



AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO NA ESTRADA DE TERRA LOCALIZADA NAS PROXIMIDADES DA USINA PLUMBUM-PR

Giulia Meneguel Coltro¹ (IC), Profa. Dra. Valéria G. S. Rodrigues¹, Prof. Dr. Joel B. Sígolo²

1 – Departamento de Geotecnia, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – EESC/USP, São Carlos – SP, giulia.coltro@usp.br, valguima@usp.br

2 – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo – São Paulo.

Resumo: A empresa Plumbum atuou na região de Adrianópolis (PR) no beneficiamento e fundição de minério de Pb de 1945 a 1995. Em função da emissão de poluentes atmosféricos e da disposição inadequada dos resíduos gerados pela usina, a contaminação ambiental e humana foi verificada na região. Em 2007, durante o transporte para um novo local de disposição, parte das escórias depositou-se em um trecho da estrada de terra que interliga a cidade de Adrianópolis (PR) e a empresa. Atualmente, o material permanece disposto no local, representando um risco ambiental e à saúde humana, através da suspensão das partículas finas, que podem, se depositar em hortas e pastos da região e também, serem inalados e ingeridos pelos moradores das vilas vizinhas. Além disso, pode estar ocorrendo a lixiviação dos metais devido às águas pluviais. De acordo com os resultados obtidos, a estrada apresenta potencial para configurar-se como uma nova fonte de contaminação por metais na região, uma vez que, as análises químicas indicaram a presença de metais potencialmente tóxicos, principalmente Pb e Zn. Como agravante, as maiores concentrações foram observadas na fração mais fina do solo.

Palavras-chave: *resíduos de mineração, metais potencialmente tóxicos, chumbo, contaminação.*

ASSESSMENT OF CONTAMINATION ON THE LAND ROAD LOCATED NEAR THE PLUMBUM-PR

Abstract: The company Plumbum operated in the Adrianópolis (PR) region with processing and smelting of Pb from 1945 to 1995. Due to the emission of atmospheric pollutants and the inadequate disposal of the waste generated by the plant, environmental and human contamination was verified in the region. In 2007, during the transportation to a new local of disposal, part of the slag was deposited on a stretch of dirt road that connects the city of Adrianópolis (PR) and the company. Currently, the material remains on the road, representing an environmental and human health hazard, through the suspension of fine particles, which can be deposited on surrounding gardens and pastures and also be inhaled and ingested by the local residents. In addition, it may be occurring metal leaching due to rainwater. According to the results, the road has the potential to be a new source of contamination by metals in the area, since the chemical analyses verified the occurrence of potentially toxic metals, mainly Pb and Zn. As an aggravating factor, the highest concentrations were observed in the fine fraction of the sample.

Keywords: *Mining waste, potentially toxic metals, lead, contamination.*

Introdução

A região do Vale do Ribeira foi um importante polo de extração e beneficiamento de chumbo (Pb) no Brasil, com nove minas e uma usina de beneficiamento e fundição, distribuídos no Estado do Paraná e no Estado de São Paulo. A usina Plumbum S/A Indústria Brasileira de Mineração, se instalou em 1945 no município de Adrianópolis (PR), sendo que a mesma operou até 1995, quando suas atividades foram paralisadas (Guimarães e Sígolo 2008).

Ao longo dos 50 anos de funcionamento, a usina gerou como resíduos do processamento e fundição, os rejeitos do beneficiamento e as escórias de fundição. Estes resíduos foram dispostos de forma inadequada por vários anos. Inicialmente, tais resíduos foram lançados diretamente no rio Ribeira. A partir de 1991, as escórias foram dispostas na forma de pilhas, diretamente sobre o solo, estando expostas aos agentes intempéricos (Guimarães 2007). Em 2007, parte da escória foi transferida para o aterro de resíduos sólidos, localizado a 50 m do antigo depósito. Atualmente, é possível encontrar as escórias na estrada de terra que liga Adrianópolis (PR) a empresa Plumbum.

A escória disposta de forma inadequada se destaca como um importante problema ambiental, uma vez que, diversos estudos têm demonstrado o potencial de liberação de metais potencialmente tóxicos no ambiente a partir deste material (Gee et al. 1997; Sobanska et al. 2000; Ettler et al. 2001; Ettler et al. 2002; Lottermoser 2002; Navarro et al. 2008; Sueoka e Sakakibara 2013).

O termo metais potencialmente tóxicos se refere aos metais não biodegradáveis, que se acumulam ao longo das cadeias tróficas, afetando os organismos vivos (Oliveira e Silva 2013). A contaminação humana por Pb pode ocorrer por meio da ingestão de água e alimentos, assim como, pela inalação (Cunha et al. 2005). No caso das crianças, a ingestão direta de partículas de poeira e solo que ficaram aderidas às mãos é uma importante rota de exposição (Davies et al. 1990).

Em seu estudo, Cunha et al. (2005) concluiu que a fonte principal de contaminação nas crianças residentes próximas a usina Plumbum seria o solo, contendo partículas das emissões gasosas e dos resíduos da usina. As crianças que brincavam ao ar livre apresentaram níveis mais elevados de Pb, demonstrando assim, que a ingestão e inalação de solo e poeira pode ser uma rota expressiva. Em complemento, Bosso e Enzweiler (2008) citam observações frequentes na região, que podem colaborar para que a contaminação aconteça: portas e janelas das casas abertas, solo exposto, sem nenhum material de pavimentação e crianças brincando ao ar livre.

Nesse sentido, a estrada de terra pode ter se tornado uma nova fonte de contaminação de Pb nas proximidades da empresa Plumbum (PR), visto que as partículas constituintes da estrada podem estar sendo ingeridas, principalmente pelas crianças que utilizam o local (esse material contém escórias de diferentes granulometrias, conforme comprovado em campanha de campo). Além disso, com a circulação de automóveis, as partículas finas podem ser suspensas e podem se depositar em hortas da região e também, serem inaladas pelas pessoas que circulam no local.

Neste contexto, o objetivo principal desta pesquisa foi avaliar a possível contaminação do material coletado na estrada, na frente da usina Plumbum.

Experimental

As amostras foram coletadas, em maio de 2015, na estrada de terra que liga a usina Plumbum com o município de Adrianópolis (PR), em frente da empresa Plumbum, em uma área de 1 m². Após a coleta, a amostra foi preparada para os diversos ensaios e testes laboratoriais, através de secagem em estufa a 40°C, até massa constante, seguida de homogeneização e quarteamento (pelo método de pilhas alongadas).

Na amostra total foram realizados os seguintes ensaios: pH, potencial de oxido-redução (Eh), condutividade elétrica (CE), teor de matéria orgânica (MO), extração sequencial conforme metodologia proposta por Silveira et al. (2006), fluorescência de raios-X (FRX), ensaio de lixiviação e ensaio de solubilização.

Como o local de estudo é uma estrada, alguns processos específicos, influenciados diretamente pelo tamanho das partículas, podem ocorrer e intensificar o risco de contaminação humana, como a suspensão de partículas com metais potencialmente tóxicos em sua composição pelo tráfego de veículos e a aderência das mesmas nas mãos das pessoas.

Diante disso, optou-se por separar a amostra total em 13 frações granulométricas: 2,83 mm; 2 mm; 1,41 mm; 1,00 mm; 0,84 mm; 0,589 mm; 0,42 mm; 0,297 mm; 0,210 mm; 0,149 mm; 0,105 mm; 0,074 mm. Além disso, a partir da constatação de Sampaio (2011), que a escória de fundição

também apresentavam, em sua maioria, caráter magnético, procedeu-se com a separação de cada fração, por meio da utilização de um ímã, em duas porções (não magnética e magnética). Essas separações foram realizadas visando avaliar a influência da escória nas diferentes frações do solo que compõem a estrada de terra.

Para essas amostras, foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com energia dispersiva (EDS) e fluorescência de raios-X (FRX).

Resultados e Discussão

A amostra analisada é constituída predominantemente por Si (12%), K (4,5%), Ca (4,4%) e Fe (2,7%). Entre os elementos secundários, destaca-se a ocorrência de Pb e zinco (Zn) em concentrações elevadas: 1.174,56 mg/kg e 991,17 mg/kg, respectivamente. Esses elementos são metais potencialmente tóxicos tipicamente associados com as escórias de fundição de minérios de Pb. Também foram detectados outros metais potencialmente tóxicos, como: As, Cd, Cu, Cr e Ni.

Para os ensaios de solubilização e lixiviação, verificou-se concentrações de Pb acima das concentrações estipuladas na norma ABNT NBR 10.004, que dispõe sobre a classificação dos resíduos sólidos no Brasil. O teor de cádmio (Cd) obtido no ensaio de solubilização também extrapolou os padrões estabelecidos nesta norma. Com isso, o solo coletado na estrada de terra foi classificado como resíduo Classe I (Perigoso não inerte).

Os problemas ambientais causados pela disposição inadequada da escória podem envolver a contaminação do solo, águas superficiais e subterrâneas, dependendo da mobilidade alcançada pelo contaminante no ambiente. Nesse sentido, os parâmetros físico-químicos e o teor de matéria orgânica (MO) influenciam a mobilidade ou a retenção dos metais potencialmente tóxicos (Tabela 1). Para a amostra analisada, notou-se elevado valor de pH, o que possivelmente, deve estar sendo influenciado pelas rochas carbonáticas da região. O Eh do material analisado foi considerado oxidante. Quanto à condutividade elétrica, o valor obtido foi um pouco elevado (437 μ S/cm), indicando a presença de sais dissolvidos. Já o teor de matéria orgânica foi baixo.

Tabela 1 – Valores médios obtidos para os parâmetros físico-químicos e matéria orgânica.

	pH	Eh (mV)	CE (μ S/cm)	Matéria Orgânica (%)
Média	8,4	+155,67	437,00	3,01

Segundo Hettiarachchi e Pierzynski (2004), os estudos *in vivo* relacionados com a ingestão de partículas de Pb adotam que uma partícula de até 100 μ m adere-se facilmente na mão das crianças, contudo, frações de solo de até 250 μ m são consideradas adequadas para exprimir o tamanho das partículas ingeridas. Em relação à porção inalada, segundo Bright et al. (2006), apenas os grãos com dimensão inferior a 10 μ m alcançam os pulmões, sendo que as partículas maiores são retidas no trato respiratório superior e ingeridas.

Assim, visando avaliar os riscos de contaminação humana, realizou-se a caracterização geoquímica nas diferentes frações que compõem a amostra coletada nas proximidades da empresa Plumbum (frações granulométricas, magnéticas e não magnéticas).

A caracterização por meio do ensaio de FRX demonstrou maiores porcentagens de silício e potássio nas amostras não magnéticas, enquanto, o ferro, zinco e chumbo se encontram em grandes quantidades nas amostras magnéticas. Ademais, a morfologia das partículas foi analisada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), de modo que, observou-se nas amostras magnéticas a predominância de grãos com uma aparência porosa e forma irregular (morfologia típica das partículas de escória).

As diferenças observadas nos ensaios de FRX e MEV entre a porção magnética e não magnética das frações confirmam a presença da escória na amostra e o fato de que a escória produzida pela usina Plumbum é, em sua maior parte, magnética. Da mesma forma, conclui-se que

a porção não magnética é formada prioritariamente por minerais, apesar de apresentar grãos de escórias isolados.

Na análise granulométrica da amostra, foi possível verificar que há uma predominância da fração fina, sendo 25% da massa total representada por partículas de dimensões inferiores a 250 μm . As partículas menores que 74 μm representaram apenas 2% em massa da amostra total.

Dentre as amostras magnéticas, observou-se as maiores porcentagens de metais potencialmente tóxicos na fração fina, sendo a mais crítica a fração de 0,210 mm (Figura 1). Este fator contribui para contaminação humana, uma vez que, as partículas finas são mais facilmente ingeridas.

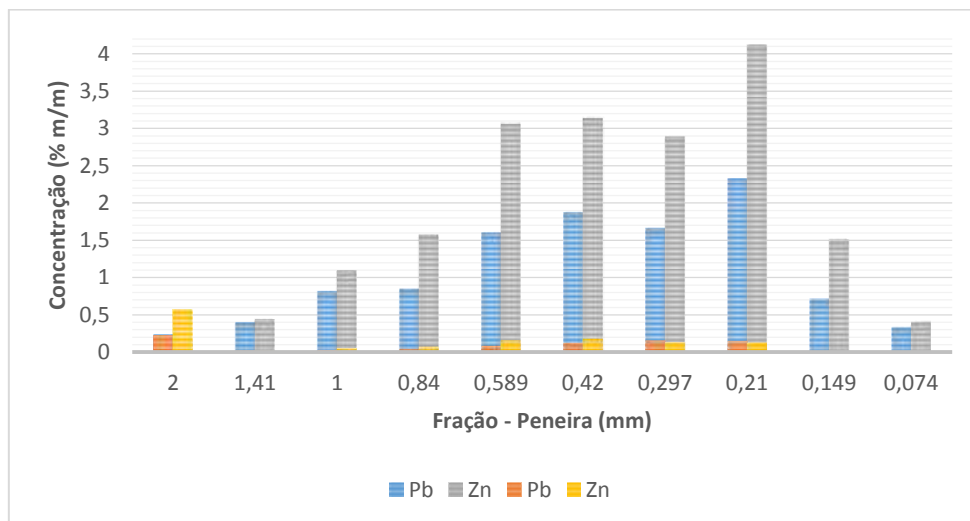


Figura 1 - Gráfico das concentrações de Pb e Zn em cada fração, porção magnética e não magnética.

Além dos ensaios anteriormente descritos, também foram realizados ensaios de extração sequencial, visando avaliar a mobilidade dos metais potencialmente tóxicos. Assim, observou-se que o chumbo se encontra associado principalmente aos óxidos de Fe cristalinos e à fração residual, indicando possivelmente uma baixa mobilidade deste contaminante. Da mesma forma, o Zn está associado majoritariamente aos óxidos de Fe cristalinos, indicando baixa mobilidade. Por outro lado, o cádmio apresenta uma grande porcentagem nas duas frações mais móveis e biodisponíveis.

Conclusões

De modo geral, as concentrações de Pb (1.174,56 mg/kg) e Zn (991,17 mg/kg) na amostra total foram elevadas. Além do Pb e Zn, foram detectados outros metais potencialmente tóxicos, como: As, Cd, Cu, Cr e Ni. Nesse sentido, os ensaios de lixiviação e solubilização demonstraram que esses elementos podem ser liberados ao ambiente. Dos metais potencialmente tóxicos analisados, o Cd é o metal que está ligado com as frações mais móveis, podendo estar mais biodisponível e causando efeitos adversos na biota da região. Ademais, a predominância da fração fina na amostra e das altas concentrações dos metais potencialmente tóxicos nestas frações são fatores preocupantes, uma vez que, contribuem para a contaminação humana, principalmente por meio da ingestão de partículas contaminadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP (Processos 2014/07180-7 e 2016/03011-1).

Referências Bibliográficas

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 10.004: Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro. 71 p. 2004.
- BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J. *Bioaccessible lead in soils, slag and mine wastes from an abandoned mining district in Brazil*. Environmental Geochemical Health, v. 30, p. 219-229, 2008.
- CUNHA, F. G. da; FIGUEIREDO, B. R.; PAOLIELLO, M. B.; CAPITANI, E. M. de; SAKUMA, A. M. *Human and Environmental Lead Contamination in the Upper Ribeira Valley southeastern Brazil*. TERRAE, 2 (1-2): 28-36, 2005.
- DAVIES, D. J. A.; THORNTON, I.; WATT, J.; CULBARD, E. B.; HARVEY, P. G.; DELVES, H. T.; SHERLOCK, J. C.; SMART, G. A.; THOMAS, J. F. A.; QUINN, J. M. *Lead intake and blood lead in two year old UK urban children*. Science of the Total Environment, v. 90, p. 13-29, 1990.
- ETTLER, V.; LEGENDRE, O.; BODÉNAN, F.; TOURAY, J-C. *Primary Phases and Natural Weathering of old Lead-Zinc Pyrometallurgical Slag from Příbram, Czech Republic*. The Canadian Mineralogist, v. 39, p. 873-888, 2001.
- ETTLER, V.; MIHALJEVIC, M.; TOURAY, J.C.; PIANTONE, P. *Leaching of polished sections: an integrated approach for studying the liberation of heavy metals from lead-zincmetallurgical slags*. Bulletin de la Société Géologique de France, v. 173, p. 161-169, 2002.
- GEE, C.; RAMSEY, M. H.; MASKALL, J.; THORNTON, I. *Mineralogy and Weathering Processes in Historical Smelting slags and their Effect on the Mobilisation of lead*. Journal of Geochemical Exploration, v. 58, p. 249-257, 1997.
- GUIMARÃES, V. *Resíduos de Mineração e metalurgia: Efeitos poluidores em Sedimentos e em espécie biomonitora - Rio Ribeira de Iguape - SP*. Dissertação (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.
- GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. *Associação de Resíduos de Metalurgia com Sedimentos em Suspensão - Rio Ribeira de Iguape*. Revista do Instituto de Geociências - USP, v. 8, n. 2, p. 1-10, 2008.
- LOTTERMOSER, B. G. *Mobilization of heavy metals from historical smelting slag dumps, north Queensland, Australia*. Mineralogical Magazine, v. 66, n. 4, p. 475-490, 2002.
- NAVARRO, A.; CARDELLACH, E.; MENDOZA, J. L.; CORBELLÀ, M.; DOMÈNECH, L. M. *Metal mobilization from base-metal smelting slag dumps in Sierra Almagrera (Almería, Spain)*. Applied Geochemistry, v. 23, n. 4, p. 895-913, 2008.
- OLIVEIRA, A. & SILVA, N. (2013) *Determinação da concentração de metais em águas do córrego Barbado, Cuiabá – MT*. Revista de Gestão & Sustentabilidade Ambiental, v. 2, n.1, p. 47- 63.
- SAMPAIO, L. de F. *Avaliação da Liberação e Toxicidade de Metais em Escória de Fundição: O Caso da Plumbum S/A de Adrianópolis (PR)*. Dissertação (Graduação) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2011.
- SOBANSKA, S.; LEDÉSERT, B.; DENELE, D.; LABOUDIGUE, A. *Alteration in soils of slag particles resulting from lead smelting*. C. R. Acad. Sci. Paris, Série Ila 331, p. 271 - 278. 2000.
- SUEOKA, Y.; SAKAKIBARA, M. *Primary Phases and Natural Weathering of Smelting Slag at an Abandoned Mine Site in Southwest Japan*. Journal Minerals, v. 3, p. 412-226, 2013.