

Associação de Resíduos da Metalurgia com Sedimentos em Suspensão - Rio Ribeira de Iguape

Association of Metallurgical Residues in Suspended Sediments in the Ribeira de Iguape River

Valéria Guimarães (valguima@usp.br) e Joel Barbuçiani Sígolo (jbsigolo@usp.br)
¹Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental - Instituto de Geociências - USP
R. do Lago 562, CEP 05508-080, São Paulo, SP, BR

Recebido em 24 de agosto de 2007; aceito em 16 de junho de 2008

Palavras-chave: metais pesados, escória, sedimento e transporte.

RESUMO

Por aproximadamente 40 anos, o Rio Ribeira de Iguape recebeu resíduo oriundo de uma unidade de metalurgia (escória de fundição), produzido e descartado pela empresa Plumbum, localizada em Adrianópolis (Paraná). Para verificar a contribuição dessa escória na contaminação deste rio, foi realizada caracterização físico-química, análise granulométrica, análise química, análise em Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectrômetro de Dispersão de Energia de Raios X (MEV/EDS) e teste de lixiviação. A partir destas análises constatou-se que a escória apresenta caráter magnético e elevados teores de Zn (média de 118.004,33 mg/kg) e Pb (média de 34.018,00 mg/kg). De acordo com os testes executados segundo as normas da ABNT-NBR (1987a, 1987b e 1987c), essa escória foi classificada como pertencente à Classe I (ABNT-NBR, 1987a), por ultrapassar em 34 vezes o valor permitido de Pb (1.000 mg/kg) para deposição de resíduos sólidos em solos, já no teste de lixiviação ela foi considerada resistente ao ataque ácido, sendo o teor extraído de Pb da ordem de 0,46 mg/kg o que é bem inferior ao recomendado. Nos sedimentos em suspensão foram realizadas análises químicas e em MEV/EDS, com o intuito de verificar a associação da escória com esse tipo de sedimento. Os resultados obtidos exibiram a existência de formas arredondadas típicas de atividades de metalurgia, compostas por Pb, Zn, As e Cu. Isso indica que o material lançado nesse rio pela empresa Plumbum está sofrendo transporte, cominuição e incorporação aos sedimentos em suspensão, o que pode vir a gerar uma maior biodisponibilidade deste contaminante para a biota.

Keywords: heavy metals, scoria, sediment and transport.

ABSTRACT

For approximately 40 years, the Ribeira de Iguape River received mining wastes derived from metallurgical slag produced and discharged by Plumbum S/A, a company with an office in Adrianópolis (Paraná-Brazil). In order to verify the contribution of these residues to the river contamination, it was necessary to carry out physical and chemical characterizations such as grain size evaluation, chemical analyses, MEV/EDS exams and leaching tests. The residues are magnetic, and have high Zn (average of 118.004,33 mg/kg) and Pb (average of 34.018,00 mg/kg) concentrations which classifies them in Class I of Solid Residues according to the ABNT-NBR 10.004 norm (1987a) since they exceed by a factor of 34 the allowed Pb concentration (1.000 mg/kg) for deposition of such material. The leaching test, in accordance with the ABNT-NBR 10.005 norm (1987b) showed that this residue resists acid attack. The concentration of extracted Pb was 0.46 mg/kg, well below the recommended value. The sediments in suspension were examined by MEV/EDS and chemical analyses in order to check for the presence of scoria. Rounded fragments typical of metallurgical residues were found in which Pb, Zn, As and Cu are present. This indicates that the metallurgy residues launched into the river by Plumbum are being transported, comminuted and incorporated into the sediments which may increase the disponibility for the biota.

INTRODUÇÃO

A área de estudo está inserida no Vale do Ribeira, localizada entre os estados do Paraná e São Paulo (Figura 1). Essa região foi responsável por intensa atividade de mineração, tendo abrigado nove minas que atuaram na produção, principalmente de Pb. O beneficiamento e fundição dos minérios foram quase sempre rudimentares, não havendo controle sobre os impactos ambientais resultantes de tais processos.

A fundição do minério gerou escórias, produzidas pela empresa Plumbum S/A Indústria Brasileira de Mineração. Essa empresa operou de 1945 até 1995, no beneficiamento e fundição de minérios de Pb e metais associados provenientes das minas localizadas no Vale do Ribeira, bem como minérios oriundos de outros países, os quais foram tratados nos últimos anos de atuação desta empresa.

A escória produzida pela Plumbum, composta principalmente por Zn, Pb, As e Cu foi lançada por aproximadamente 40 anos, nas águas do Rio Ribeira de Iguape. Com o surgimento da lei de proteção ambiental, na década de 90, esta prática foi interrompida, levando a deposição deste material na forma de pilha diretamente sobre o solo sem qualquer tratamento e proteção, até o período de 1995, quando esta empresa cessou suas atividades. Essa escória ficou exposta à ação dos agentes intempéricos, até 2007, quando a pilha foi removida dessa localidade.

O objetivo principal desta pesquisa foi determinar a contribuição da escória na contaminação do Rio Ribeira de Iguape. Para atingir tais objetivos foram analisadas amostras de escórias e de sedimentos em suspensão, estes últimos coletados em quatro pontos ao longo do Rio Ribeira de Iguape.

A escolha dos sedimentos em suspensão deve-se ao fato desse compartimento fluvial ser considerado na literatura como sendo importante, tanto no transporte, como na acumulação de contaminantes. Os sedimentos em suspensão em ambientes fluviais, geralmente são formados por:

1. minerais de argila (argilo-minerais);
2. óxido e hidróxido de ferro e manganês;
3. carbonatos;
4. substâncias orgânicas (ácidos húmicos);
5. material biológico (algas, bactérias e plânctons), conforme Bahena-Manjarrez, Rosales-Hoz e Carranza-Edwards (2002).

Tais sedimentos apresentam capacidade de carrear os metais pesados entre a fase dissolvida e particulada através de processos de adsorção e co-precipitação. Isto explica a importância da análise destes sedimentos, podendo providenciar dados sobre o transporte da escória lançada nas águas do Rio Ribeira de Iguape, bem como trazer informações sobre o local preferencial da deposição destes contaminantes.

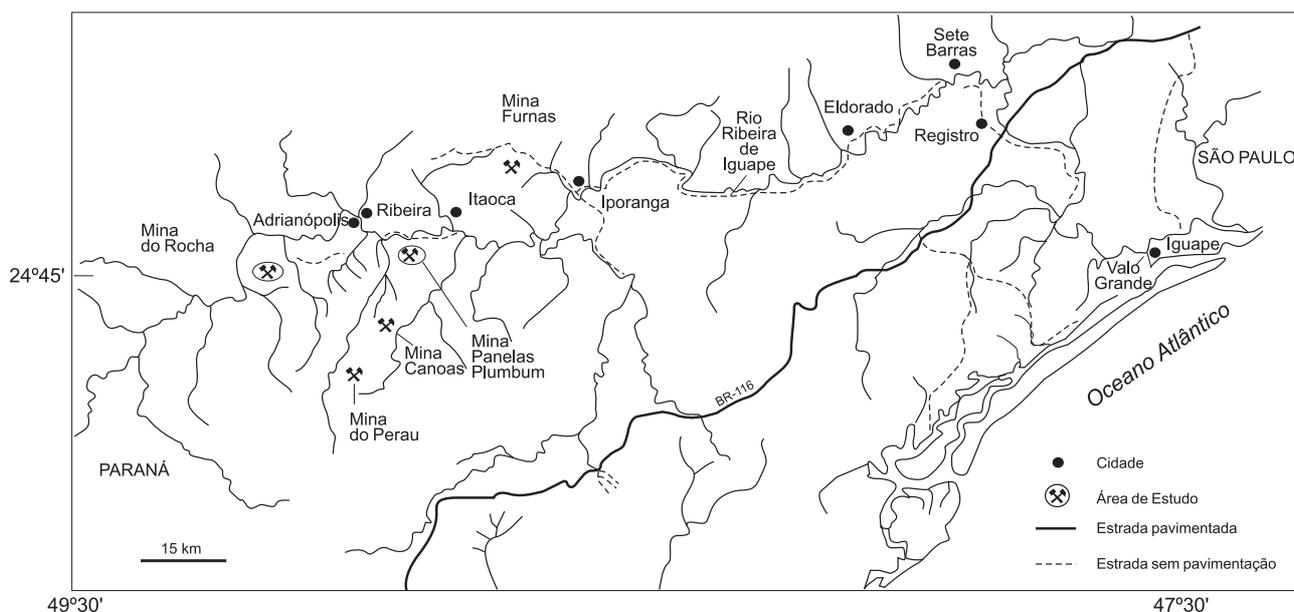


Figura 1. Mapa de localização da área de estudo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Resíduos da metalurgia

No terreno pertencente à antiga usina Plumbum, foi encontrada pilha de escória (Figura 2) com volume aproximado de 200.000 m³ e área de 1.500 m². Este material apresenta coloração preta, coesão baixa, umidade baixa, magnetismo e granulometria predominantemente na fração areia média a grossa (Franchi, 2004). Devido às características desse material foi realizada amostragem em todo o entorno da pilha (de 10 em 10 m), obtendo-se dessa forma amostras (mais representativas possíveis) do depósito (total de 15 kg). Estas amostras foram coletadas superficialmente por uma pá de plástico e foram armazenadas em sacos de polietileno. Como foi comentado, essa pilha não se encontra mais depositada em tal local, foi removida e coberta por solo.

O pré-tratamento dessas amostras consistiu em secagem (temperatura ambiente, por aproximadamente uma semana) e quarteamento (em pilhas alongadas) para fornecimento de alíquotas necessárias às diversas caracterizações e análises laboratoriais (determinação da densidade; granulometria; química total; MEV/EDS e testes da ABNT-NBR, 1987a, 1987b e 1987c).

A determinação da densidade real da escória foi obtida pelo emprego de picnômetro, enquanto que a densidade relativa foi determinada pelo método da proveta, sendo ambas as

análises realizadas no Laboratório de Química do Instituto de Geociências (IGc) da Universidade de São Paulo (USP). Já a análise granulométrica foi obtida por peneiramento a seco no Laboratório de Sedimentologia do IGc/USP.

Para análise química total (determinação dos elementos maiores, menores e traços), as escórias foram moídas em moinho com painéis de ágata (granulometria na faixa de 325 *mesh*) e o pó resultante foi prensado em pastilhas. Estas pastilhas foram analisadas em Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (FRX) modelo *Axios Advantage da Panalytical* no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da USP e no Laboratório de Química do IGc/USP.

A análise em MEV/EDS foi executada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do IGc/USP, tendo por finalidade o estudo da morfologia dos grãos e detecção dos metais pesados a partir de análises químicas pontuais qualitativas, para tanto, as amostras foram preparadas em *stubs* e recobertas com carbono, sendo posteriormente analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura LEO 440I acoplado com espectrômetro de dispersão de energia de raios X com detector de estado sólido tipo Si (Li) marca Oxford.

Foram realizados ensaios de acordo com normas técnicas da ABNT (1987a, 1987b, 1987c); para resíduos sólidos (NBR 10.004, 10.005 e 10.006), como indicativo de potencial contaminação. Todos os resultados obtidos foram tratados



Figura 2. Pilha de escória coletada em Adrianópolis (PR).

estatisticamente (obtenção de média, mediana, desvio padrão e erro) pelo Centro de Estatística Aplicada (CEA) do Instituto de Matemática e Estatística (IME) da USP.

Sedimentos em suspensão

Os sedimentos em suspensão foram coletados em tanques de decantação em 4 unidades de extração de areia localizados em: Eldorado (SS-SS), Sete Barras (SS-SE), Registro (SS-Pi) e Iguape (SS-Ig), Figura 3, no período de baixa precipitação pluviométrica.

Os sedimentos em suspensão foram submetidos à secagem a 40°C até peso constante, homogeneização e quarteamento, fornecendo desta forma alíquotas necessárias para as diversas análises laboratoriais (análise química total e MEV/EDS).

O sedimento foi moído em panela de ágata e o pó resultante foi prensado em pastilha e analisado em FRX modelo *Axios Advantage da Panalytical* no LCT da POLI/USP, para determinação dos elementos maiores, menores e traços. Na análise realizada em MEV/EDS, os sedimentos foram preparados em *stubs* e recobertos com carbono, mesma metodologia e equipamento utilizado para analisar as escórias.

Nos sedimentos em suspensão foi identificada a presença de minerais magnéticos, utilizando-se para tanto um ímã. Esta porção magnética foi analisada separadamente em FRX e MEV/EDS, com o intuito de detectar a “escória” que foi lançada no Rio Ribeira de Iguape, metodologia esta empregada por Guimarães (2007).

RESULTADOS

Resíduos da metalurgia

A escória, oriunda do processo de fundição do minério, constitui-se predominantemente por fração areia (média de 97,4%), a fração silte representa 2,6% deste material. Na fração areia ocorre o predomínio das frações areia muito grossa (média de 40,90%) e areia grossa (média de 40,90%).

A densidade aparente determinada para esse resíduo foi de 2,015 g.cm⁻³ enquanto que a densidade real foi de 3,877 g.cm⁻³. Esse material apresentou composição rica em Fe, Si e Ca, secundariamente foram detectados teores menores de Al, Mn, Mg, S, Na, K, P, Ti, Ba, Zn, Pb, Cu e Cr. Outra característica importante do resíduo é seu caráter magnético.



Figura 3. Mapa de localização da amostragem do sedimento em suspensão.

Esse resíduo apresentou teores extremamente elevados de Zn (média de 118.004,33 mg/kg) e Pb (média da ordem de 34.018,00 mg/kg), como observado na Tabela 1. O teor médio de Cu detectado foi da ordem de 2.730,33 mg/kg e o de Cr foi de 214,17 mg/kg (Tabela 1). Também foi determinado na escória, teor médio de 3.656,00 mg/kg de Ba (Tabela 1).

Como exibe a Tabela 1, as concentrações de Zn e Pb são elevadas, sendo que o valor de Pb ultrapassa o valor de referência encontrado na norma ABNT-NBR (1987a), para resíduos sólidos, em 34 vezes (valor limite de 1.000 mg/kg). Com base no conteúdo de Pb observado nesse resíduo, este pode ser classificado como pertencente à "Classe I", segundo a norma acima mencionada. O teste de lixiviação realizado na escória provou ser esse resíduo resistente ao ataque ácido, pois mesmo apresentando concentrações elevadas de Pb, este não foi liberado. O teor de Pb obtido no extrato lixiviado foi de 0,46 mg/kg, ou seja, encontra-se bem abaixo do teor fixado pela norma NBR (1987b), que equivale a 5,0 mg/kg.

Sedimentos em suspensão

O pH médio determinado foi da ordem de 6,75. As amostras coletadas em Eldorado e Sete Barras apresentaram valores mais elevados para esse parâmetro (aproximadamente 7,0) do que as de Registro e Iguape (6,90 e 6,00, respectivamente), como observado na Figura 4.

Além do pH também foram obtidos valores do potencial de oxido-redução (Eh), sendo o valor médio deste parâmetro de 237,50 mV, caracterizando o meio como oxidante. O maior valor de Eh obtido foi em Eldorado e o menor em Iguape (Figura 5).

Resumidamente, os valores de pH e Eh determinados para os sedimentos em suspensão coletados em Eldorado, Sete Barras e Registro, são bem similares, como observado

nas Figuras 4 e 5. Por outro lado, o sedimento amostrado em Iguape exibiu valores de pH e Eh distintos das outras três amostras, sendo que esses parâmetros físico-químicos são inferiores aos obtidos nos outros pontos de coleta.

As análises químicas totais apontaram a presença de Pb, Zn, Cu e Cr nesses sedimentos, sendo detectadas as seguintes composições médias: 70,50 mg/kg de Pb, 115,58 mg/kg de Zn, 28,33 mg/kg de Cu, 67,79 mg/kg de Cr e 1166,99 mg/kg de Ba (Tabela 2). Nesta mesma tabela, observa-se que os maiores teores de Zn, Cu e Cr concentram-se na amostra localizada em Iguape, cujo pH e Eh obtidos foram os mais baixos, o que, possivelmente, está contribuindo para liberação desses metais (mobilidade) e associação com esse tipo de sedimento. O Pb, por outro lado, apresentou maior concentração na amostra coletada em Eldorado.

De modo geral, Pb e Zn apresentam mesma tendência de concentração química, nesse tipo de sedimento, como observado na Figura 6. Nesta figura, nota-se que Pb e Zn exibem tendência de decréscimo de Eldorado até Registro e acréscimo em Iguape. Como indicativo da possível contaminação por esses metais pesados, foi empregado o valor de referência PEL/TEL do CCME (1999). Deve ser salientado, no entanto, que os valores de referência aplicados nesse modelo padrão foram obtidos em sedimentos de corrente e, na ausência de um padrão para sedimentos em suspensão, optou-se por utilizar o mesmo, com restrição pela não similaridade. O Pb só ultrapassou o valor de referência PEL para a amostra coletada em Eldorado, excedendo o valor TEL para os sedimentos coletados em Eldorado, Sete Barras e Iguape, como indicado na Figura 6. Em nenhum dos sedimentos em suspensão investigados, o Zn excedeu o valor de referência PEL, ultrapassando a referência TEL para as amostras de Eldorado e Iguape (Figura 6).

A curva de concentração química do Cu e Cr é semelhante, como observado na Figura 7. Apenas a amostra co-

Tabela 1. Teores de metais pesados e do Ba detectados na escória (mg/kg) – FRX. LD = limite de detecção do aparelho.

Amostra	Pb mg/kg	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Cr mg/kg	Ba mg/kg
Escória 1	33.716,00	118.330,00	2.973,00	231,00	3.652,00
Escória 2	35.540,00	116.909,00	2.832,00	215,00	3.686,00
Escória 3	34.024,00	118.072,00	2.794,00	195,00	3.658,00
Escória 4	34.672,00	118.592,00	2.710,00	217,00	3.610,00
Escória 5	33.272,00	118.647,00	2.548,00	218,00	3.735,00
Escória 6	32.884,00	117.476,00	2.525,00	209,00	3.595,00
LD	5,00	1,00	2,00	2,00	17,00
Média	34.018,00 ± 394,88	118.004,33 ± 279,75	2.730,33 ± 70,50	214,17 ± 4,83	3.656,00 ± 20,82
Desvio Padrão	967,25	685,26	172,68	11,84	50,99

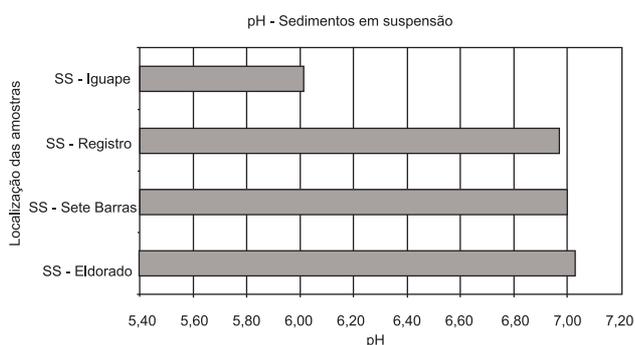


Figura 4. Valores de pH obtidos nos sedimentos em suspensão.

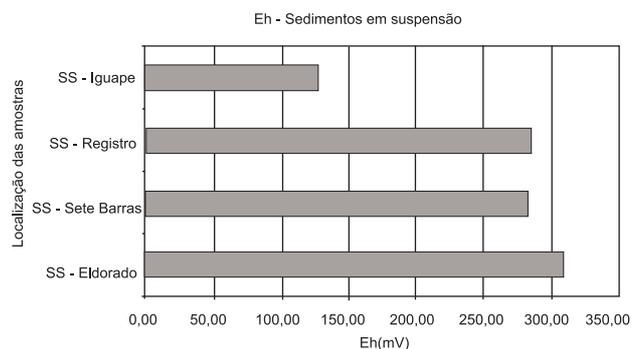


Figura 5. Valores de Eh obtidos nos sedimentos em suspensão.

Tabela 2. Teores de Ba e metais pesados nos sedimentos em suspensão (mg/kg) – FRX.

Amostra	Pb mg/kg	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Cr mg/kg	Ba mg/kg
SS - Eldorado	99,66	133,00	31,33	65,00	1.153,30
SS - Sete Barras	74,00	114,00	25,00	63,60	1.185,00
SS - Registro	32,33	71,33	20,00	57,66	1.516,66
SS - Iguape	76,00	144,00	37,00	85,00	813,00
Média	70,50	115,58	28,33	67,79	1.166,99

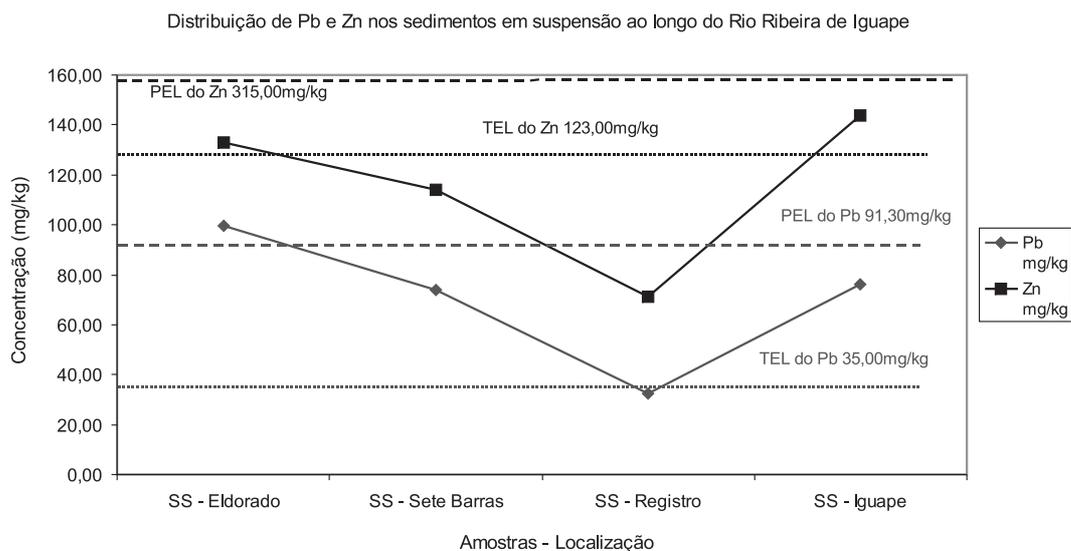


Figura 6. Distribuição de Pb e Zn nos sedimentos em suspensão.

letada em Iguape exibiu teor acima do valor de referência TEL para o Cu, o restante está abaixo deste valor de referência (Figura 7). Nesta mesma figura, observa-se que todas as amostras estão acima do valor de referência TEL para o Cr e abaixo do valor de referência PEL.

A porção magnética do sedimento em suspensão também apresentou teores de Pb, Zn, Cu e Cr, sendo que estes teores são mais elevados na porção magnética do sedimen-

to, como exibe a Figura 8. Dos metais pesados investigados, o Pb e Zn foram os que exibiram maiores diferenças nos teores detectados nessas duas porções do sedimento em suspensão (Figura 8). A diferença do teor de Zn detectado na porção magnética foi de até 10 vezes o valor encontrado na porção não magnética. O teor de Pb encontrado na porção magnética superou em aproximadamente 6,5 vezes o da porção não magnética.

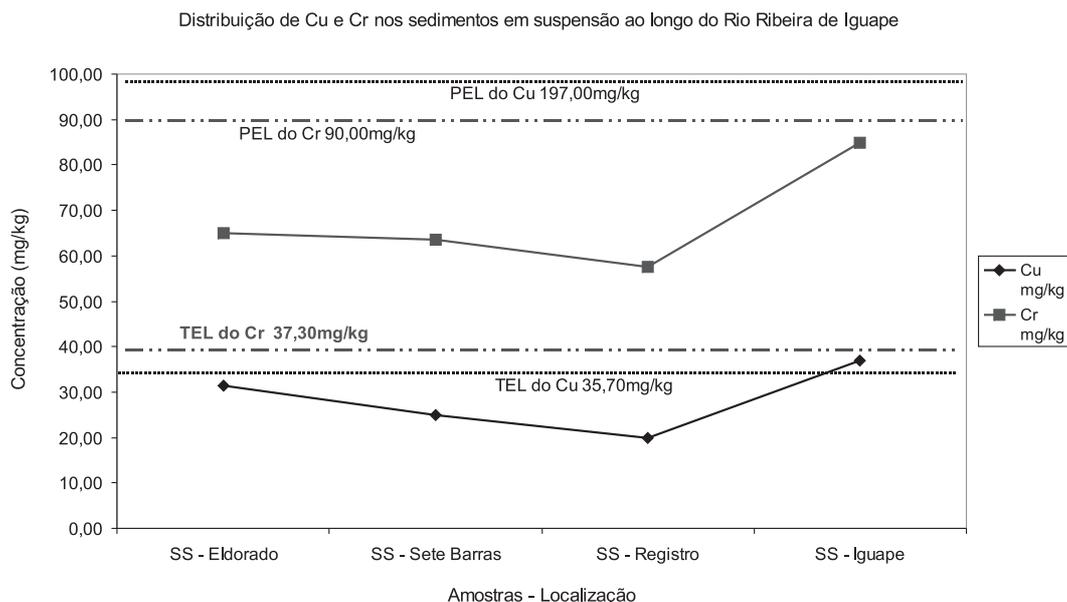


Figura 7. Distribuição de Cu e Cr nos sedimentos em suspensão.

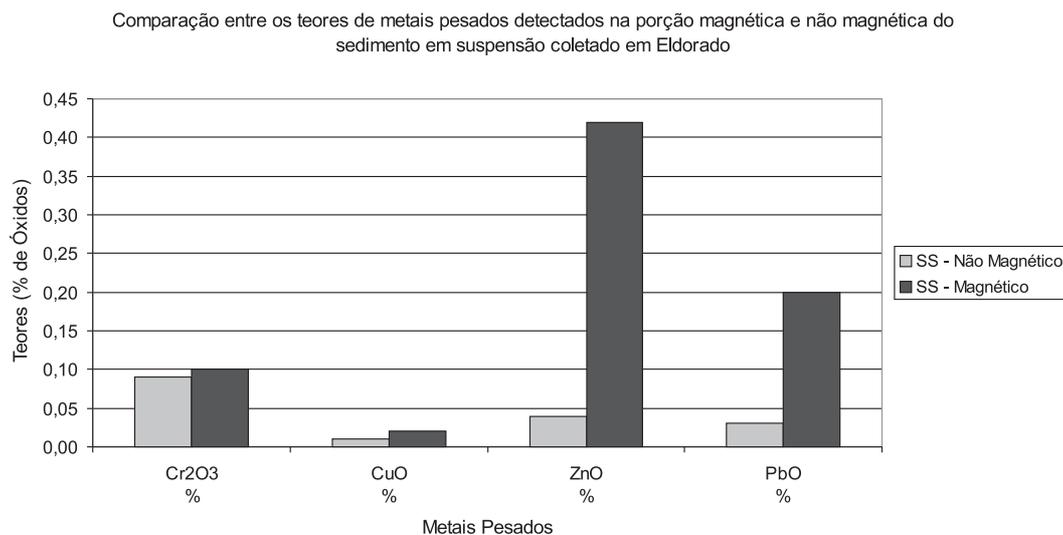


Figura 8. Comparação entre os metais pesados detectados na porção magnética e não magnética do sedimento em suspensão.

O Cr, Zn e Pb detectados na porção magnética e não magnética dos sedimentos em suspensão ultrapassam os valores de referência PEL (intervenção) e TEL (alerta), indicando estarem estes sedimentos sob condição de constante monitoramento e controle.

A porção magnética do sedimento em suspensão, também foi analisada em MEV/EDS. Nesta análise foram detectadas esferas (Figuras 9 e 10) que no EDS mostraram ser compostas essencialmente por Fe e metais. Em função de sua morfologia e constituição, tais esferas devem ser resultado dos processos de fundição e associadas diretamente

com as escórias de fundição, as quais foram lançadas no Rio Ribeira no período de produção de lingotes de chumbo pela empresa Plumbum.

Em vários pontos da porção magnética do sedimento em suspensão, foram realizadas análises pontuais em EDS, que no geral, demonstraram a presença de Fe, Ti, Mn, Ca, Zn e Pb (Figura 11).

Os resultados das análises químicas na porção magnética, bem como os dados obtidos em MEV/EDS, indicam fortemente a presença da escória juntamente com os sedimentos em suspensão.

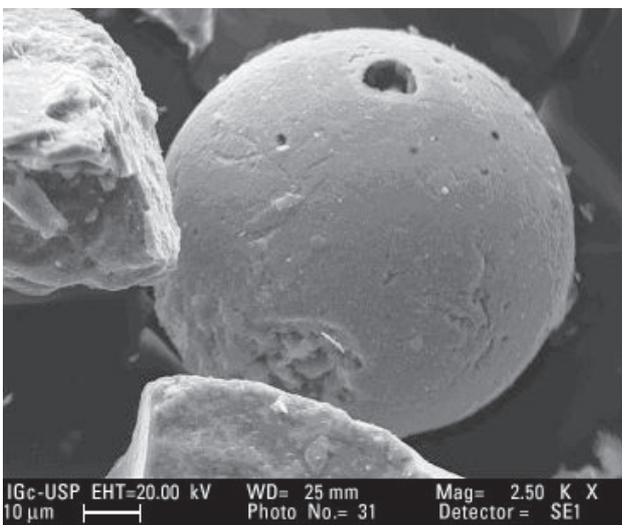


Figura 9. Esfera de Fe detectada na parte magnética do sedimento em suspensão (imagem obtida com elétrons retro-espalhados em MEV).

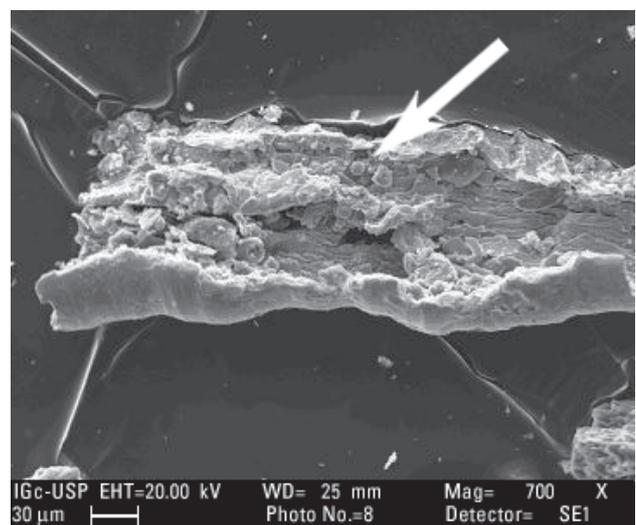


Figura 10. Estrutura detectada na parte magnética do sedimento em suspensão com várias esferas de Fe (seta branca) em seu interior (imagem com elétrons retro-espalhados obtida em MEV).

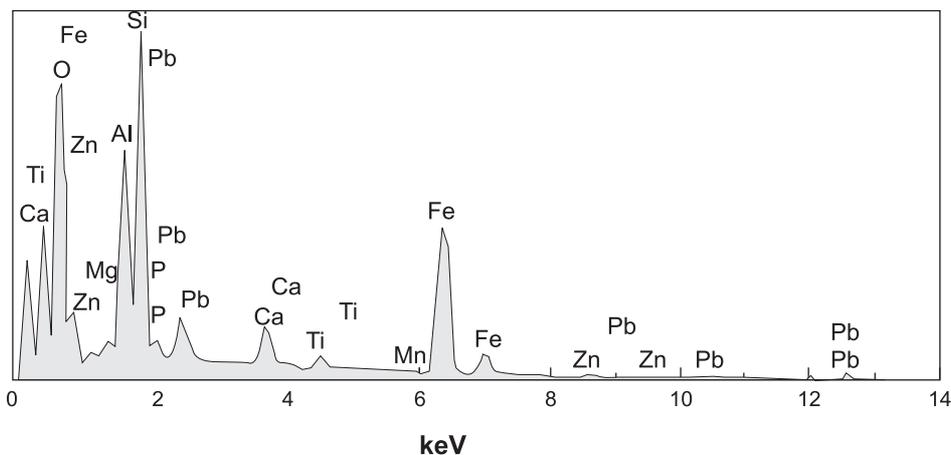


Figura 11. EDS esquemático (representativo) de alguns grãos que compõem a parte magnética do sedimento em suspensão.

DISCUSSÃO

A alta densidade da escória é decorrente dos elevados teores de Fe, Pb e Zn contidos em sua composição, que é reflexo do processo usado em sua geração, sinterização por ustulação da galena mais redução do sinter. Este fato encontra apoio, em Anjos (1998), trabalho realizado com escórias resultantes da fundição do minério, de outra localidade, que apresentaram os mesmos elementos e com as mesmas proporções.

Os resultados obtidos para as seis amostras de escória mostraram que não existe diferença composicional ao longo da pilha, pois os resultados de concentração química para as diversas amostras exibiram forte aproximação numérica.

Estas escórias são altamente enriquecidas por Pb e Zn, sendo que estes metais não são liberados quando submetidos ao ataque ácido, teste de lixiviação, para verificação da liberação destes para o meio ambiente, simulação.

Em contra partida, os sedimentos em suspensão apresentaram esses metais pesados em sua composição, sendo que os teores de Pb, Zn, Cu e Cr variaram conforme o ponto de amostragem, quanto mais perto do local de deposição da pilha de escória maior o teor de Pb nos sedimentos (Eldorado). Outra tendência é observada para o Cu, Cr e Zn, cujos valores são mais elevados nos sedimentos coletados em Iguape, próximo à foz do rio e cujo pH e Eh são mais baixos que os obtidos nos outros pontos investigados ao longo do rio.

De modo geral, as amostras de sedimento em suspensão coletadas de Eldorado até Registro exibem teores similares para os elementos químicos e comportamento físico-químico semelhantes. Em Iguape, estes sedimentos já estão recebendo influência marinha, e com isso as condições de pH, Eh e concentração dos elementos são dependentes da interação água fluvial e marinha, divergindo, portanto, dos resultados obtidos nos outros três sedimentos em suspensão aqui apresentados. Soma-se a isso o fato que, a partir de Registro, o modo de transporte ao longo do rio é alterado. Antes de Registro tem-se transporte por tração e suspensão e depois de Registro só suspensão, o que deve influenciar na deposição de metais pesados (Cu, Cr e Zn) em Iguape.

Basicamente, os metais pesados de estudo estão abaixo do padrão PEL, exceto o Pb no sedimento coletado em Eldorado, mesmo considerando uma comparação com o parâmetro PEL/TEL, não muito adequada para este tipo de material, como comentado anteriormente.

As análises químicas, juntamente com a investigação realizada em MEV/EDS, sinalizam a presença do resíduo da metalurgia na porção magnética do sedimento em suspensão. Tal fato é sustentado, principalmente pelos elevados teores de Pb, Zn, Fe, Ca e Mg detectados nesta porção que são da mesma ordem de grandeza dos detectados na escória.

A imagem em MEV obtida nessa porção magnética dos sedimentos em suspensão (esferas), juntamente com o EDS desse material, também leva a supor a possível existência do resíduo da metalurgia nesse sedimento.

CONCLUSÃO

Parte importante de metais pesados como Pb, Cu e Zn, lançados como resíduos no Rio Ribeira de Iguape durante a fundição do minério na região do Alto Vale do Ribeira, encontram-se depositados nos sedimentos. Uma parcela desses metais está sendo mobilizada junto aos sedimentos em suspensão e migrando ao longo do curso do Rio Ribeira de Iguape até a foz, sistema estuarino lagunar, comprovação esta obtida pela presença de escória nestes sedimentos e de teores elevados dos diversos metais pesados aqui analisados.

Alguns desses metais pesados encontram-se com teores de referência que merecem monitoramento e atenção (valores PEL e TEL) nesses sedimentos, mesmo não sendo adequado em alguns casos o uso desse valor de referência. As escórias, ao que tudo indica, estão associadas ao sedimento em suspensão, e dessa forma sendo transportadas junto com o mesmo.

A escória é considerada material mais comprometedor do ponto de vista ambiental, pois exibe teores elevados de Pb e Zn, mesmo não sofrendo lixiviação quando aplicado teste da ABNT (1987b). Tal fato encontra apoio na comprovação realizada nesta pesquisa, a qual mostrou que esse material é facilmente cominuído pelo atrito durante seu transporte pela drenagem e com isso incorporado ao sedimento em suspensão, tornando-o mais biodisponível à biota que se alimenta de tais sedimentos.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP – Processo 02/09726-0) pela concessão da bolsa de estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANJOS, J. A. S. A. *Estratégias para remediação de um sítio contaminado por metais pesados: estudo de caso*. 1998. 157 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004: *resíduos sólidos*. Rio de Janeiro, 1987a. 48p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.005: *lixiviação de resíduos -procedimentos*. Rio de Janeiro, 1987b. 7p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.
NBR10.006: *solubilização de resíduos - procedimentos*. Rio de Janeiro, 1987c. 2p.

BAHENA-MANJARREZ, J. L.; ROSALES-HOZ, L.;
CARRANZA-EDWARDS, A. Spatial and temporal variation
of heavy metals in a tropical estuary. *Environmental
Geology*, v. 42, p. 575-582, 2002.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE
ENVIRONMENTAL – CCME. Canadian sediment quality
guidelines for the protection of aquatic life. 1999.
Disponível em: <[http://www.ccme.ca/publications/
can_guidelines.html](http://www.ccme.ca/publications/can_guidelines.html)>. Acesso em: 02 de Jul. 2003.

CUNHA, F. C.; PAOLIELLO, M. M. B.; FIGUEIREDO, B. R.;
CAPITANI, E. M. Contaminação humana e ambiental por
chumbo em Adrianópolis, no Alto Vale do Ribeira, no esta-
do do Paraná, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE
GEOQUÍMICA, 9., 2003, Belém. *Livro Resumo...* Belém, 2003.
p. 68-69.

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*. 2004.
187 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universi-
dade de São Paulo, São Paulo, 2004.

GUIMARÃES, V. *Resíduos de mineração e metalurgia: efei-
tos poluidores em sedimentos e em espécie biomonitora –
Rio Ribeira de Iguape – SP*. 2007. 160 f. Tese (Doutorado) -
Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São
Paulo, 2007.