elementos no rejeito de mineração que foi disposto nas proximidades da área de estudo (município de Adrianópolis, Vila Operária). Lopes Junior (2005) detectou o tório ocorrendo normalmente em sub-bacias do Vale do Ribeira, principalmente na região da Serra do Mar (Juquiá, Miracatu e Pedro de Toledo), onde ocorre afloramento de rochas ígneas e metamórficas. Ainda de acordo com esse autor, o tório ocorre principalmente em minerais acessórios das rochas ígneas, sendo o principal mineral de tório na natureza é a monazita.

Figura 28 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra NS1 (0-20 cm).



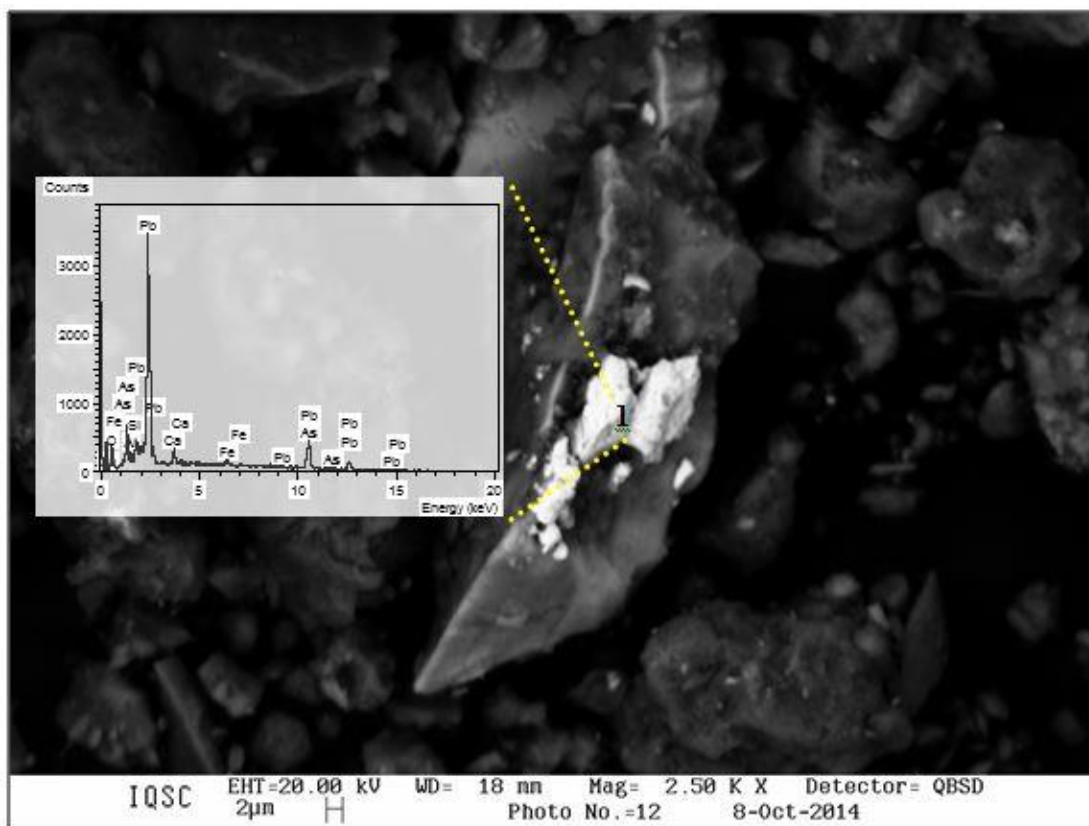
Na amostra NS2 (0-20 cm) também foram detectados Ba, Ce, Mn, Pb, Si, Zn, Fe, Al, Ca, K e Ti, mesmos elementos que foram identificados na amostra NS1 (0-20 cm). No ponto 1 da Figura 29 (amostra NS2 0-20 cm) foram detectados o Ce e Ni. Lopes Junior (2005) detectou a presença de Ni nas sub-bacias do Vale do Ribeira. Conforme Lopes Junior (2005), o Ni é observado nos sedimentos das sub-bacias onde ocorrem rochas máficas e/ou ultramáficas conhecidas, ou devido à ocorrência de mineralizações associadas a lentes metabásica/ultrabásicas existentes nos granitos-gnaisses.

Figura 29 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra NS2 (0-20 cm).



Além dos elementos anteriormente citados, na amostra NS4 (0-20 cm) também foi detectada a presença de As (Figura 30). O As encontra-se associado com o Pb nas mineralizações do Vale do Ribeira (LOPES JUNIOR, 2015), assim sua presença pode ser devido aos rejeitos de mineração.

Figura 30 - Imagem com elétron retro-espalhado em MEV e espectros EDS de grãos presentes na amostra NS4 (0-20 cm).



Na amostra NS3 (0-20 cm) foi encontrado antimônio (Sb) em diversas sub-amostras, de acordo com Lopes Junior (2005) este elemento pode estar relacionado aos sulfetos associados aos calcários. Sampaio (2011), encontrou Sb nas amostras de escória de Pb desta mesma região. Assim, este elemento pode estar associado com a escória.

Na amostra NS4 (0-20 cm), também foi detectado o Pb associado com o As. Nas amostras NS4 (0-20 cm), EW1 (0-20 cm) e EW5 (0-20 cm) o Pb foi encontrado na presença de S, indicando possivelmente a presença de galena (PbS) ou anglesita (PbSO₄) nestas amostras. Na maioria das amostras também foi encontrado o Ba na presença S, assim como o Zn na presença de S, indicando possivelmente a presença de barita e esfalerita, respectivamente. Esses minerais são comuns na região do Vale do Ribeira, como relatado por Franchi (2004), Guimarães (2007) e Raimondi (2014).

De forma geral, notou-se que a porção superficial do solo apresenta elementos que estão associados aos resíduos de mineração.

6.1.5 *Limites de Atterberg: Limite de liquidez (LL), limite de plasticidade (LP) e índice de plasticidade (IP)*

Os ensaios de limite de plasticidade e de limite de liquidez foram realizados apenas com as amostras basais, ou nas amostras que continham teor significativo de argila para efetuar o ensaio. Não foi possível determinar os LL e LP na amostra de profundidade 60-80 cm do perfil NS3, mesmo sendo basal, o teor de argila não foi suficiente para a execução dos ensaios (a amostra não apresentou consistência).

Os resultados obtidos para os limites de liquidez e de plasticidade, assim como o índice de plasticidade e índice de atividade estão listados na Tabela 4. Como era de se esperar, devido à variação granulométrica das amostras analisadas, os resultados obtidos para o limite de liquidez (LL) e para o limite de plasticidade (LP) também foram divergentes, logo, assim também ocorreu para o índice de plasticidade (IP) (Tabela 4). Os valores médios de LL, LP e IP foram respectivamente 35%, 21% e 14%. O índice de atividade das amostras de solo variou de 0,12 (NS3 80-100 cm) a 1,46 (EW3 20-40 cm). A argila na amostra EW3 (20-40 cm) é considerada ativa uma vez que o valor do índice de atividade desta amostra é superior a 1,25. As demais amostras possuem índice de atividade inferior a 0,75, portanto, a argila destas amostras é considerada inativa.

Tabela 4 - Limite de liquidez (LL), limite de plasticidade (LP), índice de plasticidade (IP) e o índice de atividade das amostras de solo coletadas na antiga área de disposição de resíduos de mineração.

Perfil	Profundidade (cm)	LL %	LP %	IP %	Índice de Atividade
NS2	60-80	38	21	17	0,43
	80-100	44	22	22	0,44
NS3	60-80	nd	nd	nd	nd
	80-100	18	16	2	0,12
NS4	40-60	21	16	5	0,29
	60-80	37	21	16	0,48
EW1	20-40	61	26	35	0,74
EW2	40-60	25	22	3	0,22
EW3	20-40	38	16	22	1,46
EW4	40-60	34	27	7	0,30

nd – não determinado.

Fonte: Autoria própria

As amostras NS2 (60-80 cm), NS2 (80-100 cm), NS4 (60-80 cm), EW1 (20-40 cm), EW3 (20-40 cm) e EW4 (40-60 cm) foram as que apresentaram valores mais elevados de LL, sendo estes superiores a 30%. Quanto ao LP, as amostras NS2 (60-80 cm), NS2 (80-100 cm), NS4 (60-80 cm), EW1 (20-40 cm), EW2 (40-60 cm), e EW4 (40-60 cm) exibiram valores acima de 20%, sendo estes considerados os mais elevados (Tabela 4).

O maior índice de plasticidade foi obtido na amostra EW1 (20-40 cm) e o menor na amostra NS3 (80-100 cm), sendo estes, respectivamente de 35% e 2% (Tabela 4). De forma geral, nas amostras de solo que continham elevados teores de areia (>30%) e silte (>40%) foram obtidos IP abaixo de 7%, isto ocorreu nas amostras: NS3 (80-100 cm), NS4 (40-60 cm), EW2 (40-60 cm) e EW4 (40-60 cm). Nas amostras de solo que continham elevado teor de finos, foram obtidos IP superiores a 16%, isto é, nas amostras: NS2 (60-80 cm), NS2 (80-100 cm), NS4 (60-80 cm), e EW1 (20-50 cm).

O IP é uma característica importante na atenuação de contaminantes do solo, sendo que alguns autores indicam valor de IP ideal para materiais que serão empregados em barreiras argilosas. De acordo com Daniel (1993) o IP ideal para uma barreira argilosa deve ser maior ou igual que 7 a 10 %, já para Rowe et al. (1995), o IP deve ser maior que 7%. Assim, as amostras que satisfazem esses dois critérios são: NS2 (60-80 cm), NS2 (80-100 cm), NS4 (60-80 cm), EW1 (20-40 cm) e EW3 (20-40 cm), sendo que esta última amostra é adequada apenas de acordo com Daniel (1993).

6.1.6 Concentração pseudo-total dos metais por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP/AES) e absorção atômica (AA)

As concentrações pseudo-totais obtidas no solo e escória coletados em Adrianópolis (PR) utilizando ICP-AES e AA estão disponíveis na Tabela 5.

Tabela 5 - Concentração pseudo-total dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, e Zn.

Perfil	Profundidade (cm)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
NS1	0-20	5,8	22,5	139,0	8,4	2.400,0	6.792,0
	0-20	10,9	14,8	211,0	17,8	4.262,0	15.100,0
NS2	20-40	6,9	15,1	137,0	5,9	2.859,0	3.654,0
	40-60	6,8	15,1	1,8	7,1	45,5	31,6
	60-80	7,5	9,1	4,5	< 2,4	27,5	8,1
	80-100	8,7	11,6	2,0	< 2,4	24,6	< 3,3
NS3	0-20	11,3	17,2	132,0	9,1	3.727,0	6.763,0
	20-40	6,6	36,4	261,0	17,9	1.950,0	5.585,0
	40-60	7,2	23,2	3,4	6,1	48,1	40,4
	60-80	7,2	14,2	< 0,6	4,4	28,7	6,1
	80-100	6,6	18,4	< 0,6	< 2,4	31,0	7,2
NS4	0-20	14,1	34,3	412,0	56,1	6.480,0	14.890,0
	20-40	5,3	16,7	305,0	12,9	7.139,0	34.290,0
	40-60	5,7	23,4	6,3	< 2,4	52,7	71,4
	60-80	7,9	27,5	6,5	< 2,4	37	56,6
EW1	0-20	23,1	18,1	671,0	56,0	23.213,0	43.114,0
	20-40	9,6	13,4	25,6	< 2,4	534,0	2.292,0
EW2	0-20	15,3	16,6	266,0	29,1	5.477,0	17.337,0
	20-40	7,9	19,1	60,9	10,6	1.158,0	3.058,0
	40-60	6,6	26,6	31,9	11,4	538,0	2.779,0
EW3	0-20	22,5	17,1	469,0	39,4	11.433,0	35.646,0
	20-40	25,8	67,3	741,0	130,1	24.200,0	42.660,0
EW4	0-20	30,5	23,4	1477,0	20,6	22.213,0	109.189,0
	20-40	19,3	19,6	557,0	19,6	13.819,0	70.935,0
	40-60	10,3	19,2	237,0	14,2	2.708,0	12.922,0
EW5	0-20	27,4	18,9	869,0	24,0	28.585,0	99.568,0
Background da área de coleta		< 0,4	< 0,6	15,8	< 2,4	7,1	4,5
Referência de qualidade (CETESB, 2005) - VRQ		<0,5	40,00	35,00	13,00	17,00	60,00
Valor de prevenção (CONAMA, 2009) – VP		1,30	75,00	60,00	30,00	72,00	300,00
Valor de intervenção industrial (CONAMA, 2009) - VII		20,00	400,00	600,00	130,00	900,00	2.000,00

Fonte: Autoria própria. Valores orientadores CETESB (2005) e CONAMA (2009).

As concentrações médias de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram respectivamente: 12,19 mg/kg; 21,49 mg/kg; 270,31 mg/kg; 19,18 mg/kg; 6.268,85 mg/kg; e 20.261,50 mg/kg. Sendo a concentração total média de cada metal superior ao seu respectivo valor de

background da área (Tabela 5). As concentrações foram superiores nas amostras superficiais (0-20 cm), salvo algumas exceções em que a concentração de metal foi superior nas amostras de profundidade 20-40 cm (amostras NS4 20-40 cm e EW3 20-40 cm), isto é, devido à presença de escória nestas profundidades. A concentração média dos MPT nos perfis de solo analisados foi conforme a ordem: $Zn > Pb > Cu > Cr \approx Ni > Cd$.

As concentrações de Cd obtidas nas amostras foram todas superiores ao *background* e aos valores orientadores VP e VRQ (CETESB, 2005) (Tabela 5). Observou-se que as concentrações de Cd foram superiores nas amostras coletadas na linha de caminhamento EW, sendo que nas amostras EW1 (0-20 cm), EW3 (0-20 cm), EW3 (20-40 cm) e EW5 (0-20 cm) estas concentrações foram superiores ao valor de intervenção (VII) (CONAMA, 2009).

As concentrações de Cr detectadas no solo e escória foram todas superiores ao valor de *background*, no entanto inferiores ao VRQ, com exceção para o solo EW3 (20-40 cm).

Em relação ao Cu, nota-se que na linha de caminhamento NS, na profundidade 0-40 cm, as concentrações deste elemento foram superiores ao *background*, VRQ e VP. As amostras basais (a partir da profundidade de 40-60 cm) da linha de caminhamento NS não foram afetadas pela elevada concentração de Cu na superfície. Na linha de caminhamento EW foram detectadas concentrações mais elevadas de Cu (Tabela 5), sendo estas em alguns casos superiores ao VII, como ocorreram nas amostras EW1 0-20 cm, EW3 20-40 cm, EW4 0-20 cm e EW5 0-20 cm.

De forma geral, observou-se que as concentrações de Pb e Zn apresentaram a mesma tendência. Nas amostras com profundidade 0-40 cm da linha de caminhamento NS, as concentrações de Pb e Zn foram superiores a todos os valores orientadores e; na linha de caminhamento EW isto ocorreu inclusive para a amostra EW4 (40-60 cm). Nota-se que as amostras basais da linha de caminhamento NS não foram afetadas com elevada concentração Zn, no entanto, as concentrações de Pb são superiores ao VRQ.

Assim, verificou-se diminuição elevada das concentrações de Pb e Zn nos perfis NS2, NS3 e NS4, a partir da profundidade de 60 cm, isso indica que o solo natural que ficou em contato com a escória não está tão contaminado como o de superfície.

A concentração de Ni obtida nos solos e escória foi superior ao valor de *background* da região. Concentrações superiores ao VRQ foram obtidas nas amostras superficiais. A concentração de Ni no solo foi superior nas amostras da linha de

caminhamento EW, sendo que a concentração nas amostras EW1 (0-20 cm) e EW3 (0-20 cm) foram superiores ao VP e, na amostra EW3 (20-40 cm) superior ao VII (Tabela 5).

A maior concentração pseudo-total de Pb foi obtida na amostra EW5 (0-20 cm). Quanto ao Zn, a maior concentração pseudo-total foi determinada na amostra EW4 (0-20 cm). Para o Cd a maior concentração foi determinada na amostra EW4 (0-20 cm), mesma amostra com maior concentração de Zn.

As menores concentrações de MPT foram detectadas nas amostras basais da linha de caminhamento NS. As menores concentrações de Pb e Zn foram obtidas na amostra NS2 (80-100 cm). A menor concentração de Cd foi obtida na amostra NS4 (40-60 cm).

De modo geral, notou-se que a presença de resíduos de mineração, até a profundidade de 60 cm para a linha de caminhamento EW e até 40 cm para a linha de caminhamento NS, está contribuindo para as elevadas concentrações de principalmente Zn, Pb e Cd na área de estudo.

6.1.7 *Detecção por fluorescência de raios-X (FRX)*

Os resultados obtidos através da técnica de FRX estão disponíveis na Tabela 6.

As maiores porcentagens de óxidos foram obtidas para o Si, Al e Fe. O valor médio detectado para o SiO₂ foi de 58,1%. Os perfis coletados na linha de caminhamento NS apresentaram teores de SiO₂ um pouco mais elevados que os coletados na linha de caminhamento EW. O maior teor de SiO₂ foi obtido na amostra NS2 (40-60 cm) e o menor na amostra EW5 (0-20 cm). A amostra EW5 (0-20 cm) apresentou 27,9% de SiO₂, essa amostra, conforme observação de campo, tem uma quantidade maior de escória e pouco solo de cobertura, quando comparada com as outras amostras. A elevada concentração de SiO₂, no solo de cobertura (profundidade de 0-20 cm) e no solo natural (a partir da profundidade de 60 cm) pode ser devido, principalmente a presença dos minerais quartzo, micas e caulinita, como foi indicado nas análises realizadas em microscópio eletrônico de varredura.

O Al₂O₃ foi detectado em todas as amostras, sendo que a maior concentração foi obtida na amostra EW1 (20-40 cm) (17,7%). A menor concentração foi detectada na amostra NS2 (40-60 cm) (4,91%). Como foi verificado para o SiO₂, a maioria das amostras coletadas na linha de caminhamento NS apresentaram teores de Al₂O₃ maiores que as coletadas na linha de caminhamento EW. A presença de Al₂O₃ pode ser um indicativo da presença de caulinita, micas, entre outros minerais.

Ao contrário do que foi observado para o SiO_2 e para o Al_2O_3 , os maiores teores de Fe_2O_3 foram encontrados nas amostras coletadas na linha de caminhamento EW. O teor médio de Fe_2O_3 foi de 11,8%. A amostra EW5 (0-20 cm) apresentou o maior teor de Fe_2O_3 , enquanto que a amostra NS4 (40-60 cm) apresentou o menor teor. Os teores mais elevados de Fe_2O_3 podem estar diretamente ligados com os minerais biotita, goetita, hematita e pirita, bem como com a escória.

Os MPT (Pb, Zn, Cu, Ni e Cr) foram detectados em todas as amostras, sendo que as porcentagens de óxidos foram mais elevadas nas amostras coletadas na linha de caminhamento EW e para as amostras superficiais. Os teores de Fe também foram maiores nas amostras desta linha de caminhamento, isso somado com as análises granulométricas, de massa específica dos sólidos e mineralógicas, indica a influência das escórias nesta porção do depósito, principalmente nas amostras EW5 (0-20 cm) e EW4 (0-20 cm).

Os valores máximos de PbO e ZnO foram obtidos nas amostras EW5 (0-20 cm) e EW4 (0-20 cm), enquanto os menores valores foram detectados nas amostras NS4 (40-60 cm) e NS2 (80-100 cm).

O BaO foi detectado em todas as amostras. Como comentado anteriormente, os resíduos de mineração da região do Vale do Ribeira apresentam esse elemento em sua composição devido a barita que estava associada com o minério de Pb em veios baritíferos das mineralizações do tipo Perau.

A concentração de CaO foi especialmente elevada nas amostras EW, o que reforça a presença de minerais carbonáticos (principalmente, a calcita), conforme resultados obtidos no MEV/EDS. Além da calcita, é comum na região do Vale do Ribeira, a dolomita. Na FRX foi identificado tanto Mg como Ca, o que possivelmente está ligado com a presença de dolomita.

O enxofre detectado nas amostras está ligado aos minerais sulfetados presentes no resíduo de mineração. A análise em MEV/EDS indicou a presença de galena (sulfeto de Pb), esfalerita (sulfeto de Zn), barita (sulfeto de bário), entre outros. Além destes sulfetos, outro que é muito comum nas rochas, solos e resíduos de mineração desta região, é a pirita.

Na amostra NS4 (0-20 cm) e EW4 (20-40 cm) foi detectado As_2O_3 . Como comentado no item de microscopia eletrônica de varredura, o As está associado ao resíduo de mineração. No ensaio realizado em MEV/EDS o As foi detectado também na amostra NS2 (0-20 cm), sendo que o mesmo não foi determinado em FRX.

Tabela 6 – Concentração dos óxidos obtidos no solo de Adrianópolis – PR através da FRX.

Perfil	Prof. (cm)	Concentração dos óxidos - %																			
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	SrO	BaO	PbO
NS1	0-20	nd	0,546	15,3	61,6	0,109	0,104	nd	1,57	1,25	1,28	0,108	0,190	9,79	0,019	0,020	0,694	nd	0,012	0,081	0,263
	0-20	nd	0,987	13,0	57,5	0,197	0,275	0,014	1,37	4,01	1,04	0,071	0,328	11,0	0,016	0,038	2,35	nd	0,016	0,103	0,603
	20-40	0,184	1,40	6,69	71,8	0,226	0,130	0,011	1,05	1,45	1,26	0,087	1,01	8,53	0,019	0,003	0,226	nd	0,014	0,130	0,069
NS2	40-60	0,163	1,08	4,91	75,2	0,181	0,049	0,015	0,978	0,761	1,31	0,131	1,10	9,73	0,013	0,009	0,016	nd	0,014	0,160	0,018
	60-80	0,135	1,05	15,0	62,4	0,087	0,071	0,018	1,14	0,537	1,35	0,046	0,456	9,03	0,015	0,061	0,028	nd	0,013	0,141	0,017
	80-100	0,122	1,01	17,4	60,9	0,054	0,059	0,011	1,25	0,387	1,38	0,053	0,195	7,33	0,008	0,014	0,014	nd	0,010	0,106	0,011
NS3	0-20	nd	1,66	11,9	56,5	0,195	0,246	0,018	1,46	3,96	1,09	0,081	0,501	11,4	0,016	0,045	1,96	nd	0,018	0,162	0,749
	20-40	0,204	2,06	6,54	68,4	0,197	0,107	0,015	1,03	2,02	1,29	0,089	1,22	10,1	0,010	0,008	0,325	nd	0,016	0,121	0,127
	40-60	0,195	1,74	6,52	73,5	0,127	0,042	0,012	1,10	1,24	1,33	0,082	0,931	8,20	0,010	nd	0,086	nd	0,015	0,110	0,042
	60-80	0,183	1,19	6,34	73,6	0,109	0,025	0,014	1,09	0,749	1,41	0,102	1,04	9,52	nd	nd	0,021	nd	0,012	nd	0,022
	80-100	0,161	1,14	8,31	65,7	0,139	0,043	0,012	1,17	0,678	1,53	0,078	1,15	13,4	0,012	nd	0,025	nd	0,017	nd	0,025
NS4	0-20	nd	0,903	14,9	51,2	0,144	0,319	nd	1,74	4,25	1,11	0,071	0,325	13,5	0,017	0,087	3,70	0,076	0,023	0,228	1,10
	20-40	0,255	2,54	6,22	68,9	0,182	0,120	0,011	1,07	2,19	1,18	0,073	1,14	9,79	nd	0,026	0,515	nd	0,019	0,168	0,215
	40-60	0,205	3,67	10,8	65,8	0,088	0,063	0,010	1,14	2,55	1,76	0,009	0,868	6,19	nd	0,007	0,018	nd	0,017	nd	0,011
	60-80	0,191	1,92	7,32	71,8	0,111	0,043	0,011	1,14	1,37	1,37	0,070	0,677	8,47	nd	0,012	0,122	nd	0,017	0,144	0,044
EW1	0-20	nd	1,79	10,1	48,2	0,196	0,421	0,021	1,09	8,75	0,862	0,053	0,630	14,3	0,013	0,072	4,82	nd	0,053	0,382	1,57
	20-40	nd	1,68	17,7	54,5	0,097	0,198	0,012	1,10	2,10	1,20	0,034	0,181	8,77	nd	0,016	0,773	nd	0,020	0,073	0,243
EW2	0-20	nd	1,83	7,09	57,0	0,271	0,456	0,023	1,22	7,75	0,912	0,083	0,644	12,1	0,018	0,057	3,39	nd	0,027	0,093	0,935
	20-40	0,220	2,03	6,73	67,2	0,210	0,542	0,015	1,20	2,44	1,05	0,081	1,24	8,35	nd	0,008	0,345	nd	0,017	0,084	0,116
	40-60	nd	2,10	6,57	69,1	0,212	0,260	0,013	1,16	2,68	1,02	0,070	1,13	8,89	0,014	0,012	0,529	nd	0,017	0,186	0,164
EW3	0-20	nd	1,27	11,1	42,6	0,267	0,470	0,025	1,33	11,3	0,736	0,059	0,407	16,5	0,018	0,092	5,28	nd	0,030	0,099	1,74
	20-40	nd	1,97	6,89	30,5	0,453	0,834	0,040	1,09	20,1	0,455	0,052	0,521	22,1	0,028	0,142	8,99	nd	0,040	0,230	2,47
EW4	0-20	nd	1,97	5,22	26,2	0,418	1,61	0,039	0,873	18,9	0,444	0,062	0,598	23,2	0,021	0,187	14,6	nd	0,045	0,452	2,82
	20-40	nd	1,79	6,34	43,2	0,341	0,929	0,020	1,03	12,3	0,701	0,076	0,608	16,3	0,014	0,108	8,56	0,045	0,031	0,371	1,82
	40-60	nd	1,67	8,91	59,4	0,228	0,364	0,018	1,56	4,89	1,03	0,082	0,848	9,57	0,013	0,033	2,52	nd	0,026	0,149	0,565
EW5	0-20	nd	1,50	6,10	27,9	0,408	1,10	0,029	0,857	18,3	0,480	0,056	0,489	21,8	0,016	0,124	13,1	nd	0,038	0,251	2,89

Fonte: Autoria própria. nd – não detectado pois estava abaixo do limite de detecção

6.1.8 Considerações finais sobre a caracterização das amostras

As caracterizações geotécnicas e geoquímicas foram importantes para o entendimento da contaminação na área onde foi disposto o resíduo de mineração.

O solo coletado em Adrianópolis (PR) possui granulometria variada ao longo do perfil, sendo que nas amostras basais, o solo é constituinte de mais de 50% de finos (silte e argila), implicando em maior capacidade de retenção de contaminantes. O ΔpH negativo, a elevada CTC e IP e a presença de caulinita reforçam que o solo basal deste depósito, mesmo sem a devida proteção, pode estar atuando na retenção dos MPT.

A presença de MPT nas amostras, de uma forma geral obedeceu a seguinte ordem: $Zn > Pb > Cu > Cr \approx Ni > Cd$, sendo que a concentração destes metais é superior na linha de caminhamento EW, que fica mais próxima da antiga planta de beneficiamento, e nas amostras superficiais.

As análises de MEV/EDS e de FRX comprovaram a influência das escórias no solo superficial (0-20 cm), principalmente na linha transversal EW. Nestes materiais foram detectados a galena, esfalerita, barita, entre outros minerais associados aos resíduos de mineração.

Todos os metais potencialmente tóxicos analisados estavam acima do valor de *background* para a área de estudo.

De modo geral, notou-se que existe diferenciação das propriedades geoquímicas e geotécnicas conforme a linha de caminhamento e a profundidade da amostra.

6.2 Avaliação da Mobilidade dos Metais Potencialmente Tóxicos

6.2.1 Solubilização

Os resultados obtidos a partir do ensaio de solubilização estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 - Concentração dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, e Zn no extrato solubilizado (ABNT 10.006:2004).

Perfil	Profundidade (cm)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)
NS1	0-20	0,078	<0,005	<0,003	0,066	0,02	0,080
	0-20	0,086	<0,005	<0,003	0,093	0,23	0,048
NS2	20-40	0,095	<0,005	<0,003	0,112	0,18	0,052
	40-60	0,074	0,005	0,040	0,100	0,05	0,047
	60-80	0,008	<0,005	<0,003	0,026	0,23	0,109
	80-100	0,010	<0,005	<0,003	0,033	0,23	0,039
NS3	0-20	0,088	<0,005	<0,003	0,100	0,20	0,044
	20-40	0,082	<0,005	<0,003	0,097	0,16	0,043
	40-60	0,055	0,020	0,004	0,094	0,03	0,029
	60-80	0,072	0,014	<0,003	0,082	<0,01	0,036
	80-100	0,011	<0,005	<0,003	0,032	0,21	0,015
NS4	0-20	0,077	<0,005	<0,003	0,107	0,16	0,042
	20-40	0,085	<0,005	<0,003	0,115	0,15	0,048
	40-60	0,009	<0,005	<0,003	0,039	0,16	0,046
	60-80	0,033	0,013	0,010	0,089	0,11	0,026
EW1	0-20	0,079	<0,005	0,003	0,112	0,18	0,049
	20-40	0,050	<0,005	0,007	0,109	0,07	0,049
EW2	0-20	0,058	0,012	0,010	0,094	0,09	0,032
	20-40	0,078	0,010	0,012	0,119	0,14	0,044
	40-60	0,015	<0,005	<0,003	0,041	0,23	0,05
EW3	0-20	0,098	<0,005	<0,003	0,097	0,23	0,047
	20-40	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EW4	0-20	0,093	<0,005	0,011	0,121	0,26	0,064
	20-40	0,053	<0,005	0,026	0,103	0,06	0,039
	40-60	0,015	<0,005	0,005	0,040	0,19	0,024
EW5	0-20	0,090	<0,005	<0,003	0,112	0,18	0,053
Limite máximo no extrato solubilizado (ABNT 10.004:2004)		0,005	0,05	2,0	NE	0,01	5,0

nd - não determinado. NE – não estabelecido pela norma ABNT 10.004:2004

Fonte: Autoria própria.

Ao comparar os valores obtidos com os preconizados pela norma NBR ABNT 10.004:2004 notou-se que a concentração de Cd no extrato solubilizado é superior ao valor de referência em todas as amostras analisadas, sendo que a amostra EW3 (0-20 cm) foi a que apresentou maior concentração de Cd no extrato solubilizado, aproximadamente 20 vezes o limite máximo estabelecido pela NBR ABNT 10.004:2004.

A concentração de Pb no extrato solubilizado também foi elevada na maioria das amostras, sendo superior na amostra EW4 (0-20 cm), 26 vezes superior ao limite máximo

estabelecido pela NBR ABNT 10.004:2004. A concentração de Pb também foi elevada (superior a 0,20 mg/L) nas amostras NS2 (0-20 cm), NS2 (60-80 cm), NS2 (80-100 cm), NS3 (0-20 cm), NS3 (80-100 cm), EW2 (40-60 cm) e EW3 (0-20 cm). O Pb, com exceção para a amostra NS3 (60-80 cm), ultrapassou o valor preconizado na norma NBR ABNT 10.004:2004 para este metal (0,01 mg/L) em todas as amostras analisadas (Tabela 7).

As concentrações de Cr, Cu e Zn no extrato solubilizado foram todas inferiores ao limite máximo estabelecido pela NBR ABNT 10.004:2004.

A concentração de Ni no extrato solubilizado não é estabelecida pela NBR ABNT 10.004:2004, no entanto, as maiores concentrações para este metal foram obtidas nas amostras superficiais (profundidades de 0-20 cm e 20-40 cm).

Raimondi (2014) obteve elevada concentração de Cd, Pb e Zn ao analisar 5 amostras de rejeito de mineração coletadas em Adrianópolis (PR). A concentração de Cd variou de 0,15 a 0,22 mg/L, Pb variou de 0,16 a 0,48 mg/L e o Zn variou de 0,52 a 6,63 mg/L. Assim, as concentrações aqui detectadas são mais baixas que as determinadas por Raimondi (2014) nos rejeitos.

Mesmo com elevada concentração pseudo-total (ver Tabela 5) de Pb e principalmente Zn, as concentrações no extrato solubilizado destes metais não foram muito expressivas, isto pode ser devido a forma metálica que estes metais se encontram no solo. Os principais minerais de Pb e Zn na região são respectivamente a galena e esfalerita, ambos detectados nas análises de DRX (ver Tabela 3). O produto de solubilidade (K_{PS}) a 25 °C da galena é $8,0 \times 10^{-28}$ e o da esfalerita é $2,5 \times 10^{-22}$, ambos muito baixos, o que implica em uma baixa solubilidade destes metais oriundos dos respectivos minerais.

Em relação ao ensaio de solubilização, nota-se que os metais mais solúveis no solo de Adrianópolis são o Cd e o Pb, sendo que estes metais estavam em concentrações muito superiores aos limites previstos pela norma NBR ABNT 10.004:2004. Desta forma, é possível classificar estes materiais como Classe I – não inertes.

6.2.2 Água de lixívia

Durante o campo realizado em maio de 2015, foi coletada água de chuva empoçada a jusante da área de disposição da escória (amostras AE). A água foi coletada em três pontos distintos e analisada quanto a seus parâmetros físico-químicos e concentração de MPT (Tabela 8).

Tabela 8 – Parâmetros físico-químicos e concentração dos metais potencialmente tóxicos - água empoçada coletada a jusante da área de disposição da escória.

Parâmetros	AE1	AE2	AE3
pH	7,0	8,1	7,8
Eh (mV)	+478	+462	+467
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	674,0	734,0	459,0
Cd (mg/L)	0,063	0,054	0,046
Cr (mg/L)	0,013	0,012	0,018
Cu (mg/L)	0,007	0,008	0,005
Ni (mg/L)	0,095	0,122	0,083
Pb (mg/L)	0,140	0,260	0,210
Zn (mg/L)	0,075	0,008	0,026
Fe (mg/L)	0,119	0,103	0,069

Fonte: Autoria própria.

O pH obtido na água empoçada foi predominantemente básico, média de 7,6. O pH elevado é devido a presença de carbonatos, como comentado anteriormente.

A condutividade elétrica da água é bastante elevada e indica a presença de sais dissolvidos (possivelmente os metais). Quanto ao Eh, o mesmo é oxidante (Tabela 8).

As concentrações de Cd, Ni, Pb e Zn na água empoçada são próximas dos valores obtidos no ensaio de solubilização, o que indica que as condições simuladas em laboratório retratam a situação da solubilização destes metais em campo. Devido ao pH alcalino do meio, a solubilização de metais neste solo é limitada, mas mesmo assim ocorre tal solubilização, principalmente para o Pb, Cd e Ni.

Por outro lado, as concentrações de Cu e Cr, que foram predominantemente inferiores ao limite de detecção no ensaio de solubilização, na água empoçada apresentaram concentrações baixas, porém superiores ao limite de detecção do equipamento. Portanto, poder provável que o tempo do ensaio de solubilização não foi suficiente para medir a solubilização de Cu e Cr para este solo de pH alcalino.

A água empoçada no depósito de resíduos de mineração apresenta um risco ambiental pela concentração de metais presente em solução (principalmente Cd e Pb), pela proximidade do rio Ribeira, pelo nível da água subterrânea não ser muito profundo (5 m) e pela presença de animais.

Os limites de MPT permitidos em águas subterrâneas previstos pela legislação nº 420 do CONAMA (2009) são os mesmos para água potável (Cd = 0,005 mg/L, Cr = 0,050

mg/L, Cu = 2 mg/L, Ni = 0,020 mg/L, Pb = 0,010 mg/L, Zn = 1,050 mg/L, Fe = 2,050 mg/L, Ag = 0,050 mg/L), sendo assim, a água empoçada é um potencial poluidor do lençol freático.

De acordo com relatório técnico da Secretaria de Saneamento e Energia do Município de Ribeira (2010), os corpos d'água dessa região foram enquadrados na Classe 2 com exceção dos rios Sete Barras, Turvo e seus afluentes que são enquadrados como Classe 1. A legislação CONAMA nº 357 (2005) diz que os valores máximos de concentração de MPT permitidos em águas doces de Classe 2 são os mesmos permitidos em Classe 1 (Cd = 0,001 mg/L, Ni = 0,025 mg/L, Pb = 0,010 mg/L, Zn = 0,18 mg/L, Fe = 0,30 mg/L, Ag = 0,01 mg/L), logo, as concentrações de Cd, Ni e Pb estão superiores aos limites máximos permitidos, e portanto a água de escoamento também é um potencial poluidor para o rio Ribeira.

6.2.3 Lixiviação

Os resultados obtidos a partir do ensaio de lixiviação estão disponíveis na Tabela 9. As concentrações de Cd e Cr no extrato lixiviado estavam abaixo do limite máximo previsto pela NBR ABNT 10.004:2004.

Tabela 9 - Concentração dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, e Zn no extrato lixiviado.

Perfil	Profundidade (cm)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)
NS1	0-20	0,075	0,027	0,401	0,129	5,16	43,3
	0-20	0,089	0,032	0,481	0,210	7,45	90,0
NS2	20-40	0,049	0,033	0,066	0,137	0,450	29,7
	40-60	0,042	0,027	0,061	0,135	0,080	0,37
	60-80	0,033	0,026	0,600	0,100	0,100	0,17
	80-100	0,048	0,041	0,016	0,122	0,090	0,10
NS3	0-20	0,106	0,042	0,398	0,267	13,9	52,0
	20-40	0,071	0,039	0,06	0,195	0,540	85,6
	40-60	0,049	0,032	0,028	0,129	0,080	2,24
	60-80	0,046	0,035	0,016	0,125	0,080	0,18
	80-100	0,048	0,039	0,015	0,123	0,060	0,12
NS4	0-20	0,137	0,053	1,351	0,280	45,2	113,2
	20-40	0,069	0,041	0,155	0,203	0,680	3,05
	40-60	0,044	0,045	0,026	0,131	0,060	1,36
	60-80	0,044	0,04	0,033	0,100	0,060	1,51
EW1	0-20	0,142	0,057	0,371	0,323	28,3	124,30
	20-40	0,066	0,04	0,209	0,189	5,160	52,40
EW2	0-20	0,081	0,038	0,152	0,216	1,550	55,80
	20-40	0,039	0,03	<0,003	0,106	0,030	6,96
	40-60	0,041	0,02	0,021	0,117	0,070	1,79
EW3	0-20	0,130	0,048	0,388	0,252	17,0	0,84
	20-40	Nd	nd	nd	nd	Nd	nd
EW4	0-20	0,138	0,057	0,473	0,215	24,3	226,7
	20-40	0,096	0,019	0,288	0,244	15,60	119,2
	40-60	0,064	0,026	0,082	0,207	0,500	57,4
EW5	0-20	0,160	0,058	0,045	0,251	77,1	333,6
Limite máximo no extrato lixiviado (ABNT 10.004:2004)		0,5	5,0	NE	NE	1,0	NE

nd - não determinado. NE – não estabelecido pela norma ABNT 10.004:2004

Fonte: Autoria própria.

A concentração de Pb presente no extrato lixiviado das amostras superficiais (0-20 cm) foi superior ao limite máximo previsto pela NBR ABNT 10.004:2004, sendo que a maior concentração foi obtida na amostra EW5 (77,1 mg/L). Nas amostras NS4 (0-20 cm) (45,2 mg/L), EW1 (20-40 cm) (28,3 mg/L) e EW4 (0-20 cm) (24,3 mg/L), a concentração de Pb também foi superior a norma NBR ABNT 10.004:2004. A menor concentração de Pb no extrato lixiviado foi obtida na amostra EW2 (20-40 cm) (0,030 mg/L). Na Tabela 9, nota-se que a concentração de Pb lixiviado nas amostras coletadas a partir da profundidade de 60 cm estão abaixo do valor preconizado na norma NBR ABNT 10.004:2004.

A concentração de Zn lixiviado em muitos casos foi superior ao valor de *background* da área e ao VRQ (CONAMA, 2009), indicando que o Zn pode estar sendo lixiviado em elevadas concentrações. Na norma NBR ABNT 10.004:2004 não foi estabelecido valor de referência para este metal. A maior concentração de Zn lixiviado foi observada para a amostra EW5 (0-20 cm), sendo que esse valor foi 333,6 mg/L.

Raimondi (2014) detectou elevadas concentrações de Pb e Zn no extrato lixiviado do rejeito de mineração coletado em Adrianópolis (a 50 m do depósito investigado nesta pesquisa), a concentração de Pb variou de 13,20 a 77,10 mg/L e a de Zn de 21,26 a 51,83 mg/L. As concentrações de Cd no extrato lixiviado das amostras de Raimondi (2014) foram também inferiores a 1,0 mg/L, variando de 0,18 a 0,37 mg/L.

Em relação às concentrações de Cu, Ni e Zn, não se têm valor de referência estabelecido pela NBR ABNT 10.004:2004. As maiores concentrações para estes metais foram obtidas nas amostras NS4 (0-20 cm), EW1 (0-20 cm) e EW5 (0-20 cm), respectivamente.

Com os resultados deste ensaio nota-se que o Pb é o metal mais lixiviável, e isto ocorre principalmente no horizonte de 0 a 20 cm. O Zn é altamente lixiviável, principalmente nas amostras superficiais (0 a 20 cm) e nas amostras EW, onde sua concentração pseudo-total é mais elevada. Assim, a partir deste ensaio pode-se classificar esse material (solo/resíduo) como Classe I – perigoso.

6.2.4 *Fracionamento químico dos MPT (Extração sequencial)*

No decorrer do ensaio de extração sequencial foi observado que há perda de material durante a transferência dos resíduos de extração entre as etapas. Sendo assim, foi calculada a perda de amostra durante o ensaio utilizando o peso inicial e o peso final. A perda média de solo/resíduo foi de $0,09 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$ por amostra. Considerando que o valor médio utilizado nesta análise foi de 1,000 g de solo/resíduo, a perda representa aproximadamente $9\% \pm 5\%$.

Os resultados obtidos a partir da extração sequencial pelo método proposto por Tessier, Campbell e Bisson (1979) estão apresentados nas Tabelas 10 a 15.

Assim notou-se que o Cd (Tabela 10) está principalmente associado à fração residual (média de Cd na fração residual foi de 48,1% equivalente a 12,8 mg/kg) e secundariamente aos carbonatos (média de Cd ligado aos carbonatos foi de 18,2%, equivalente a 4,7 mg/kg).

Tabela 10 - Fracionamento de Cd no solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR.

Perfil	Prof. (cm)	Trocável		Carbonatos		Óxidos de Fe-Mn		MO e sulfetos		Residual	
		%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg
NS1	0-20	10,1	2,6	15,5	3,9	16,3	4,1	16,3	4,1	41,8	10,6
	0-20	10,2	2,1	25,6	5,2	12,7	2,6	11,5	2,3	40,0	8,0
NS2	20-40	9,5	1,3	14,9	2,1	17,6	2,5	8,1	1,1	50,0	7,1
	40-60	8,7	1,2	15,1	2,2	16,0	2,3	8,4	1,2	51,8	7,4
	60-80	9,3	1,2	14,6	1,9	13,8	1,8	8,4	1,1	53,9	7,2
	80-100	9,8	1,3	14,5	2,0	12,6	1,7	7,9	1,1	55,1	7,5
NS3	0-20	9,8	1,8	16,5	3,0	25,6	4,7	8,0	1,5	40,0	7,3
	20-40	10,4	2,1	22,2	4,4	13,4	2,7	9,0	1,8	45,0	9,0
	40-60	10,7	2,0	21,7	4,1	14,8	2,8	5,1	1,0	47,8	9,1
	60-80	8,8	1,1	26,2	3,3	14,9	1,9	0,9	0,1	49,2	6,3
	80-100	9,1	1,2	27,5	3,6	6,9	0,9	4,8	0,6	51,8	6,7
NS4	0-20	8,2	3,4	14,9	6,2	20,0	8,4	6,9	2,9	50,0	20,8
	20-40	8,5	3,0	14,9	5,3	16,0	5,7	5,5	2,0	55,0	19,4
	40-60	8,8	3,1	14,1	5,0	16,7	6,0	5,2	1,9	55,2	19,7
	60-80	7,7	3,0	14,0	5,4	15,7	6,1	7,3	2,8	55,3	21,3
EW1	0-20	7,1	3,0	12,9	5,5	18,3	7,8	11,6	4,9	50,0	21,2
	20-40	9,7	3,0	13,6	4,2	16,8	5,2	14,9	4,6	45,0	13,8
EW2	0-20	5,8	1,1	22,0	4,1	20,7	3,8	11,4	2,1	40,0	7,4
	20-40	11,8	1,8	23,4	3,6	14,3	2,2	5,5	0,8	45,0	6,9
	40-60	4,9	1,4	15,5	4,5	20,3	5,8	8,9	2,6	50,4	14,5
EW3	0-20	5,9	2,5	18,6	7,9	20,9	8,8	6,6	2,8	47,9	20,2
	20-40	4,8	2,2	17,0	7,7	22,0	10,0	6,4	2,9	49,9	22,6
EW4	0-20	5,7	2,3	18,4	7,3	24,7	9,8	11,1	4,4	40,0	15,8
	20-40	6,1	2,0	19,6	6,5	22,3	7,4	6,9	2,3	45,0	14,8
	40-60	7,3	2,0	20,8	5,7	12,7	3,5	4,8	1,3	54,3	14,9
EW5	0-20	5,1	1,8	19,0	6,8	25,8	9,3	9,3	3,4	40,8	14,7
Média		8,2	2,1	18,2	4,7	17,4	4,9	8,1	2,2	48,1	12,8
Desvio padrão		2,0	0,7	4,3	1,7	4,5	2,8	3,3	1,3	5,3	0,6

Fonte: Autoria própria.

A média do percentual de Cd nas duas primeiras etapas (trocável e carbonatos) da extração sequencial foi de 26,4% (6,8 mg/kg), valor considerado elevado, uma vez que extrapola os valores de *background* e VP do CONAMA (2009) nas duas frações mais móveis. A distribuição do Cd nos perfis de solo foi aproximadamente constante, não havendo grandes variações ao longo do perfil. A média de Cd na fração trocável foi de $8,2\% \pm 2,1\%$; ligada aos carbonatos foi de $18,2\% \pm 4,7\%$; ligada aos óxidos de Fe-Mn foi de $17,4\% \pm 4,9\%$; ligada à MO e sulfetos foi de $8,1\% \pm 2,2\%$ e ligada à fração residual foi de $48,1\% \pm 12,8\%$ (Tabela 10). A elevada concentração de Cd no extrato solubilizado, somada a elevada concentração na fração móvel (trocável e carbonatos) implica que este

metal está biodisponível e passível de ser mobilizado para corpos hídricos próximos a região (como o rio Ribeira a 50 m do depósito de resíduos de mineração e para o lençol freático a 5 m de profundidade).

A Tabela 11 exhibe os resultados da extração sequencial para o Cr nas amostras coletadas na antiga área de disposição de escória.

Tabela 11 - Fracionamento de Cr no solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR.

Perfil	Prof. (cm)	Trocável		Carbonatos		Óxidos de Fe-Mn		MO e sulfetos		Residual	
		%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg
NS1	0-20	2,0	0,7	1,9	0,7	2,8	1,0	4,6	1,6	88,7	31,4
	0-20	1,3	1,0	2,7	2,1	2,0	1,6	3,0	2,4	91,1	72,6
	20-40	2,0	2,1	1,6	1,7	3,1	3,4	3,6	3,9	89,8	98,3
NS2	40-60	2,3	2,1	2,3	2,2	4,4	4,1	4,7	4,3	86,3	80,1
	60-80	3,1	2,2	2,8	1,9	6,1	4,2	6,8	4,7	81,2	56,5
	80-100	2,2	2,1	2,0	1,9	7,4	7,1	3,7	3,5	84,7	81,2
NS3	0-20	1,9	1,0	2,5	1,3	7,6	4,0	5,4	2,8	82,7	43,2
	20-40	3,8	0,7	4,9	1,0	1,8	0,4	9,6	1,9	79,8	15,6
	40-60	2,7	1,1	3,6	1,4	5,3	2,2	10,6	4,3	77,7	31,3
	60-80	1,6	1,8	1,5	1,6	2,8	3,1	5,0	5,4	89,1	97,2
	80-100	2,9	1,8	3,1	1,9	4,6	2,9	8,1	5,0	81,3	49,9
NS4	0-20	5,3	1,5	4,4	1,3	10,8	3,2	7,2	2,1	72,3	21,2
	20-40	3,4	1,6	3,5	1,7	4,6	2,2	6,8	3,2	81,7	38,4
	40-60	3,9	1,4	5,0	1,8	5,2	1,9	8,1	2,9	77,9	28,0
	60-80	2,2	1,7	2,4	1,8	1,9	1,5	3,3	2,5	90,3	69,0
EW1	0-20	0,7	0,5	1,6	1,1	3,6	2,6	2,6	1,9	91,5	66,5
	20-40	1,4	0,6	1,7	0,8	2,7	1,2	6,1	2,7	88,1	39,5
EW2	0-20	0,2	0,5	0,3	0,6	17,5	37,2	2,6	5,5	79,4	168,8
	20-40	2,1	0,7	2,0	0,7	3,2	1,1	11,4	3,9	81,2	28,0
	40-60	1,0	0,6	1,8	1,1	7,0	4,6	5,5	3,6	84,8	55,2
EW3	0-20	3,0	5,4	3,6	6,4	6,4	11,6	7,0	12,6	79,9	143,3
	20-40	3,5	5,6	4,1	6,5	9,5	15,0	7,6	12,0	75,2	118,6
EW4	0-20	2,7	5,5	3,6	7,3	7,3	14,9	6,5	13,3	80,0	164,0
	20-40	1,1	1,3	3,1	3,7	5,1	6,2	5,2	6,4	85,5	104,5
	40-60	4,3	3,5	4,2	3,4	8,6	6,9	9,4	7,6	73,6	59,5
EW5	0-20	2,2	3,3	3,6	5,5	8,7	13,2	8,4	12,7	77,1	116,6
Média		2,4	1,9	2,8	2,4	5,8	6,0	6,3	5,1	82,7	72,5
Desvio padrão		1,2	1,5	1,2	1,9	3,5	7,7	2,5	3,6	5,5	3,0

Fonte: Autoria própria.

O Cr foi encontrado principalmente fração residual (Tabela 11), sendo que sua média nesta fase foi de 87,2%, secundariamente o Cr estava associado a MO e sulfetos (6,3%). De acordo com Kabata-Pendias (1992) cerca de 90% do Cr está associado com a fração residual, sendo que a segunda fração mais abundante é ligada a MO,

correspondente a aproximadamente 7%. A distribuição do Cr ao longo dos perfis de solo não teve grandes alterações (Tabela 11). Na fração móvel, a concentração média de Cr foi de 4,3 mg/kg. Estando o Cr fortemente ligado à fração residual, este metal pouco provavelmente vai estar biodisponível e passível de ser mobilizado.

A Tabela 12 exhibe os resultados da extração sequencial para o Cu nas amostras coletadas na antiga área de disposição de escória.

O Cu apresentou maior afinidade com a fração residual e com a fração ligada a MO e aos sulfetos (Tabela 12). A concentração de Cu na fração móvel foi superior nas amostras do horizonte 0-20 cm na linha de caminhamento NS, sendo que a amostra NS4 (0-20 cm) teve maior concentração de Cu móvel (16,7 mg/kg); nas amostras EW a concentração de Cu móvel foi aproximadamente constante ao longo do perfil.

A alta afinidade do Cu pelas frações residual e pela fração ligada a MO e sulfetos implica na estabilidade deste metal no solo analisado. No entanto a forma de disposição das escórias é passível de percolação, logo, pode-se inferir que ao longo dos anos de exposição o resíduo de mineração pode estar sendo lentamente lixiviado (vide os baixos valores detectados na água empoçada – Tabela 8).

Tabela 12 - Fracionamento de Cu no solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR.

Perfil	Prof. (cm)	Trocável		Carbonatos		Óxidos de Fe-Mn		MO e sulfetos		Residual	
		%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg
NS1	0-20	0,0	0,0	7,3	7,8	16,1	17,3	34,9	37,6	41,7	44,9
	0-20	0,5	0,9	2,9	5,0	8,6	14,9	48,2	83,5	39,8	69,0
NS2	20-40	0,8	0,3	3,6	1,5	8,0	3,2	50,4	20,2	37,1	14,9
	40-60	0,5	0,1	6,4	1,2	26,2	5,0	23,7	4,5	43,2	8,2
	60-80	0,9	0,2	5,5	1,2	42,2	9,2	9,4	2,0	41,9	9,1
	80-100	1,1	0,2	7,7	1,5	41,1	8,2	10,8	2,2	39,3	7,8
NS3	0-20	0,3	0,7	2,3	5,7	3,5	8,7	53,7	133,0	40,2	99,5
	20-40	2,0	1,0	3,8	1,8	17,0	8,1	38,8	18,5	38,3	18,3
	40-60	1,9	0,3	8,3	1,4	35,3	6,0	10,2	1,7	44,3	7,5
	60-80	4,2	0,6	12,3	1,8	37,1	5,5	8,3	1,2	38,1	5,6
	80-100	5,2	0,7	12,3	1,6	32,2	4,2	10,4	1,4	39,9	5,2
NS4	0-20	0,1	0,5	3,6	16,2	3,4	15,2	52,0	235,0	40,9	184,7
	20-40	0,4	0,2	2,2	1,5	19,0	12,7	41,3	27,6	37,2	24,9
	40-60	0,9	0,1	9,2	1,3	37,2	5,2	11,4	1,6	41,3	5,7
	60-80	0,7	0,1	6,1	1,0	32,4	5,6	12,7	2,2	48,1	8,2
EW1	0-20	0,3	1,0	0,6	2,5	0,5	1,8	51,3	198,4	47,3	182,8
	20-40	1,1	1,0	2,9	2,6	7,8	7,0	43,1	38,6	45,1	40,4
EW2	0-20	0,0	0,0	1,6	4,5	3,0	8,5	55,6	156,9	39,8	112,3
	20-40	0,0	0,0	2,4	0,8	5,9	2,1	52,7	18,7	39,1	13,9
	40-60	0,0	0,1	1,6	5,1	1,2	3,8	55,9	174,0	41,2	128,3
EW3	0-20	0,3	1,7	0,5	2,8	1,2	6,6	55,0	316,0	43,1	247,8
	20-40	0,2	1,3	0,5	2,7	1,2	6,8	56,9	330,8	41,2	239,3
EW4	0-20	0,1	1,1	0,4	3,2	0,8	6,8	59,5	476,8	39,1	313,2
	20-40	0,1	0,4	0,4	1,6	1,1	4,9	61,4	271,2	37,1	164,0
	40-60	0,2	0,3	1,6	2,9	3,8	7,0	57,6	106,6	36,8	68,0
EW5	0-20	0,0	0,3	0,8	5,3	1,0	6,7	57,2	374,5	40,9	267,7
Média		0,8	0,5	4,1	3,3	14,9	7,3	39,3	116,7	40,8	88,2
Desvio padrão		1,3	0,4	3,6	3,2	15,1	3,9	19,7	139,5	3,0	7,1

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 13 exibe os resultados da extração sequencial do Ni nas amostras coletadas na antiga área de disposição de escória.

O Ni (Tabela 13) foi encontrado principalmente ligado à fração residual e secundariamente à MO e sulfetos. A fração conectada às frações residuais e MO e sulfetos corresponde a 86,6% (303 mg/kg), esta alta parcela do Ni ligada às frações mais estáveis indica que o Ni está menos disponível no solo. O Ni ligado à fração móvel corresponde a 3,4% (3,8 mg/kg) e aos óxidos de Fe-Mn 10% (7,0 mg/kg), estas três frações somadas equivalem aproximadamente ao valor *background* da região (11,0 mg/kg).

Tabela 13 - Fracionamento de Ni no solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR.

Perfil	Prof. (cm)	Trocável		Carbonatos		Óxidos de Fe-Mn		MO e sulfetos		Residual	
		%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg
NS1	0-20	0,0	0,0	5,0	7,8	11,0	17,3	23,9	37,6	60,1	94,5
	0-20	0,3	0,9	1,8	5,0	5,4	14,9	30,6	83,5	61,8	168,8
NS2	20-40	0,5	0,3	2,3	1,5	5,1	3,2	32,2	20,2	59,8	37,5
	40-60	0,3	0,1	4,1	1,2	16,7	5,0	15,1	4,5	63,7	19,0
	60-80	0,6	0,2	3,6	1,2	27,6	9,2	6,1	2,0	62,1	20,6
	80-100	0,7	0,2	5,0	1,5	26,5	8,2	7,0	2,2	60,9	18,9
NS3	0-20	0,2	0,7	1,7	5,7	0,3	0,9	38,8	133,0	59,1	202,7
	20-40	1,4	1,0	2,6	1,8	11,8	8,1	26,9	18,5	57,2	39,3
	40-60	1,4	0,3	5,9	1,4	25,2	6,0	7,3	1,7	60,3	14,3
	60-80	2,8	0,6	8,1	1,8	24,6	5,5	5,5	1,2	58,9	13,0
	80-100	3,7	0,7	8,6	1,6	22,7	4,2	7,3	1,4	57,7	10,7
NS4	0-20	0,1	0,5	2,2	16,2	2,1	15,2	32,4	235,0	63,2	458,4
	20-40	0,2	0,2	1,3	1,5	11,5	12,7	24,9	27,6	62,1	68,9
	40-60	0,6	0,1	6,3	1,3	25,4	5,2	7,8	1,6	59,9	12,1
	60-80	0,6	0,1	5,0	1,0	26,7	5,6	10,5	2,2	57,2	11,9
EW1	0-20	0,2	1,0	0,5	2,5	0,4	1,8	43,7	198,4	55,1	250,0
	20-40	0,8	1,0	2,1	2,6	5,5	7,0	30,5	38,6	61,2	77,5
EW2	0-20	0,0	0,0	1,1	4,5	2,2	8,5	39,6	156,9	57,1	226,1
	20-40	0,0	0,0	1,5	0,8	3,7	2,1	32,9	18,7	61,9	35,1
	40-60	0,0	0,1	1,2	5,1	0,9	3,8	42,3	174,0	55,5	228,3
EW3	0-20	0,2	1,7	0,4	2,8	0,9	6,6	45,1	316,0	53,3	373,4
	20-40	0,1	1,3	0,3	2,7	0,8	6,8	36,7	330,8	62,1	559,7
EW4	0-20	0,1	1,1	0,3	3,2	0,6	6,8	39,8	476,8	59,3	710,8
	20-40	0,1	0,4	0,2	1,6	0,8	4,9	41,8	271,2	57,1	370,1
	40-60	0,1	0,3	0,9	2,9	2,3	7,0	34,6	106,6	62,1	191,4
EW5	0-20	0,0	0,3	0,5	5,3	0,7	6,7	37,9	374,5	60,8	600,0
Média		0,6	0,5	2,8	3,3	10,0	7,0	27,0	116,7	59,6	186,3
Desvio padrão		0,9	0,4	2,5	3,2	10,5	4,1	13,8	139,5	2,7	9,2

Fonte: Autoria própria.

Em relação ao Ni no perfil de solo, em termos de porcentagem, nota-se que a fração residual se manteve aproximadamente constante ($59,6\% \pm 2,7\%$). O Ni ligado a MO e sulfetos foi superior nas amostras (0-20 cm) e (20-40 cm), e no caso das amostras EW foi superior também nas amostras com profundidade (40-60 cm). O Ni ligado aos óxidos de Fe-Mn foi superior principalmente nas amostras coletadas nas profundidades 60-100 cm.

Adamo et al. (1996) ao analisar solos de três regiões de mineração próximos a Sudbury (Canada), obteve uma média de 13%, 12% e 31% de Ni na fração móvel para cada localidade analisada. O Ni foi extraído com 0,11 M HOAc, reagente de força similar ao utilizado nesta pesquisa, porém em menor concentração. Óxidos de Fe-Mn foram

encontrados em concentrações similares (6%, 11% e 8%) utilizando 0,1 M NH₂OH HCl (pH = 2). De acordo com Kabata-Pendias (1992), cerca de 60% do Ni está associado à fração residual, enquanto que as frações ligadas a MO, aos óxidos de Fe-Mn e a fração trocável correspondem a aproximadamente 11% do Ni cada uma.

A Tabela 14 exhibe os resultados da extração sequencial para o Pb nas amostras coletadas na antiga área de disposição de escória.

Tabela 14 – Fracionamento de Pb no solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR.

Perfil	Prof. (cm)	Trocável		Carbonatos		Óxidos de Fe-Mn		MO e sulfetos		Residual	
		%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg
NS1	0-20	0,7	14,8	9,0	204,0	31,4	712,0	9,4	212,8	49,5	1121,0
	0-20	0,4	15,0	13,4	518,0	25,4	980,0	10,8	419,2	50,0	1932,2
	20-40	0,9	12,4	7,9	106,4	32,8	444,0	13,4	182,0	45,0	609,4
NS2	40-60	10,2	11,8	9,7	11,2	18,4	21,2	16,7	19,2	45,0	51,9
	60-80	13,7	12,4	11,4	10,4	20,3	18,4	5,9	5,4	48,7	44,2
	80-100	10,8	12,2	10,3	11,6	19,8	22,4	5,8	6,6	53,3	60,3
NS3	0-20	0,1	13,0	2,1	272,0	34,0	4475,0	8,8	1162,0	55,0	7238,0
	20-40	1,1	12,6	3,1	34,8	34,8	389,6	11,0	123,2	50,0	560,2
	40-60	6,5	10,6	6,7	11,0	28,3	46,5	8,5	14,0	50,0	82,1
	60-80	7,0	14,4	6,1	12,6	27,8	57,5	6,0	12,4	53,2	110,2
	80-100	8,8	15,4	7,5	13,0	24,9	43,5	7,0	12,2	51,8	90,4
NS4	0-20	0,2	16,4	6,5	548,0	34,1	2870,0	9,2	776,0	50,0	4210,4
	20-40	0,9	14,4	1,4	22,6	36,2	595,0	16,5	272,0	45,0	739,6
	40-60	11,0	14,8	9,1	12,2	24,1	32,5	10,8	14,6	45,0	60,6
	60-80	8,9	14,2	8,2	13,2	24,6	39,5	11,5	18,4	46,8	75,0
EW1	0-20	0,1	19,4	8,1	1178,0	28,7	4160,0	8,1	1176,0	55,0	7985,3
	20-40	0,6	18,0	6,7	185,8	31,6	876,0	16,0	444,0	45,0	1246,7
EW2	0-20	0,1	9,6	4,9	378,0	31,3	2396,0	13,7	1048,0	50,0	3831,6
	20-40	1,2	11,0	1,9	17,2	29,4	270,8	17,5	161,2	50,0	460,2
	40-60	0,1	11,2	5,0	444,0	32,2	2876,0	12,7	1140,0	50,0	4471,2
EW3	0-20	0,2	38,2	6,0	1380,0	32,3	7400,0	8,0	1836,0	53,5	12258,1
	20-40	0,1	23,6	7,8	1856,0	34,7	8240,0	13,1	3104,0	44,3	10517,2
EW4	0-20	0,1	25,2	4,5	1138,0	35,8	9000,0	9,6	2408,0	50,0	12571,2
	20-40	0,1	14,8	5,0	894,0	30,7	5480,0	9,2	1632,0	55,0	9803,2
	40-60	0,3	16,4	4,2	270,0	25,1	1600,0	15,4	984,0	55,0	3508,3
EW5	0-20	0,1	18,8	6,1	1658,0	30,1	8200,0	9,0	2449,3	54,8	14944,1
Média		3,2	15,8	6,6	430,8	29,2	2355,6	10,9	755,1	50,0	3562,2
Desvio padrão		4,5	5,9	2,9	562,2	5,0	2978,7	3,5	892,5	3,6	167,2

Fonte: Autoria própria.

O Pb (Tabela 14) encontrado no solo/resíduo estava predominantemente ligado à fração residual (50% ± 3,6%) e aos hidróxidos de Fe-Mn (29,2% ± 5,0%). A média de Pb

na fração móvel foi da ordem de 9,8% (446,6 mg/kg). Embora esta fração seja relativamente baixa comparada com as demais, a concentração de Pb móvel é muito superior ao *background* da área e ao VP (CONAMA, 2009). A alta mobilidade do Pb também é observada nas elevadas concentrações de Pb solubilizado e lixiviado (ver Tabelas 7-9). A alta mobilidade do Pb na área de estudo é um grande problema, sendo que já foi observado elevadas concentrações de Pb no sangue da população infantil da Vila Mota e Capelinha (CUNHA, 2003; CUNHA et al., 2003).

O comportamento do Pb nos perfis de solo é variável para as frações extraídas. Em suma, o porcentual de Pb trocável foi superior nas amostras NS (40-100 cm), e nas amostras EW foi aproximadamente constante e inferior a 1%. O Pb ligado as demais etapas de extração foi aproximadamente constante, havendo pouca variação: carbonatos (6,6% ± 2,9%), óxidos de Fe-Mn (29,2% ± 5,0%), MO e sulfetos (10,9% ± 3,5%), e residual (50,0% ± 3,6%).

De acordo com Clevenger et al. (1991), utilizando 1M de $MgCl_2$ na primeira etapa de extração é obtido principalmente Pb na forma de anglesita ($PbSO_4$) e, em menor escala é obtido sulfeto de chumbo (PbS) e carbonato de chumbo ($PbCO_3$). A elevada concentração de Pb trocável nas amostras EW1 (0-20 cm), EW1 (20-40 cm), EW3 (0-20 cm), EW3 (20-40 cm), EW4 (0-20 cm) e EW5 (0-20 cm), todas acima de 18,0 mg/kg, pode indicar a presença de anglesita e galena.

Em estudo envolvendo o solo de três sítios de deposição de resíduos de fundição, foi relatado que a fração predominante do Pb estava ligado a fração residual e secundariamente aos carbonatos (LI; THORNTON, 2001). Clevenger et al. (1991) relatou que 0,5 M de NH_4OAc (pH = 7) dissolveu principalmente $PbSO_4$ e PbO , sendo que o $PbCO_3$ foi o terceiro produto mais abundante na extração. O reagente utilizado neste trabalho (1M $NaOAc$, pH = 5) possui poder de extração semelhante. Logo, pode-se supor que o Pb extraído nesta fase pode estar também associado com sulfato e/ou oxigênio na forma de óxido.

No estudo realizado em Adrianópolis, em uma área próxima ao depósito de resíduos de mineração foco de estudo, Kummer et al. (2011) verificaram o fracionamento de Pb e Zn em perfis de solo com profundidade de 0-40 cm utilizando metodologia semelhante a que foi empregada nesta pesquisa. A concentração de Pb média estava mais relacionada aos carbonatos, geralmente nas amostras com profundidade de 0-10 cm. No entanto, nas amostras com resíduos de metalurgia incorporados a superfície do solo foi constatado 75,2% do Pb na fração residual.

A Tabela 15 exhibe os resultados da extração sequencial para o Zn nas amostras coletadas na antiga área de disposição de escória.

Tabela 15 - Fracionamento de Zn no solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR.

Perfil	Prof. (cm)	Trocável		Carbonatos		Óxidos de Fe-Mn		MO e sulfetos		Residual	
		%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg
NS1	0-20	1,4	49,0	16,5	568,6	40,5	1398,8	7,8	268,2	33,9	1171,7
	0-20	0,4	34,3	28,1	2528,0	31,7	2858,8	9,8	884,1	30,0	2702,2
	20-40	0,3	4,4	5,6	81,2	47,3	681,6	6,7	97,2	40,0	576,3
NS2	40-60	2,6	1,9	7,6	5,4	36,6	26,0	9,5	6,7	43,7	31,0
	60-80	6,5	2,3	6,4	2,2	23,6	8,2	19,6	6,8	43,9	15,3
	80-100	5,0	1,9	9,0	3,4	23,9	9,2	17,1	6,6	45,0	17,2
NS3	0-20	0,2	17,0	4,8	519,2	39,2	4205,0	8,8	947,6	47,0	5044,8
	20-40	0,5	10,3	8,2	158,1	53,4	1022,4	7,9	150,6	30,0	574,9
	40-60	3,5	1,8	8,6	4,3	33,1	16,6	11,0	5,5	43,8	21,9
	60-80	1,2	0,4	8,4	3,2	35,3	13,4	11,0	4,2	44,1	16,7
	80-100	3,3	0,7	10,0	2,2	23,1	5,2	19,7	4,4	43,9	9,8
NS4	0-20	0,2	23,1	4,3	647,2	46,6	6980,0	8,9	1333,6	40,0	5989,2
	20-40	0,1	2,9	1,7	49,3	43,4	1278,0	9,9	290,2	45,0	1325,8
	40-60	4,0	2,1	10,6	5,7	26,9	14,4	11,9	6,4	46,7	25,0
	60-80	4,4	2,1	8,9	4,2	28,1	13,2	13,5	6,4	45,1	21,2
EW1	0-20	0,1	30,8	13,7	3694,0	42,5	11424,0	8,7	2330,4	35,0	9411,9
	20-40	0,3	14,3	7,9	384,0	41,8	2040,8	20,0	978,4	30,0	1464,6
EW2	0-20	0,1	11,1	8,3	1548,2	45,6	8524,0	6,1	1140,4	40,0	7482,4
	20-40	0,1	2,5	3,8	73,1	44,0	838,8	7,0	133,7	45,0	857,6
	40-60	0,0	11,0	9,4	2382,0	44,5	11240,0	5,7	1452,0	40,3	10183,0
EW3	0-20	0,1	29,4	12,1	3766,0	37,4	11636,0	7,2	2250,0	43,1	13393,1
	20-40	0,0	6,1	10,1	4024,0	39,0	15540,0	5,7	2276,0	45,2	18019,0
EW4	0-20	0,0	7,8	9,4	4780,0	47,4	24112,0	8,2	4168,0	35,0	17805,7
	20-40	0,0	6,9	12,0	4796,0	50,5	20176,0	7,5	3003,2	30,0	11992,3
	40-60	0,1	12,8	13,9	2334,0	43,7	7352,0	8,9	1500,0	33,4	5616,2
EW5	0-20	0,0	13,1	20,0	9444,0	37,9	17858,0	6,8	3209,0	35,3	16653,8
Média		1,3	11,5	10,0	1608,0	38,7	5741,2	10,2	1017,7	39,8	5016,3
Desvio padrão		1,9	12,4	5,4	2306,0	8,5	7198,2	4,3	1195,3	5,9	6142,1

Fonte: Autoria própria.

O fracionamento do Zn (Tabela 15) foi superior nas etapas residual (39,8% ± 5,9%) e ligado aos óxidos de Fe-Mn (38,7% ± 8,5%). O Zn estava ligado secundariamente com as frações de MO e sulfetos (10,2% ± 4,3%) e de carbonatos (10,0% ± 5,4%). A média da fração móvel correspondeu a 11,3%, equivalente 1.619,5 mg/kg, valor que extrapola os valores de *background* e o VP do CONAMA (2009). A mobilidade do Zn fica mais evidente no ensaio de extração sequencial do que no ensaio de solubilização, quando a concentração de Zn foi sempre abaixo do limite máximo permitido no extrato

solubilizado. No entanto, no ensaio de lixiviação, em contato com um meio extrator mais ácido, o Zn foi lixiviado em maior concentração, em muitos casos a concentração obtida foi superior ao *background*, o que pode indicar que o Zn lixiviado está ligado aos carbonatos.

A fração de Zn móvel foi especialmente elevada nas amostras NS (0-40 cm) e EW (0-60 cm). Em termos do comportamento do Zn nos horizontes de solo, nota-se que o comportamento nas amostras NS difere das amostras EW. Na linha de caminhamento NS, o percentual de Zn na fração trocável e ligado a MO e sulfetos foi crescente ao longo do perfil, enquanto que os óxidos de Fe-Mn foram decrescentes. A contribuição em porcentagem do Zn na fração carbonática foi variada e na fração residual foi constante. Na linha de caminhamento EW observou-se uma tendência diferente, pois nas três últimas etapas não foram detectadas grandes variações em termos de porcentagem, enquanto que a fração trocável foi próxima de zero e a fração carbonática foi variada.

Kummer et al. (2011) verificaram que o percentual médio do Zn ligado à fase residual era de 50,1%. A segunda fase mais predominante em seu estudo era a de óxidos de Fe e Al amorfo, em que se foi obtido concentração média de 18,0%.

6.2.5 Considerações sobre a mobilidade dos metais

De acordo com os ensaios realizados para analisar a mobilidade e liberação de MPT no solo/resíduo, nota-se que os metais com maior mobilidade são Pb, Zn e Cd. O Pb e o Cd estão mais prontamente solúveis, este fato é evidente nos ensaios de solubilização, lixiviação e extração sequencial.

O Zn, apesar de estar presente no solo em maior concentração, esta pouco presente na fração trocável, o que explicaria suas baixas concentrações no ensaio de solubilização. A liberação de Zn solúvel pode estar sendo limitada devido ao produto de solubilidade dos minerais de Zn no solo e o pH. Em pH mais ácido, como ocorre no ensaio de lixiviação e na extração de carbonatos, a concentração obtida de Zn foi maior, em muitos casos superior ao *background*, o que pode indicar que o Zn lixiviado está ligado aos carbonatos.

Quanto a extração sequencial, o Cd foi o metal que apresentou maiores concentrações ligadas com as frações trocável e carbonática (mais móveis e biodispóníveis).

No ensaio de solubilização a concentração dos metais foi de acordo com a seguinte ordem: $Pb > Ni > Cd > Zn$. No ensaio de lixiviação a ordem da concentração de MPT foi $Zn > Pb > Ni > Cd > Cr > Cu$. Este fato implica fortemente que as condições físico-químicas do solo são limitantes para a extração dos MPT.

A concentração de Cd, Ni e Pb na água empoçada coletada próximo ao depósito de resíduos comprova que os MPT do resíduo de mineração estão sendo disponibilizados para o meio ambiente, o que apresenta risco ao lençol freático, ao rio Ribeira de Iguape e a cadeia alimentar, devido a presença de animais na região que podem utilizar esta água.

6.3 Avaliação da contaminação dos metais potencialmente tóxicos

6.3.1 Fator de enriquecimento – EF

A análise do fator de enriquecimento (EF) foi realizada utilizando os valores de *background* da área e a concentração média de metais na crosta terrestre estipulada por Wedepohl (1995). Por definição, quando $EF = 1$ indica que o metal analisado é originário do solo, no entanto, alguns autores afirmam que quando $EF < 10$ é meramente a medida do *background*, e, portanto, não sendo capaz de indicar se o metal analisado é originário do solo ou uma fonte remota de emissão (KŁOS; RAJFUR; WACŁAWEK, 2011). Sendo assim, foi considerado que quando $EF < 10$, a amostra de solo não apresentou alteração.

Ao analisar o EF utilizando os valores *background* da área (Tabela 16), observa-se que o Cd não é originário do solo de Adrianópolis. O Pb e o Zn não são naturais em todas as amostras com profundidade 0-60 cm, enquanto que a concentração de Cu não é natural nas amostras com profundidade de 0-40 cm da linha de caminhamento NS e em todas as amostras da linha de caminhamento EW. O EF para Ni é elevado principalmente nas amostras superficiais. A ordem da média do EF foi $Zn > Pb > Cd > Cu > Ni > Cr$.

Tabela 16 – Fator de enriquecimento do solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR. Foi utilizado o valor de *background* da área como valor de referência.

Perfil	Profundidade (cm)	Pb	Zn	Cd	Ni	Cr	Cu
NS1	0-20	547,9	2446,5	23,5	5,7	2,3	375,5
	0-20	973,0	5439,1	44,2	12,0	1,5	570,0
NS2	20-40	652,7	1316,2	28,0	4,0	1,5	370,1
	40-60	10,4	11,4	27,6	4,8	1,5	4,9
	60-80	6,3	2,9	30,4	1,6	0,9	12,2
	80-100	5,6	1,2	35,3	1,6	1,2	5,4
NS3	0-20	850,9	2436,1	45,8	6,1	1,8	356,6
	20-40	445,2	2011,7	26,7	12,1	3,7	705,1
	40-60	11,0	14,6	29,2	4,1	2,4	9,2
	60-80	6,6	2,2	29,2	3,0	1,5	1,6
	80-100	7,1	2,6	26,7	1,6	1,9	1,6
NS4	0-20	1479,4	5363,4	57,1	37,9	3,5	1113,0
	20-40	1629,8	12351,4	21,5	8,7	1,7	824,0
	40-60	12,0	25,7	23,1	1,6	2,4	17,0
	60-80	8,4	20,4	32,0	1,6	2,8	17,6
EW1	0-20	5299,5	15529,8	93,6	37,8	1,9	1812,7
	20-40	121,9	825,6	38,9	1,6	1,4	69,2
EW2	0-20	1250,4	6244,8	62,0	19,7	1,7	718,6
	20-40	264,4	1101,5	32,0	7,2	2,0	164,5
	40-60	122,8	1001,0	26,7	7,7	2,7	86,2
EW3	0-20	2610,1	12839,8	91,2	26,6	1,8	1267,0
	20-40	5524,8	15366,3	104,5	87,9	6,9	2001,8
EW4	0-20	5071,2	39330,2	123,6	13,9	2,4	3990,2
	20-40	3154,8	25551,0	78,2	13,2	2,0	1504,7
	40-60	618,2	4654,5	41,7	9,6	2,0	640,3
EW5	0-20	6525,9	35864,7	111,0	16,2	1,9	2347,6

Fonte: Autoria própria

Considerando a média de metais na superfície da crosta terrestre ao analisar o EF (WEDEPOHL, 1995), a mesma tendência foi observada quando empregado o *background* para este cálculo (Tabela 17), no entanto, a ordem de grandeza do EF foi diferente, sendo inferior para Pb e Zn, e superior para o Cd. A ordem da média do EF foi $Zn > Pb > Cu > Cd > Ni > Cr$.

Sendo assim, de acordo com os valores obtidos na análise do EF, o solo/resíduo coletado em Adrianópolis está principalmente enriquecido com os metais Pb, Zn, Cd e Cu. As amostras coletadas na linha de caminhamento EW estão mais enriquecidas que as coletadas em NS.

Tabela 17 - Fator de enriquecimento do solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR. Foi utilizado o valor de Wedepohl (1995) como valor de referência.

Perfil	Prof. (cm)	Pb	Zn	Cd	Ni	Cr	Cu
NS1	0-20	228,8	211,7	92,2	0,7	1,0	15,8
	0-20	478,3	554,0	203,9	1,8	0,8	28,1
NS2	20-40	623,4	260,5	250,8	1,2	1,6	35,5
	40-60	13,5	3,1	336,7	1,9	2,2	0,6
	60-80	2,7	0,3	121,6	0,2	0,4	0,5
	80-100	2,1	0,1	121,6	0,2	0,5	0,2
NS3	0-20	456,9	271,0	230,9	1,0	1,0	19,2
	20-40	435,0	407,3	245,4	3,6	3,9	69,2
	40-60	10,8	3,0	268,5	1,2	2,5	0,9
	60-80	6,6	0,5	276,1	0,9	1,6	0,2
	80-100	5,4	0,4	193,1	0,4	1,6	0,1
NS4	0-20	634,4	476,6	230,1	5,0	1,6	48,0
	20-40	1674,4	2629,2	207,2	2,8	1,9	85,0
	40-60	7,1	3,2	128,3	0,3	1,5	1,0
	60-80	7,4	3,7	262,4	0,4	2,7	1,5
EW1	0-20	3352,8	2035,8	556,1	7,4	1,3	115,2
	20-40	44,0	61,8	131,9	0,2	0,5	2,5
EW2	0-20	1126,9	1166,2	524,7	5,5	1,7	65,1
	20-40	251,0	216,7	285,4	2,1	2,0	15,7
	40-60	119,5	201,7	244,2	2,3	2,9	8,4
EW3	0-20	1502,6	1531,6	492,8	4,7	1,1	73,3
	20-40	5123,9	2952,9	910,4	25,2	6,9	186,5
EW4	0-20	6207,8	9976,0	1420,6	5,3	3,2	490,7
	20-40	3179,7	5336,0	740,1	4,1	2,2	152,4
	40-60	443,4	691,7	281,1	2,1	1,5	46,1
EW5	0-20	6836,1	7784,6	1092,1	5,2	2,2	247,1

Fonte: Autoria própria.

6.3.2 Índice de geoacumulação – I_{geo}

O I_{geo} foi calculado utilizando os valores de *background* (Tabela 18) da região e a concentração média de metais na crosta terrestre estipulada por Wedepohl (1995) (Tabela 19).

Ao utilizar a concentração de *background* como valor de referência nota-se que na profundidade 0-40 cm (amostras com predomínio de escória no solo) da linha de caminhamento NS, os metais Pb, Zn e Cu apresentam $I_{geo} > 7$, enquanto que nas amostras 40-100 cm o I_{geo} foi geralmente inferior a 3. Isto indica que os metais Pb, Zn e Cu apresentam maior acúmulo nas amostras superficiais da linha de caminhamento NS, e, este solo é classificado como “fortemente poluído” por Pb, Zn e Cu. Na base da linha de caminhamento NS, apesar de terem sido obtidos valores inferiores de I_{geo} quando

comparados com a superfície, ainda assim merece atenção, principalmente em relação ao Zn e o Cu no perfil NS4, e em relação ao Pb nos perfis NS2, NS3 e NS4, onde valores obtidos de I_{geo} foram entre 2-3. Na linha de caminhamento EW, o I_{geo} para os metais Pb, Zn e Cu foi superior a 5. O I_{geo} do Ni foi superior nas amostras linha de caminhamento EW, sendo classificado de poluição “muito elevada” na amostra EW1 (0-20 cm). Ao analisar o Cd, o I_{geo} foi superior a 3 em todas as amostras, sua variação foi de 3,14 a 5,67, respectivamente nas amostras NS4 (20-40 cm) e EW4 (0-20 cm). Estes valores de I_{geo} classificam o solo como “fortemente poluído” a “poluição muito elevada”. O I_{geo} do Cr foi geralmente abaixo de zero, indicando que o Cr presente no solo não está acumulado devido a uma fonte de poluição. A ordem média do I_{geo} utilizando o *background* da área como valor de referência foi a seguinte: $Zn > Pb > Cu > Cd > Ni > Cr$.

Ao utilizar a média de metais na superfície da crosta terrestre (WEDEPOHL, 1995), a tendência em relação às linhas de caminhamento NS e EW foi a mesma observada quando adotado o valor de *background* como valor de referência. No entanto os valores de I_{geo} para o Cd foram superiores, variando de 5,11 a 7,64, classificando o solo como classe 6 (poluição muito elevada). A média do I_{geo} utilizando a média de metais na superfície da crosta terrestre como valor de referência foi na seguinte ordem: $Cd > Pb > Zn > Cu > Ni \approx Cr$.

Tabela 18 – Índice de geoacumulação do solo/resíduo de Adrianópolis – PR. Uso do *background* da área como valor de referência no cálculo deste índice.

Perfil	Profundidade (cm)	Pb	Zn	Cd	Ni	Cr	Cu
NS1	0-20	7,82	9,97	3,27	1,22	-0,07	7,27
NS2	0-20	8,64	11,13	4,18	2,31	-0,68	7,87
	20-40	8,07	9,08	3,52	0,71	-0,65	7,25
	40-60	2,10	2,23	3,50	0,98	-0,65	1,00
	60-80	1,37	0,26	3,64	-0,58	-1,38	2,32
	80-100	1,21	-1,03	3,86	-0,58	-1,03	1,15
NS3	0-20	8,45	9,97	4,24	1,34	-0,46	7,20
	20-40	7,52	9,69	3,46	2,31	0,62	8,18
	40-60	2,18	2,58	3,58	0,76	-0,03	1,92
	60-80	1,43	-0,15	3,58	0,29	-0,74	-0,58
	80-100	1,54	0,09	3,46	-0,58	-0,37	-0,58
NS4	0-20	9,25	11,11	4,55	3,96	0,53	8,84
	20-40	9,39	12,31	3,14	1,84	-0,51	8,40
	40-60	2,31	3,40	3,25	-0,58	-0,02	2,81
	60-80	1,80	3,07	3,72	-0,58	0,21	2,85
EW1	0-20	11,09	12,64	5,27	3,96	-0,39	9,54
	20-40	5,65	8,41	4,00	-0,58	-0,82	4,83
EW2	0-20	9,01	11,33	4,67	3,01	-0,51	8,21
	20-40	6,76	8,82	3,72	1,56	-0,31	6,08
	40-60	5,66	8,69	3,46	1,66	0,17	5,15
EW3	0-20	10,07	12,37	5,23	3,45	-0,47	9,03
	20-40	11,15	12,63	5,43	5,18	1,51	9,69
EW4	0-20	11,03	13,98	5,67	2,52	-0,02	10,68
	20-40	10,34	13,36	5,01	2,44	-0,27	9,27
	40-60	7,99	10,90	4,10	1,98	-0,30	8,04
EW5	0-20	11,39	13,85	5,51	2,74	-0,33	9,92

Escala de cores: $I_{geo} = 0$  $I_{geo} > 5$

Observação: $I_{geo} > 5$ (classe 6): poluição muito elevada; $I_{geo} 4 - 5$ (classe 5): fortemente a muito fortemente poluído; $I_{geo} 3 - 4$ (classe 4): fortemente poluído; $I_{geo} 2 - 3$ (classe 3): moderadamente a fortemente poluído; $I_{geo} 1 - 2$ (classe 2): moderadamente poluído; $I_{geo} 0 - 1$ (classe 1): não poluído a moderadamente poluído; $I_{geo} 0$ (classe 0): não poluído.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 19 - Índice de geoacumulação do solo/resíduo de Adrianópolis – PR. Uso dos valores de Wedepohl (1995) como valor de referência no cálculo deste índice.

Perfil	Profundidade (cm)	Pb	Zn	Cd	Ni	Cr	Cu
NS1	0-20	6,56	6,44	5,24	-1,73	-1,22	2,70
	0-20	7,38	7,60	6,15	-0,65	-1,83	3,30
NS2	20-40	6,81	5,55	5,49	-2,24	-1,80	2,68
	40-60	0,84	-1,30	5,47	-1,97	-1,80	-3,57
	60-80	0,11	-3,27	5,62	-3,54	-2,53	-2,25
	80-100	-0,05	-4,56	5,83	-3,54	-2,18	-3,42
	0-20	7,19	6,44	6,21	-1,62	-1,61	2,62
NS3	20-40	6,26	6,16	5,43	-0,64	-0,53	3,61
	40-60	0,92	-0,95	5,56	-2,19	-1,18	-2,66
	60-80	0,17	-3,68	5,56	-2,66	-1,89	-5,16
	80-100	0,28	-3,44	5,43	-3,54	-1,51	-5,16
	0-20	7,99	7,58	6,53	1,01	-0,61	4,26
NS4	20-40	8,13	8,78	5,11	-1,11	-1,65	3,83
	40-60	1,05	-0,13	5,22	-3,54	-1,17	-1,77
	60-80	0,54	-0,46	5,69	-3,54	-0,93	-1,72
	0-20	9,83	9,11	7,24	1,01	-1,54	4,97
EW1	20-40	4,39	4,88	5,97	-3,54	-1,97	0,26
	0-20	7,75	7,80	6,64	0,06	-1,66	3,63
EW2	20-40	5,50	5,29	5,69	-1,40	-1,46	1,51
	40-60	4,40	5,15	5,43	-1,29	-0,98	0,57
EW3	0-20	8,81	8,84	7,20	0,50	-1,62	4,45
	20-40	9,89	9,10	7,40	2,22	0,36	5,11
EW4	0-20	9,77	10,45	7,64	-0,44	-1,17	6,11
	20-40	9,08	9,83	6,98	-0,51	-1,42	4,70
	40-60	6,73	7,37	6,07	-0,97	-1,45	3,47
EW5	0-20	10,13	10,32	7,48	-0,22	-1,47	5,34

Escala de cores: $I_{geo} = 0$  $I_{geo} > 5$

Observação: $I_{geo} > 5$ (classe 6): poluição muito elevada; $I_{geo} 4 - 5$ (classe 5): fortemente a muito fortemente poluído; $I_{geo} 3 - 4$ (classe 4): fortemente poluído; $I_{geo} 2 - 3$ (classe 3): moderadamente a fortemente poluído; $I_{geo} 1 - 2$ (classe 2): moderadamente poluído; $I_{geo} 0 - 1$ (classe 1): não poluído a moderadamente poluído; $I_{geo} 0$ (classe 0): não poluído.

Fonte: Autoria própria.

6.3.3 Potencial risco ecológico - E_r^i

A avaliação do risco ecológico do solo/resíduo coletado em Adrianópolis (PR) foi calculada utilizando o índice E_r^i e utilizando os valores de *background* da região (Tabela 20) e o valor de prevenção CONAMA (2009) (Tabela 21) como valores de referência.

Tabela 20 - Risco ecológico do solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR. Calculado utilizando a concentração pseudo-total como concentração na amostra e o *background* da área como valor de referência.

Perfil	Profundidade (cm)	Pb	Zn	Cd	Ni	Cr	Cu
NS1	0-20	1690,14	1509,33	435,00	17,50	2,85	1158,33
NS2	0-20	3001,41	3355,56	817,50	37,08	1,87	1758,33
	20-40	2013,38	812,00	517,50	12,29	1,91	1141,67
	40-60	32,04	7,02	510,00	14,79	1,91	15,00
	60-80	19,37	1,80	562,50	5,00	1,15	37,50
	80-100	17,32	0,73	652,50	5,00	1,47	16,67
NS3	0-20	2624,65	1502,89	847,50	18,96	2,18	1100,00
	20-40	1373,24	1241,11	495,00	37,29	4,61	2175,00
	40-60	33,87	8,98	540,00	12,71	2,94	28,33
	60-80	20,21	1,36	540,00	9,17	1,80	5,00
	80-100	21,83	1,60	495,00	5,00	2,33	5,00
NS4	0-20	4563,38	3308,89	1057,50	116,88	4,34	3433,33
	20-40	5027,46	7620,00	397,50	26,88	2,11	2541,67
	40-60	37,11	15,87	427,50	5,00	2,96	52,50
	60-80	26,06	12,58	592,50	5,00	3,48	54,17
EW1	0-20	16347,18	9580,89	1732,50	116,67	2,29	5591,67
	20-40	376,06	509,33	720,00	5,00	1,70	213,33
EW2	0-20	3857,04	3852,67	1147,50	60,63	2,10	2216,67
	20-40	815,49	679,56	592,50	22,08	2,42	507,50
	40-60	378,87	617,56	495,00	23,75	3,37	265,83
EW3	0-20	8051,41	7921,33	1687,50	82,08	2,16	3908,33
	20-40	17042,25	9480,00	1935,00	271,04	8,52	6175,00
EW4	0-20	15642,96	24264,22	2287,50	42,92	2,96	12308,33
	20-40	9731,69	15763,33	1447,50	40,83	2,48	4641,67
	40-60	1907,04	2871,56	772,50	29,58	2,43	1975,00
EW5	0-20	20130,28	22126,22	2055,00	50,00	2,39	7241,67

Escala de cores: Muito alto Alto Considerável Moderado Baixo

Observação: $Er^i \geq 320$ – **muito alto**; $160 \leq Er^i < 320$ – **alto**; $80 \leq Er^i < 160$ – **considerável**; $40 \leq Er^i < 80$ – **moderado**; $Er^i < 40$ – **baixo**.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 21 – Risco ecológico do solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR. Calculado utilizando a concentração pseudo-total como concentração na amostra e o VP (CONAMA, 2009) como valor de referência.

Perfil	Profundidade (cm)	Pb	Zn	Cd	Ni	Cr	Cu
NS1	0-20	166,67	22,64	133,85	1,40	0,60	11,58
	0-20	295,97	50,33	251,54	2,97	0,39	17,58
NS2	20-40	198,54	12,18	159,23	0,98	0,40	11,42
	40-60	3,16	0,11	156,92	1,18	0,40	0,15
	60-80	1,91	0,03	173,08	0,40	0,24	0,38
	80-100	1,71	0,01	200,77	0,40	0,31	0,17
	0-20	258,82	22,54	260,77	1,52	0,46	11,00
NS3	20-40	135,42	18,62	152,31	2,98	0,97	21,75
	40-60	3,34	0,13	166,15	1,02	0,62	0,28
	60-80	1,99	0,02	166,15	0,73	0,38	0,05
	80-100	2,15	0,02	152,31	0,40	0,49	0,05
	0-20	450,00	49,63	325,38	9,35	0,91	34,33
NS4	20-40	495,76	114,30	122,31	2,15	0,45	25,42
	40-60	3,66	0,24	131,54	0,40	0,62	0,53
	60-80	2,57	0,19	182,31	0,40	0,73	0,54
	0-20	1612,01	143,71	533,08	9,33	0,48	55,92
EW1	20-40	37,08	7,64	221,54	0,40	0,36	2,13
	0-20	380,35	57,79	353,08	4,85	0,44	22,17
EW2	20-40	80,42	10,19	182,31	1,77	0,51	5,08
	40-60	37,36	9,26	152,31	1,90	0,71	2,66
	0-20	793,96	118,82	519,23	6,57	0,46	39,08
EW3	20-40	1680,56	142,20	595,38	21,68	1,79	61,75
	0-20	1542,57	363,96	703,85	3,43	0,62	123,08
EW4	20-40	959,65	236,45	445,38	3,27	0,52	46,42
	40-60	188,06	43,07	237,69	2,37	0,51	19,75
	0-20	1985,07	331,89	632,31	4,00	0,50	72,42

Escala de cores:  Muito alto Alto Considerável Moderado Baixo

Observação: $Er^i \geq 320$ – muito alto; $160 \leq Er^i < 320$ – alto; $80 \leq Er^i < 160$ – considerável; $40 \leq Er^i < 80$ – moderado; $Er^i < 40$ – baixo.

Fonte: Autoria própria.

Ao utilizar os valores de *background* da região (Tabela 20), verificou-se que o risco ecológico foi “muito elevado” em todas as amostras de solo quando analisado o Cd. Em relação ao Pb, Zn e Cu, o risco ecológico foi “muito elevado” nas amostras com profundidade 0-40 cm da linha de caminhamento NS, horizontes com alto teor de escória e; nos perfis EW, o risco ecológico foi predominantemente “muito elevado” para estes metais em todas as amostras. O risco obtido para o Pb, Zn e Cu nas amostras basais do perfil NS foi baixo, portanto, levando em consideração este parâmetro, o material basal

desta linha de caminhamento não foi afetado por estes metais. O risco ecológico em relação ao Cr foi baixo, indicando que este metal não apresenta risco; e em relação ao Ni foi observado risco “moderado” a “alto” principalmente nas amostras com profundidade 0-20 cm dos perfis NS4, EW1, EW2, EW3, EW4 e EW5. O valor médio do risco ecológico utilizando a concentração de *background* da área foi conforme a seguinte ordem: Zn > Pb > Cu > Cd > Ni > Cr.

Considerando o valor de prevenção (VP) do CONAMA (2009) (Tabela 21), o risco ecológico em relação ao Ni e o Cr é “baixo” em todos os perfis analisados. O E_r^i do Cu é “baixo” em todos os perfis da linha de caminhamento NS, e varia de “baixo” a “moderado” nos perfis EW. O risco em relação ao Cd varia de “considerável” a “muito alto” em todos os perfis analisados, sendo que os maiores valores foram obtidos no solo coletado na linha de caminhamento EW. Os maiores valores de risco em relação ao Zn foram obtidos nos perfis EW4 e EW5, no entanto, risco “considerável” foi obtido nas amostras NS4 (20-40 cm), EW1 (0-20 cm), EW3 (0-20 cm) e EW3 (20-40 cm). O E_r^i em relação ao Pb foi predominantemente “alto” a “muito alto” nas amostras com profundidade 0-40 cm, as amostras basais dos perfis NS apresentaram $E_r^i < 40$. O valor médio do risco ecológico utilizando o VP (CONAMA, 2009) foi conforme a seguinte ordem: Pb > Cd > Zn > Cu > Ni > Cr.

6.3.4 Avaliação de risco causado pela mobilidade dos MPT

A avaliação de risco causado pela mobilidade dos MPT foi realizada através do *Risk Assessment Code* - RAC (Tabela 22) e do cálculo modificado do risco ecológico (Tabelas 23 e 24).

Os valores de RAC para o Pb variaram de 2,17% (NS3 0-20 cm) a 25,10 % (NS2 60-80 cm). O RAC para o Cd variou de 20,04% (EW1 0-20 cm) a 36,53% (NS3 80-100 cm). Em relação ao Zn, RAC variou de 1,77 % (NS4 20-40 cm) a 28.45 % (NS2 0-20). De acordo com os valores médios obtidos, o risco de MPT calculado utilizando o RAC é conforme a seguinte ordem: Cd > Zn > Pb > Cr > Cu > Ni. De acordo com Lu et al. (2015), a mesma ordem de risco apresentada pelos MPT (Cd > Zn > Pb) foi observada em amostras de solo coletada em uma área de mineração de Pb-Zn na China.

O RAC mede o risco usando a porcentagem de metal associada com o solo nas frações trocáveis e ligada a carbonatos. Esta metodologia não leva em conta a concentração de metal obtida em cada uma das frações e não as compara com o valor de

background ou outro valor de referência. Sendo assim, foi empregada uma modificação ao potencial risco ecológico (E_r^1) com o intuito de se ter uma avaliação mais precisa da área de estudo. Esta modificação consiste em utilizar a soma das duas primeiras frações não residuais (trocável e ligada a carbonatos) obtidas pelo método de extração sequencial como a concentração média da substância analisada (C_{0-1}^i) em mg/L. Esta modificação foi calculada utilizando o valor de *background* (Tabela 22) e o VP (CONAMA, 2009) (Tabela 23) como valores de referência.

Tabela 22 – RAC (%) do solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR.

Perfil	Profundidade (cm)	Pb	Zn	Cd	Ni	Cr	Cu
NS1	0-20	9,66	17,87	25,62	4,99	3,84	7,29
	0-20	13,79	28,45	35,85	2,18	3,94	3,44
	20-40	8,78	5,95	24,36	2,87	3,53	4,50
NS2	40-60	19,95	10,26	23,82	4,42	4,63	6,92
	60-80	25,10	12,95	23,88	4,21	5,92	6,46
	80-100	21,05	13,95	24,36	5,68	4,24	8,81
NS3	0-20	2,17	4,72	26,34	1,86	4,37	2,72
	20-40	4,23	8,79	32,60	4,04	8,72	5,83
	40-60	13,15	12,11	32,37	7,27	6,31	10,20
	60-80	13,04	9,59	34,96	10,94	3,14	16,48
	80-100	16,28	13,30	36,53	12,30	5,97	17,48
NS4	0-20	6,70	4,47	23,04	2,31	9,70	3,70
	20-40	2,26	1,77	23,48	1,53	6,97	2,54
	40-60	20,04	14,55	22,92	6,91	8,86	10,11
	60-80	17,09	13,31	21,72	5,58	4,53	6,77
EW1	0-20	8,24	13,85	20,04	0,77	2,28	0,91
	20-40	7,36	10,25	23,29	2,83	3,16	4,00
EW2	0-20	5,06	8,34	27,84	1,13	0,52	1,59
	20-40	3,07	3,97	35,24	1,48	4,18	2,37
	40-60	5,09	9,47	20,42	1,28	2,73	1,69
EW3	0-20	6,19	12,21	24,53	0,64	6,61	0,78
	20-40	7,92	10,47	21,76	0,44	7,67	0,68
EW4	0-20	4,63	9,39	24,14	0,35	6,24	0,53
	20-40	5,10	12,02	25,77	0,30	4,16	0,44
	40-60	4,49	13,96	28,15	1,04	8,49	1,74
EW5	0-20	6,15	20,05	24,06	0,57	5,78	0,86

Fonte: Autoria própria.

O risco ecológico calculado utilizando as frações móveis obtidas na extração sequencial e os valores de *background* da região indicam “risco alto” a “muito alto” para o Cd em todos os perfis analisados (Tabela 23). O risco para os metais Ni e Cr foi “baixo”

em todos os perfis analisados. O risco relacionado ao Pb e o Zn é elevado nas amostras 0-20 cm da linha de caminhamento NS e na maior parte das amostras coletadas na linha de caminhamento EW.

Tabela 23 - Risco ecológico do solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR. Calculado utilizando a concentração móvel da extração sequencial (fração trocável e carbonatos) como concentração na amostra e o *background* da área como valor de referência.

Perfil	Profundidade (cm)	Pb	Zn	Cd	Ni	Cr	Cu
NS1	0-20	154,08	137,25	486,00	16,33	0,17	65,33
	0-20	375,35	569,40	541,50	12,42	0,40	49,67
NS2	20-40	83,66	19,04	258,00	3,75	0,49	15,00
	40-60	16,20	1,62	255,00	2,75	0,54	11,00
	60-80	16,06	1,00	238,50	2,92	0,52	11,67
	80-100	16,76	1,19	249,00	3,67	0,51	14,67
	0-20	200,70	119,16	358,50	13,29	0,29	53,17
NS3	20-40	33,38	37,41	489,00	5,79	0,22	23,17
	40-60	15,21	1,35	460,50	3,58	0,32	14,33
	60-80	19,01	0,81	334,50	5,04	0,43	20,17
	80-100	20,00	0,66	357,00	4,75	0,46	19,00
	0-20	397,46	148,95	720,00	34,83	0,36	139,33
NS4	20-40	26,06	11,60	622,50	3,54	0,42	14,17
	40-60	19,01	1,73	613,50	2,92	0,40	11,67
	60-80	19,30	1,39	628,50	2,42	0,44	9,67
	0-20	843,24	827,73	636,00	7,29	0,21	29,17
EW1	20-40	143,52	88,51	535,50	7,46	0,18	29,83
	0-20	272,96	346,50	387,00	9,33	0,14	37,33
EW2	20-40	19,86	16,80	406,50	1,75	0,18	7,00
	40-60	320,56	531,77	441,00	10,96	0,23	43,83
	0-20	998,73	843,42	777,00	9,38	1,50	37,50
EW3	20-40	1323,66	895,57	739,50	8,25	1,53	33,00
	0-20	819,15	1063,95	717,00	8,79	1,62	35,17
	20-40	640,00	1067,31	637,50	4,08	0,64	16,33
EW4	40-60	201,69	521,52	577,50	6,71	0,87	26,83
	0-20	1180,85	2101,57	651,00	11,71	1,11	46,83

Escala de cores:  Muito alto  Alto  Considerável  Moderado  Baixo

Observação: $Er^i \geq 320$ – muito alto; $160 \leq Er^i < 320$ – elevado; $80 \leq Er^i < 160$ – considerável; $40 \leq Er^i < 80$ – moderado; $Er^i < 40$ – baixo.

Fonte: Autoria própria.

Ao utilizar as concentrações nas frações móveis e o VP (CONAMA, 2009) para calcular o risco ecológico modificado, notou-se que o risco para os metais Zn, Ni, Cr e Cu foram todos inferiores a 40, sendo considerados “baixos”. O risco para o Pb foi

“baixo” nos perfis NS e “considerável” nas amostras EW1 (0-20 cm), EW3 (0-20 cm), EW3 (20-40 cm), EW4 (0-20 cm) e EW5 (0-20 cm). O risco para o Cd variou de “moderado” a “alto”, sendo principalmente superior nas amostras coletadas na linha de caminhamento EW.

Em geral, a ordem obtida para os metais, de acordo com o risco potencial ecológico modificado utilizando as frações mais móveis, foi: $Cd > Pb \approx Zn > Cu > Ni > Cr$.

O Cd é o metal que apresentou risco ecológico mais elevado, confirmando as análises de I_{geo} e E_r^i (obtidos utilizando concentração pseudo-total), extração sequencial e RAC. O Cd é considerado como sendo um dos metais mais ecotóxicos que exibem efeitos adversos em todos os processos biológicos em seres humanos, animais e plantas (KABATA-PENDIAS, 2011). Ainda de acordo com esta autora, a contaminação do solo com Cd é assumida como sendo o risco mais grave para saúde. Acredita-se que a atividade microbiana do solo desempenha um papel significativo no comportamento do Cd nos solos (KABATA-PENDIAS, 2011). A autora menciona que alguns microrganismos podem acumular elevadas concentrações de Cd, chegando a 1.120 mg/kg.

Tabela 24 - Risco ecológico do solo/resíduo coletado em Adrianópolis – PR. Calculado utilizando a concentração móvel da extração sequencial (fração trocável e carbonatos) como concentração na amostra e o VP (CONAMA, 2009) como valor de referência.

Perfil	Profundidade (cm)	Pb	Zn	Cd	Ni	Cr	Cu
NS1	0-20	15,19	2,06	149,54	1,31	0,04	0,65
	0-20	37,01	8,54	166,62	0,99	0,08	0,50
NS2	20-40	8,25	0,29	79,38	0,30	0,10	0,15
	40-60	1,60	0,02	78,46	0,22	0,11	0,11
	60-80	1,58	0,02	73,38	0,23	0,11	0,12
	80-100	1,65	0,02	76,62	0,29	0,11	0,15
	0-20	19,79	1,79	110,31	1,06	0,06	0,53
NS3	20-40	3,29	0,56	150,46	0,46	0,05	0,23
	40-60	1,50	0,02	141,69	0,29	0,07	0,14
	60-80	1,88	0,01	102,92	0,40	0,09	0,20
	80-100	1,97	0,01	109,85	0,38	0,10	0,19
	0-20	39,19	2,23	221,54	2,79	0,08	1,39
NS4	20-40	2,57	0,17	191,54	0,28	0,09	0,14
	40-60	1,88	0,03	188,77	0,23	0,08	0,12
	60-80	1,90	0,02	193,38	0,19	0,09	0,10
	0-20	83,15	12,42	195,69	0,58	0,04	0,29
EW1	20-40	14,15	1,33	164,77	0,60	0,04	0,30
	0-20	26,92	5,20	119,08	0,75	0,03	0,37
EW2	20-40	1,96	0,25	125,08	0,14	0,04	0,07
	40-60	31,61	7,98	135,69	0,88	0,05	0,44
EW3	0-20	98,49	12,65	239,08	0,75	0,32	0,38
	20-40	130,53	13,43	227,54	0,66	0,32	0,33
EW4	0-20	80,78	15,96	220,62	0,70	0,34	0,35
	20-40	63,11	16,01	196,15	0,33	0,14	0,16
	40-60	19,89	7,82	177,69	0,54	0,18	0,27
EW5	0-20	116,44	31,52	200,31	0,94	0,23	0,47

Escala de cores:  Muito alto  Alto  Considerável  Moderado  Baixo

Observação: $Er^i \geq 320$ – muito alto; $160 \leq Er^i < 320$ – elevado; $80 \leq Er^i < 160$ – considerável; $40 \leq Er^i < 80$ – moderado; $Er^i < 40$ – baixo.

Fonte: Autoria própria.

6.3.5 Considerações sobre a avaliação da contaminação por MPT

O uso de índices para avaliar a contaminação de MPT pode apresentar valores divergentes entre si. A escolha do índice deve ser feita levando em consideração fatores que podem estar contribuindo para a contaminação, e não apenas concentrações totais ou pseudo-totais do solo.

Os índices geoquímicos permitem determinar o excesso de metal no solo, no entanto, o índice pode ser facilmente contestado dependendo do valor de referência que for utilizado no cálculo. Além disso, os índices geoquímicos não consideram a mobilidade dos metais no solo.

O RAC é uma avaliação de risco bastante utilizada, apesar de considerar a mobilidade dos metais no solo, não é considerado um valor de referência e a concentração do metal, apenas seu valor em porcentagem, o que torna a avaliação subjetiva.

A avaliação de risco ecológico modificado permitiu uma avaliação da contaminação mais concreta, considerando valores de referência e a concentração de metais nas primeiras frações não residuais (troçável e ligada a carbonatos). Apesar de a extração sequencial ser um método que pode gerar debates considerando a fração que foi de fato extraída e a quantidade extraída, esta modificação corrobora com os resultados anteriormente obtidos (solubilização, lixiviação, e concentração pseudo-total). A ordem dos metais com maior risco ecológico após a modificação do risco ecológico foi conforme a seguinte ordem: $Cd > Pb \approx Zn > Cu > Ni > Cr$.

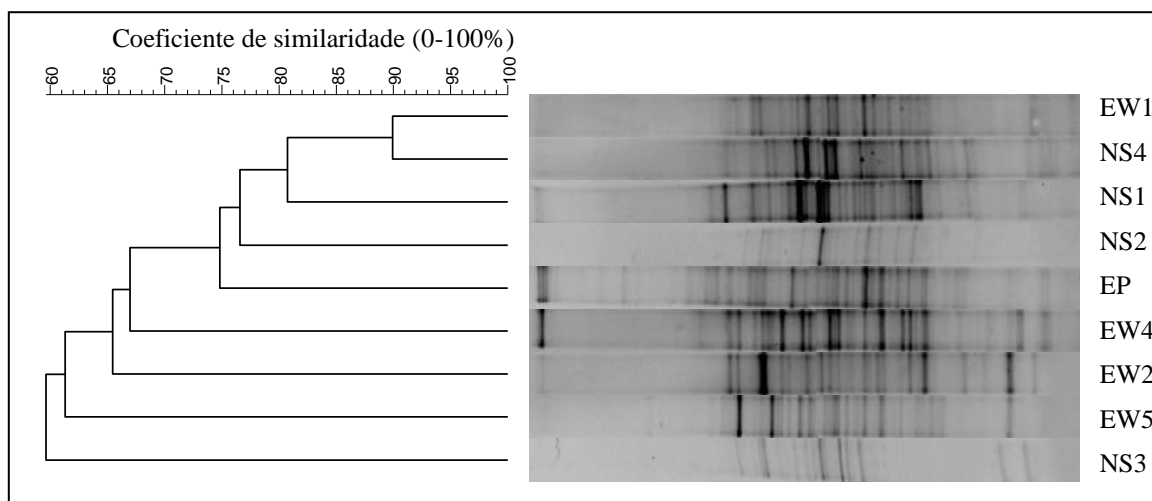
O Cd apesar de ter menor concentração pseudo-total quando comparado com o Pb e o Zn, foi o metal que apresentou maior índice de geoacumulação, maior risco ecológico e maior mobilidade.

6.4 Análise microbiana do solo

6.4.1 Comunidade microbiana por PCR-DGGE

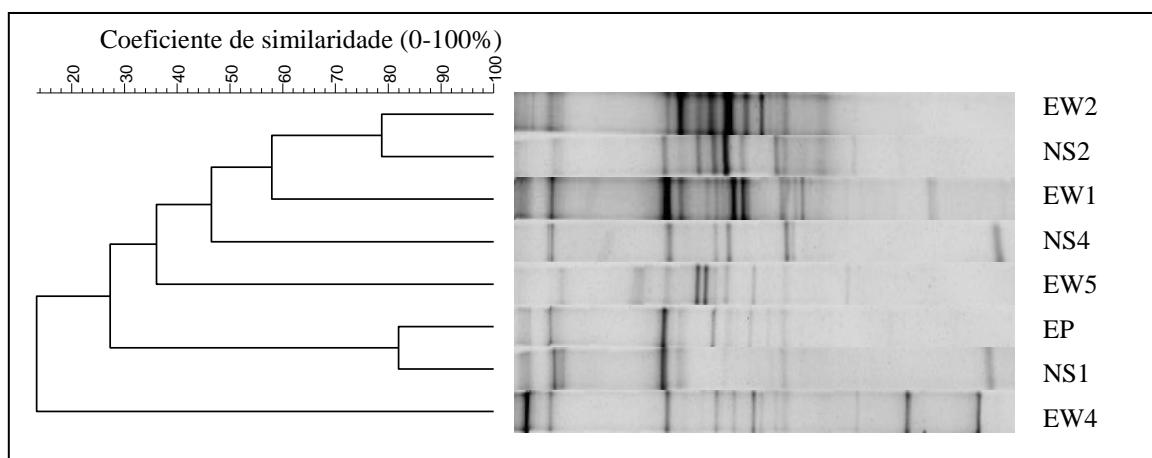
Como complemento da avaliação da contaminação, fragmentos de DNA microbiano foram extraídos das amostras de solo superficial (coletados na profundidade de 0-20 cm). A análise da comunidade microbiana foi realizada por meio da PCR-DGGE para o domínio Bactéria (Figura 31) e Arquea (Figura 32). Não foi possível realizar o DGGE para as amostras EW3 e *background*, pois não foram obtidos extratos de DNA para estas amostras.

Figura 31 - Dendrograma dos *fingerprints* de DGGE do domínio Bactéria (coeficiente de similaridade – correlação de Pearson) das amostras superficiais de solo coletadas na antiga área de disposição de resíduos de mineração enriquecidos com MPT.



Fonte: Autoria própria

Figura 32 - Dendrograma dos *fingerprints* de DGGE do domínio Arquea (coeficiente de similaridade – correlação de Pearson) das amostras superficiais de solo coletadas na antiga área de disposição de resíduos de mineração enriquecidos com MPT.



Fonte: Autoria própria

Na análise comparativa da estrutura bacteriana do solo (Figura 31) observou-se para as amostras coletadas na linha de caminhamento NS (NS1, NS2 e NS4) coeficiente de similaridade de 77%, sendo para NS3 verificado menor coeficiente de similaridade em relação as demais amostras (60%). Nas amostras com maior concentração de MPT observou-se coeficiente de similaridade de 61% (entre EW1, EW2, EW4 e EW5) e 67% (EW2, EW4 e EW5). De forma geral, para as amostras coletadas na linha transversal NS observou-se maior coeficiente de similaridade da comunidade bacteriana do que para aquelas coletadas na linha de caminhamento transversal EW (Figura 31). Este fato pode

ser devido à menor concentração de Pb, Zn e Cd nas amostras NS em comparação com amostras EW. Para a amostra EP observou-se coeficiente de similaridade de 75%, quando comparada com as amostras NS1, NS2, NS4 e EW1.

O coeficiente de similaridade da população de Arquea (Figura 32) nas amostras com menor concentração de metais foi de 46% (NS2 e NS4) e de 36% entre amostras com maior concentração de metais (EW1, EW2 e EW5). Para a amostra EP observou-se coeficiente de similaridade de 80%, quando comparada com a amostra NS1, elevado coeficiente de similaridade entre estas amostras também foi obtido ao analisar a comunidade bacteriana (Figuras 31 e 32). Verificou-se coeficiente de similaridade entre a amostra EW4 e as demais amostras de 17%, provavelmente ocorreu alteração na comunidade de Arquea desta amostra, possivelmente devido a elevada concentração de metais (Pb, Zn e Cd).

Os perfis de bandas obtidos através da análise da imagem do gel de DGGE para a comunidade de Bactéria e Arquea são claramente distintos entre as amostras de solo (Figuras 31 e 32). Por exemplo, as amostras com maior diversidade da comunidade bacteriana foram a NS1 e a EP, enquanto para as amostras NS2 e NS3 observou-se menor diversidade (Tabela 25). Em relação à comunidade de Arquea verificou-se maior diversidade de organismos para as amostras EW1 e EW2, enquanto para as amostras NS4 e EP observou-se menor diversidade (Tabela 25). Já foi reportado na literatura (SANDAA et al., 1999a; MULLER et al., 2001; LI et al., 2006; WANG et al., 2007; QU et al., 2011) a relação entre diversidade bacteriana e a concentração de metais; ou seja, a diversidade bacteriana é normalmente mais alta quando a concentração do metal é mais baixa. Provavelmente, no caso desse trabalho a maior diversidade da comunidade microbiana foi relacionada com o desenvolvimento de mecanismos de defesa contra o estresse ocasionado pela presença dos metais (ZAMPIERE et al., 2016).

Nas amostras com maior diversidade bacteriana observou-se que o pH do solo variava de 7,0 e 7,3. De acordo com Zhalnina et al. (2015), elevada diversidade bacteriana é comum em solos com pH neutro ou próximo da neutralidade.

Existe uma controvérsia envolvendo a relação entre a MO e a diversidade microbiana do solo (DICK et al., 2009). Alguns autores concordam que a MO do solo é um resultado da degradação bacteriana da lignina (TAN, 2003). Neste caso específico a quantidade de MO do solo está diretamente ligada à diversidade microbiana (índice de Shannon-Wiener). Apesar de haver considerável variação na concentração de MO das amostras de solo, a diversidade de população de bactérias não teve considerável variação,

com exceção para as amostras NS2 e NS3 que foram menores em relação às outras amostras (Tabela 25). Baumann et al. (2013) avaliaram por meio de PCR-DGGE de microcosmos, o índice de Shannon-Wiener. Os autores reportaram que funções da decomposição do carbono orgânico do solo foram afetadas pela redução da diversidade microbiana.

Os géis de DGGE foram interpretados utilizando o índice de Shannon-Wiener (H') e Dominância (D), no qual os dados foram transformados de duas formas distintas: para o cálculo de H' foi levado em consideração a intensidade relativa das bandas e para o cálculo de D a presença de bandas. O índice de Riqueza (Chao-1) também foi calculado, este índice representa o número de bandas contidas no gel de DGGE. O índice de Shannon-Wiener para os domínios Bactéria e Arquea variou entre 2,091 e 3,688, enquanto que $D < 0,9701$ e $8 < \text{Chao1} < 41$ (Tabela 25).

Tabela 25 – Índice de Riqueza (Chao1), Shannon-Wiener (H') e Dominância (D) para os domínios Bactéria e Arquea do solo superficial coletado em uma antiga área de disposição de resíduos de mineração enriquecidos com MPT.

Amostra	Domínio Bactéria			Domínio Arquea		
	Riqueza (Chao1)	Dominância (D)	Shannon-Wiener (H')	Riqueza (Chao1)	Dominância (D)	Shannon-Wiener (H')
NS1	35	0,0299	3,531	10	0,1174	2,229
NS2	15	0,0699	2,687	13	0,0928	2,477
NS3	17	0,0610	2,815	nd	nd	nd
NS4	26	0,0417	3,219	8	0,1311	2,055
EW1	24	0,0433	3,159	16	0,0755	2,676
EW2	21	0,0501	3,013	15	0,0784	2,625
EW3	nd	nd	nd	nd	nd	nd
EW4	35	0,0309	3,508	14	0,0913	2,520
EW5	27	0,0394	3,269	10	0,1198	2,217
EP	41	0,0255	3,688	9	0,1401	2,091

nd – não detectado

Fonte: Autoria própria.

De forma geral, a Dominância (D) para o domínio Arquea foi mais alta do que para o domínio Bactéria (Tabela 25), provavelmente, as populações de Arquea estão mais adaptadas às condições impostas ao meio ambiente.

A maior dominância para o domínio Bactéria foi obtida na amostra NS2 (0,0699) e a menor foi obtida na amostra EP (0,0255). Os valores mais elevados para o índice de Shannon-Wiener (H') foram obtidos para o domínio Bactéria quando comparado com o domínio Arquea (Tabela 25). Os valores mais elevados de H' foram obtidos para as amostras EP (3,688), NS1 (3,531) e EW4 (3,508), enquanto os valores mais baixos de H' para o domínio Bactéria foram obtidos para as amostras NS2 (2,687) e NS3 (2,815). O

índice de diversidade de Shannon-Wiener obtido por Wang et al. (2007) em amostras de solo contaminado com Zn (3.194 mg/kg) foi de 2,20, inferior aos valores encontrados nas amostras de solo de Adrianópolis (Tabela 25). A Riqueza seguiu a mesma tendência observada em H' , levando em consideração o domínio Bactéria, ou seja, foi superior para as amostras EP (41), NS1 (35) e EW4 (35) e inferior para as amostras NS2 (15) e NS3 (17).

Ao estudar as comunidades bacterianas de solos contaminados com MPT, Sandaa et al. (1999a) relataram para aqueles com baixa contaminação de metal que a complexidade genética diminuiu em aproximadamente 60%, quando comparada com a de solo não contaminado, enquanto a complexidade do solo com elevada contaminação de metal diminuiu em aproximadamente 90% quando comparada com solo não contaminado. Como exposto na Tabela 25 e Tabela 5 (seção 6.1.6, tabela de concentração pseudo-total de metais), nas amostras EW4 e EW5 foram obtidas elevadas concentrações de metais como Pb, Zn e Cd e elevado índice de diversidade (H') bacteriano, quando comparado com amostras como NS2 e NS3, onde foi observado o contrário. Todavia, observou-se para a dominância (D) valores menores e maior Riqueza relativa (Chao-1) indicando, portando a necessidade de número maior de populações de bactérias em cooperação para sobreviverem nesse ambiente.

Para o domínio Arquea, a maior diversidade foi obtida nas amostras EW1 (2,676) e na amostra EW2 (2,625), menor diversidade foi encontrada nas amostras NS4 (2,055) e EP (2,091) (Tabela 25), além da amostra NS3, onde não foram encontrados exemplares do domínio Arquea. Assim como observado para o domínio Bactéria, o índice de Riqueza seguiu a mesma tendência notada para H' ; ou seja, foi superior na amostra EW1 (16) e inferior na amostra NS4 (8).

Sandaa et al. (1999b) relataram redução significativa na porcentagem de Arquea, bem como diferenças qualitativas na estrutura da comunidade de Arquea, em concentrações de MPT abaixo do limite superior definido pela Comissão Européia, quando comparado com um solo não contaminado. Conforme exposto na Tabela 25, observou-se maior diversidade de Arquea (H') nas amostras EW, com concentrações mais elevadas de metais (ver Tabela 5, seção 6.1.6).

O solo utilizado para a extração de DNA é constituído principalmente de solo residual usado como cobertura dos resíduos de mineração, isto implica que os resultados obtidos em relação à comunidade microbiana estão possivelmente associados a este solo externo, e, a comunidade microbiana ainda não apresentou alterações significativas

devido a concentração adversa de metais na área. Para a amostra com maior diversidade bacteriana e índice de Riqueza (EW4) verificou-se a maior concentração de Pb, Zn e Cd, e foi também a amostra com maior índice de geoacumulação e risco ecológico potencial. O mesmo foi observado em NS1 amostra, em que foi obtido maior dominância de bactérias e menor concentração de Pb e Cd.

6.4.2 Sequenciamento pela plataforma ILLUMINA

Na análise de sequenciamento pela plataforma ILLUMINA foram obtidas 6.615 sequências na amostra composta NS, 7.424 sequências na amostra composta EW e 11.299 sequências na amostra EP (Tabela 26). Os índices de diversidade (Simpson, Shannon-Wiener, *Evenness* e Berger-Parker) e Riqueza (Chao-1) obtidos em cada amostra analisada estão expressos na Tabela 26.

As sequências foram obtidas do gene RNAr 16S para os domínios Bactéria e Arquea. Para a amostra EP, coletada mais recente a data de análise e em período chuvoso verificou-se maior número de sequências.

Para o cálculo dos índices de diversidade (Simpson, Shannon-Wiener, *Evenness* e Berger-Parker) e Riqueza (Chao-1) foi utilizado “singleton”, ou seja, foram consideradas todas as OTUs, inclusive aquelas com uma sequência. Para a análise taxonômica não foi utilizado “singleton”.

Tabela 26 - Número de OTUs, sequências, cobertura estimada de Good, índices de diversidade e Riqueza das amostras NS, EW e EP.

	Amostras		
	NS	EW	EP
Número de OTU			
Com “singleton”	37.102	36.002	61.363
Sem “singleton”	40.570	39.901	68.024
Número de sequências			
Com “singleton”	3.147	3.525	4.638
Sem “singleton”	6.615	7.424	11.299
Cobertura estimada de Good	0,9065	0,8917	0,8915
Índice de diversidade			
Simpson	0,9978	0,9986	0,9984
Shannon-Wiener	7,364	7,673	7,802
Berger-Parker	0,0172	0,01321	0,01252
<i>Evenness</i>	0,2386	0,2896	0,2165
Riqueza			
Chao-1	1,27E+04	1,43E+04	2,80E+04

Como anteriormente comentado, o índice de Simpson varia de zero a 1, sendo que valores próximos de 1 indicam baixa dominância e valores próximo de zero indicam elevada dominância. Os valores obtidos nas amostras NS, EW e EP para o índice de Simpson (Tabela 26) foram semelhantes entre si e próximas de 1, indicando que as três amostras possuem baixa dominância, ou seja, a probabilidade de duas entradas randômicas fazerem parte da mesma OTU é elevada.

Os índices de Shannon-Wiener nas amostras EW e EP (Tabela 26) foram superiores ao da amostra NS, indicando que as amostras EW e EP possuem maior abundância entre a diversidade das OTU identificadas. Como já abordado, o índice de diversidade de Shannon-Wiener mede a entropia da amostra, sendo que quando o índice de Shannon aproxima-se de zero a amostra tem apenas abundância concentrada em apenas uma OTU, e demais OTU são muito raras.

O índice de diversidade Berger-Parker mede a abundância proporcional da OTU mais abundante, portanto, valores próximos de zero indicam que a abundância proporcional da OTU mais abundante é baixa, ou seja, a amostra é diversa. Os valores obtidos para o índice de Berger-Parker nas amostras NS, EW e EP (Tabela 26) foram próximos de zero, sendo que na amostra NS foi obtido o maior índice, indicando que esta amostra possui menor diversidade que as amostras EW e EP.

O *Evenness* ou índice de equitatividade mede a uniformidade da amostra de interesse em relação à abundância de diferentes OTU. Caso não haja tipos altamente dominantes o *Evenness* será maior (próximo de um), caso contrário, o *Evenness* será próximo de zero. O *Evenness* da amostra EW foi o maior em relação a amostras NS e EP (Tabela 26), o que indica que a amostra EW possui menos OTU abundantes em relação às diferentes OTU detectadas nela, quando comparada com as amostras NS e EP.

A Riqueza da amostra EP foi superior a das amostras NS e EW, implicando que foi detectado maior quantidade de indivíduos diferentes na amostra EP. A amostra EP foi coletada em 2015, durante o período de chuvas, o que poder ter favorecido ao maior índice de diversidade de Shannon-Wiener e Riqueza nesta amostra.

6.4.3 *Análise taxonômica*

A análise taxonômica foi realizada para os domínios Bactéria e Arquea nas amostras compostas NS, EW e na amostra EP. Sendo que para as amostras NS e EW 99,8% das OTU obtidas corresponderam ao domínio Bactéria, 0,1% ao domínio Arquea e 0,1% não foi classificada. Para a amostra EP 99,9% das OTU eram correspondentes ao domínio Bactéria enquanto que 0,1% não foram classificadas. Apenas 34,62% das OTU obtidas foram classificadas a nível de gênero para a amostra NS, 24,02% para a amostra EW e 41,45% para a amostra EP. Menos de 0,5% das OTU foram classificadas a nível de espécie. Nas Tabelas 27, 28 e 29 estão os resultados da taxonomia das amostras NS, EW e EP, respectivamente. Para compor as tabelas foi considerado apenas OTU com abundância relativa superior a 0,30%.

Tabela 27 - Análise taxonômica da amostra NS.

Filo	Classe	Ordem	Família	Gênero	Abundância relativa (%)			
Proteobacteria	Alphaproteobacteria	Sphingomonadales	Sphingomonadaceae	<i>Kaistobacter</i>	11,82			
				-	1,03			
				<i>Sphingomonas</i>	1,05			
		Rhodospirillales	Rhodospirillaceae	-	3,29			
				Hyphomicrobiaceae	<i>Rhodoplanes</i>	1,40		
					<i>Devosia</i>	1,19		
					-	1,15		
				Rhizobiales	Rhodobiaceae	<i>Afifella</i>	0,64	
						-	0,60	
				Ellin329	-	-	1,12	
	Caulobacterales	Caulobacteraceae	<i>Phenylobacterium</i>			0,59		
	-	-	0,31					
	Betaproteobacteria	Hydrogenophilales	Hydrogenophilaceae	<i>Thiobacillus</i>	1,31			
				Ellin6067	-	1,23		
		MND1	-	0,91				
		Legionellales	Coxiellaceae	-	1,71			
				-	0,94			
	Gammaproteobacteria	Xanthomonadales	Sinobacteraceae	-	0,90			
				-	1,27			
		Myxococcales	Haliangiaceae	-	0,78			
				Syntrophobacterales	Syntrophobacteraceae	-	0,51	
		Bdellovibrionales	Bdellovibrionaceae	<i>Bdellovibrio</i>	0,37			
				Desulfuromonadales	Geobacteraceae	<i>Geobacter</i>	0,32	
-	-	-	0,38					
Bacteroidetes	Sphingobacteriia	Sphingobacteriales	Chitinophagaceae	<i>Flavisolibacter</i>	0,97			
			-	-	3,01			
	Cytophagia	Cytophagales	Cytophagaceae	-	6,20			
	VC2_1_Bac22	-	-	0,32				
	Opitutae	Opitutales	Opitutaceae	<i>Opitutus</i>	3,19			
Verrucomicrobia	Pedosphaerae	Pedosphaerales	-	-	1,02			
			Ellin517	-	0,92			
			Ellin515	-	0,47			
			Auto67_4W	-	0,38			
	Spartobacteria	Chthoniobacterales	Chthoniobacteraceae	<i>DA101</i>	0,54			
Acidobacteria	Chloracidobacteria	RB41	Ellin6075	-	3,10			
			-	-	0,52			
	Solibacteres	Solibacterales	Solibacteraceae	<i>C. Solibacter</i>	0,67			
			-	<i>C. Koribacter</i>	2,11			
	Acidobacteriia	Acidobacteriales	Koribacteraceae	-	0,43			
			Acidobacteria-6	iii1-15	mb2424	-	0,97	
	iii1-8	DS-18	-	-	0,48			
-	-	Não classificado	-	-	0,70			
TM7	TM7	-	-	-	2,59			
					-	-	2,45	
OD1	ZB2	-	-	-	0,86			
					SM2F11	-	-	2,00
Chloroflexi	Anaerolineae	envOPS12	-	-	0,97			
					Ellin6529	-	-	1,52
					Gitt-GS-136	-	-	1,41
Actinobacteria	Acidimicrobiia	Acidimicrobiales	-	-	0,91			
Nitrospirae	Nitrospira	Nitrospirales	Thermodesulfobacteriaceae	<i>GOUTA19</i>	0,63			
Chlorobi	-	-	-	-	0,45			
Planctomycetes	Phycisphaerae	WD2101	-	-	0,37			
Gemmatimonadetes	Gemm-1	-	-	-	0,34			
-	-	-	-	-	0,32			

Fonte: Autoria própria.

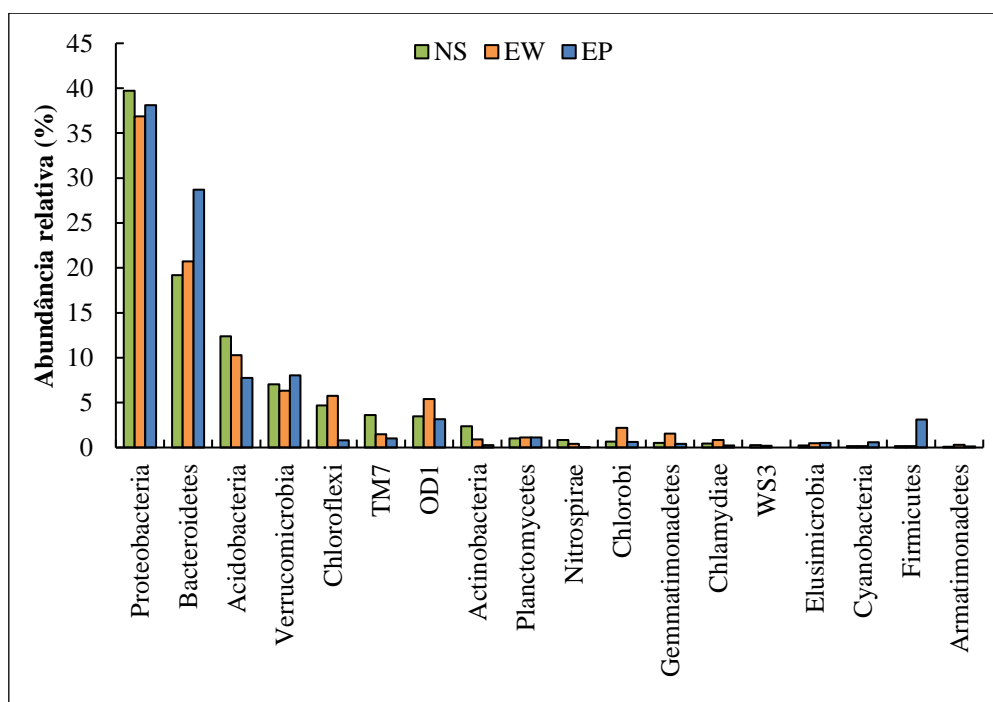
Tabela 28 - Análise taxonômica da amostra EW.

Filo	Classe	Ordem	Família	Gênero	Abundância relativa (%)	
Bacteroidetes	Cytophagia	Cytophagales	Cytophagaceae	-	9,30	
			Flammeovirgaceae	-	0,58	
	Saprospirae	Saprospirales	-	-	0,39	
	Sphingobacteriia	Sphingobacteriales	Chitinophagaceae	-	5,33	
			-	<i>Flavisolibacter</i>	0,99	
			-	-	2,36	
			Saprospiraceae	-	0,52	
			Sphingobacteriaceae	-	0,44	
	Proteobacteria	Alphaproteobacteria	Rhodospirillales	Rhodospirillaceae	-	3,85
			Sphingomonadales	Sphingomonadaceae	<i>Kaistobacter</i>	3,34
-					1,06	
<i>Sphingomonas</i>				0,47		
Erythrobacteraceae				-	0,30	
-				-	1,52	
Rhizobiales			Hyphomicrobiaceae	-	1,28	
			<i>Devosia</i>	0,67		
			Rhodobiaceae	<i>Alfifella</i>	0,90	
			Methylocystaceae	<i>Pleomorphomonas</i>	0,60	
		-	-	1,09		
Rhodobacterales		Hyphomonadaceae	-	1,06		
Caulobacterales		Caulobacteraceae	<i>Phenylobacterium</i>	0,72		
Ellin329		-	-	0,67		
Rickettsiales		-	-	0,34		
Deltaproteobacteria	Myxococcales	-	-	2,37		
		Haliangiaceae	-	0,69		
	Syrophobacterales	Syntrophobacteraceae	-	1,43		
	Desulfuromonadales	Geobacteraceae	<i>Geobacter</i>	0,70		
	Bdellovibrionales	Bdellovibrionaceae	<i>Bdellovibrio</i>	0,36		
	Gammaproteobacteria	Xanthomonadales	Sinobacteraceae	-	1,68	
		-	<i>Steroidobacter</i>	0,38		
		Thiotrichales	Piscirickettsiaceae	-	0,73	
		Legionellales	Coxiellaceae	<i>Aquicella</i>	0,39	
		Hydrogenophilales	Hydrogenophilaceae	<i>Thiobacillus</i>	1,45	
Betaproteobacteria	MND1	-	-	1,00		
	Ellin6067	-	-	0,84		
	-	-	-	0,35		
	IS-44	-	-	0,33		
-	-	-	-	0,51		
-	Não identificado	-	-	3,45		
OD1	ZB2	-	-	-	2,99	
	SM2F11	-	-	-	1,08	
	mb-NB09	-	-	-	0,60	
	-	-	-	-	0,39	
	ABY1	-	-	-	0,32	
Chloroflexi	Anaerolineae	envOPS12	-	-	2,66	
		SBR1031	A4b	-	0,65	
	Ellin6529	-	-	-	0,65	
	Gitt-GS-136	-	-	-	0,39	
Acidobacteria	Chloracidobacteria	RB41	Ellin6075	-	2,16	
	Solibacteres	Solibacterales	-	-	2,07	
			Solibacteraceae	<i>C. Solibacter</i>	0,47	
	Acidobacteria-6	iii1-15	-	-	1,64	
	iii1-8	DS-18	-	-	0,39	
	iii1-8	DS-18	-	-	0,96	
Acidobacteriia	Acidobacteriales	Koribacteraceae	<i>C. Koribacter</i>	0,60		
Verrucomicrobia	Opitutae	Opitutales	Opitutaceae	<i>Opitutus</i>	1,52	
			-	-	0,80	
	Pedosphaerae	Pedosphaerales	Auto67_4W	-	1,36	
			-	-	1,09	
-	-	-	-	0,57		
Ellin517	-	-	-	0,57		
Gemmatimonade	Gemm-1	-	-	-	1,22	
Chlorobi	BSV26	VC38	-	-	1,07	
	-	-	-	-	0,44	
	TM7	TM7-1	-	-	0,99	
Chlamidiae	Chlamydiia	Chlamydiales	Rhabdochlamydiaceae	<i>C. Rhabdochlamydia</i>	0,57	

Fonte: Autoria própria.

Para o domínio Bactéria nas amostras compostas de solo superficial NS, EW e EP foram identificados microrganismos pertencentes aos seguintes filos (Figura 33): Proteobacteria (38,11-39,73%), com representantes pertencentes às classes Alpha-, Beta- e Gammaproteobacteria; Bacteroidetes (19,19-28,69%) com representantes pertencentes às classes Flavobacteria, Sphingobacteria e Bacteroidia; Acidobacteria (7,75-12,38%) e Verrucomicrobia (6,32-8,04%) com representantes pertencentes às classes Verrucomicrobiaceae e Opitutae (Tabelas 27, 28 e 29). Bactérias pertencentes ao filo Acidobacteria não são muito conhecidas, mas são abundantes, compreendendo 10-50% das sequências do gene RNAr 16S em bibliotecas de clones, isoladas de ambientes variados (BARNS et al., 2007). Foram identificados cinco gêneros pertencentes ao filo Acidobacteria: *Candidatus Solibacter* (NS, 0,67%, EW, 0,47% e EP, 0,07%), *Candidatus Koribacter* (NS, 2,11%, EW, 0,60% e EP, 0,22%), *Geothrix* (EP, 0,21%), *Terriglobus* (NS, 0,02%) e *Edaphobacter modestum* (NS, 0,05%). Filos não classificados ficaram abaixo de 10% para as três amostras (5,1-9,2%).

Figura 33 - Abundância relativa dos principais filos (>1%) detectados nas amostras NS, EW e EP.



Fonte: Autoria própria.

Touceda-Gonzalez et al. (2015) ao realizarem o isolamento de DNA de bactérias e arqueias seguido do pirosequenciamento dos extratos obtidos da rizosfera de culturas

de milho plantadas em solo nas redondezas de uma antiga empresa de fundição de Pb-Zn em Arnoldstein (Áustria) obtiveram a seguinte sequência de filos predominantes: Proteobacteria (39%), Actinobacteria (21%), Acidobacteria (11%), Chloroflexi (7%), Firmicutes (6%) e Gemmatimonadetes (5%). No solo de Adrianópolis (PR) representantes pertencentes aos filos Proteobacteria e Acidobacteria foram identificados com abundância relativa semelhante ao de Touceda-Gonzalez et al. (2015). Desai et al. (2008) verificaram a influência da contaminação de Cr na comunidade microbiana de distintos solos, e como parâmetro, utilizou um solo controle (sem contaminação). De acordo com este autor, bactérias pertencentes aos filos Firmicutes (variação de 31,25 a 52,75%) e Proteobacteria (variação de 18 a 46,5%) foram predominantes em sítios altamente contaminados com Cr, enquanto que no sítio controle (sem contaminação) a abundância relativa de Proteobacteria foi de 66% e a de Firmicutes de 6,25%. As OTU mais abundantes em um ambiente de mina de Cu localizada no Pará foram relacionadas aos filos: Proteobacteria (especialmente Alphaproteobacteria, seguido por Betaproteobacteria, Gammaproteobacteria e Deltaproteobacteria), Acidobacteria, Gemmatimonadetes, Actinobacteria e Deinococcus-Thermus (PEREIRA; VICENTINI; OTTOBONI, 2015).

Lançoni (2014) verificou a influência da precipitação na comunidade bacteriana da rizosfera da caatinga. Assim, esse autor verificou que a abundância relativa dos filos Proteobacteria, Actinobacteria e Acidobacteria foram alterados devido a variação de água no solo. De acordo com Alekhina et al. (2001), bactérias pertencentes ao filo Proteobacteria tendem a ser mais abundantes em solos úmidos, enquanto bactérias do filo Actinobacteria tendem a ser mais presentes em solos secos. Comparando a abundância relativa do filo Actinobacteria nas amostras analisadas notou-se valor inferior na amostra EP (0,25%), que foi coletada em período chuvoso, quando comparada com NS (2,37%) e EW (0,92%). A mesma tendência não foi observada para o filo Proteobacteria que foi abundante nas três amostras (38,11 a 39,73%).

O filo Proteobacteria foi o de maior abundância relativa nas três amostras analisadas (Tabelas 27, 28 e 29). Bactérias deste filo são gram-negativas e são divididas em 6 classes, das quais 4 foram identificadas nas amostras NS, EW e EP (Alpha-, Beta-, Gamma- e Deltaproteobacteria). A classe Alphaproteobacteria foi identificada com abundância relativa elevada nas três amostras (NS 27,07%; EW 20,60%; EP 17,11%), com exemplares das ordens: Sphingomonadales, Rhodospirillales, Rhizobiales, Rhodobacterales, Caulobacterales, Rickettsiales e Ellin329.

Verificou-se para a ordem Sphingomonadales (5,76 a 15,19%) maior abundância relativa nas amostras NS e EP em comparação com a amostra EW, sendo identificadas bactérias nas três amostras e com representantes das duas famílias que formam esta ordem: Erythrobacteraceae e Sphingomonadaceae. No entanto, não foi obtida classificação a nível de gênero para as bactérias pertencentes à família Erythrobacteraceae. Bactérias desta ordem são gram-negativas, anaeróbias facultativas, quimiorganotróficas, possuem esfingolipídios na parede celular e não formam endósporos (YABUUCHI; KOSAKO, 2010; TOLON; MOREIRA; THOMPSON, 2014).

Membros da família Erythrobacteraceae foram predominantemente isolados de ambientes aquáticos, embora haja referências de isolamentos realizados em sedimentos, areia e arroz (TOLON, MOREIRA; THOMPSON, 2014). Destaca-se que foram identificados os seguintes gêneros pertencentes à família Sphingomonadaceae: *Kaistobacter* (NS, EW e EP), *Sphingomonas* (NS, EW e EP), *Sphingobium* (NS e EW), *Novosphingobium* (NS, EW e EP) e *Sphingopyxis* (EW). *Kaistobacter* foi identificado nas amostras compostas NS (11,82%), EW (3,34%) e EP (5,46%). Não há muitos relatos deste gênero na literatura.

Touceda-Gonzalez et al. (2015) citam a *Kaistobacter* entre os microrganismos em maiores quantidades no solo próximo a fundição de Pb-Zn. *Sphingomonas* foi identificado nas amostras NS (1,05 %), EW (0,47 %) e EP (1,01 %). Este gênero já foi apontado por sua capacidade em remover Pb de meio de cultura com água marinha (CHEN, 2011), sua tolerância frente a Cu, Ni e Zn (JACKSON *et al.*, 2011) e como algumas espécies deste gênero são endófitos, *Sphingomonas* estão associadas com a absorção de metais como Ni e Cd por plantas hiperacumuladoras (IDRIS *et al.*, 2004; KHAN *et al.*, 2014). *Sphingomonas* já foram identificadas em drenagem de mina de Cu (PEREIRA; VICENTINI; OTTOBONI, 2015) e no solo contaminado com Cu (ALTIMIRA *et al.*, 2012). Algumas OTUs foram classificadas a nível de espécie: *Sphingomonas echinoides* (NS), *S. wittichii* (NS, EW e EP) e *S. changbaiensis* (NS e EP). Ainda em relação a família Sphingomonadaceae, os gêneros *Sphingobium*, *Novosphingobium* e *Sphingopyxis* foram identificados com abundâncias relativas inferiores a 0,30%.

Representantes pertencentes a ordem Rhodospirillales (3,32-4,13%) da classe Alphaproteobacteria e famílias Rhodospirillaceae e Acetobacteraceae foram identificados nas três amostras. Bactérias semelhantes a *Azospirillum*, *Phaeospirillum*,

Magnetospirillum e *Skermanella* da família Rhodospirillaceae foram identificados na amostra EP com abundância relativa inferior a 0,25%.

A ordem Rhizobiales (1,84-6,18%) da classe Alphaproteobactéria foi identificada nas três amostras, com exemplares das famílias Hyphomicrobiaceae (NS, EW e EP), Rhodobiaceae (NS e EW), Bradyrhizobiaceae (NS, EW e EP), Phyllobacteriaceae (NS e EW), Rhizobiaceae (NS, EW e EP) e Methylocystaceae (NS, EW e EP). Bactérias desta ordem são fixadoras de nitrogênio e geralmente estão em simbiose com raízes de plantas. Os gêneros identificados com abundância relativa significativa (>0,15%) foram: *Rhodoplanes*, *Devosia*, *Afifella*, *Hyphomicrobium* e *Bradyrhizobium*. Touceda-González et al. (2015) citam *Rhodoplanes* como um dos gêneros identificados em maiores quantidades no solo próximo a fundição de Pb-Zn; já Lançon (2014) cita a identificação de *Rhodoplanes* e *Bradyrhizobium* como os gêneros mais representativos da ordem Rhizobiales na rizosfera da Caatinga no período de seca.

Rastogi et al. (2011) identificaram *Devosia*, *Rhodoplanes* e *Bradyrhizobiaceae* no sedimento contaminado com MPT do rio Coeur d'Alene. Shah et al. (2014) constataram que os gêneros *Bradyrhizobium*, *Devosia* e *Rhodoplanes* não tiveram alteração significativa em sua abundância relativa na presença de nanopartículas de Co, Fe, Ni e Ag. Ancion, Lear e Lewis (2010) ao analisarem a retenção de metais (Zn, Cu e Pb) em biofilme, constataram que a *Devosia* pode ser intolerante a estes metais, uma vez que o gênero está presente na amostra controle e não na amostra em que foi testada a adsorção com Zn (500 µg/L), Cu (50 µg/L) e Pb (50 µg.L⁻¹). No entanto, Reis et al. (2010) identificaram *Devosia* no sedimento de rio adjacente a mina de ouro, com presença de As (32,01 mg/kg), Cu (71,9 mg/kg), Pb (3,7 mg/kg) e Zn (68,6 mg/kg).

Para as demais ordens da classe Alphaproteobacteria como Rhodobacterales, Caulobacterales e Rickettsiales obteve-se abundância relativa inferior a 2%.

Observou-se a presença de Betaproteobacteria nas três amostras analisadas, com variação da abundância relativa de 4,22-10,69%. Foram detectados representantes pertencentes as ordens Hydrogenophilales, Burkholderiales, Rhodocyclales, Methylophilales, Nitrosomonadales e Gallionellales. Microrganismos da classe Betaproteobacteria, como todos os presentes ao filo Proteobacteria, são gram-negativas; aeróbias ou anaeróbias facultativas e algumas espécies são quimiolitotróficas (GARRITY; BELL; LILBURN, 2010). A classe teve abundância relativa superior na amostra EP (10,69%) em comparação com as amostras NS (4,22%) e EW (4,87%). Verificou-se para representantes pertencentes as ordens Rhodocyclales (7,35%) e

Burkholderiales (5,22%) maior abundância na amostra EP, e para as bactérias semelhantes a *Dechloromonas*, *Azospira*, *Methylothermobacter mobilis*, *Thiobacillus*, *Gallionella*, *Variovorax* e *Ramlibacter* observou-se abundância relativa superior a 0,15% na amostra EP.

Dechloromonas foi identificada na amostra EP com abundância relativa de 1,78%, nas demais amostras <0,07%. *Dechloromonas* promove a redução de clorato (ClO_3^-) e perclorato (ClO_4^-) para cloreto (Cl^-) (ACHENBACH et al., 2014), Haller et al. (2011) identificaram 20 clones semelhantes a *Dechloromonas* da ordem Rhodocyclales no sedimento contaminado com Cu, Zn, Cd, Pb, Cr e Hg do lago Geneva.

Thiobacillus da ordem Hydrogenophilales foi identificado nas amostras compostas NS e EW, sendo 1,31 e 1,45% respectivamente. Este gênero é gram-negativo; o pH ótimo para seu crescimento é 2-8; e a temperatura ótima é 28 a 43° C (KELLY; WOOD; STACKEBRANDT, 2010). A espécie *Thiobacillus plumbophilus* é descrita como sendo resistente ao Sb, As, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, U e Zn na presença de PbS (DROBNER et al., 1992). Algumas espécies como a *T. ferrooxidans* e *T. thiooxidans* são amplamente descritas na literatura quanto a sua habilidade em tolerar e acumular MPT como Ag, Cu, Cd e Zn (SAKAMOTO et al., 1989; GADD, 1990; LIU et al., 2004; CHEN et al., 2004; MASUD HOSSAIN; ANANTHARAMAN, 2005), no entanto estas espécies foram reclassificadas em 2000 para o gênero *Acidithiobacillus* (KELLY; WOOD; STACKEBRANDT, 2010) e muitos autores usam o nome antigo do microrganismo como sinônimo do novo nome.

Verificou-se 3,61 a 6,30% de representantes pertencentes a classe Deltaproteobacteria (das ordens Desulfuromonadales, Desulfobacterales, Myxococcales, Syntrophobacterales e Bdellovibrionales. Verificou-se para a ordem Myxococcales (2,14 a 3,32%) abundância relativa superior nas amostras NS e EW, enquanto para a amostra EP verificou-se que representantes pertencentes a Desulfuromonadales foram predominante (3,92%). Bactérias semelhantes a *Geobacter* (0,32-2,19%), *Bdellovibrio* (0,36-1,06%) e *Anaeromyxobacter* (0,04-0,24%) foram identificadas nas três amostras, no entanto na amostra EP com maior abundância relativa. Alguns autores já comprovaram que *Geobacter* da ordem Desulfuromonadales é capaz de reduzir As na presença de Fe(III) ou acetato (HOLMES et al., 2002; ANDERSON et al., 2003) e tolerar concentrações de Cu, Cd, Co, Ni e Zn (BURKHARDT et al., 2011). *Anaeromyxobacter* sp. da ordem Myxococcales já foi isolada de solo contaminado com As e foi verificada sua contribuição na liberação de As no solo através da utilização de ferridrato (com As

adsorvido) comoceptor final de elétrons (KUDO et al., 2013). *Bdellovibrio* é uma bactéria que parasita microrganismos Gram-negativos, sendo identificada principalmente em lugares com elevada concentração de bactérias (WILLIANS; BAER; TUDOR, 2010).

Destaca-se, portanto que representantes pertencentes ao filo Proteobacteria e classe Gammaproteobacteria (4,43 a 5,06%) foram identificados nas três amostras, sendo as principais ordens as seguintes: Alteromonadales (0,00 a 3,27%), Xanthomonadales (1,15 a 2,53%), Pseudomonadales (0,01 a 1,25%), Legionellales (0,88 a 2,96%) e Chromatiales (0,08 a 0,17%). *Cellvibrio* (0,97%) e *Rheinhermera* (0,29%) da ordem Alteromonadales e *Pseudomonas* (0,39%) foram identificados na amostra EP.

Shah et al. (2014) verificaram que nanopartículas com Ag, Co e Ni não afetaram a população de *Cellvibrio*; Desai et al. (2009) identificaram *Cellvibrio*, *Rheinhermera* e *Pseudomonas* no sítio controle ao verificarem a influência da poluição por Cr nas comunidades bacterianas. *Steroidobacter* (0,12-0,49%) da ordem Xanthomonadales foi identificado nas três amostras e o maior percentual foi verificado na amostra EP; Yin et al. (2015) identificaram este gênero em sedimento contaminado com Mn e Zn. *Aquicella* (0,11-0,39%) da ordem Legionellales também foi identificado nas três amostras.

Destaca-se que representantes pertencentes ao filo Bacteroidetes foram também predominantes nas amostras, cuja abundância relativa foi de 19,19%, 20,72% e 28,69% nas amostras NS, EW e EP, respectivamente. Bactérias deste filo são Gram-negativas, com formato de bacilos, não formam endósporo e podem ser anaeróbias ou aeróbias (KRIEG et al., 2010). As principais classes identificadas foram: Sphingobacteriia (9,83% a 12,31%), Cytophagia (6,36 a 9,90%), Flavobacteriia (0,33 a 5,26%), e Bacteroidia (0,06 a 3,64%).

Representantes pertencentes ao filo Bacteroidetes e classe Sphingobacteriia foram identificados em maior abundância relativa nas amostras NS (11,74%) e EP (12,31%). Bactérias pertencentes a essa classe eram originalmente incluídas em outro filo que foi realocado em Bacteroidetes.

As bactérias *Flavisolibacter* (NS, EW e EP), *Sediminibacterium* (NS, EW e EP), *Flaviumibacter* (EP) e *Chitinophaga* (NS) da família Chitinophagaceae e *Haliscomenobacter* (EP) da família Saprospiraceae foram identificadas com abundância relativa superior a 0,10%. *Flavisolibacter* (0,97 a 1,36%) também foi identificada em amostras de drenagem de uma mina de cobre no Brasil (PEREIRA; VICENTINI; OTTOBONI, 2015).

Bactérias semelhantes a *Rhodocytophaga* (EP), *Sporocytophaga* (EP) e *Leadbeterella* (EP) da classe Cytophaga, *Fluviicola* (EP), *Flavobacterium* (NS, EW e EP), *F. columnare* (EP) *F. succinicans* (EP) da classe Flavobacteriia foram identificadas com abundância relativa superior a 0,10%. *Flavobacterium*, identificada na amostra EP com abundância relativa igual a 4,71%, também já foi isolada de solo argilo-arenoso contaminado com Zn e Cd (PIOTROWSKA-SEGET; CYCÓN; KOZDRÓJ, 2005).

O terceiro filo mais predominante foi Acidobacteria nas amostras NS (12,38%) e EW (10,27%), e o quarto na amostra EP (7,75%) de representantes pertencentes as classes Chloacidobacteria, Solibacteres, Acidobacteriia, Acidobacteria-6, iii1-8 e Acidobacteria-5.

Opitutus da família Verrucomicrobium (ordem Verrucomicrobiales; classe Verrucomicrobiae; filo Verrucomicrobia; domínio Bacteria) foi identificado na amostra composta NS (3,19%) e na amostra composta EW (1,52%). *Opitutus* são cocos ou cocos-bacilos gram-negativos, e anaeróbios (JANSSEN, 2010). *O. terrae* já foi isolada de solos argilosos encharcados (JANSSEN, 2010), solos de plantações de arroz (VAN PASSEL et al., 2011) e solos contaminados com óleo de moinhos de descaroçamento de algodão (PATEL et al., 2016). Seu crescimento é favorável em pH entre 5,5 e 9,0, sendo que o crescimento é maximizado em pH 7,5 a 8,0 (JANSSEN, 2010). O pH no solo das amostras NS e EW foi de 7,0 e 7,1, respectivamente, provavelmente, favorecendo a presença desta bactéria.

De acordo com Gadd (1990), a parede celular das bactérias gram-positivas é um eficiente quelante de metais, no entanto, Mullen et al. (1989) constataram que as bactérias gram-negativas *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa* foram mais eficientes na sorção de Cd do que as bactérias gram-positivas *Bacillus subtilis* e *B. cereus*. Porém, em relação a sorção de Cu pelos mesmos microrganismos, esta foi muito similar, não cabendo uma generalização em relação a sorção deste metal (MULLEN et al. 1989). Bactérias pertencentes aos filios Chloroflexi, Actinobacteria e Deinococcus são gram-positivas e foram encontradas nas amostras NS, EW e EP. O gênero *Bacillus* do filo Firmicutes (composto por bactérias gram-positivas e negativas) foi identificado com baixa abundância relativa nas amostras NS e EW (0,04 e 0,03% respectivamente).

6.4.4 Considerações sobre análise microbiana do solo de cobertura coletado em Adrianópolis – PR

Verificou-se maior diversidade da comunidade bacteriana para as amostras NS1 e a EP, enquanto a menor diversidade foi observada para as amostras NS2 e NS3. Ao analisar a comunidade de arqueias foi observada maior diversidade nas amostras com maiores concentrações de MPT. Para as amostras EW1 e EW2 observou-se maior diversidade de organismos, enquanto para as amostras NS4 e EP menor diversidade. Nas amostras com maior diversidade bacteriana, o pH do solo estava próximo da neutralidade, favorecendo o crescimento microbiano. Além disso, é provável que a maior diversidade da comunidade microbiana esteja relacionada com o desenvolvimento de mutações genéticas contra o estresse ocasionado pela presença dos metais em elevadas concentrações.

Foram obtidos OTU correspondentes aos domínios Arquea e Bactéria, sendo que a Riqueza foi maior para o domínio Bactéria. Aproximadamente 99,8% das OTU obtidas eram correspondentes ao domínio Bactéria, 0,1% ao domínio Arquea e 0,1% não foi classificada. Apenas 34,62% das OTU obtidas foram classificadas a nível de gênero para a amostra NS, 24,02% para a amostra EW e 41,45% para a amostra EP. Menos de 0,5% das OTU foram classificadas em nível de espécie.

Os principais filos identificados nas amostras compostas NS, EW e na amostra EP foram pertencentes a ordem Proteobacteria, Bacteroidetes e Acidobacteria. Bactérias tolerantes a presença de MPT, como *Rhodoplanes*, *Kaistobacter*, *Sphingomonas*, *Flavobacterium*, *Cellvibrio*, *Rheinhermera* e *Pseudomonas* foram identificadas nas amostras analisadas.

Na amostra composta NS e na amostra EP, *Kaistobacter* foi identificada em maior abundância relativa, na amostra composta EW representantes pertencentes a família Cytophagaceae foram identificados com maior abundância relativa, indicando que a presença de MPT pode estar influenciando a comunidade microbiana no solo.

6.5 Análise estatística pelo método de correlação de Pearson

As matrizes de correlação foram calculadas utilizando o coeficiente de Pearson. Este coeficiente varia de -1 a 1, sendo que se for igual a 1 as variáveis analisadas apresentam correlação perfeita e positiva entre si, se for igual a -1 as variáveis analisadas apresentam uma correlação negativa entre si, ou seja, são inversamente proporcionais e,

se o índice for igual zero as variáveis não dependem linearmente uma da outra, no entanto pode existir dependência não linear.

Estes cálculos foram realizados relacionando (i) os parâmetros geológico-geotécnicos com a concentração pseudo-total de MPT no solo argiloso e argiloso com escória (ver Figura 12C) (Tabela 30); (ii) os dados referentes a disponibilidade (solubilização, lixiviação e fração móvel obtida pela soma das frações trocável e carbonática da extração sequencial) dos metais Pb, Cd e Zn na profundidade 0-40 cm na linha de caminhamento NS (Tabela 31) e EW (Tabela 32) e; (iii) concentração pseudo-total de Pb, Cd e Zn, I_{geo} (calculado utilizando o valor de *background*), risco (RAC e E_r^i , E_r^i calculado utilizando a fração pseudo-total e o valor de *background*), diversidade e dominância microbiana do solo superficial (Tabela 33).

Na matriz de correlação dos dados geológico-geotécnicos do solo basal (Tabela 30), notou-se que a argila teve correlação positiva com a CTC (0,9411) e SE (0,9410). As argilas possuem elevada SE, além disso, nesta fração estão presentes minerais de argila (como a caulinita, detectada no solo basal por DRX) e hidróxidos hidratados (Al, Mn e Fe) que possuem elevada CTC. A MO teve correlação positiva com a CTC e a SE e, os metais Pb, Zn e Cu tiveram correlação positiva entre si. Além disso, a MO teve correlação elevada com a fração argila (0,8768), indicando que a MO do solo esta mais associada com esta fração granulométrica.

Ao correlacionar os dados de solubilização, lixiviação e fração móvel da profundidade 0-40 cm da linha de caminhamento NS, foi apenas observada correlação linear entre a lixiviação de Pb e Cd (Tabela 31). No entanto, ao correlacionar as mesmas informações para a linha de caminhamento EW, foram observadas correlações positivas entre a solubilização do Pb e Cd, a fração móvel de Zn com a lixiviação de Pb, a fração móvel de Pb com a lixiviação de Cd e pH com a fração móvel de Zn. Estes metais além de serem encontrados muitas vezes associados entre si, estavam todos com concentração biodisponível elevada na linha de caminhamento EW. A correlação positiva entre a fração móvel de Zn e o pH reforça a dependência da disponibilidade de Zn com a condição do meio.

Na Tabela 33 observou-se que não há tendência linear entre as concentrações pseudo-totais de Pb, Cd e Zn, o I_{geo} , risco, H' e pH. As correlações positivas ocorrem principalmente entre as concentrações de Pb, Cd e Zn, e seus respectivos I_{geo} e E_r^i . Não houve correlação linear entre o RAC e E_r^i (Tabela 33).

Tabela 30 - Correlação de Pearson: solo argiloso e argiloso com escória, concentração pseudo-total e características geológicas-geotécnicas

	Areia	Silte	Argila	Δ pH	Eh	CE	CTC	SE	MO	Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr
Areia	1														
Silte	0,6510	1													
Argila	-0,8889	-0,9232	1												
ΔpH	0,2147	0,3398	-0,3236	1											
Eh	-0,3145	-0,0848	0,2202	0,4582	1										
CE	-0,3188	-0,1432	0,2529	0,4113	0,3467	1									
CTC	-0,9068	-0,7994	0,9411	-0,2246	0,2440	0,4083	1								
SE	-0,9067	-0,7993	0,9410	-0,2239	0,2432	0,4088	1,0000	1							
MO	-0,7953	-0,7993	0,8768	0,0533	0,4392	0,4804	0,9366	0,9368	1						
Zn	-0,2742	0,0302	0,1332	0,5305	0,7631	0,3245	0,3039	0,3046	0,5116	1					
Pb	-0,1408	0,1881	-0,0219	0,4593	0,7813	0,2945	0,1440	0,1445	0,3337	0,9566	1				
Cd	-0,6550	-0,4250	0,5974	0,2293	0,7765	0,3469	0,6892	0,6888	0,7988	0,7949	0,6906	1			
Ni	0,6540	0,6301	-0,6954	0,0335	0,1503	-0,2784	-0,7163	-0,7171	-0,6634	0,0051	0,2627	-0,2967	1		
Cu	-0,1323	0,1571	-0,0043	0,3304	0,7514	0,2226	0,1484	0,1488	0,3163	0,9175	0,9866	0,6610	0,3289	1	
Cr	0,5475	0,6155	-0,6394	-0,1700	-0,1983	-0,1516	-0,5919	-0,5927	-0,6740	-0,2793	-0,0325	-0,5441	0,8214	0,0454	1

Fonte: Autoria própria.

Tabela 31 - Correlação de Pearson: solubilização, lixiviação, fração móvel dos metais Pb, Zn e Cd no solo coletado na profundidade 0-40 cm da linha de caminhamento NS.

	Sol. Pb	Sol. Zn	Sol. Cd	Lix. Pb	Lix. Zn	Lix. Cd	F. móvel - Pb	F. móvel - Zn	F. móvel Cd	pH	CE
Sol. Pb	1										
Sol. Zn	0,3138	1									
Sol. Cd	0,1890	-0,2241	1								
Lix. Pb	-0,1413	-0,3069	-0,5090	1							
Lix. Zn	0,1731	-0,3560	-0,4789	0,6534	1						
Lix. Cd	0,0276	-0,3604	-0,5560	0,9243	0,6788	1					
F. móvel - Pb	0,4861	-0,1638	-0,3195	0,7507	0,7241	0,7814	1				
F. móvel - Zn	0,7942	-0,0225	-0,0765	0,1306	0,4898	0,2856	0,7385	1			
F. móvel Cd	-0,3307	-0,0225	-0,7732	0,5650	0,4020	0,5841	0,4175	0,2088	1		
pH	-0,5543	0,0495	-0,7455	0,4048	-0,0417	0,4328	0,0029	-0,2898	0,7910	1	
CE	0,6278	-0,0816	0,3037	-0,0336	-0,0235	0,2339	0,2140	0,2866	-0,4522	-0,3245	1

Observação: Sol. (solubilização); Lix. (lixiviação); F. móvel (Fração móvel).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 32 - Correlação de Pearson: solubilização, lixiviação, fração móvel dos metais Pb, Zn e Cd no solo coletado na profundidade 0-40 cm da linha de caminhamento EW.

	Sol. Pb	Sol. Zn	Sol. Cd	Lix. Pb	Lix. Zn	Lix. Cd	F. móvel - Pb	F. móvel - Zn	F. móvel Cd	pH	CE
Sol. Pb	1										
Sol. Zn	0,7303	1									
Sol. Cd	0,9542	0,6179	1								
Lix. Pb	0,3932	0,4682	0,4928	1							
Lix. Zn	0,3227	0,5606	0,3193	0,8770	1						
Lix. Cd	0,6535	0,5370	0,6276	0,7957	0,7069	1					
F. móvel - Pb	0,6320	0,4653	0,6633	0,8009	0,6426	0,9656	1				
F. móvel - Zn	0,4023	0,4018	0,4795	0,9319	0,8624	0,8527	0,7921	1			
F. móvel Cd	0,6364	0,4018	0,5894	0,4860	0,3737	0,7831	0,8547	0,6013	1		
pH	0,2330	0,1815	0,3697	0,8298	0,7775	0,6448	0,6700	0,9211	0,4080	1	
CE	-0,4004	-0,4564	-0,3422	-0,6585	-0,5824	-0,8894	-0,8315	-0,7557	-0,8500	-0,5006	1

Observação: Sol. (solubilização); Lix. (lixiviação); F. móvel (Fração móvel).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 33 – Correlação de Pearson: solo superficial (0-20 cm), concentração pseudo-total, risco, índices de geoacumulação e diversidade.

	Pb	Zn	Cd	RAC - Pb	RAC - Zn	RAC - Cd	E _r ⁱ - Pb	E _r ⁱ - Zn	E _r ⁱ - Cd	Igeo - Pb	Igeo - Zn	Igeo - Cd	D	H'	pH
Pb	1														
Zn	0,8939	1													
Cd	0,9063	0,9095	1												
RAC - Pb	-0,1793	-0,2420	-0,3455	1											
RAC - Zn	0,1115	0,0927	-0,0873	0,8338	1										
RAC - Cd	-0,5376	-0,3425	-0,4778	0,5246	0,5618	1									
E_rⁱ - Pb	1,0000	0,8939	0,9063	-0,1793	0,1115	-0,5376	1								
E_rⁱ - Zn	0,8939	1,0000	0,9095	-0,2420	0,0927	-0,3425	0,8939	1							
E_rⁱ - Cd	0,9063	1,0000	1,0000	-0,3455	-0,0873	-0,4778	0,9063	0,9095	1						
Igeo - Pb	0,9661	0,8609	0,9620	-0,2262	0,0012	-0,5430	0,9661	0,8609	0,9620	1					
Igeo - Zn	0,9231	0,9382	0,9699	-0,1452	0,1156	-0,3671	0,9231	0,9382	0,9699	0,9533	1				
Igeo - Cd	0,8452	0,8086	0,9714	-0,3737	-0,1558	-0,4369	0,8452	0,8086	0,9714	0,9438	0,9220	1			
D	-0,4316	-0,4852	-0,3907	0,2257	0,2333	0,7092	-0,4316	-0,4852	-0,3907	-0,3675	-0,4004	-0,2228	1		
H'	0,3962	0,4884	0,3592	-0,1607	-0,1656	-0,6321	0,3962	0,4884	0,3592	0,3228	0,3830	0,1741	-0,9915	1	
pH	0,5736	0,5283	0,3813	-0,2074	-0,0267	-0,5372	0,5736	0,5283	0,3813	0,4695	0,4314	0,5886	-0,6031	0,5703	1

Fonte: Autoria própria.

7 CONCLUSÃO

A partir do que foi exposto anteriormente, conclui-se que, o solo coletado em Adrianópolis (PR), no antigo local de disposição de escória de fundição de Pb (resíduos de mineração), possui granulometria variada ao longo do perfil, sendo que nas amostras basais, o solo é constituído de mais de 50% de finos (frações silte e argila). Esses solos (superficiais e basais) apresentaram concentrações de metais potencialmente tóxicos (Pb, Zn, Cd, Cu, Cr, Ni e, em algumas amostras, o As). O valor médio de pH determinado foi da ordem de 7,0, indicando menor mobilidade destes metais segundo este parâmetro. Os valores de pH nestes solos, estão sendo influenciados pelos carbonatos (que compõem as rochas encaixantes) presentes nos resíduos.

Verificou-se, que há diferença entre as características geotécnicas e geoquímicas, considerando as amostras superficiais e basais, que compõem este local onde as escórias foram dispostas. Assim, foram observadas concentrações mais elevadas de Zn, Pb e Cd nas amostras superficiais quando comparadas com as basais. A base do perfil tem maior teor de finos que a superfície, e características geoquímicas e geotécnicas mais favoráveis na retenção dos metais potencialmente tóxicos (IP médio de 14 %, LL médio de 35 %, LP médio de 21%, Δ pH negativo, e SE média de 98,8 m²/g).

A concentração de metais potencialmente tóxicos nas amostras, de uma forma geral, obedeceu a seguinte ordem: Zn > Pb > Cu > Cr \approx Ni > Cd, sendo que as concentrações destes metais é superior na linha de caminhamento EW e nas amostras superficiais. As amostras EW estão mais próximas da usina de beneficiamento (perfis EW4 e EW5). Assim, outra diferença observada, além das relatadas entre o topo e base do depósito, é que existe uma diferenciação das características geológicas, geotécnicas e microbiológicas conforme a linha de caminhamento (NS e EW).

No antigo depósito, de forma geral, apesar do Pb e Cd estarem em concentrações pseudo-totais mais baixas que o Zn, estes dois primeiros metais podem vir a causar maiores problemas ambientais. Desta forma, foi possível concluir que as concentrações pseudo-totais de Cd e Pb no solo além de estarem superiores aos valores de *background* da área e aos valores de prevenção preconizados pela CETESB, também foram superiores às concentrações estabelecidas pela ABNT 10.004:2004 para os extratos solubilizados (permitindo classificar esse material, segundo essa norma, como resíduo Classe I – não inerte). A concentração pseudo-total de Zn apesar de ser elevada (estando acima dos valores de *background* e dos valores de prevenção preconizados pela CETESB), não

estava prontamente solúvel, isto pode ser devido ao baixo produto de solubilidade da esfalerita ($2,5 \times 10^{-22}$), principal mineral de Zn encontrado no solo de Adrianópolis (PR). No ensaio de solubilização a concentração dos metais foi de acordo com a seguinte ordem: $Pb > Ni > Cd > Zn$.

Outra comprovação que o Pb está sendo solubilizado, foi obtida a partir da análise química da água que foi coletada (após chuva), a jusante do antigo depósito de escória (água empoçada). A concentração de Pb, Ni e Cu na água empoçada foi próxima aos valores obtidos no ensaio de solubilização. Mesmo sendo o pH da água coletada neutro-alcalino (valor médio = 7,6), o Pb está sendo solubilizado com a água da chuva. Em relação ao Cd e Zn, a concentração na água empoçada foi ligeiramente inferior aos valores obtidos no ensaio de solubilização. No entanto, a concentração do Cr foi superior na água coletada em campo do que no ensaio de solubilização.

Assim como observado para a concentração pseudo-total, as concentrações de metais no extrato lixiviado também foram decrescentes com a profundidade (menores concentrações nas amostras basais). Os valores de Pb no extrato lixiviado estão acima da norma NBR ABNT 10.004:2004 (sendo essas classificadas, segundo essa norma, como resíduo Classe I - perigoso), principalmente nas amostras superficiais e nas amostras coletadas na linha de caminhamento EW. O Zn não possui valor estabelecido pela norma NBR ABNT 10.004:2004, mas é possível observar que este metal está sendo lixiviado a partir do uso do ácido acético, sendo que a maior concentração foi obtida na amostra EW5 (0-20 cm) (333,6 mg/L). O Cd e o Cr não estão sendo lixiviados, pois seus valores estão abaixo do preconizado pela norma NBR ABNT 10.004:2004.

O ensaio de extração sequencial comprova os resultados obtidos na solubilização e lixiviação para o Pb, Zn e Cd. A média de Pb nas frações mais móveis (troçável e carbonatos) foi de 446,6 mg/kg. Possivelmente, são essas formas químicas do Pb no solo que estão contribuindo para a solubilização e lixiviação deste metal. Além disso, uma parcela representativa deste metal está fortemente associada aos óxidos de Fe-Mn e a fração residual.

O Zn foi detectado em elevadas concentrações na fração carbonática (média - 1608,0 mg/kg). Como evidenciado no ensaio de lixiviação, a forma química do Zn no solo analisado é facilmente disponível em meio ácido. No entanto este metal está predominantemente associado aos óxidos de Fe-Mn (média - 5741,2 mg/kg) e a fração residual (média - 5016,3 mg/kg), dificultando a solubilização do mesmo.

O Cd estava ligado principalmente com a fração residual (média - 12,8 mg/kg) e secundariamente com a fração móvel (média - 6,8 mg/kg). Desta forma, notou-se que 26% do Cd estava ligado à fração mais móvel (soma das duas primeiras frações obtidas na extração sequencial). Tal fato foi comprovado nos ensaios de solubilização, lixiviação e na água empoçada coletada em campo, onde este metal foi detectado.

O Cr estava principalmente associado à fração residual (média - 82,7%), justificando a baixa mobilidade e disponibilidade deste metal. A concentração média de Cr na fração móvel foi de 4,3 mg/kg.

O Cu e o Ni estavam associados principalmente às frações residuais e aos óxidos de Fe-Mn, o que confere também uma menor mobilidade e disponibilidade. As concentrações médias de Cr e Ni, na fração móvel, foram ambas iguais a 3,8 mg/kg.

Ainda, a partir dos resultados, outra conclusão importante que pode ser listada, refere-se à avaliação da contaminação. Ao utilizar os índices geoquímicos (EF e I_{geo}) e de risco (RAC e E_r^i), concluiu-se que a escolha desses índices deve ser feita levando em consideração fatores que podem estar contribuindo para a contaminação, e não apenas concentrações totais ou pseudo-totais do solo. Os índices geoquímicos permitem determinar o excesso de metal no solo, no entanto, esse índice pode ser facilmente contestado dependendo do valor de referência que for utilizado no cálculo. Além disso, os índices geoquímicos não consideram a mobilidade dos metais no solo. Com isso, pode-se concluir que, visando uma avaliação mais realista da contaminação, principalmente em uma área de mineração abandonada, é necessário usar diferentes valores de referência (inclusive o *background* da área). Além disso, é preciso usar nestes cálculos, não só a concentração pseudo-total, mas também as concentrações determinadas nas frações ditas mais móveis (obtidas na extração sequencial).

Para a área de estudo, a determinação do E_r^i modificado permitiu uma avaliação da contaminação mais concreta, considerando valores de referência e a concentração dos metais na fração móvel. A ordem dos metais conforme o risco ecológico, considerando as frações mais móveis, foi: Cd > Pb \approx Zn > Cu > Ni > Cr. Dos metais analisados, o Cd foi o metal que apresentou maior risco ecológico. Assim, conclui-se que o Cd apesar de ter menor concentração pseudo-total quando comparado com o Pb e o Zn, foi o metal que apresentou maior índice de geoacumulação, maior risco ecológico e maior mobilidade.

Quanto à microbiologia, notou-se que provavelmente as elevadas concentrações de metais alteraram a comunidade de bactérias presentes no solo. Foi possível verificar

diferenciação entre as comunidades microbianas conforme a linha de caminhamento (NS e EW) e a qualidade da amostra (amostra EP foi analisada logo após a coleta, já a NS e EW foi analisada depois de meses). De tal modo, as amostras com maior diversidade da comunidade bacteriana foram NS1 e EP. Nestas amostras o pH do solo estava próximo da neutralidade, favorecendo o crescimento microbiano.

Os principais filos detectados nas amostras compostas NS, EW e na amostra EP foram: Proteobacteria, Bacteroidetes e Acidobacteria. Bactérias tolerantes a presença de metais potencialmente tóxicos, como *Rhodoplanes*, *Kaistobacter*, *Sphingomonas*, *Flavobacterium*, *Cellvibrio*, *Rheinhermera* e *Pseudomonas* foram detectadas nas três amostras analisadas.

Observou-se que na amostra NS a bactéria do gênero *Kaistobacter* foi detectada com maior abundância relativa. Por outro lado, na amostra EW a família *Cytophagaceae* foi detectada com maior abundância relativa, indicando que a concentração de metais potencialmente tóxicos superior na amostra EW pode estar influenciando a comunidade microbiana no solo.

Resumidamente, conforme os resultados obtidos foi possível notar a importância da integração dos dados geotécnicos, geoquímicos e microbiológicos para o entendimento da contaminação da área. A análise de apenas um dado pode induzir a uma interpretação equivocada em relação à contaminação.

Além disso, pode-se concluir que a porção mais comprometida é a superficial, mesmo depois da cobertura com solo residual. Aqui cabe ressaltar, que essa área ainda apresenta problemas ambientais sérios que devem ser solucionados, principalmente por ser comum a presença de animais e crianças.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABESSA, D. M. S.; MORAIS, L. G.; PERINA, F. C.; DAVANSO, M. B.; RODRIGUES, V. G. S.; MARTINS, L. M. P.; SÍGOLO, J. B.. Sediment geochemistry and climatic influences in a river influenced by former mining activities: the case of Ribeira de Iguape river, SP-PR, Brazil. *Open Journal of Water Pollution and Treatment*, vol. 1, pp.43-53, 2014.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6508: Grãos de solos que passam na peneira de 4,8 mm: Determinação da massa específica: Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1984. 7p.
- _____.NBR 6459: Solo: Determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro, 1984. 6p .
- _____.NBR 7180: Solo: Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 1984. 3p.
- _____.NBR 7181: Solo: Análise Granulométrica. Rio de Janeiro, 1984. 13p.
- _____.NBR 10004: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.
- _____.NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, 2004. 16 p.
- _____.NBR 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004. 3 p.
- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química do solo para metais pesados. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M.; LOPES, A. S. S.; ALVAREZ, V. V. H. Tópicos de Ciências do Solo. Vol. 2. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa, 2002. pp. 645-692.
- ABREU, A. A.; ALVES, J. I.; PEREIRA, M. A.; KARAKASHEV, D.; ALVES, M. M.; IRINI ANGELIDAKI, I. Engineered heat treated methanogenic granules: A promising biotechnological approach for extreme thermophilic biohydrogen production. *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 9577–9586, 2010.
- ACHENBACH, L. A.; MICHAELIDOU, U.; BRUCE, R. A.; FRYMAN, J.; COATES, J. D. *Dechloromonas* In: ROSENBERG, E; DELONG, E. F; LORY, S.; STACKEBRANDT, E. & THOMPSON, F. The Prokaryotes Alphaproteobacteria and Betaproteobacteria. Springer-Verlag (4th Ed). Berlin Heidelberg, pp. 925-926, 2014.
- ADAMO, P.; DUDKA, S.; WILSON, M. J.; MCHARDY, W. J. Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the Sudbury mining and smelting region, Canada, *Environmental Pollution*. Vol. 91, pp. 11-19, 1996.
- ADRIANO, D. C. Trace Elements in the Territorial Environment. New York: Springer-Verlag. 533 p. Nova York, 1986.
- AHNSTROM, Z. A. S.; PARKER, D. R. Cadmium reactivity in metal-contaminated soils using a coupled stable isotope dilution – sequential extraction procedure. *Environmental Science and Technology*, vol. 35, pp. 121-126, 2001.
- AKBARI, V. G.; PANDYA, R. D.; SINGH, S. P. Extraction of the metagenomic DNA and assessment of the bacterial diversity from the petroleum-polluted sites. *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 186, pp. 6351-6362, 2014.
- ALEKHINA, L. K.; DOBROVOL'SKAYA, T. G.; POTCHATKOVA, T. N.; ZVYAGINTSEV, D. G. Evaluation of bacterial diversity in soil microcosms at different moisture contents. *Microbiology*, vol. 70, n. 6, pp. 731-737, 2001.
- ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils. In. Blackie Academic & Professional, 368 p. Second edition. Great Britain, 1995.

- ALTIMIRA, F.; YÁÑEZ, C.; BRAVO, G.; GONZÁLEZ, M.; ROJAS, L. A.; SEEGER, M. Characterization of copper-resistant bacteria and bacteria communities from copper-polluted agricultural soil of central Chile. *BMC Microbiology*, vol. 12, n. 193, pp. 1-12, 2012.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA C. M.; LÃ, O. R. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. Química e mineralogia do solo. Parte II – Aplicações. (1ª Ed.) Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa, 2009. pp. 249-312.
- ANCION, P. Y., LEAR, G.; LEWIS, G. D. Three common metal contaminants of urban runoff (Zn, Cu & Pb) accumulate in freshwater biofilm and modify embedded bacterial communities. *Environmental Pollution*, vol. 158, pp. 2738-2745, 2010.
- ANDERSON, R. T.; VRIONIS, H. A.; ORTIZ-BERNAR, I.; RESCH, C. T.; LONG, P. E.; DAYVAULT, R.; KARP, K.; MARUTZKY, S.; METZLER, D. R.; PEACOCK, A.; WHITE, D. C.; LOWE, M.; LOVLEY, D. R. Stimulating the in situ activity of *Geobacter* species to remove uranium from the groundwater of a uranium-contaminated aquifer. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 69, n. 10, pp. 5884-5891, 2003.
- ANDRADE, M. G. Fitorremediação em bioensaio com solos de área de mineração e processamento de chumbo, avaliada sob diferentes métodos de extração. *Dissertação mestrado*. Universidade Federal do Paraná (UFPR), 92 p. Curitiba, Paraná. 2008.
- ANDRADE, M. G. de; MELO, V. de F.; SOUZA, L. C. de 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*, vol. 33, pp. 1889-1897, 2009.
- ANJU, M.; BANERJEE, D. K. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. *Chemosphere*, vol. 78, pp. 1393-1402, 2010.
- ANJU, M.; BANERJEE, D. K. Associations of cadmium, zinc, and lead in soils from a lead and zinc mining area as studied by single and sequential extractions. *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 176, pp. 67-85, 2011.
- APHA - American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th Edition. Washington, D. C: American Public Health Association, 1998.
- ASTM – American Society for Testing and Materials International. Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils (ASTM D 4318). 2005.
- ANDRADE, M. G. Fitorremediação em bioensaio com solos de área de mineração e processamento de chumbo, avaliada sob diferentes métodos de extração. *Dissertação Mestrado*. Universidade Federal do Paraná (UFPR). Curitiba, Paraná, 2008.
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for lead. Atlanta: US Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2005.
- ATLAS, R. M. Microbial hydrocarbon degradation: bioremediation of oil spill. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 56:149-156. 1991.
- AZEVEDO, I. da C. Emprego de SIG na avaliação da alteração gerada por atividades de extração de areia e rochas carbonáticas na região do Vale do Ribeira (PR/SP). *Dissertação de Mestrado*. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP). São Carlos, 2017.

- BÅÅTH, E. Effects of heavy metals in soil on microbial processes and populations (A Review). *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 47, pp. 335-379, 1989.
- BAKER, D. E.; SENFT, J. P. Copper. In: ALLOWAY, B. J. (Ed). *Heavy Metals in Soils*. Chapman and Hall. London, 1995. pp. 179 -205.
- BARNS, S. M.; CAIN, E. C.; SOMMERVILLE, L.; KUSKE, C. R. *Acidobacteria* Phylum sequences in uranium-contaminated subsurface sediments greatly expand the known diversity within the phylum. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 73, n. 9, pp. 3113-3116, 2007.
- 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 Ciências do Solo*, vol. 34, pp. 1397-1411, 2010.
- BARROS, Y. J.; MELO, V. de F.; KUMMER, L.; SOUZA, L. C. de P.; AZEVEDO, J. C. Indicadores físico e químicos de qualidade de solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. *Semina: Ciências Agrárias*, vol. 32, n. 4, pp. 1385-1404, 2011.
- BAUMANN, K.; DIGNAC, M.-F.; RUMPEL, C.; BARDOUX, G.; SARR, A.; STEFFENS, M.; MARON, P.-A. Soil microbial diversity affects soil organic matter decomposition in a silty grassland soil, *Biogeochemistry*, vol. 114, pp. 201-212, 2013.
- BELZILE, B.; LECOMTE, P.; TESSIER, A. Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. *Environmental Science & Technology*, vol. 23, n. 8, pp. 1015–1020, 1989.
- BERGER, W. H.; PARKER, F. L. Diversity of planktonic foraminifera in deep-sea sediments. *Science*, vol. 168, pp. 1345–1347, 1970.
- BOSCOV, M. E. G. Geotecnia Ambiental. São Paulo: Oficina de Textos. 248 p. São Paulo, 2008.
- BOSSO, S. T. Bioacessibilidade de chumbo de solos e rejeitos de beneficiamento de minério e sua imobilização como fosfatos. *Tese de Doutorado*. Instituto de Geociências, Universidade de Campinas (UNICAMP), 139 p. Campinas, 2007.
- BOURG, A. C. M.; LOCH, J. P. G. Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions. In: SALOMONS, W.; STIGLIANI, W. M. *Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments*. Springer-Verlag, New York, pp. 87-102, 1995.
- BRASIL, Ministério da Defesa – Exército Brasileiro. Mapa topográfico das regiões sul e sudeste do Brasil – 1:25.000. Folha SG-22-X-B-V-1-SO-MI-2827-1-SO. Diretoria de Serviço Geográfico, 2003.
- BURKHARDT, E. M.; BISCHOFF, S.; AKOB, D. M.; BÜSCHEL, G.; KÜSEL, K. Heavy metal tolerance of Fe(III)-reducing microbial communities in contaminated creek bank soils. *Applied and Environmental microbiology*, vol. 77, n. 9, pp. 3132-3136, 2011.
- CAMPOS, M. C. C. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais. *Ambiência*, vol. 6, n. 3, pp 547-565, 2010.
- 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*, vol. 544, pp. 564-573, 2016.
- CAPELLOZZA, A. N. Estudo da decomposição mineral e evolução geoquímica de uma pilha de rejeitos de minério da mina de chumbo de Panelas, Vale do Ribeira –

- PR. 2006. *Monografia de Trabalho de Formatura*, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (USP). São Paulo, 2006.
- CAPORASO, J. G.; KUCZYNSKI, J.; STOMBAUGH, J.; BITTINGER, K.; BUSHMAN, F. D.; COSTELLO, E. K.; FIERER, N.; PEÑA, A. G.; GOODRICH, J. K.; GORDON, J. I.; HUTTLEY, G. A.; KELLEY, S. T.; KNIGHTS, D.; KOENIG, J. E.; LEY, R. E.; LOZUPONE, C. A.; MCDONALD, D.; MUEGGE, B. D.; PIRRUNG, M.; REEDER, J.; SEVINSKI, J. R.; TURNBAUGH, P. J.; WALTERS, W. A.; WIDMANN, J.; YATSUNENKO, T.; ZANEVELD, J.; KNIGHT, R. QIIME allows analysis of high-throughput community sequencing data. *Nature Methods*, vol. 7, pp. 335–336, 2010.
- CARDOSO FONSECA, E.; FERREIRA DA SILVA, E. Application of selective extraction techniques in metal-bearing phases identification: a South European case study. *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 61, pp. 203-212, 1998.
- CASAGRANDE, A. The determination of the preconsolidation load and its practical significance. *Proc. First International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering*, vol. 1, pp. 60, 1936.
- 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
- CETEC – Centro Tecnológico da Fundação Paulista de Tecnologia e Educação. Situação dos recursos hídricos do Ribeira de Iguape e Litoral Sul. São Paulo: CETEC, 1999.
- CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (1999). Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/7-manual-de-gerenciamento-das--acs>. [Acessado em: 10 de Maio de 2012].
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Decisão de diretoria n. 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005.
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Relação de áreas contaminadas. CETESB. São Paulo. 2008.
- CHEN, B. Y.; LIU, H. L.; CHEN, Y. W.; CHENG, Y. CDose-response assessment of metal toxicity upon indigenous *Thiobacillus thiooxidans* BC1. *Process Biochemistry*, vol. 39, pp. 735-745, 2004.
- CHEN, W. The study of bioremediation on heavy metal of cultured seawater by *Sphingomonas* sp. XJ2 Immobilized *Sphingomonas* strain. *Advances Materials Research*, 347-353, pp. 1436-1441, 2011.
- CHESTER, R.; HUGHES, R. M. A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from Pelagic sediments. *Chemical Geology*, vol. 2, pp. 249–262, 1967.
- CHUAN, M. C.; SHU, G. Y.; LIU, J. C. Solubility of heavy metals in a contaminated soil: effects of redox potential and pH. *Water, Air, and Soil Pollution*, n. 90, pp. 305-314, 1996.
- CIAGRO – Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas. Quadro Mensal de Chuvas do Município de Ribeira (SP). Disponível em: <<http://www.ciiagro.sp.gov.br/ciiagroonline/Quadros/QChuvaPeriodo.asp>> Acesso em: 28 fev. 2016.
- CLEVENGER, T. E. Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining waste. *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 50, pp. 241–254, 1990.

- CLEVENGER, T. E.; SALWAN, C.; KOIRTYOHANN, S. R. Lead Speciation of Particles on Air Filters Collected in the Vicinity of a Lead Smelter. *Environmental Science & Technology*, vol. 25, pp. 1128-1133, 1991.
- COLE, J. R.; WANG, Q.; FISH, J. A.; CHAI, B.; MCGARRELL, D. M.; SUN, Y.; BROWN, C. T.; PORRAS-ALFARO, A.; KUSKE, C. R.; TIEDJE, J. M.. Ribosomal Database Project: data and tools for high throughput rRNA analysis *Nucl. Acids Res.* 42 (Database issue):D633-D642. 2014.
- COLLIN, V. L.; VILLEGAS, L. B.; ABATE, C. M. Indigenous microorganisms as potential bioremediators for environments contaminated with heavy metals. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 69, pp. 28-37, 2012.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. (2005). n. 357/2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em: 15 mai 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: 10 mai 2012.
- CORSI, A. C.; LANDIM, P. M. B. 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). *Geociências*, vol. 22, n. especial, pp. 46-61, 2003.
- COSTA, A. C. S. da; TORINO, C. A.; RAK, J. G. Capacidade da troca catiônica dos colóides orgânicos e inorgânicos de latossolos do Estado do Paraná. *Acta Scientiarum*. Vol. 21, No. 3, pp 491-496. 1999.
- CRUZ, A. C. F.; DAVANSO, M. B.; ARAUJO, G. S.; BURUAEM, L. M.; SANTAELLA, S. T.; MORAIS, R. D.; ABESSA, D. M. S. Cumulative influences of a small city and former mining activities on the sediment quality of a subtropical estuarine protected area. *Environmental Monitoring Assessment*, vol. 186, pp. 7035-7046, 2014.
- CUNHA, F. G. Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos Estados de São Paulo e Paraná, Brasil. *Tese de Doutorado*. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 111 p. Campinas, 2003.
- CUNHA, F. G.; FIGUEIREDO, B. R.; PAOLIELLO, M. B.; DE CAPITANI, E. M.; SAKUMA, A. M. Human and environmental lead contamination in the Upper Ribeira Valley southeastern Brazil. *Terrae*, vol. 2, pp. 28-36, 2005.
- DA SILVA, R. H. P. Geoquímica e impacto ambiental do arsênio no Vale do ribeira (SP-PR). *Dissertação de Mestrado*. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 100 p. Campinas, 1997.
- DAITX, E. C. Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo-perau (Pb-Zn-Ag), com base nas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR). *Tese de Doutorado*. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (UNESP), 453 p. Rio Claro, 1996.
- DANIEL, E. D. Geotechnical practices for waste disposal. First Edition, Chapman & Hall. 683 p. 1993.
- DAS, A. P. Bioreduction based bioremediation of hexavalent Chromium Cr (VI) through potential indigenous microbes. *Dissertação de Mestrado*. National Institute of Technology, Orissa, India. 2008.
- DE ANDRADE LIMA, L. R. P.; BERNADEZ, L. A. Characterization of the lead smelter slag in Santo Amaro, Bahia, Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 189, n. 3, pp. 692-699, 2011.

- DE CARVALHO, M. C. da C. G.; DA SILVA, D. C. G. Sequenciamento de DNA de nova geração e suas aplicações na genômica de plantas. *Ciência Rural*, vol. 40, n. 3, pp. 735-744, 2010.
- DELL-AMICO, E.; MAZZOCCHI, M.; CAVALCA, L.; ALLIEVI, L.; ANDREONI, V. Assessment of bacterial community structure in long-term copper-polluted ex-vineyard soil. *Microbiological Research*, vol. 163, pp. 671-683, 2008.
- DESAI, C.; PARIKH, R. Y.; VAISHNAV, T.; SHOUCHE, Y. S.; MADAMWAR, D. Tracking the influence of long-term chromium pollution on soil bacterial community structures by comparative analyses of 16 rRNA gene phylotypes. *Research in Microbiology*, vol. 160, pp. 1-9, 2009.
- DIAS, F. G. Utilização do consórcio microbiano para biorremediação do meio ambiente contaminado com derivados de petróleo. *Tese de Doutorado*. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2007.
- DICK, D. P.; NOVOTNY, E. H.; DIEKOW, J.; BAYER, C. Química da matéria orgânica do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. *Química e Mineralogia do solo – Parte II Aplicações*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. pp. 1-67, 2009.
- DOELMAN, P. Microbiology of soil and sediments. In: SALOMON, W.; STIGLIANI, W. M. *Biogeodynamics of pollutants in soil and sediments*. Springer-Verlag, Germany, 1995. pp. 31-52.
- DOS ANJOS, J. A. S. A. Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (*wetland*) no controle da poluição por metais pesados: o caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA. *Tese de Doutorado*. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), 327 p. São Paulo, 2003.
- DROBNER, E.; HUBER, H.; RACHEL, R.; STETTER, O. K. *Thiobacillus plumbophilus* spec. nov., a novel galena and hydrogen oxidizer. *Archives of Microbiology*, vol. 157, pp. 213-217, 1992.
- ELAW - Environmental Law Alliance Worldwide. Guidebook for evaluating mining project EIAs. (1ª Ed). 110 p. Eugene, Oregon: ELAW, 2010.
- ELLIS, R. J.; MORGAN, P.; WEIGHTMAN, A. J.; FRY, J. C. Cultivation-dependent and -independent approaches for determining bacterial diversity in heavy-metal-contaminated soil. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 69, n. 6, pp. 3223-3230, 2003.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de Métodos de Análise de Solo. Rio de Janeiro: EMBRAPA. 212 p. 1997.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília, DF: EMBRAPA. 286 p. 2006.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Mapa pedológico “Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Paraná”. EMBRAPA Solos e EMBRAPA Floresta. Brasília, DF, 2007.
- EMMERICH, W. E.; LUND, L. J.; PAGE, A. L.; CHANG, A. C. Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *Journal of Environmental Quality*, vol. 11, n. 2, pp. 178–181, 1982.
- ENGLER, R. N.; BRANNON, J. M.; ROSE, J.; BIGHAM, G. A practical selective extraction procedure for sediment characterization. In: YEN, T. F. (Ed.). *Chemistry of Marine Sediments*. Ann Arbor Science, MI, 1977.
- ETTLER, V.; PIANTONE, P.; TOURAY, J. C. Mineralogical control on inorganic contaminant mobility in leachate from lead-zinc metallurgical slag: experimental approach and long-term assessment. *Mineralogical Magazine*, vol. 67, n. 6, pp. 1269-1283, 2003.

- ETTLER, V.; KOMÁRKOVÁ, M.; JEHLIČKA, J.; COUFAL, P.; HRADIL, D.; MACHOVIČ, V.; DELORME, F. Leaching of lead metallurgical slag in citric solutions – implications for disposal and weathering in soil environments. *Chemosphere*, vol. 57, pp. 567-577, 2004.
- EUSTERHUES, K.; RUMPEL, C.; KÖGEL-KNABNER, I. Stabilization of soil organic matter isolated by oxidative degradation. *Organic Geochemistry*. Vol. 36, pp. 1567–1575, 2005.
- EVANS, L. J. Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science and Technology*, vol. 23, pp. 1046-1056, 1989.
- FADIGAS, F. de S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do; MAZUR, N.; DOS ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Proposição de valores de referência para concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, vol. 10, n. 3, pp. 699-705, 2006.
- FARRAH, H.; PICKERING, W. F. Influence of clay-solute interaction on aqueous heavy metal ion levels. *Water, Air and Soil Pollution*, vol. 8, pp. 189-197, 1977.
- FILGUEIRAS, A. V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 4, pp. 823-857, 2002.
- FRANCHI, J. G. A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados. O exemplo da contaminação da Bacia do Rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados. *Tese de Doutorado*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (USP), 187 p. São Paulo, 2004.
- FRANÇOIS, F.; LOMBARD, C.; GULGNER, J. M.; SOREAU, P.; BRIAN-JAISSON, F.; MARTINO, G.; VANDERVENNET, M.; GARCIA, D.; MOLINIER, A. L.; PEDUZZI, J.; ZIRAH, S.; REBUFFAT, S. Isolation and characterization of environmental bacteria capable of extracellular biosorption of mercury. *Applied and Environmental Microbiology*, pp. 1097-1106, 2011.
- GADD, G. M. Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. *Experientia*, vol. 46, pp. 834-840, 1990.
- GADD, G. M. Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation. *Geoderma*, vol. 122, pp. 109-119, 2004.
- GARRITY, G. M.; BELL, J. A.; LILBURN, T. Class II Betaproteobacteria *class. nov.* In: Bergeys's Manual of Systematic Bacteriology, Volume 2 - The Proteobacteria, Part C - The Alpha Beta Delta and Epsilonproteobacteria. GARRITY, G. M. (Editor), Segunda Edição, USA: SPRINGER. pp. 601, 2010.
- GEE, C.; RAMSEY, M. H.; MASKALL, J.; THORNTON, I. Mineralogy and weathering processes in historical smelting slags and their effect on the mobilization of lead. *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 58, pp. 249-257, 1997.
- GIBSON, M. J.; FARMER, J.G. Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, vol. 11, n. 2, pp. 117–135, 1986.
- GRIM, R. E. Clay Mineralogy. New York: McGraw-Hill. pp. 132-133, 1953.
- GUIMARÃES, V. Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécie biomonitora rio Ribeira de Iguape – SP. *Tese de Doutorado*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (USP), 160 p. São Paulo, 2007.
- GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. Association of metallurgical residues in suspended sediments in the Ribeira de Iguape river. *Revista do Instituto de Geociências – USP*, vol. 8, pp. 1-10, 2008a.

- GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. Detection of contaminants in a bioindicator species (*Corbicula fluminea*) – Ribeira de Iguape river, São Paulo state. *Química Nova*, vol. 31, n. 7, pp. 1696-1698, 2008b.
- GUIMARAES, E. P. C. Avaliação da disponibilidade e toxicidade de metais no rio Ribeira de Iguape: Comparação entre dois períodos pluviométricos. *Monografia de graduação*. Engenharia Ambiental. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP). 93 p. São Carlos, 2012.
- HÅKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, vol. 14, pp. 975-1001, 1979.
- HALLER, L.; TONOLLA, M.; ZOPFI, J.; PEDUZZI, R.; WILDI, W.; POTÉ, J. Composition of bacteria and archaeal communities in freshwater sediments with different contamination levels (Lake Geneva, Switzerland). *Water Research*, vol. 45, pp. 1213-1228, 2011.
- HASS, A.; FINE, P. Sequential selective extraction procedures for the study of heavy metals in soils, sediments, and waste materials – A critical review. *Environmental Science and Technology*, vol. 40, pp. 365-399, 2010.
- HEIL, D.; SPOSITO, G. Chapter 3 Chemical attributes and processes affecting soil quality. *Developments in Soil Science*, vol. 25, pp. 59-79, 1997.
- HOLMES, D. E.; FINNERMAN, K. T.; O'NEIL, R. A.; LOVLEY, D. R. Enrichment of members of the family *Geobacteraceae* associated with stimulation of dissimilatory metal reduction uranium-contaminated aquifer sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 68, n. 5, pp. 2300-2306, 2002.
- HSEU, Z. Evaluating heavy metal contents in nine composts using four digestion methods. *Bioresource Technology*, vol. 95, pp. 53-59, 2002.
- HUANG, S. Fractional distribution and risk assessment of heavy metal contaminated soil in vicinity of a lead/zinc mine. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 24, pp. 3324-3331, 2014.
- IAC – Instituto de Agrônomo de Campinas. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas. Boletim Técnico, 106. 77 p. 2009.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Manual técnico de Pedologia. Rio de Janeiro: IBGE. 94 p., 2007.
- IDRIS, R.; TRIFONOVA, R.; PUSCHENREITER, M.; WENZEL, W. W.; SESSITSCH, A. Bacterial communities associated with flowering plants of the Ni hyperaccumulator *Thlaspi goesingense*. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 70, n. 5, pp. 2667-2677, 2004.
- ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; HABIBULLAH-AL-MAMUM, M. Metal speciation in soil and health risk due to vegetables consumption in Bangladesh. *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 187, pp. 288-302, 2015.
- JACKSON, V. A.; PAULSE, A. N.; ODENDAAL, J. P.; KHAN, S.; KHAN, W. Identification of metal-tolerant organisms isolated from the Plankenburg River, Western Cape, South Africa. *Water SA*, vol. 38, n. 1, pp. 29-38, 2012.
- JANSSEN, P. H. Genus I Opatutus. In: Bergeys's Manual of Systematic Bacteriology, Volume 4 - The Bacteroidetes, Spirochaetes, Tenericutes (Mollicutes), Acidobacteria, Fibrocateres, Fusobacteria, Dictyoglomi, Gemmatimonadetes, Lentisphaerae, Verrucomicrobia, Chlamydiae and Planctomycetes. Parte, A. C. (Editor), Segunda Edição, USA: SPRINGER. pp. 820-821, 2010.
- JAISI, D. P.; DONG, H.; MORTON, J. P. Partitioning of Fe(II) in reduced nontronite (NAu-2) to reactive sites: reactivity in terms of Tc(VII) reduction. *Clay and Clay Minerals*, vol. 56, n. 2, pp. 175-189, 2008.

- JARDIM, A. B. Avaliação da liberação e toxicidade de metais potencialmente tóxicos em rejeitos de mineração (Perfil RP-7): O caso de Adrianópolis (PR). *Monografia de Trabalho de Graduação*. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP). São Carlos, 2013.
- JI, Y.; FENG, Y.; WU, J.; ZHU, T.; BAI, Z.; DUAN, C. Using geoaccumulation index to study source profiles of soil dust in China. *Journal of Environmental Sciences*, vol. 20, pp. 571-578, 2008.
- JIANG, C.; XIA-FANG, S.; QIAN, M.; WANG, Q. Isolation and characterization of a heavy metal-resistant *Burkholderia* sp. From heavy metal-contaminated paddy field soil and its potential in promoting plant growth and heavy metal accumulation in metal-polluted soil. *Chemosphere*, vol. 72, pp. 157-164, 2008.
- JUWARKAR, A. A.; NAIR, A.; DUBEY, K. V.; SINGH, S. K.; DEVOTTA, S. Biosurfactant technology for remediation of cadmium and lead contaminated soils. *Chemosphere*, vol. 68, n. 2007, pp. 1996-2002, 2007.
- KABATA-PENDIAS, A. Trace Elements in Soils and Plants. (4^a Ed.) Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group, 505 p. Boca Raton, 2011.
- KABATA-PENDIAS, A. Behavioural properties of trace metals in soils. *Applied Geochemistry*. vol. 2. pp. 3-9, 1992.
- KANDELER, E. Physiological and biochemical methods for studying soil biota and their function In: PAUL, E. A. Soil Microbiology, Ecology, and Biochemistry. (3^a Ed). Academic Press (Elsevier). 532 p. Burlington, MA. 2007.
- 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, pp. 369-384, 2015.
- 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.
- KHAN, A. L.; ULLAH, I.; HUSSAIN, J.; KANG, S. M.; AL-HARRASI, A.; AL-RAWAHI, A.; LEE, I. J. Regulations of essential amino acids and proteomics of bacterial endophytes *Sphingomonas* sp. LK11 during Cadmium uptake. *Environmental Toxicology*, pp. 887-897, 2014.
- KLINDWORTH, A.; PRUESSE, E.; SCHWEER, T.; PEPLIES, J.; QUAST, C. Evaluation of general 16S ribosomal RNA gene PCR primers for classical and next generation sequencing-based diversity studies. *Nucleic Acids Res*, vol. 41, n. 1, 2013.
- KRIEG, N. R. Procaryotic Domains. In: GARRITY, G. M. (Editor). Bergeys's Manual of Systematic Bacteriology, Volume 2 - The Proteobacteria, Part A – Introductory Essays. Segunda Edição, USA: SPRINGER, 2004. pp. 21-25.
- KUDO, Y.; NAKAJIMA, T.; MIYAKI, T.; OYAIZU, H. Methanogen flora of paddy soils in Japan. *FEMS Microbiology Bacteriology*, vol. 22, pp. 39-40, 1997.
- KUDO, K.; YAMAGUCHI, N.; MAKINO, T.; OHTSUKA, T.; KIMURA, K.; DONG, D. T.; AMACHI, S. Release of Arsenic from soil by a novel dissimilatory Arsenate-reducing bacteria, *Anaeromyxobacter* sp. Strain PSR-1. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 79, n. 15, pp. 4635-4642, 2013.
- KUMMER, L. Mineralogia e fracionamento de metais pesados em solos de área de mineração e processamento de chumbo, Adrianópolis – PR. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal do Paraná (UFPR), 77 p. Curitiba, 2008.
- KUMMER, L.; MELO, V. F.; BARROS, Y. J.; RODRIGUES DE AZEVEDO, J. C. Extrações de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de

- metais pesados. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, vol. 35, pp. 2005-2018. 2011.
- LANÇONI, M. D. Efeito da seca e chuva sobre a comunidade microbiana da rizosfera de leguminosas da Caatinga. *Dissertação de mestrado* (Microbiologia Agrícola), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 2014. 131 p.
- LANE, D.J. 16S/23S rRNA sequencing in nucleic acid techniques. In: *Bacterial Systematics* ed. Stackenbrandt, E. and Goodfellow, M. pp. 115–148. New York: John Wiley and Sons, Inc. 1991.
- LE CLOIREC, P.; ANDRÈS, Y. Bioremediation of heavy metals using microorganisms. In: FINGERMAN, M.; NAGABHUSHANAM, R. (Eds) *Bioremediation of Aquatic and Terrestrial Ecosystem*. USA: Science Publishers Inc., 2005. pp. 97-139.
- LEITE, A. L. Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular. *Tese de Doutorado*. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP). 250 p. São Carlos, 2001.
- LI, X.; THORNTON, I. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry*. vol. 16, pp. 1693-1706, 2001.
- LI, Z.; XU, J.; TANG, C.; WU, J.; MUHAMMAD, A.; WANG, H. Application of 16S rDNA-PCR amplification and DGGE fingerprinting for detection of shift in microbial community and diversity in Cu-, Zn-, and Cd-contaminated paddy soils. *Chemosphere*, vol. 62, pp. 1374-1380, 2006.
- LIANG, C. N. & TABATAI, M. A. Effects of trace elements on nitrogen mineralisation in soils. *Environmental Pollution*, 12, pp. 141-147, 1977.
- LIU, H. L.; CHEN, B. Y.; LAN, Y. W.; CHENG, Y. C. Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*. *Chemical Engineering Journal*, vol. 97, pp. 195-201, 2004.
- LIZÁRRAGA-MENDIOLA, L.; GONZÁLEZ-SANDOVAL, M. R.; DURÁN-DOMÍNGUEZ, M. C.; MÁRQUEZ-HERRERA, C. Geochemical behavior of heavy metals in a Zn-Pb-Cu mining area in the state of Mexico (Central Mexico). *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 155, pp. 355-372, 2009.
- LOSKA, K.; WIECHULA, D.; KORUS, I. Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environmental International*, vol. 30, pp. 159-165, 2004.
- LOPES JUNIOR, I. Atlas geoquímico do Vale do Ribeira: geoquímica dos sedimentos ativos de correntes. São Paulo: CPRM. 77 p. 2005.
- LU, S.; WANG, Y.; TENG, Y.; YU, X. Heavy metal pollution and ecological risk assessment of the paddy soils near a zinc-lead mining area in Hunan. *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 187, pp. 627-638, 2015a.
- LU, S.; TENG, Y.; WANG, Y.; WU, J.; WANG, J. Research on the ecological risk of heavy metals in the soil around a Pb-Zn mine in the Huize County, China. *Chinese Journal of Geochemistry*, vol. 34, n. 4, pp.540-549, 2015b.
- MAHIQUES, M. M.; BURONE, L.; FIGUEIRA, R. C. L.; LAVENÈRE-WANDERLEY, A. A. O.; CAPELLARI, B.; ROGACHESKI, C. E.; BARROSO, C. P.; DOS SANTOS, L. A. S.; CORDERO, L. M.; CUSSIOLI, M. C. Anthropogenic influences in a laggonal environment: A multiproxy approach at the Valo Grande Mouth, Cananéia-Iguape system (SE Brazil). *Brazilian Journal of Oceanography*, vol. 57, n. 4, pp. 325-337, 2009.

- MARTÍNEZ-IÑIGO, M. J.; PÉREZ-SANZ, A.; ORTIZ, I.; ALONSO, J.; ALARCÓN, R.; GARCÍA, P.; LOBO, M. C. Bulk soil and rhizosphere bacterial community PCR-DGGE profiles and β -galactosidase activity as indicators of biological quality in soils contaminated by heavy metals and cultivated with *Silene vulgaris* (Moench) Garcke. *Chemosphere*, vol. 75, pp. 1376-1381, 2009.
- MASUD HOSSAIN, S.; ANANTHARAMAN. Studies on copper (II) biosorption using *Thiobacillus ferrooxidans*. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, vol. 40, n. 3, pp. 227-234, 2005.
- MCBRIDE, M. B. Attenuation of Metal Toxicity in Soils by Biological Processes In: Natural Attenuation of Trace Element Availability in Soils. Rebecca Hamon, Mike McLaughlin, Enzo Lombi, Webster, Nova York, 2007. pp. 113-131.
- MCGOWEN, N. T.; BASTA, S. T. Heavy metal solubility and transport in soil contaminated by mining and smelting In: SELIN, H. M.; SPARKS, D. L. Heavy Metal Release in Soils. Florida, Boca Raton: Lewis Publishers, 1991. pp. 89-107.
- MCGRATH, S. P. Chromium and Nickel. In: ALLOWAY, B. J. (Ed). Heavy Metals in Soils. Chapman and Hall. London, 1995. pp. 152-178.
- MCKENZIE, R. M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Australian Journal of Soil Research*, vol. 18, pp. 61-73, 1980.
- MELCHER, G. C. Contribuição ao conhecimento do distrito mineral do Ribeira de Iguape, Estados de São Paulo e Paraná. *Tese de Livre Docência - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP)*, 122 p. São Paulo, 1968.
- MORAES, R. P. Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguape, São Paulo. *Dissertação de Mestrado*. Instituto de Geociência, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 94 p. Campinas, 1997.
- MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. Microbiologia e Bioquímica do Solo. Editora UFLA. 2ª Ed. Lavras, MG. 729 p. Lavras, 2006.
- MOREIRA, W. M. Q. M. Estudo da diversidade e atividade bacteriana em solos de floresta e sob cultivo de cana-de-açúcar. *Tese de doutorado*. Universidade Estadual Paulista (UNESP), Jaboticabal, 119 p. Jaboticabal, 2013.
- MORRIS, E. K.; CARUSO, T.; BUSCOT, F.; FISCHER, M.; HANCOCK, C.; MAIER, T. S.; MEINERS, T.; MÜLLER, C.; OBERMAIER, E.; PRATI, D.; SOCHER, S. A.; SONNEMANN, I.; WÄSCHKE, N.; WUBET, T.; WURST, S.; RILLIG, M. C. Choosing and using diversity indices: insights for ecological applications from the German Biodiversity Exploratories. *Ecology and Evolution*, vol. 4, n. 18, pp. 3514-3524, 2014.
- MULLEN, M. D.; WOLF, D. C.; FERRIS, F. G.; BEVERIDGE, T. J.; FLEMMING, C. A.; BAILEY, G. W. Bacterial sorption of heavy metals. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 55, n. 12, pp. 3143-3149, 1989.
- MÜLLER, G. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *Geojournal*, vol. 2, pp. 108-118, 1969.
- MÜLLER, G. Schadstoffe in sedimenten – sedimente als schadstoffe. *Österreichische Geologische Gesellschaft*, vol. 79, pp. 107-126, 1986.
- MÜLLER, A. K.; WESTERGAARD, K.; CHRISTENSEN, S.; SØRENSEN, S. J. The effect of long-term mercury pollution on the soil microbial community. *FEMS Microbiology Ecology*, vol. 36, pp. 11-19, 2001.
- MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal contaminated soils and groundwater: An evaluation. *Engineering Geology*. Vol. 60, pp. 193-207, 2001.

- MUYZER, G., DE WAAL, E.; UITTERLINDEN, A. G. Profiling of complex microbial populations by denaturing gradient electrophoresis analysis of polymerase chain reaction-amplified genes coding for 16S rRNA. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 59, pp. 695-700, 1993.
- NAVARRO, A.; CARDELLACH, E.; MENDOZA, J. L.; CORBELLA, M.; DOMÈNECH, L. M. Metal mobilization from base-metal smelting slag dumps in Sierra Almagrera (Almería, Spain). *Applied Geochemistry*, vol. 23, pp. 895-913, 2008.
- NOGUEIRA, J. B. Mecânica dos Solos, Ensaios de Laboratório. Departamento de Geotecnia, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP). 1995.
- NÜBEL, U.; ENGELN, B.; FELSKÉ, A.; SNAIDR, J.; WIESHUBER, A.; AMANN, R.; LUDWIG, W.; BACKHAUS, H. Sequence heterogeneities of genes encoding 16S rRNAs in *Paenibacillus polymyxa* detected by temperature gradient gel electrophoresis. *Journal of Bacteriology*, vol. 178, pp. 5636-5643, 1996.
- 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, pp. 523-540, 2015.
- PAOLIELLO, M. M. B.; DE 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 Section A*, vol. 88, pp. 120-128, 2002.
- PAOLIELLO, M. M. B.; DE CAPITANI, E. M. Occupational and environmental human lead exposure in Brazil. *Environmental Research*, vol. 103, pp. 288-297, 2007.
- PATEL, V.; SHARMA, A.; LAL, R.; AL-DHABI, N. A.; MADAMWAR, D. Response and resilience of soil microbial communities inhabiting in edible oil stress/contamination from industrial estates. *BMC Microbiology*, vol. 16, n. 50, pp. 1-14, 2016.
- PEJON, O. J. Mapeamento geotécnico da Folha Piracicaba-SP (escala 1:100.000): Estudo de aspectos metodológicos, de caracterização e de apresentação dos atributos. *Tese de Doutorado*. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP). 2v. São Carlos. 1992.
- PEREIRA, L. P.; VICCENTINI, R.; OTTOBONI, L. M. M. Characterization of the core microbiota of the drainage and surrounding soil of a Brazilian copper mine. *Genetics and Molecular Biology*, vol. 38, n. 4, pp. 484-489, 2015.
- PERIN, G.; CRABOLEDDA, L.; LUCHESE, M.; CIRILLO, R.; DOTTA, L.; ZANETTA, M.L.; ORO, A. A. Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic sea. A new approach for environmental toxicity determination. In: LAKKAS T. D. (Editor). *Heavy Metals in the Environment*, Vol. 2. CEP Consultants, Edinburgh. 1985.
- PIECADE, T. C.; MELO, V. 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*, vol. 186, pp. 5625-5638, 2014.
- PIOTROWSKA-SEGET, Z.; CYCÓN, M.; KOZDRÓJ, J. Metal-tolerant bacteria occurring in heavily polluted soil and mine spoil. *Applied Soil Ecology*, vol. 28, pp. 237-246, 2005.

- QU, J.; REN, G.; CHEN, B.; FAN, J.; E, Y. Effects of lead and zinc mining contamination on bacterial community diversity and enzyme activities of vicinal cropland. *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 182, pp. 597-606, 2011.
- RAIMONDI, I. M. Estudo e caracterização geológica e geotécnica de rejeitos de mineração – Adrianópolis (PR). *Dissertação de Mestrado*. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), 199 p. São Carlos, 2014.
- RAJAPAKSHA, R. M. C. P., TOBOR-KAPŁON, M. A.; BĂĂTH, E. Metal toxicity affects fungal and bacterial activities in soil differently. *Applied Environmental Microbiology*, vol. 70, pp. 2966-2973, 2004.
- RASHED, M. N. Monitoring of contaminated toxic and heavy metals, from mine tailings through age accumulation, in soil and some wild plants at Southeast Egypt. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 178, pp. 739-746, 2010.
- RASTOGI, G.; BARUA, S.; SANI, R. K.; PEYTON, B. M. Investigation of microbial populations in the extremely metal-contaminated Coeur d'Alene River sediments. *Microbial Ecology*, vol. 62, pp. 1-13, 2011.
- REIS, M. P.; BARBOSA, F. A.; CHARTONE-SOUZA, E.; NASCIMENTO, A. M. A. The prokaryotic community of historically mining-impacted tropical stream sediment is as diverse as that from a pristine stream sediment. *Extremophiles*, vol. 17, pp. 301-309, 2013.
- RIEUWERTS, J. S.; THORNTON, I.; FARAGO, M. E.; ASHMORE, M. R. Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical Speciation & Bioavailability*, vol. 10, n. 2, 1998.
- RODRIGUES, V. G. S.; FUJIKAWA, A.; ABESSA, D. M. S.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; SÍGOLO, J. B. Using the freshwater bivalve *Anodontites tenebricosus* (LEA, 1834) as a biomonitor of metals in the Ribeira de Iguape river. *Química Nova* (Impresso), vol. 35. pp. 454-459, 2012.
- RONAGHI, M.; UHLÉN, M.; NYRÉN, P. A Sequencing method based on real-time pyrophosphate. *Science*, vol. 281, n. 5375, pp. 363-365, 1998.
- ROOSE-AMSALEG, C. L.; GARNIER-SILLAM, E.; HARRY, M. Extraction and purification of microbial DNA from soil and sediment samples. *Applied Soil Ecology*, vol. 18, pp. 47-60, 2001.
- ROWE, R. K.; QUIGLEY, R. M.; BOOKER, J. R. Clayey barrier systems for waste disposal facilities. First Edition. E & F Spon. 390 p. 1995.
- RYBICKA, E. H. Impact of mining and metallurgical industries on the environment in Poland. *Applied Geochemistry*, Elsevier Science, Great Britain, v. 11, pp. 3-9, 1996.
- SALOMONS, W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, Elsevier Science, vol. 52, pp. 5-23, 1995.
- SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; MADER, P. Heavy Metals. Springer. 1995.
- SAKAMOTO, K.; YAGASAKI, M.; KIRIMURA, K.; USAMI, S. Resistance acquisition of *Thiobacillus thiooxidans* upon cadmium and zinc ion addition and formation of cadmium ion-binding and zinc ionbinding proteins exhibiting metallothionein-like properties. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, vol. 67, pp. 266-273, 1989.
- SAKUMA, A. M.; DE CAPITANI, E. M.; FIGUEIREDO, B. R.; MAIO, F. D.; PAOLIELLO, M. M. B.; CUNHA, F. G.; DURAN, M. C. Arsenic exposure

- assessment of children living in a lead mining area in Southeastern Brazil. *Caderno de Saúde Pública*, vol. 26, pp. 391-398, 2010.
- SAMPAIO, L. F. Avaliação da liberação e toxicidade de metais em escória de fundição: o caso de Plumbum S/A de Adrianópolis (PR). *Monografia de Graduação*. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP). São Carlos, São Paulo, 2011.
- SANCHEZ, L. E. Patrimônio mineiro do Vale do Ribeira. Texto preparado para a *Jornada Iberoamericana sobre El Patrimonio Geológico-Minero*. Santa Cruz de La Sierra, Bolívia, 2002.
- SANDAA, R.-A.; TORSVIK, V.; ENGER, Ø.; DAAE, F. L.; CASTBERG, T.; HAHN, D. Analysis of bacterial communities in heavy metal-contaminated soils at different levels of resolution. *FEMS Microbiology Ecology*, vol. 30, pp. 237-251, 1999a.
- SANDAA, R.-A.; ENGER, Ø.; TORSVIK, V. Abundance and diversity of *Archae* in heavy-metal-contaminated soils. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 65, n. 8, pp. 3293-3297, 1999b.
- SCATAMACCHIA, M. C. M.; DEMARTINI, C. C.; PRESTES, M. P.; GRANERO, A. C. Arqueologia da primeira casa de fundição de ouro do Brasil, Iguape, SP. *Revista Museu de Arqueologia e Etnologia*, n. 22, pp. 111-122, 2012.
- SCHULIN, R.; GEIGER, G.; FURRER, G. Heavy metal retention by soil organic matter under changing environmental conditions. In: SALOMON, W.; STIGLIANI, W. M. *Biogeodynamics of pollutants in soil and sediments*. Springer-Verlag, Germany, pp. 53-84, 1995.
- SSEMR – Secretária de Saneamento e Energia do Município de Ribeira. Relatório técnico, 2015. Disponível em: http://www.saneamento.sp.gov.br/pms/ugrhi11/pms_ribeira.pdf Acesso em 02 fev 2017.
- SESA - Secretaria de Estado da Saúde do Paraná. Avaliação de risco à saúde humana por exposição aos resíduos da PLUMBUM no município de Adrianópolis – PR. Paraná, 2008. Ministério da Saúde e Secretária do Estado de Curitiba. Disponível em: http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/avaliacao_risco_adrianopolis_parana_08.pdf Acesso em: 5 mar. 2011.
- SHAH, V.; COLLINS, D.; WALKER, V. K.; SHAH, S. The impact of engineered cobalt, iron, nickel and silver nanoparticles on soil bacterial diversity under field conditions. *Environmental Research Letters*, vol. 9, pp. 1-6, 2014.
- SHANNON, B. C. A Mathematical theory of communication. *The Bell System Technical Journal*, vol. 27, pp. 379-423, 1948.
- SILVA, M. R. S. S. Diversidade de comunidades bacterianas de solo de Cerrado em resposta a diferentes alterações dos ecossistemas. *Tese de doutorado*. Universidade de Brasília (UnB), Brasília. 154 p. Brasília, 2012.
- SILVEIRA, M. L.; ALLEONI, L. R.; O'CONNOR, G. A.; CHANG, A. C. Heavy metal extraction methods- a modification for tropical soils. *Chemosphere*, vol. 64, n. 11, pp. 1929-1938, 2006.
- SIMPSON, E. H. Measurement of diversity. *Nature*, vol. 163, n. 68, pp. 688-688, 1949.
- SINGH, K. P.; MOHAN, D.; SINGH, V. K.; MALIK, A. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments – a tributary of the Ganges, India. *Journal of Hydrology*, vol. 312, pp. 14-27, 2005.
- SKEMPTON, A. W. The colloidal activity of clays. *Selected papers on soil mechanics*, vol. 1, pp. 57-61, 1953.

- SMA – Secretaria do Meio Ambiente – Estado de São Paulo. Programa de educação ambiental do Vale do Ribeira. (2ª Ed.) Secretária do Meio Ambiente e Secretária da Educação, 1992. pp. 129-223
- SMITH, L. A.; ALLEMAN, B. C.; COPLEY-GRAVES, L. Biological Treatments Options In: Emerging Technology for Bioremediation of Metals. Jeffrey L. Means, Robert E. Hinchee. Florida: Lewis Publishers, pp. 1-12, 1994.
- SOARES, P. S. M.; YOKOYAMA, L.; FREIRE, D. D. C. Transporte de metais pesados no solo no contexto da disposição de resíduos sólidos. Série Tecnologia Ambiental. CETEM/MCT. Rio de Janeiro. 45 p. 2008.
- SOBRAL, L. G. dos S.; OLIVEIRA, D. M de; SOUZA, C. E. G de; SILVA, S. C. A. F.; BRAGAGA, P. F. A. Metalurgia do chumbo: processos de produção e refino. In: Projeto Santo Amaro – Bahia aglutinando idéias, construindo soluções. Rio de Janeiro: CETEM. 263 p. 2012.
- SOBOLEV, D.; BEGONIA, M. F. T. Effects of Heavy Metal Contamination upon Soil Microbes: Lead-induced Changes in General and Denitrifying Microbial Communities as Evidenced by Molecular Markers. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 5, n. 5, pp. 450-456, 2008.
- SUMAMPOUW, O. J.; RISJANI, Y. Bacteria as indicator of environmental pollution: review. *International Journal of Ecosystem*, vol. 4, n. 6, pp. 251-258, 2014.
- SUTHERLAND, C. A.; MILNER, E. F.; KERBY, R. C.; TEINDL, H.; MELIN, A.; BOLT, H. M. Lead. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley Verlag & Co. pp. 10636-10673, 2005.
- TAN, K. H. Humic matter in soil and the environment. Principles and controversies. New York, Marcel Dekker, 2003. 428 p.
- TANG, Z.; ZHANG, L.; HUANG, Q.; YANG, Y.; NIE, Z.; CHENG, J.; YANG, J.; WANG, Y.; CHAI, M. Contamination and risk of heavy metals in soils and sediments from a typical plastic waste recycling area in North China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 122, pp. 343-351, 2015.
- TATE III, R. L. Soil Microbiology. John Wiley & Sons. 2nd Edition (508 p.). New York, 2000.
- 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*, vol. 187, pp. 293-306, 2015.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, vol. 51, pp. 844-851, 1979.
- TOLON, L. A. C.; MOREIRA, A. P. B.; THOMPSON, F. The Family Erythrobacteraceae. In: ROSENBERG, E.; DELONG, E. F.; LORY, S., STACKEBRANDT, E. & THOMPSON, F. The Prokaryotes Alphaproteobacteria and Betaproteobacteria. Springer-Verlag (4th Ed). Berlin Heidelberg, p. 213-235, 2014.
- TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. Microbiology an introduction. Redwood city: Benjamin Cummings Publications (11^a Ed.). 960 p. USA, 2012.
- TOUCEDA-GONZALEZ, M.; BRADER, G.; ANTONIELLI, L.; RAVINDRAN, V. B.; WALDNER, G.; FRIESL-HANL, W.; CORRETTO, E.; CAMPISANO, Q.; PANCHER, M.; SESSITSCH, A. Combined amendment of immobilizers and the plant growth-promoting strain *Burkholderia phytofirmans* PsJN favours plant growth and reduces heavy metal uptake. *Soil Biology & Biochemistry*, vol. 91, pp. 140-150, 2015.

- 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, pp. 260-269, 2016.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. Environmental criteria and assessment office, U.S. Air quality criteria for lead, EPA 600/8-83-028, 1986.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. Method 6010C – Inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry. 30 p. 2000.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. Method 3051A - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 30 p. 2007.
- VAN PASSEL, M. W. J.; KANT, R.; PALVA, A.; COPELAND, A.; LUCAS, S.; LAPIDUS, A.; GLAVINA DEL RIO, T.; PITLUCK, S.; GOLTSMAN, E.; CLUM, A.; SUN, H.; SCHMUTZ, J.; LARIMER, F. W.; LAND, M. L.; HAUSER, L.; KYRPIDES, N.; MIKHAILOVA, N.; RICHARDSON, P. P.; JANSSEN, P. H.; DE VOS, W. M.; SMIDT, H. Genome Sequence of the Verrucomicrobium *Opitutus terrae* PB90-1, an Abundant Inhabitant of Rice Paddy Soil Ecosystems. *Journal of Bacteriology*, vol. 193, n. 9, pp. 2367–2368, 2011.
- YANFUL, E. K.; QUIGLEY, R. M.; NESBITT, H. W. Heavy metal migration at a landfill site, Ontario, Canada — II: Metal partitioning and geotechnical implications. *Applied Geochemistry*, vol. 3, n. 6, pp. 623–629, 1988.
- YIN, H.; NIU, J.; REN, Y.; CONG, J.; ZHANG, X.; FAN, F.; XIAO, Y.; ZHANG, X.; DENG, J.; XIE, M.; HE, Z.; ZHOU, J.; LIANG, Y.; LIU, X. An integrated insight into the response of sedimentary microbial communities to heavy metal contamination. *Scientific Reports*, vol. 5, n. 14266, pp. 1-12, 2015.
- YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O.; WARKETIN, B. P. Principles of contaminant transport. Amsterdam, Holanda: Elsevier Science Publishers B. V. 327 p. Amsterdam, 1992.
- YONG, R. N.; GALVEZ-CLOUTIER, R.; PHADUNGCHEWIT, Y. Selective sequential extraction analysis of heavy metal retention in soil. *Canadian Geotechnical Journal*, vol. 30, n. 5, pp. 834–847, 1993.
- YONG, N. R. Geoenvironmental engineering: contaminated soils, pollutant fate and mitigation. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC. Boca Raton, 2001.
- YONG, R. N.; MULLIGAN, C. N. Natural Attenuation of Contaminants in Soil. Florida: Lewis Publishers, 307 p. Boca Raton, 2004.
- WANG, Y.; SHI, J.; WANG, H.; LIN, Q.; CHEN, X.; CHEN, Y. The influence of soil heavy metals pollution on soil microbial biomass, enzyme activity, and community composition near a copper smelter. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 67, pp. 75-81, 2007.
- WANG, J.; LIU, W.; YANG, R.; ZHANG, L.; MA, J. Assessment of the potential ecological risk of heavy metals in reclaimed soils at an opencast coal mine. *Disaster Advances*, vol. 6(S3), pp. 366-376, 2013.
- WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 59, pp. 1217-1232, 1995
- WEI, Z.; WANG, D.; ZHOU, H.; QI, Z. Assessment of soil heavy metal pollution with principal component analysis and geoaccumulation index. *Procedia Environmental Sciences*, vol. 10, pp. 1946-1952, 2011.
- WHITTAKER, R. H. Evolution and measurement of species diversity. *Taxon*, vol. 21, pp. 213–251, 1972.

- WILLIAMS, H. N.; BAER, M. L.; TUDOR, J. J. Genus I. Bdellovibrio. In: Bergeys's Manual of Systematic Bacteriology, Volume 2 - The Proteobacteria, Part C - The Alpha Beta Delta and Epsilonproteobacteria. GARRITY, G. M. (Editor), Segunda Edição, USA: SPRINGER. pp. 1041-1053, 2010.
- 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.
- WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E. Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and Best available strategies for remediation. *ISRN Ecology*, vol. 2011, pp. 1-20, 2011.
- ZAKARIA, Z. A.; JAAPAR, J.; AHMAD, W. A. Bacteria as bioindicators for metal contamination. In: PHANG, S. M.; BROWN, M. T. (Eds.) Biomonitoring in Tropical Coastal Ecosystems. University of Malaya Maritime Research Centre, 183 p. 2004. pp. 131-135.
- ZAMPIERE, E.; CHIAPELLO, M.; DAGHINO, S.; BONFANTE, P.; MELLO, A. Soil metaproteomics reveals an inter-kingdom stress response to the presence of black truffles. *Scientific Reports*, vol. 6, n. 25773, pp. 1-12, 2016.
- ZHALNINA, K.; DIAS, R.; DE QUADROS, P. D.; DAVIS-RICHARDSON, A.; CAMARGO, F. A. O.; CLARK, I. M.; MCGRATH, S. P.; HIRSCH, P. R.; TRIPLETT, E. W. Soil pH determines microbial diversity and composition in the Park Grass Experiment. *Microbial Ecology*, vol. 69, pp. 395-406, 2015.
- ZHELJAZKOV, V. D.; WARMAN, P. R. Comparison of three digestion methods for the recovery of 17 plant essential nutrients and trace elements from six composts. *Compost Science & Utilization*, vol. 10, n. 3, pp. 197-203, 2002.
- ZHU, H.; YUAN, X.; ZENG, G.; JIANG, M.; LIANG, J.; ZHANG, C.; YIN, J.; HUANG, H.; LIU, Z.; JIANG, H. Ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Xiawan Port based on modified potential ecological risk index. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 22, pp. 1470-1477, 2012.

ANEXO – Curvas granulométricas

Figura 34 – Curva granulométrica da amostra NS1 (0-20 cm).

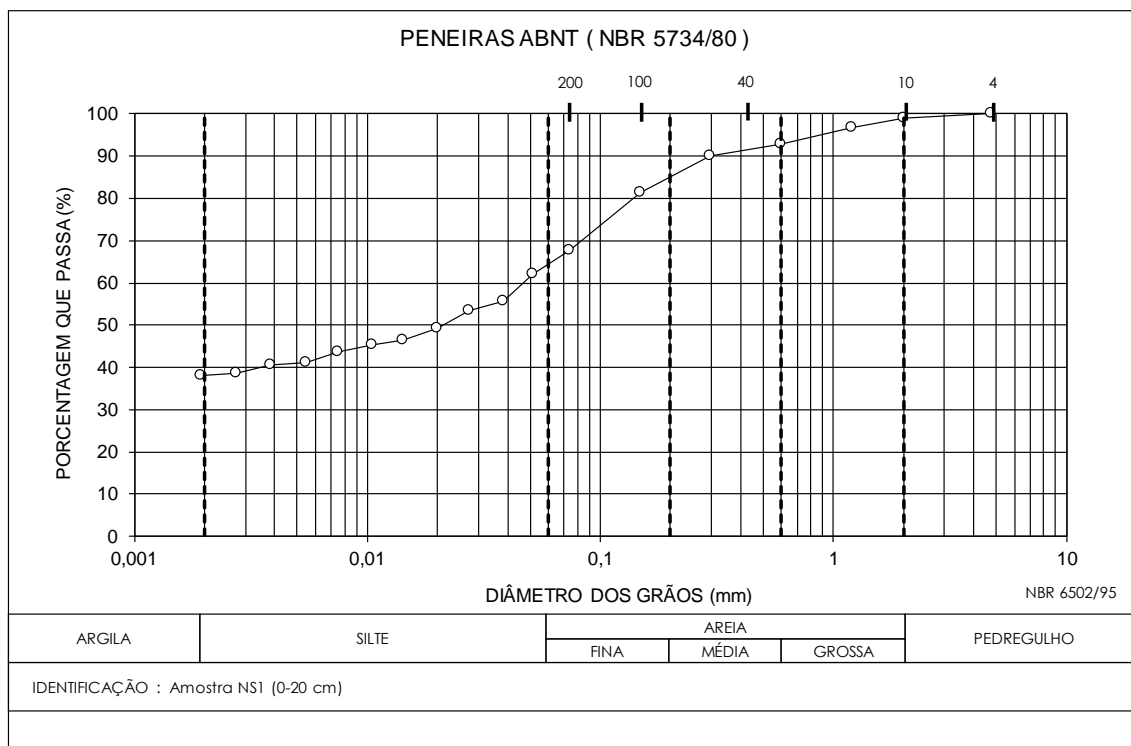


Figura 35 – Curva granulométrica da amostra NS2 (0-20 cm).

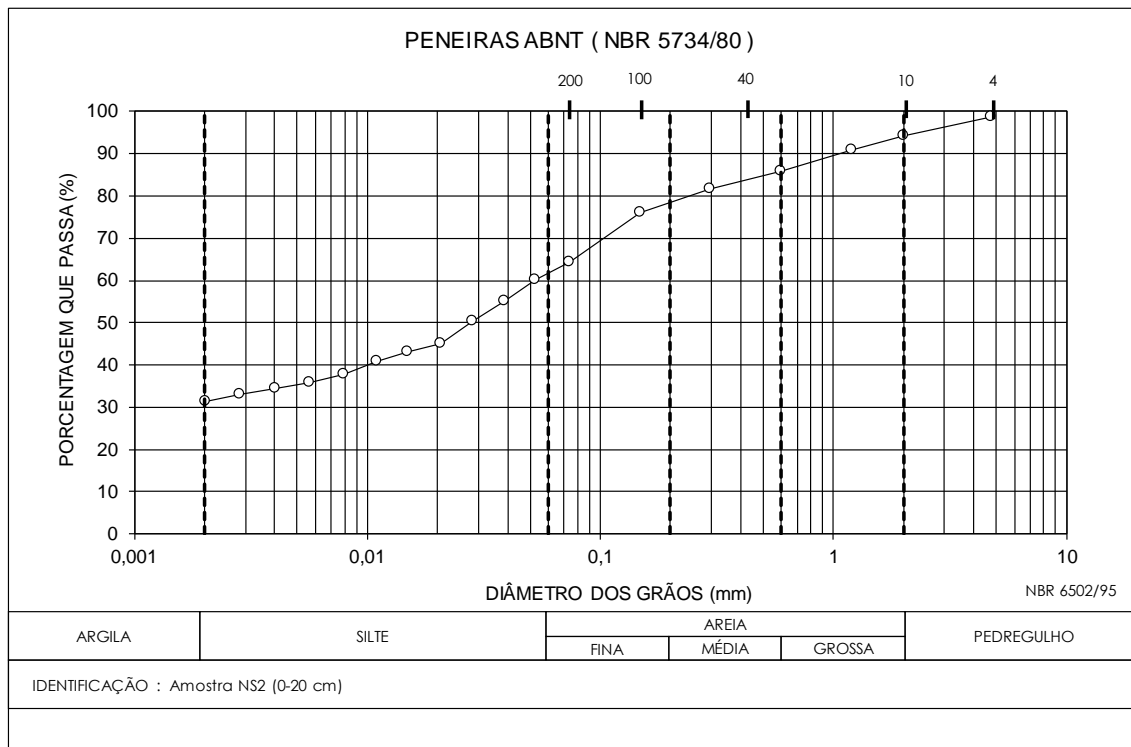


Figura 36 – Curva granulométrica da amostra NS2 (20-40 cm).

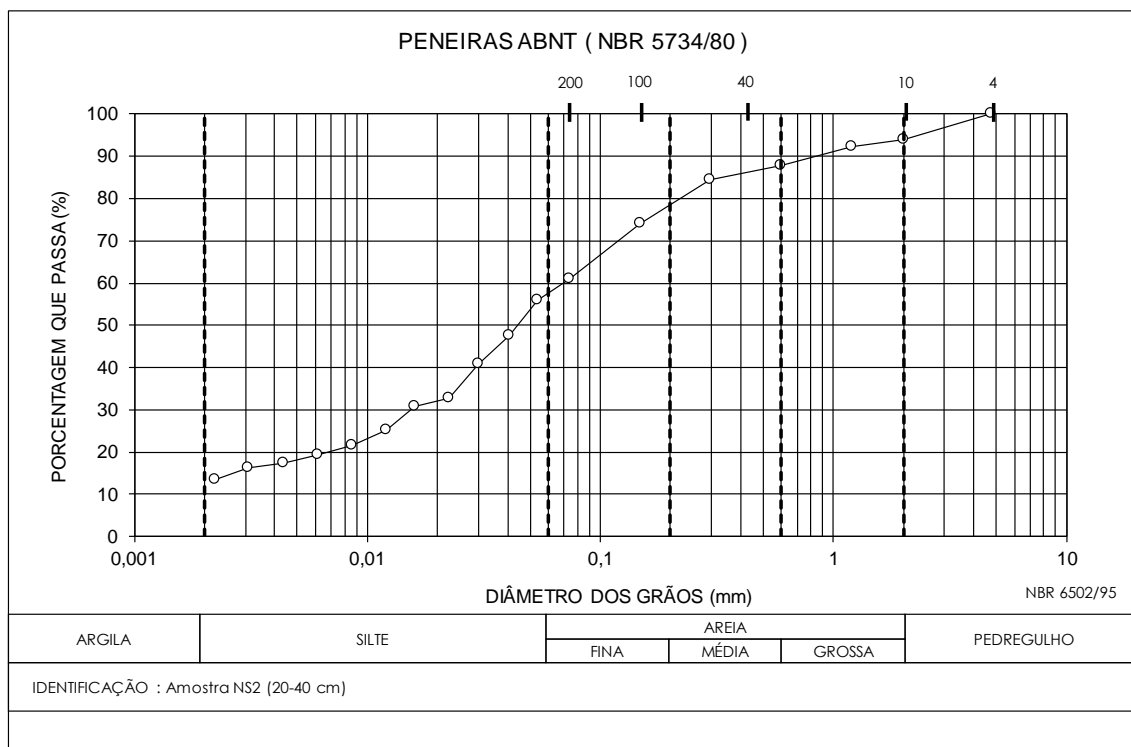


Figura 37 – Curva granulométrica da amostra NS2 (40-60 cm).

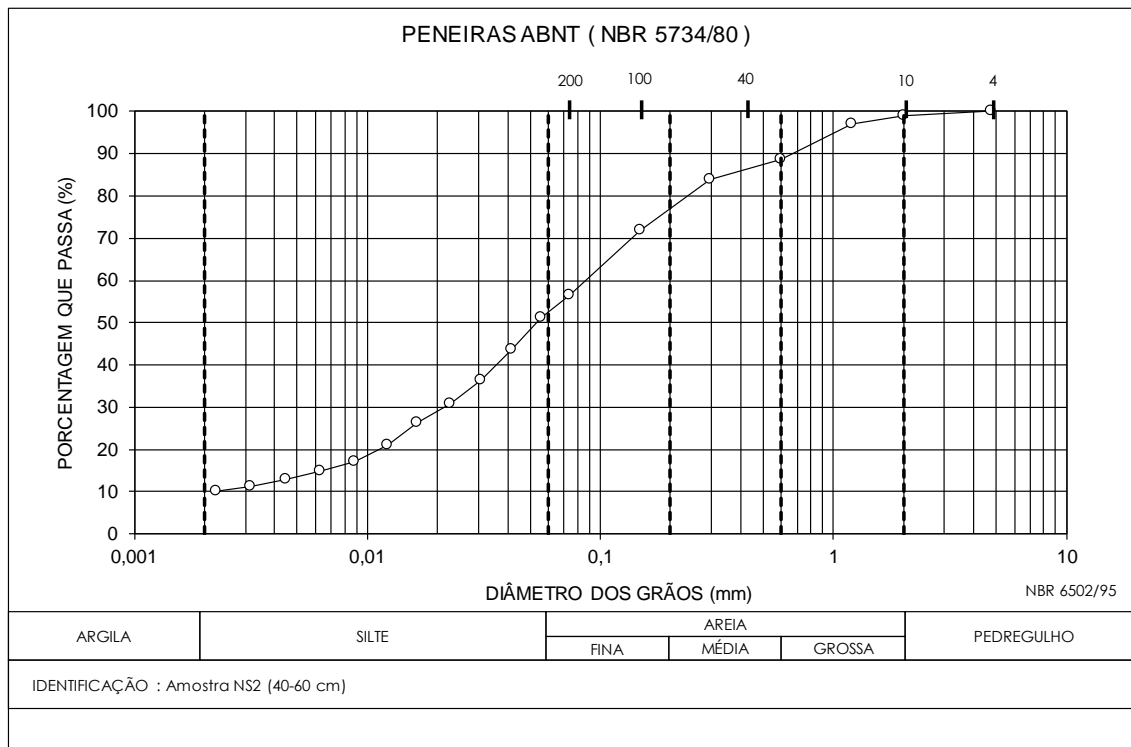


Figura 38 - Curva granulométrica da amostra NS2 (60-80 cm).

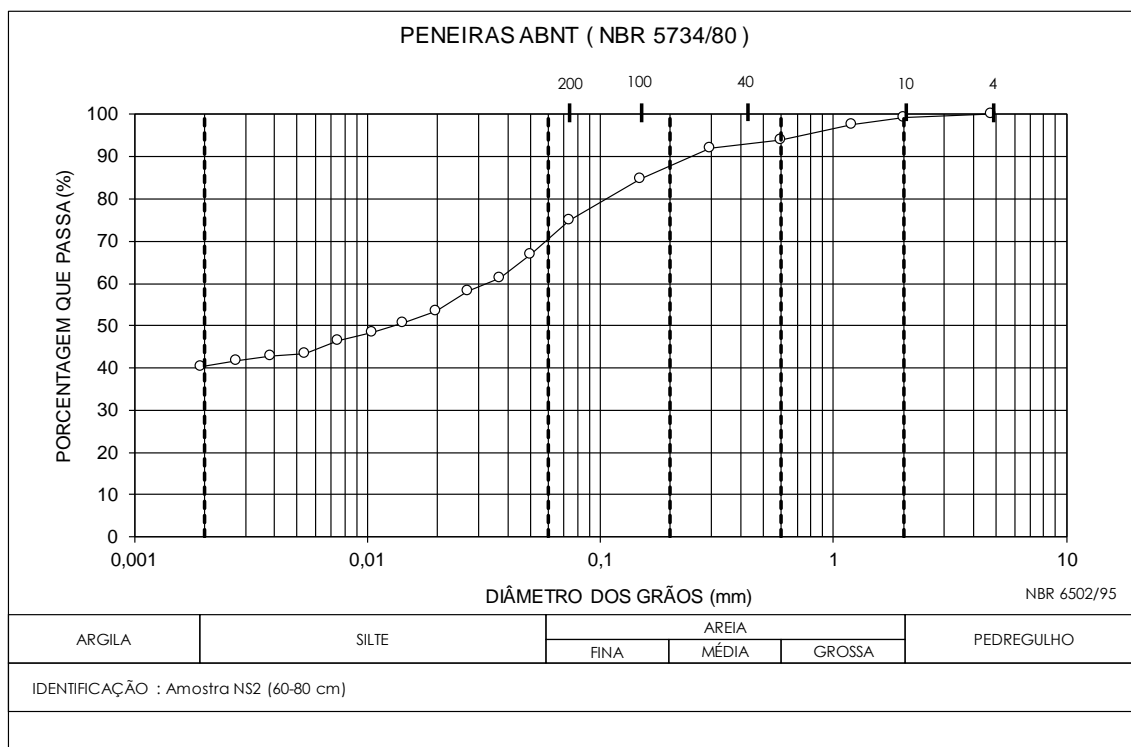


Figura 39 - Curva granulométrica da amostra NS2 (80-100 cm).

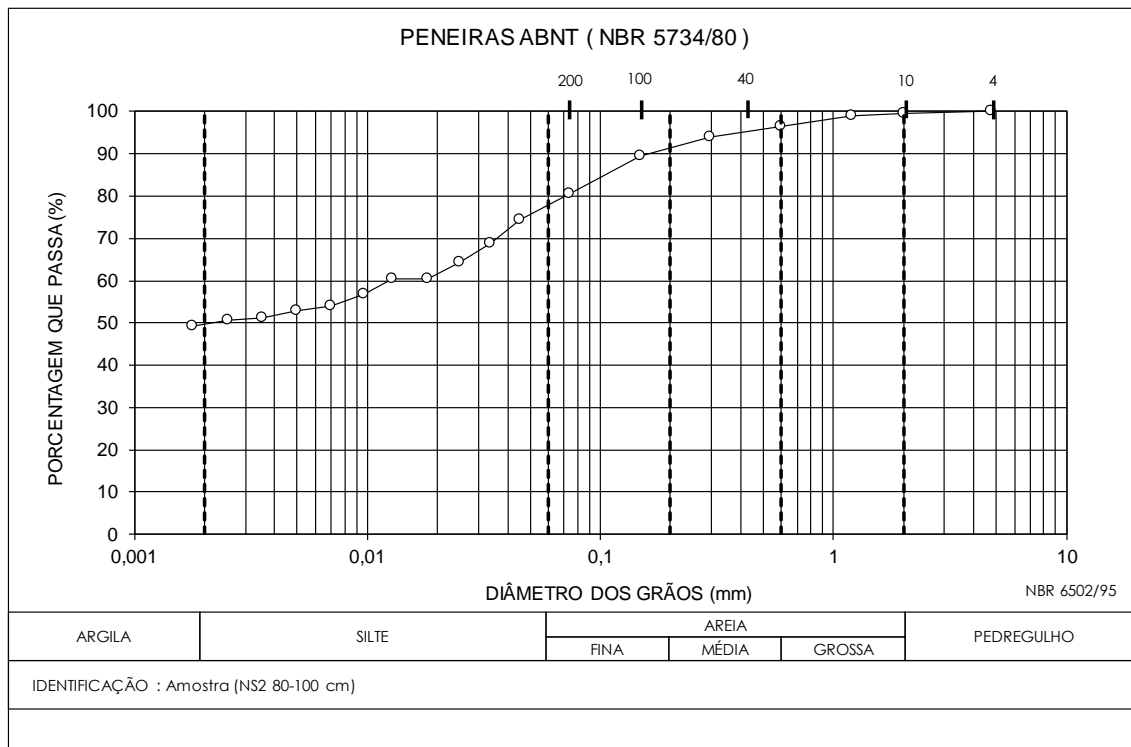


Figura 40 - Curva granulométrica da amostra NS3 (0-20 cm).

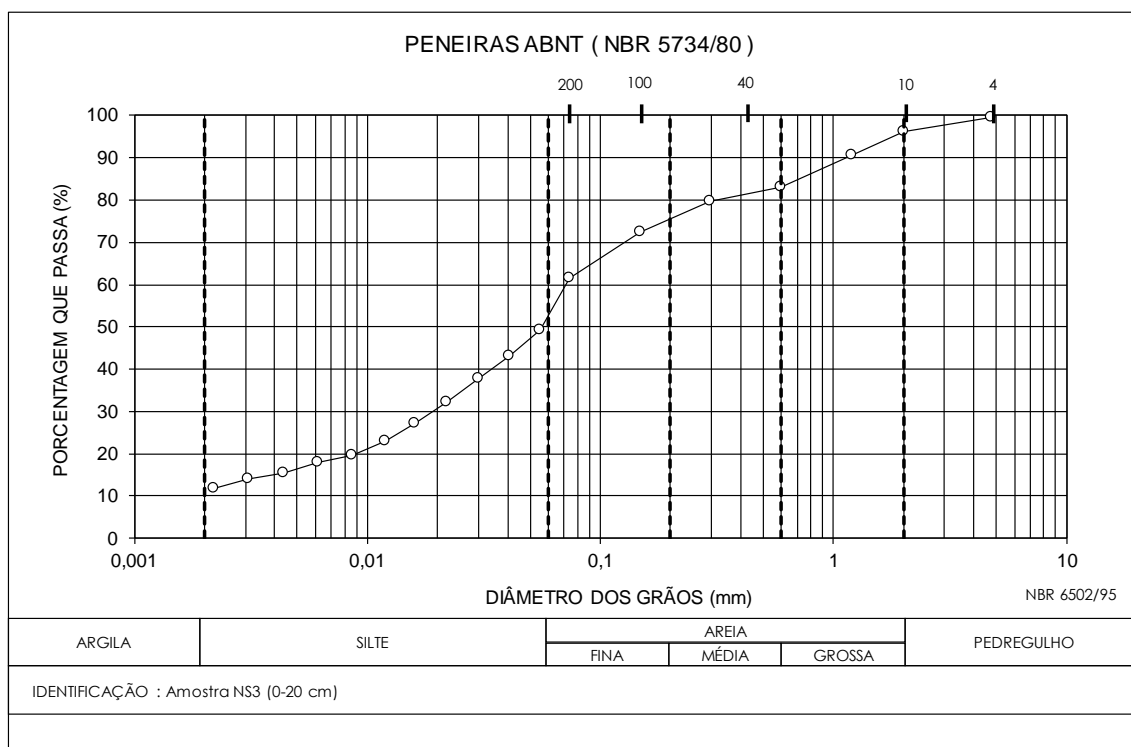


Figura 41 - Curva granulométrica da amostra NS3 (20-40 cm).

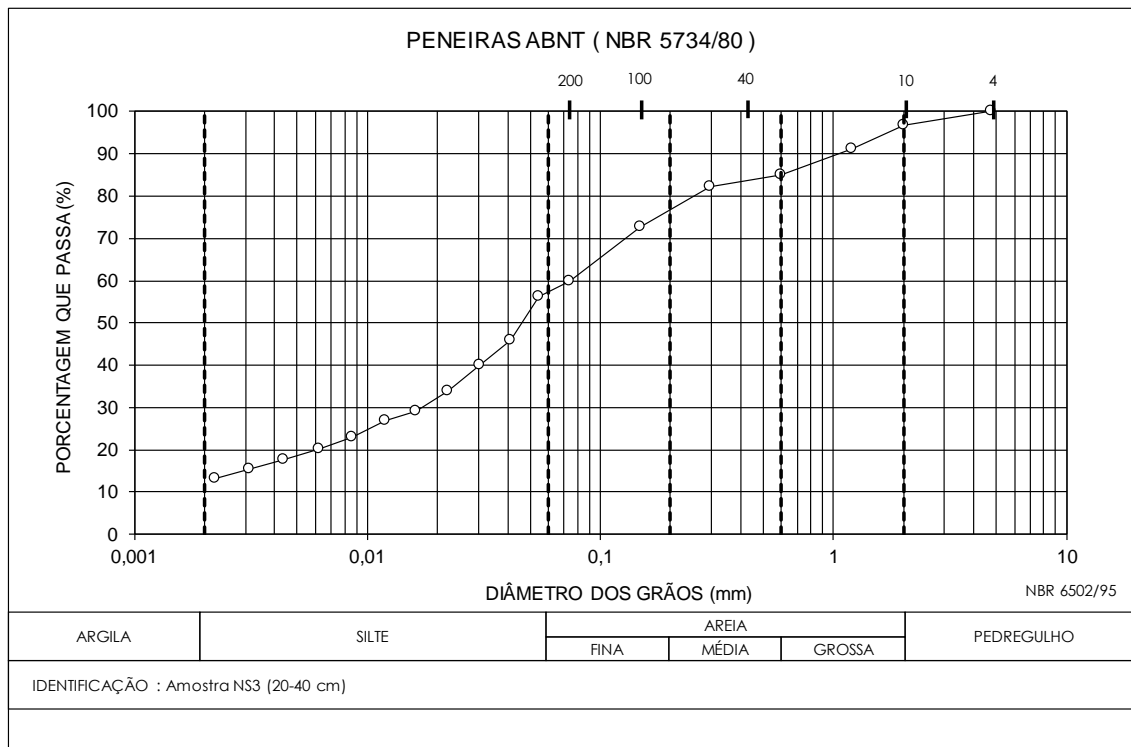


Figura 42 - Curva granulométrica da amostra NS3 (40-60 cm).

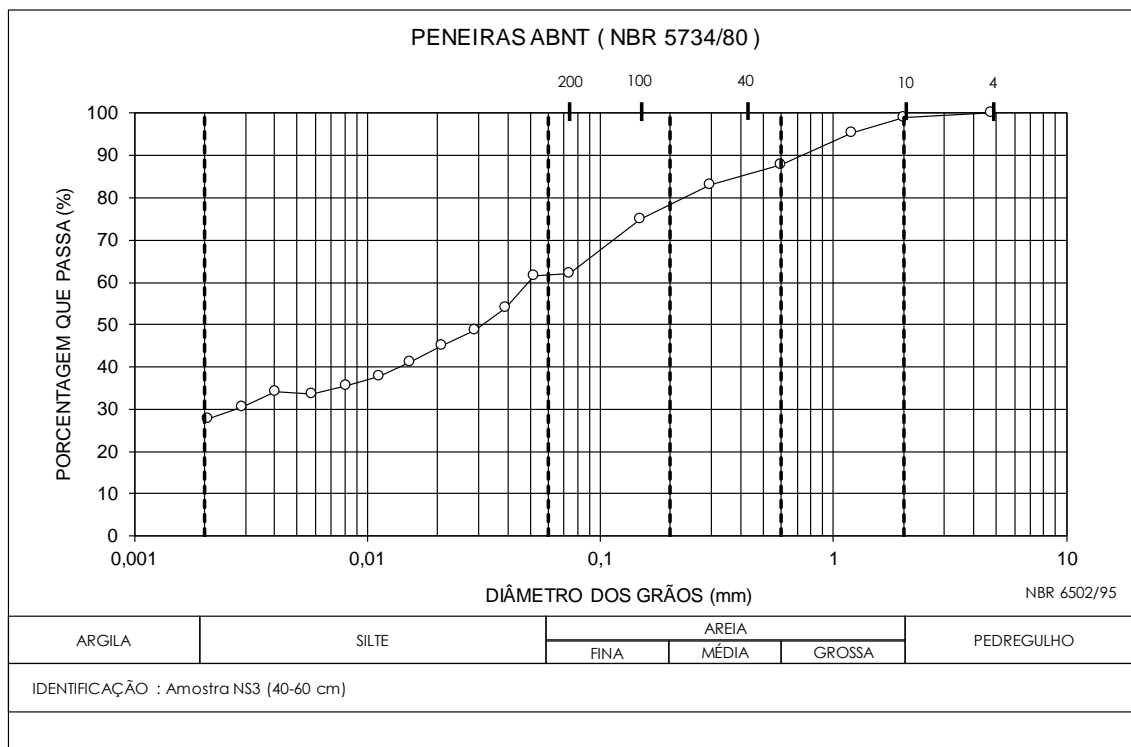


Figura 43 - Curva granulométrica da amostra NS3 (60-80 cm).

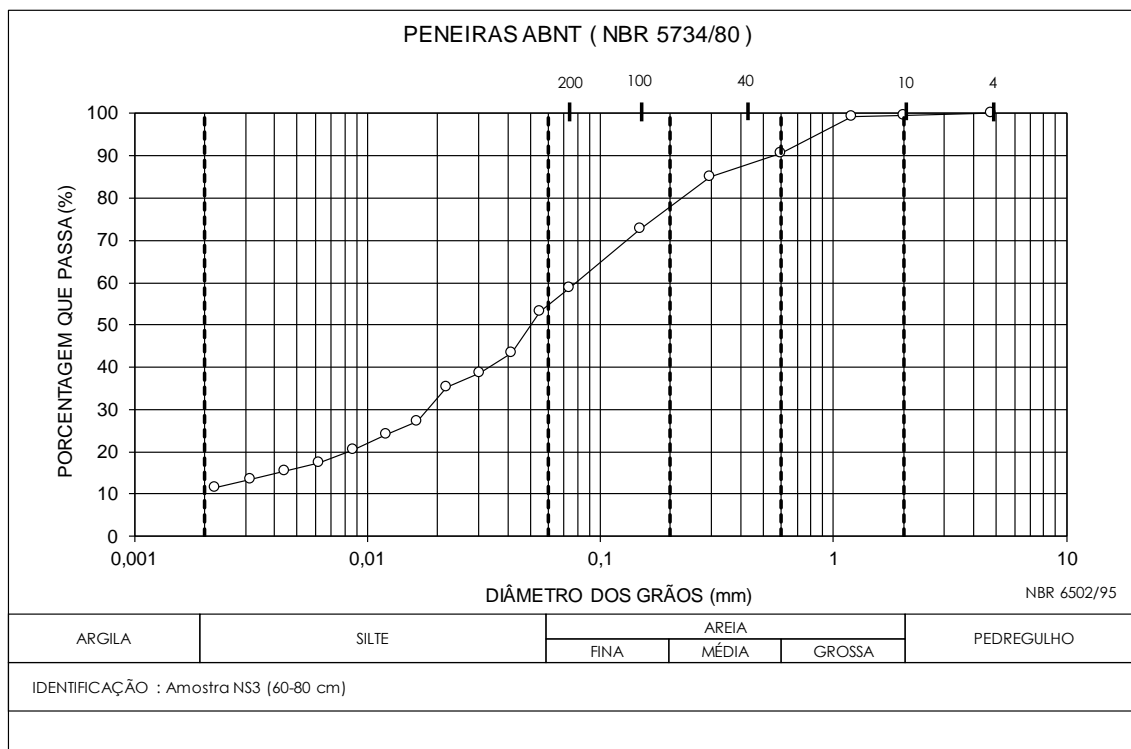


Figura 44 - Curva granulométrica da amostra NS3 (80-100 cm).

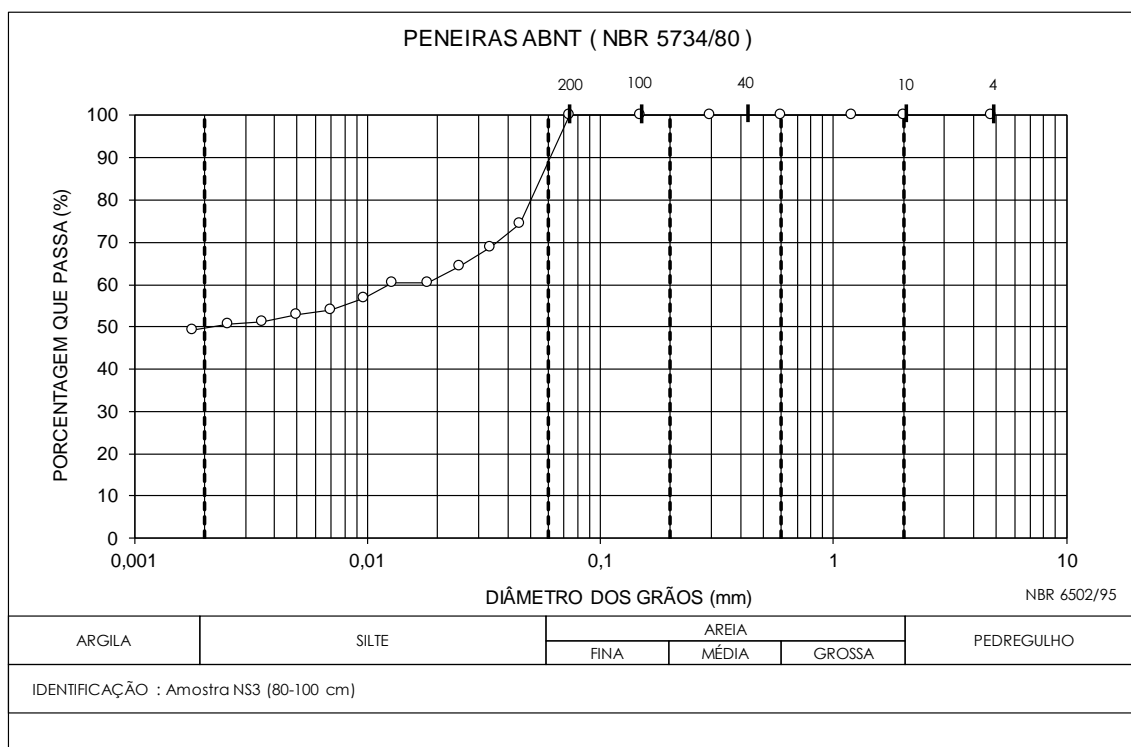


Figura 45 - Curva granulométrica da amostra NS4 (0-20 cm).

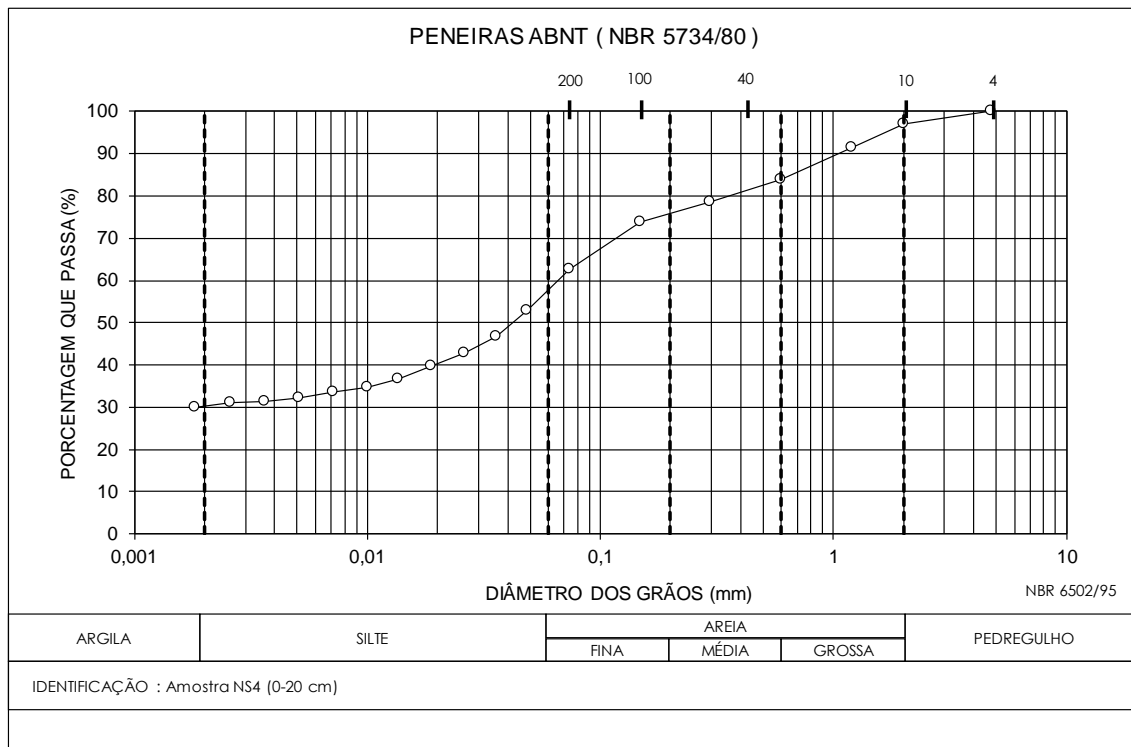


Figura 46 - Curva granulométrica da amostra NS4 (20-40 cm).

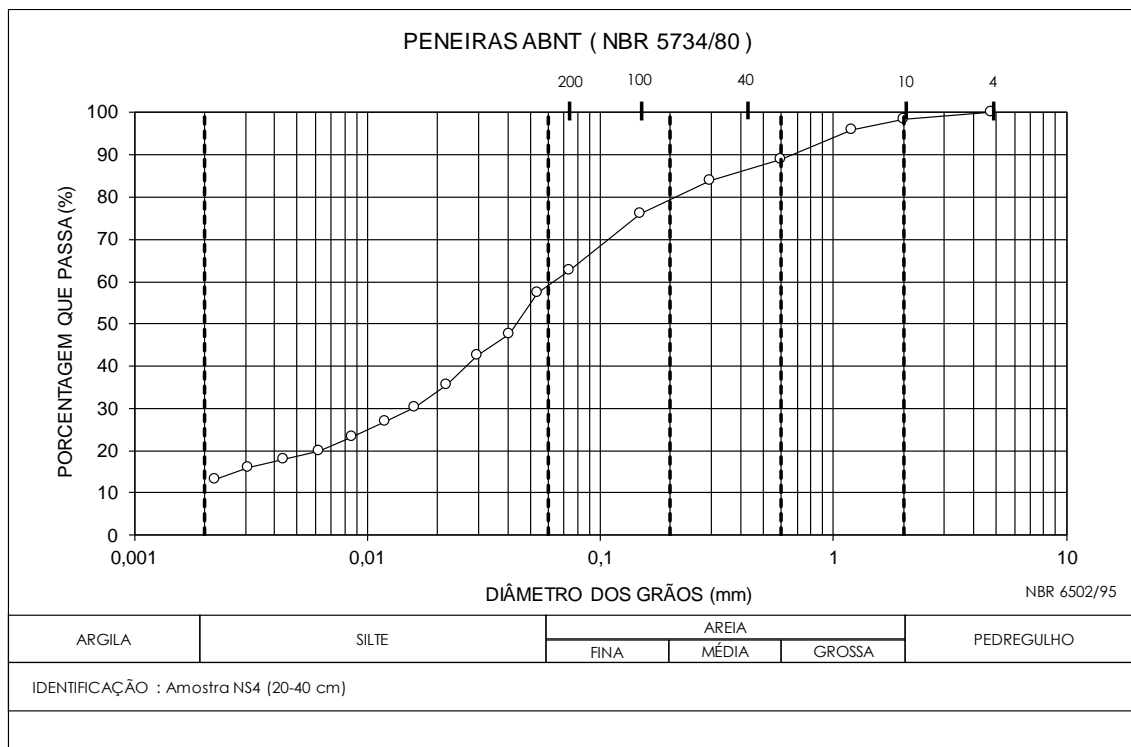


Figura 47 - Curva granulométrica da amostra NS4 (40-60 cm).

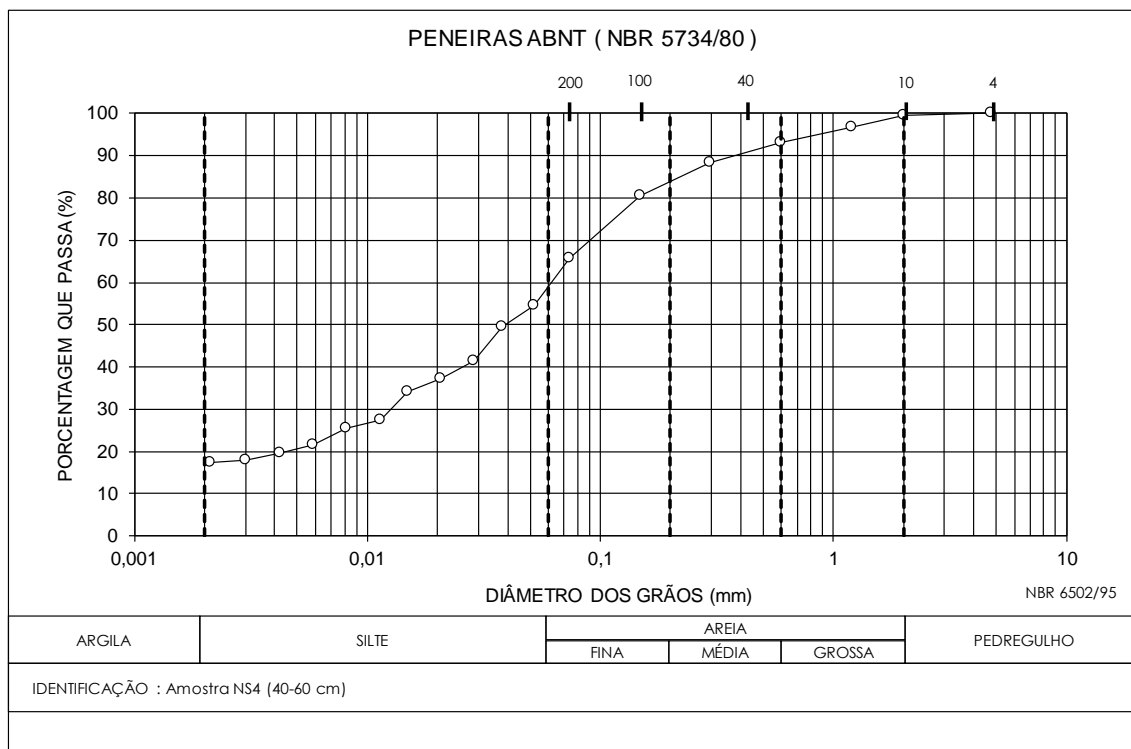


Figura 48 - Curva granulométrica da amostra NS4 (60-80 cm).

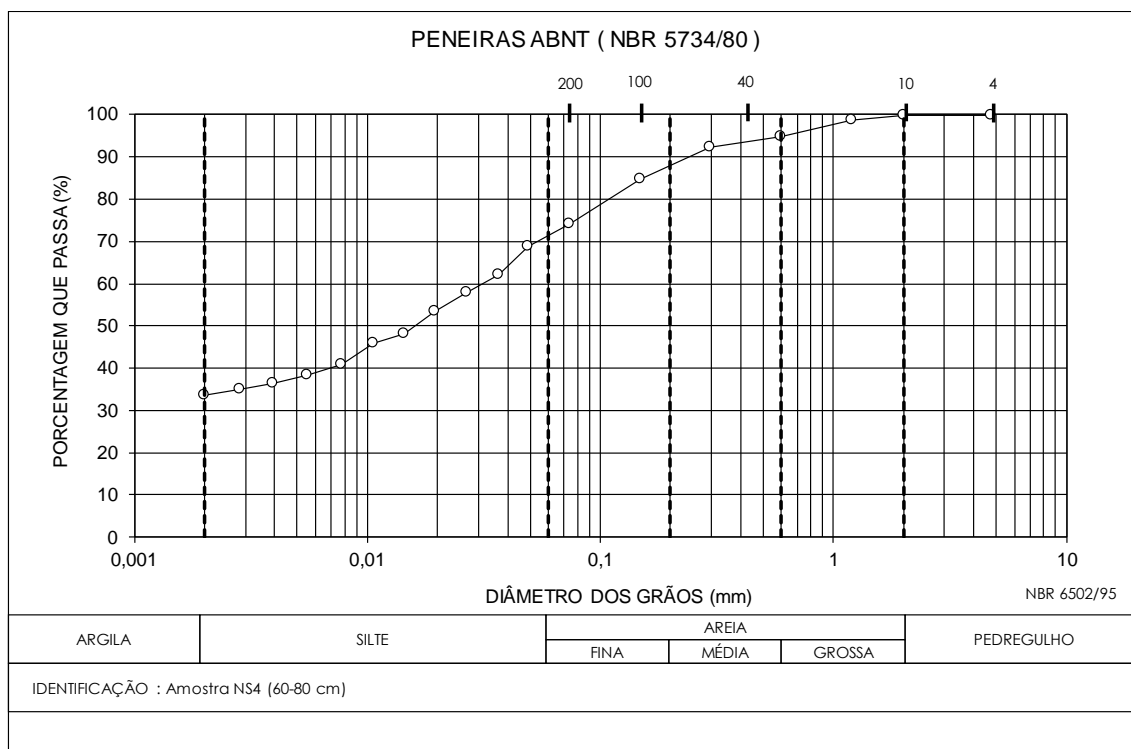


Figura 49 - Curva granulométrica da amostra EW1 (0-20 cm).

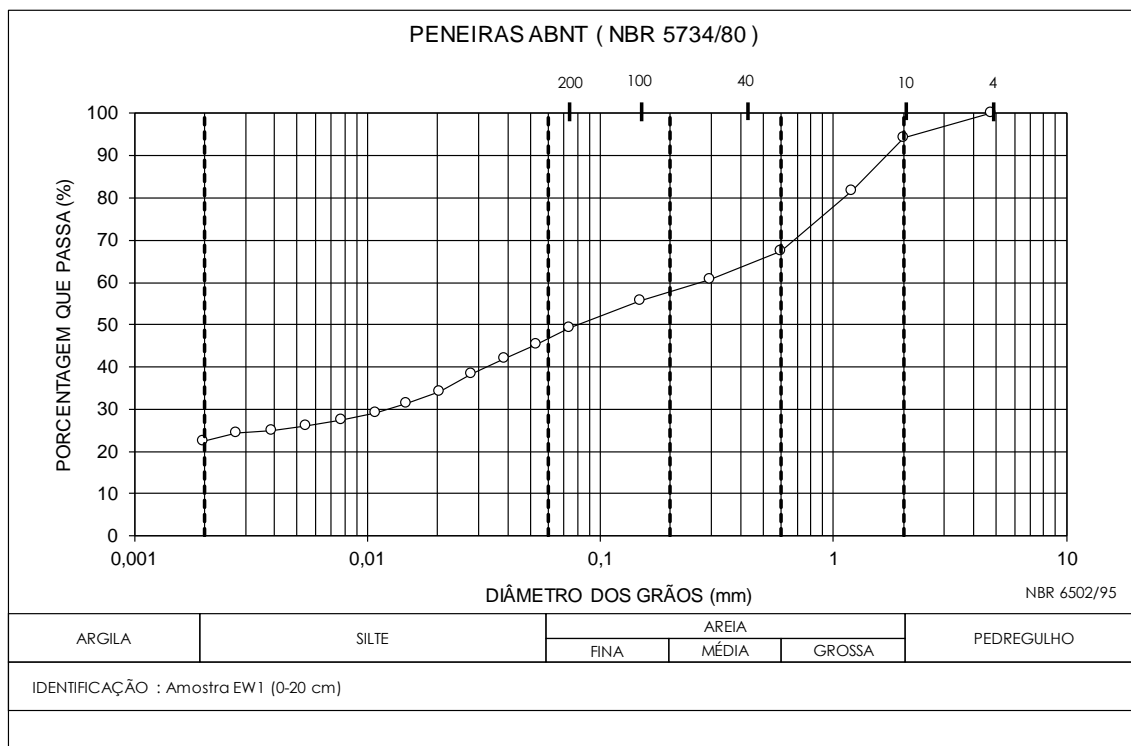


Figura 50 - Curva granulométrica da amostra EW1 (20-40 cm).

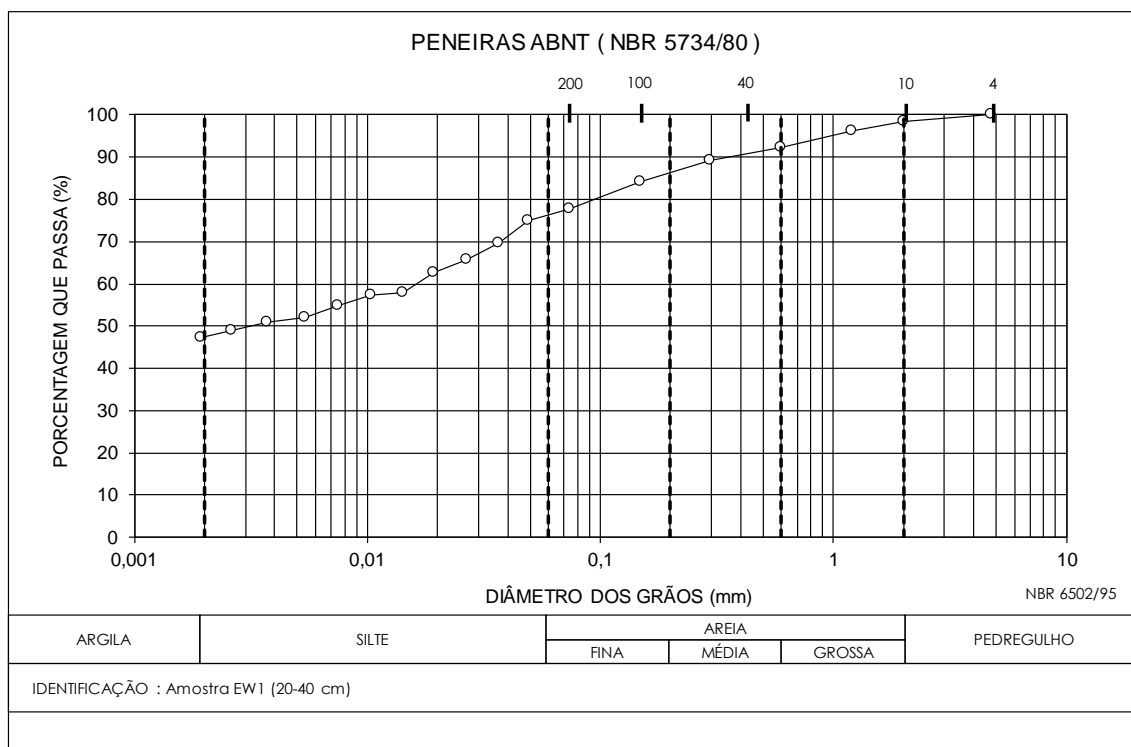


Figura 51 - Curva granulométrica da amostra EW2 (0-20 cm).

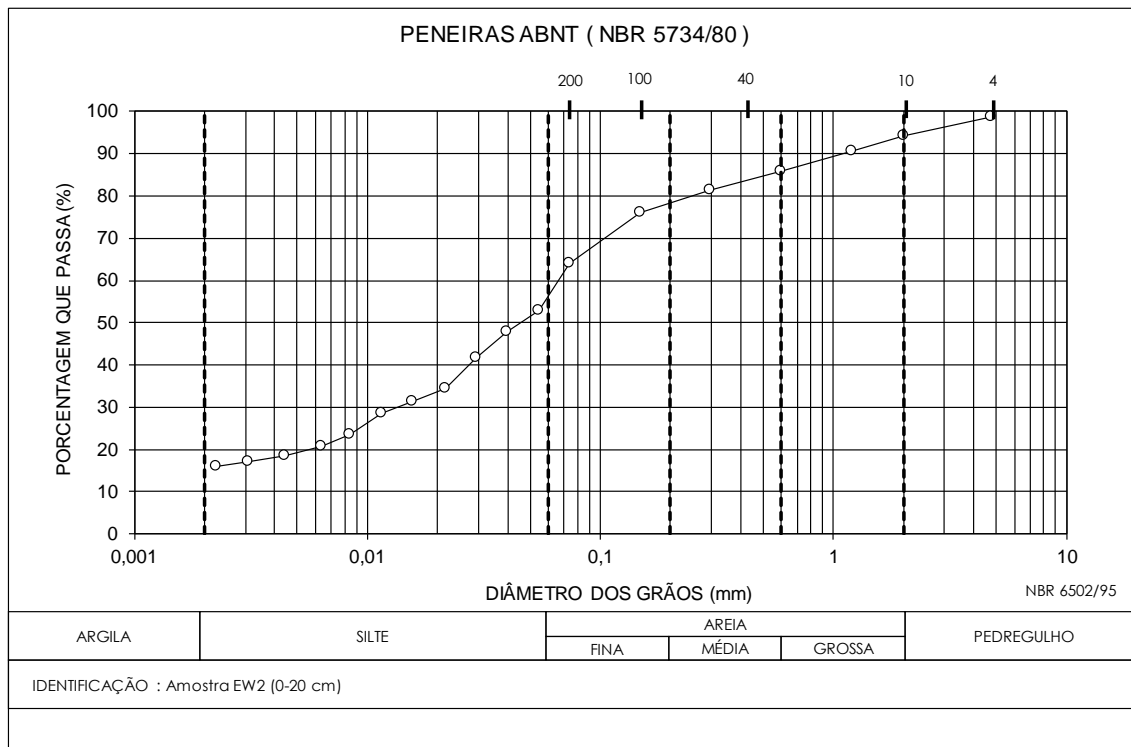


Figura 52 - Curva granulométrica da amostra EW2 (20-40 cm).

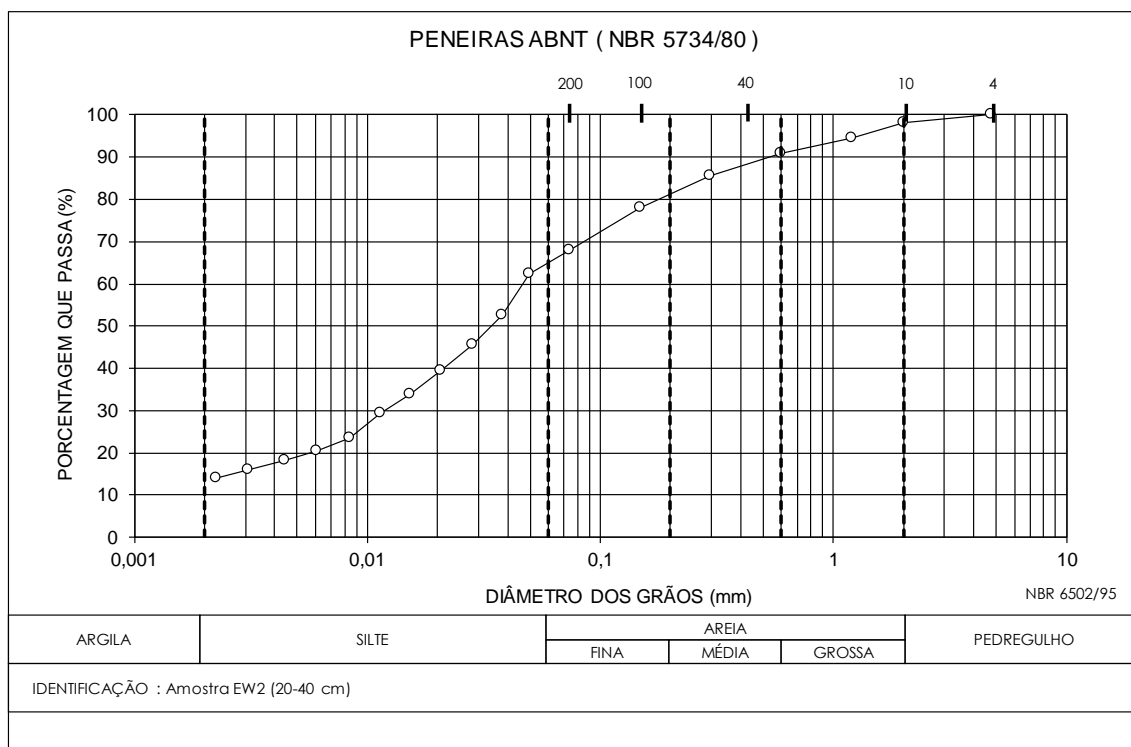


Figura 53 - Curva granulométrica da amostra EW2 (40-60 cm).

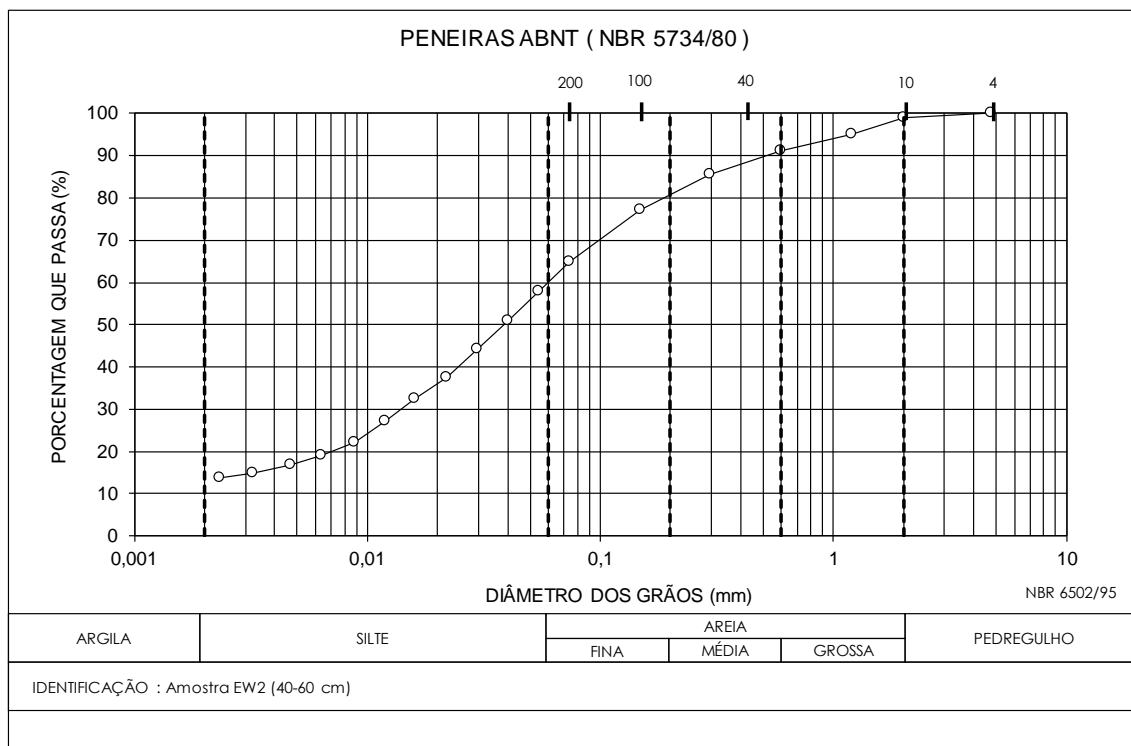


Figura 54 - Curva granulométrica da amostra EW3 (0-20 cm).

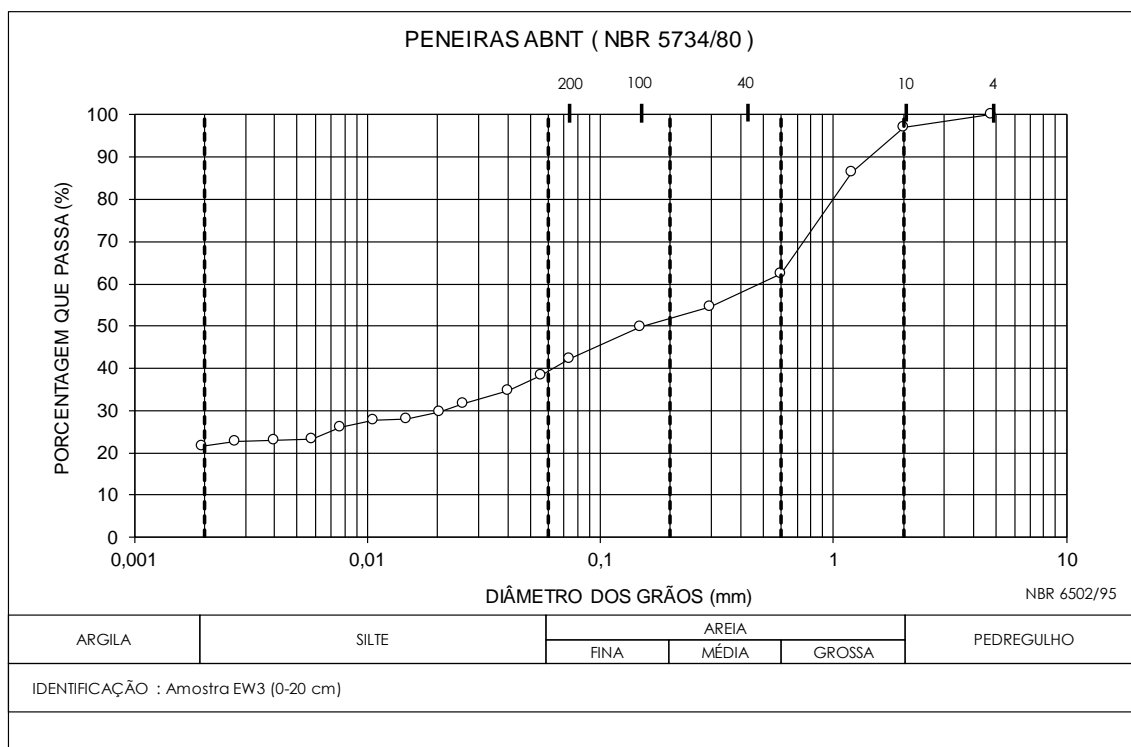


Figura 55 - Curva granulométrica da amostra EW3 (20-40 cm).

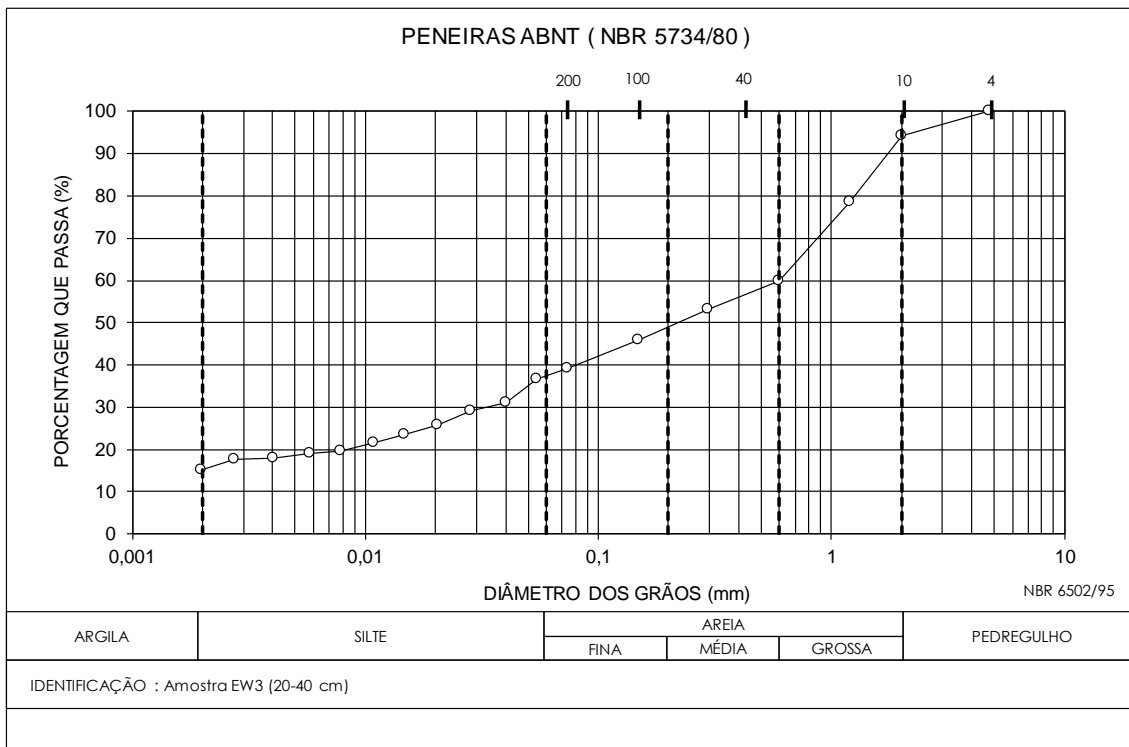


Figura 56 - Curva granulométrica da amostra EW4 (0-20 cm).

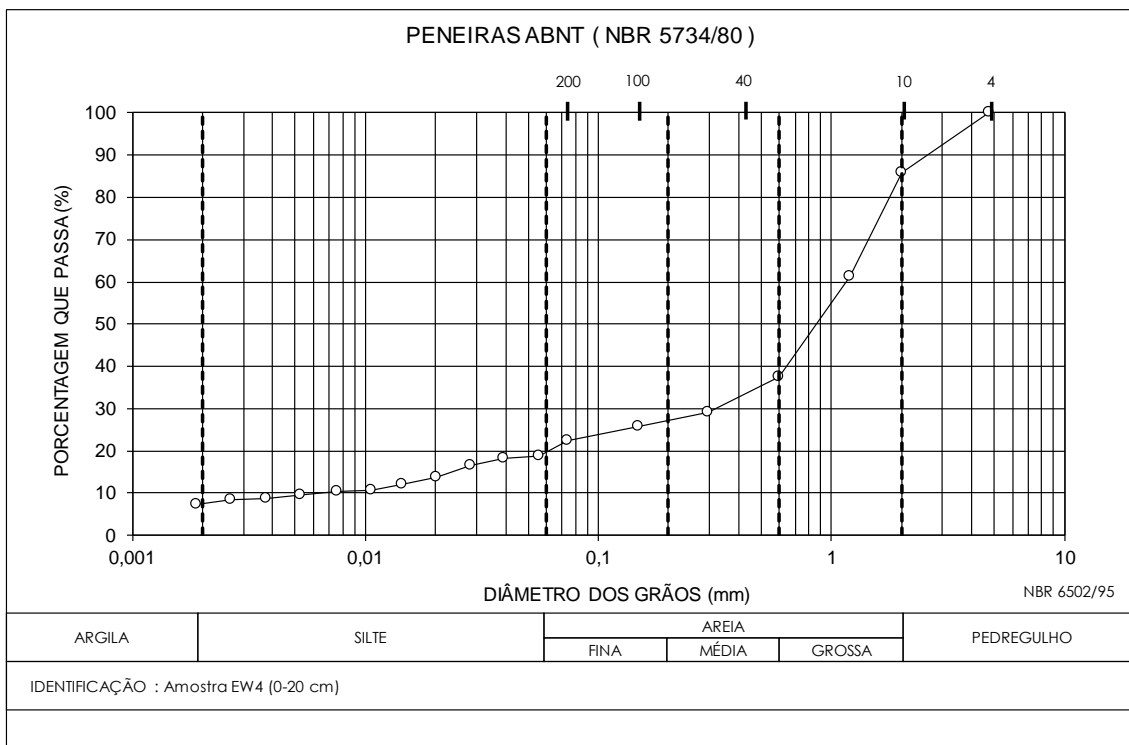


Figura 57 - Curva granulométrica da amostra EW4 (20-40 cm).

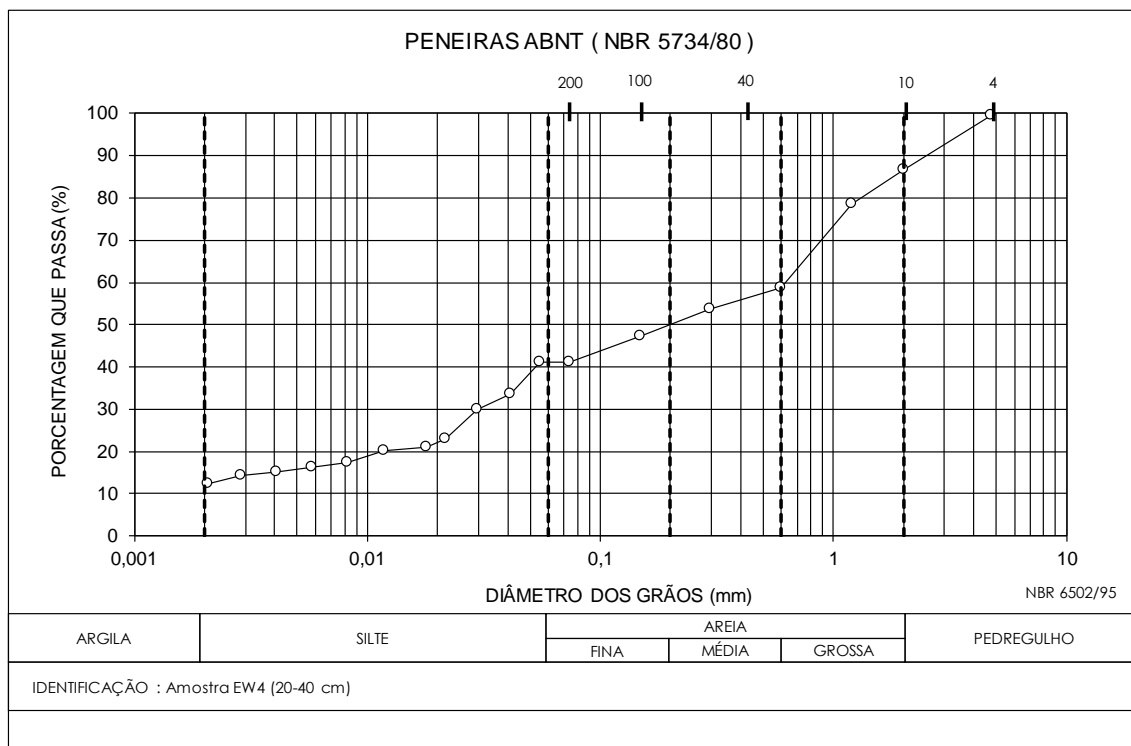


Figura 58 - Curva granulométrica da amostra EW4 (40-60 cm).

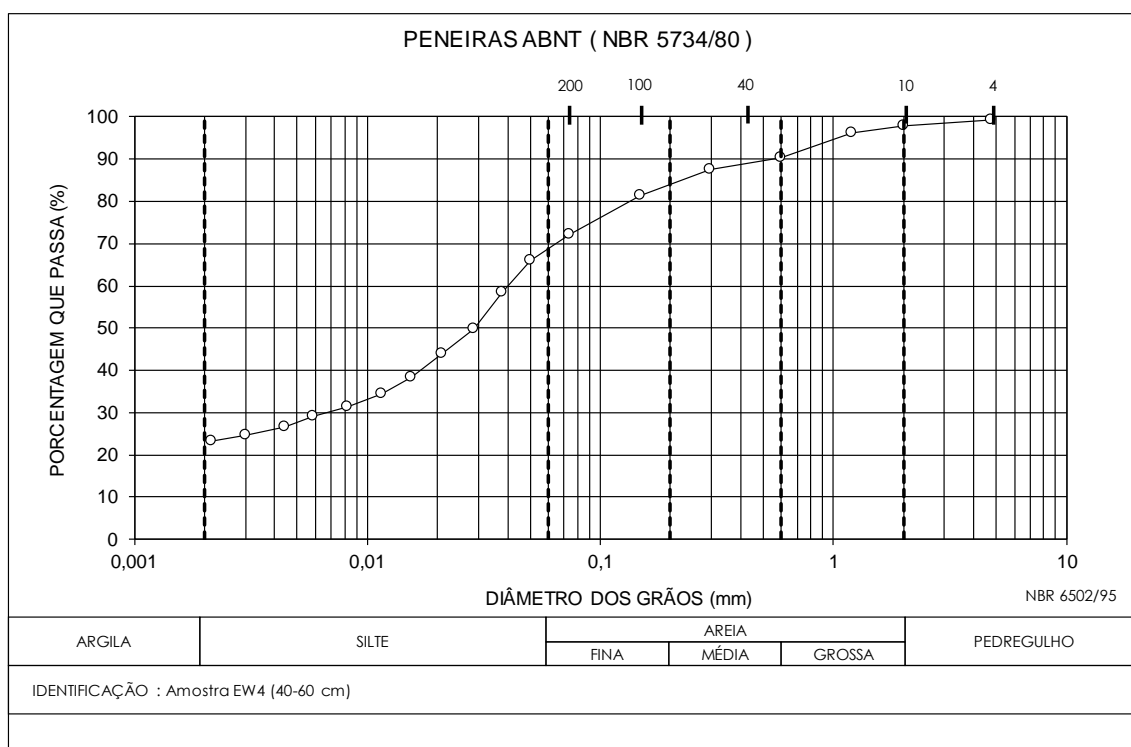


Figura 59 - Curva granulométrica da amostra EW5 (0-20 cm).

