



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE METALOGÊNESE**

**Fernanda Gonçalves da Cunha**

**CONTAMINAÇÃO HUMANA E AMBIENTAL POR CHUMBO NO VALE DO  
RIBEIRA, NOS ESTADOS DE SÃO PAULO E PARANÁ, BRASIL**

Tese apresentada ao Instituto de Geociências como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências.

**Orientador:** Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

**CAMPINAS - SÃO PAULO**

**Fevereiro – 2003**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA CENTRAL DA UNICAMP

**Cunha, Fernanda Gonçalves da**

C914c Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do  
Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná / Fernanda Gonçalves da  
Cunha. -- Campinas, SP : [s.n.], 2003.

Orientador: Bernardino Ribeiro de Figueiredo.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,  
Instituto de Geociências.

1. Ecologia humana. 2. Chumbo - Aspectos ambientais. 3.  
Poluição - Ribeira de Iguape, Rio, Vale (PR e SP).  
4. Meio Ambiente - Ribeira de Iguape, Rio, Vale (PR e SP).  
I. Figueiredo, Bernardino Ribeiro de. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Instituto de Geociências. III. Título.



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE METALOGENÊSE**

**Fernanda Gonçalves da Cunha**

**CONTAMINAÇÃO HUMANA E AMBIENTAL POR CHUMBO NO VALE DO  
RIBEIRA, NOS ESTADOS DE SÃO PAULO E PARANÁ, BRASIL**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo**

Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/ 2003

**PRESIDENTE: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo**

**EXAMINADORES:**

**Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo** \_\_\_\_\_ - **Presidente**

**Prof. Dr. Asit Choudhuri** \_\_\_\_\_

**Prof. Dr. Germano Melo Júnior** \_\_\_\_\_

**Prof. Dra. Jacinta Enzweiler** \_\_\_\_\_

**Prof. Dr. Satoshi Kitamura** \_\_\_\_\_

Campinas, 21 de fevereiro de 2003.

“Ainda que eu fale as línguas dos homens e dos anjos, se não tiver amor, serei como o bronze que soa, ou como o címbalo que retine. Ainda que eu tenha o dom de profetizar e conheça todos os mistérios e toda a ciência; ainda que eu tenha tamanha fé a ponto de transportar montes, se não tiver amor, nada serei”.

(Primeira epístola de Paulo aos Coríntios)

Aos que amo: meus filhos, meu marido e meus pais.

## AGRADECIMENTOS

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

Meus principais agradecimentos são para o meu orientador, o Prof. Dr. Bernardino Ribeiro Figueiredo, pela confiança, orientação, carinho, amizade e incentivo, tão importantes no decorrer desses anos; ao Prof. Dr. Eduardo De Capitani, médico toxicologista da Faculdade de Ciências Médicas da Unicamp, e a grande amiga Mônica Paoliello, juntas executamos parte deste estudo, com muitos momentos, inesquecíveis, de aventuras pelo Vale do Ribeira...

Quero agradecer, também, aos prefeitos e secretários de saúde dos municípios de Adrianópolis, Ribeira, Iporanga e Cerro Azul, pelo apoio ao trabalho. Às diretoras e professores das escolas municipais, nas quais fui recebida com carinho. Aos pais e responsáveis e em especial às crianças, que souberam transformar, com sorrisos, os dias de trabalho exaustivo, em alegria.

À CPRM, pela oportunidade e ajuda financeira.

Aos grandes amigos e incentivadores ao meu trabalho na CPRM, os geólogos Gilberto Machado e Magda Guimarães.

Meu obrigado a geóloga Jane Nobre, por ter sido a primeira pessoa a me incentivar a desenvolver este estudo no Instituto de Geociências da Unicamp.

À Profa Jacinta Enzheiler, pelas discussões sobre as análises químicas e a Lúcia pelo suporte no uso do laboratório de microscopia eletrônica do IG.

Aos professores da Banca de Qualificação, Dr. Asit Choudhuri e Dr. Satoshi Kitamura pelas discussões, críticas e sugestões à tese.

Ao Sergio Martini, geólogo da CPRM, pelo apoio e incentivo...

Não posso deixar de agradecer a química Gerda Pierre Gouvea e aos técnicos de laboratório Lílian Rodrigues, Vera Lúcia Queiroz e Athadeu Ornelas, pela ajuda nas análises químicas, no LAMIN.

Ao amigo e geólogo Saulo Rodrigues pelas análises de difratometria de raios-X no CETEM.

À Fátima da Conceição Ramos, do Departamento de Geologia da CPRM, sempre prestativa nos serviços de secretaria.

Às bibliotecárias Sonja Henie e Maria Lúcia, pelo eficiente trabalho em atender as solicitações bibliográficas e pela correção do capítulo das referências bibliográficas da tese.

Ao geólogo Valter Barradas, amigo de longa data, e sua equipe (Laura, Pedro, Hélio, Agmar e Sergio) pela ajuda na correção ortográfica, editoração final das figuras e do texto.

Aos meus amigos José Ângelo e Andréia Cassiano, mesmo distantes, sempre presentes quando precisei de ajuda...

À Catarina e Ricardo Borba pela amizade e convívio ao longo destes anos, o meu muito obrigado...

À Valdirene, secretária do IG, amiga e prestativa em todos os momentos...

Aos meus filhos Renato e Sílvia e a Raul, meu marido, pelo apoio, estímulo, carinho e compreensão, principalmente nos momentos de ausência.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	iv
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	v
<b>SUMÁRIO</b> .....	vii
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	x
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xi
<b>LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	xii
<b>RESUMO</b> .....	xiii
<b>ABSTRACT</b> .....	xiv
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b> .....	01
<b>1.1 Principais estudos geoquímicos e ambientais já realizados no Vale do Ribeira</b> .	04
<b>1.2 Objetivos</b> .....	05
<b>1.3 Estrutura da Tese</b> .....	06
<b>1.4 A ocupação histórica do Vale do Ribeira</b> .....	06
<b>1.5 Aspectos fisiográficos</b> .....	09
<b>1.6 Clima e Vegetação</b> .....	11
<b>1.7 Aspectos socioeconômicos</b> .....	12
<b>1.8 Geologia</b> .....	14
<b>1.9 Aspectos da geoquímica do chumbo</b> .....	19
1.9.1 O chumbo em água superficial .....	20
1.9.2 O chumbo em água potável .....	22
1.9.3 O chumbo nos sedimentos de corrente .....	22
1.9.4 O chumbo nos solos .....	23
1.9.5 O chumbo na atmosfera .....	27
1.9.6 O chumbo em poeiras residenciais .....	28
<b>1.10 O chumbo e a saúde humana</b> .....	29
<b>1.11 População de risco</b> .....	31

<b>CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	35
<b>2.1 Sangue</b> .....	35
2.1.1 População estudada .....	35
2.1.2 Coleta das amostras .....	37
2.1.3 Análise das amostras .....	37
<b>2.2 Águas superficial e de consumo doméstico</b> .....	38
2.2.1 Coleta das amostras .....	38
2.2.2 Análise das amostras .....	39
<b>2.3 Sedimentos de corrente</b> .....	39
2.3.1 Coleta das amostras .....	39
2.3.2 Análise das amostras .....	40
<b>2.4 Solos, escória e rejeito</b> .....	40
2.4.1 Coleta das amostras .....	40
2.4.2 Análise das amostras .....	41
2.4.2.1 Análise das concentrações de chumbo nos solos e na fração trocável ou adsorvida e do teor de matéria orgânica .....	43
2.4.2.2 Análise da concentração de chumbo na fração solúvel em água e Teste de toxicidade (“ <i>Toxicity Characteristic Leaching Procedure</i> ” – TCLP) ..	44
2.4.2.3 Análise mineralógica dos solos e do rejeito .....	45
2.4.2.4 Análise química da escória .....	46

<b>CAPÍTULO 3 – ESTUDOS SOBRE A EXPOSIÇÃO AMBIENTAL E HUMANA AO CHUMBO NO ALTO VALE DO RIBEIRA</b> .....	48
<b>3.1 Teores de chumbo no sangue das crianças</b> .....	48
<b>3.2 Concentrações de chumbo na água superficial e das torneiras residenciais</b> .....	53
<b>3.3 Concentrações de chumbo nos sedimentos de corrente</b> .....	55
<b>3.4 Concentrações de chumbo nos solos superficiais, na escória e no rejeito</b> .....	56
<b>3.5 Discussão dos resultados</b> .....	58
<b>3.6 Conclusões</b> .....	59



<b>CAPÍTULO 4 – AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DO CHUMBO NOS SOLOS SUPERFICIAIS EM VILA MOTA E CAPELINHA .....</b>	<b>61</b>
<b>4.1 Teor de matéria orgânica nas amostras de solo .....</b>	<b>63</b>
<b>4.2 Chumbo solúvel no extrato aquoso .....</b>	<b>64</b>
<b>4.3 Extração do chumbo da fração adsorvida ou trocável com EDTA 0,25% .....</b>	<b>64</b>
<b>4.4 Análise mineralógica por Difração de raios-X .....</b>	<b>66</b>
<b>4.5 Análise química da escória de forno ao Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV .....</b>	<b>67</b>
<b>4.6 Teste de toxicidade - “Toxicity Characteristic Leaching Procedure”- TCLP ...</b>	<b>67</b>
<b>4.7 Discussão dos resultados .....</b>	<b>68</b>
<b>4.8 Conclusões .....</b>	<b>69</b>
<b>CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>70</b>
<b>5.1 Estudos de remediação ambiental .....</b>	<b>70</b>
<b>5.2 Ações políticas instaladas na região .....</b>	<b>71</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>73</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>84</b>
<b>Anexo I – Paisagens do Vale do Ribeira .....</b>	<b>85</b>
<b>Anexo II – Questionário de Diagnóstico Preliminar de Saúde .....</b>	<b>97</b>
<b>Anexo III – Textos divulgados pela imprensa sobre a contaminação humana em Adrianópolis .....</b>	<b>99</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Localização do Vale do Ribeira .....	10
<b>Figura 1.2</b> Geologia .....	16
<b>Figura 1.3</b> Relações entre as concentrações de chumbo no sangue de crianças e os efeitos na saúde (adaptado de ATSDR, 1992) .....	33
<b>Figura 2.1</b> Localização das amostras de solo e das pilhas de resíduos da Plumbum .....	42
<b>Figura 3.1</b> Médias aritméticas dos teores de chumbo nas amostras de sangue (PbS) nas populações de crianças que participaram do estudo .....	48
<b>Figura 3.2</b> Classificação das populações das crianças em relação às concentrações de chumbo no sangue segundo o CDC (1991) .....	50
<b>Figura 3.3</b> Médias aritméticas das concentrações de chumbo no sangue nas populações das crianças segundo o sexo .....	51
<b>Figura 3.4</b> Médias aritméticas das concentrações de chumbo no sangue nas populações das crianças de acordo com o consumo de verduras das hortas domésticas .....	52
<b>Figura 3.5</b> Médias aritméticas das concentrações de chumbo no sangue nas populações das crianças de acordo com o contato com o solo .....	52
<b>Figura 3.6</b> Médias aritméticas das concentrações de chumbo no sangue nas populações das crianças de acordo com o consumo de peixes dos rios da região .....	53
<b>Figura 3.7</b> Concentrações de chumbo em sedimentos de corrente no Alto Vale do Ribeira .....	56
<b>Figura 4.1</b> Teor de matéria orgânica versus valor de pH em solos superficiais .....	64
<b>Figura 4.2</b> Concentração de chumbo nas amostras de solo .....	65

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.1 Valores orientadores para chumbo em solos (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>) (adaptado de Casarini <i>et al.</i>, 2001) .....</b>	<b>27</b>
<b>Tabela 2.1 Número de crianças que participaram do estudo .....</b>	<b>37</b>
<b>Tabela 3.1 Classificação das populações das crianças que participaram deste estudo de acordo com as classes definidas pelo CDC (1991) .....</b>	<b>50</b>
<b>Tabela 3.2 Concentrações de chumbo em amostras de água superficial ao longo dos anos 1989 a 2000 e em amostras de água de torneiras residenciais no Alto Vale do Ribeira .....</b>	<b>54</b>
<b>Tabela 3.3 Concentrações de chumbo nas amostras de solo superficial .....</b>	<b>57</b>
<b>Tabela 4.1 Resultado das análises químicas das amostras de solo, escória e rejeito .....</b>	<b>62</b>

## LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry  
CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment  
CDC – Centers of Disease Control and Prevention  
CETEM – Centro de Tecnologia Mineral  
CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental  
CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente  
CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais/ Serviço Geológico do Brasil  
DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral  
EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
mg L<sup>-1</sup> – miligrama por litro  
pH – potencial hidrogênico  
ppm – parte por milhão  
SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo  
SANEPAR – Companhia de Saneamento Básico do Estado do Paraná  
SEMA – Secretaria de Meio Ambiente  
RCRA – Resource Conservation and Recovery Act  
UNEP – United Nations Environment Programme  
US EPA – United States Environmental Protection Agency  
WHO – World Health Organization  
µg dL<sup>-1</sup> – micrograma por decilitro  
µg g<sup>-1</sup> – micrograma por grama  
µg L<sup>-1</sup> – micrograma por litro  
µg m<sup>-3</sup> – micrograma por metro cúbico



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS/  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS/DEPTO

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA METALOGÊNESE

CONTAMINAÇÃO HUMANA E AMBIENTAL NO VALE DO RIBEIRA, NOS  
ESTADOS DE SÃO PAULO E PARANÁ, BRASIL

RESUMO

**TESE DE DOUTORADO**

**Fernanda Gonçalves da Cunha**

Durante várias décadas o Vale do Ribeira, a região sul do Estado de São Paulo e nordeste do Estado do Paraná, esteve sob influência das atividades de mineração de chumbo e de uma usina de refino dos minérios que eram produzidos nas minas da região. A partir de 1996, todas essas atividades cessaram, mas estudos ambientais mostraram que o Vale do Ribeira, desde o Alto Vale até sua foz, em Iguape, no Estado de São Paulo, estava contaminado. O principal objetivo desta tese foi investigar se essa contaminação está afetando as populações residentes na região, principalmente as crianças; estudar quais as possíveis fontes e vias de exposição ao chumbo; e avaliar a biodisponibilidade do chumbo nos solos superficiais de Vila Mota e Capelinha, áreas rurais do município de Adrianópolis, no Paraná. Para o estudo da exposição ao chumbo, foram coletadas amostras de sangue de 335 crianças em idade escolar (7 a 14 anos) que moram nos municípios próximos às minas de chumbo e da refinaria, no Alto Vale do Ribeira: Ribeira e Iporanga, em São Paulo e Adrianópolis, no Paraná. Este estudo envolveu, também, a população do município de Cerro Azul, no Estado do Paraná, utilizada como referência, porque está localizada a montante das principais ocorrências de chumbo do Vale do Ribeira. Para verificar as possíveis fontes de exposição, foram coletadas amostras de água superficial e de torneiras de algumas residências, utilizadas para consumo doméstico, de sedimentos de corrente e de solos superficiais. Os resultados mostraram que as crianças residentes em Vila Mota e Capelinha, próximas a mina Panelas de Brejaúva e da usina de refino, apresentaram teores de chumbo no sangue acima de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , definido pelo CDC - Centers of Disease Control & Prevention, como limite de risco à saúde de crianças. As amostras de água apresentaram concentrações muito abaixo do permitido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Os sedimentos de corrente mostraram elevados teores de chumbo, mas não constituem fonte de exposição humana, porque o pH do meio aquoso ( $\text{pH} > 7$ ) não permite a liberação do chumbo para a água. O estudo de solos superficiais em Vila Mota e Capelinha mostrou que os solos mais próximos à usina de refino estão contaminados, apresentando risco à saúde das crianças em longo prazo, sendo necessário estudos de remediação ambiental e dar continuidade ao biomonitoramento das populações infantis da região do Alto Vale do Ribeira.



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS/  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS/DEPTO**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA METALOGÊNESE**

**HUMAN AND ENVIRONMENTAL CONTAMINATION IN THE RIBEIRA VALLEY,  
STATES OF SÃO PAULO AND PARANÁ, BRAZIL**

**ABSTRACT**

**Ph. D. THESIS**

**Fernanda Gonçalves da Cunha**

During several decades, the Ribeira Valley, southeast of the state of São Paulo and east of the state of Paraná, Brazil, had been under the influence of the full activity of Pb-Zn mines and of the Plumbum refinery. Since 1996, all the mines and the refining plant were closed, but environmental studies had shown that the Ribeira de Iguape river was contaminated. The objective of the present work was to investigate the effects of exposure of local populations to lead, to verify the probable sources of human contamination and to assess the lead bioavailability in the surface soils in the surrounding areas of the refinery. For the lead exposure study, blood samples were collected from 335 children aged 7 to 14, residing in municipalities around the mines and refinery: Ribeira and Iporanga in the state of São Paulo, and Adrianópolis and Cerro Azul, in the state of Paraná. The population of Cerro Azul was considered as reference population since it is located upstream the main lead mines of the Ribeira Valley. To assess the probable sources of lead exposure, a parallel study of surface water, water from residential taps, stream sediments and surface soils was carried out. The results clearly indicated that the high blood lead levels, above  $10 \mu\text{g dL}^{-1}$ , which is the value identified by the Centers for Disease Control and Prevention – CDC as the limit value of the health risk factor, concentrated among children from the Vila Mota and Capelinha communities, situated near the refining plant. Lead concentrations in water are consistently lower than the limit value defined by Environmental National Council – CONAMA. Stream sediment samples showed elevated lead concentrations, but do not constitute a risk for human exposure because the water pH conditions ( $\text{pH} > 7$ ) prevent the lead liberation to the water. Soil samples revealed high lead concentrations, with the highest values found in areas close to the refinery. The highly contaminated soils and dust are considered the main source for human exposure in the area and this leads to the conclusion that both environmental intervention and periodical biomonitoring of population are necessary in the Upper Ribeira Valley.

## CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO

O chumbo é um dos metais mais antigo usado pelo homem. É conhecido desde os tempos anteriores à Era Cristã, pelos povos fenícios e chineses que o utilizavam para a cunhagem de moedas e fabricação de cosméticos. No Império Romano, há uma longa história sobre a intoxicação pelo chumbo nos alimentos e bebidas, devido aos encanamentos que eram de chumbo, assim como as jarras que guardavam e serviam os vinhos e alimentos. Na Idade Média, o chumbo foi utilizado na construção dos vitrais das catedrais, soldagens, pinturas e fundições. Foi estudado pelos alquimistas, que o dedicavam a Saturno, talvez devido ao seu peso e sua baixa dureza. A intoxicação ocupacional foi comum entre os trabalhadores do século XIX e início do século XX, principalmente entre os pintores. A exposição ambiental ao chumbo cresceu após o processo de industrialização e da mineração. Globalmente, calcula-se que cerca de 300 milhões de toneladas de chumbo já foram expostas no meio ambiente, especialmente nos últimos 500 anos. Atualmente, em nível mundial, o chumbo é o sexto metal de maior utilidade industrial. Óxido, carbonato, sulfato e cromato de chumbo são utilizados na indústria de baterias, predominantemente na indústria automobilística, de cabos e aço, solda, na fabricação de tintas e pigmentos, na fabricação de munições, na indústria química, em cerâmicas e vidros, em medicamentos, cosméticos e em compostos para estabilização de PVC. O chumbo continua sendo insubstituível como agente protetor da radiação de raios X e Y. Por essa razão, ele é incorporado aos vidros e paredes das salas de raios-X nos hospitais, e utilizado como proteção para radiação nuclear (ATSDR, 1992; WHO, 1995; ATSDR, 1999, Brasil, 2001a).

A galena, sulfeto de chumbo, é a fonte primária mais importante de chumbo e a principal fonte comercial. Ocorre, em geral, associada a outros minerais, principalmente aos que contêm zinco, prata, cobre e antimônio.

As atividades de mineração e de processamento de minérios podem perturbar ou alterar os ciclos naturais dos elementos químicos no ambiente, ocasionando a acumulação dos metais tóxicos nas águas superficial e subterrânea, nos sedimentos, nos solos, na atmosfera e, conseqüentemente, no organismo dos homens e animais, através da ingestão de água e alimentos e inalação de partículas de poeira.

As atividades do refino de minérios sulfetados de chumbo produzem rejeitos e escória de forno, resultados da etapa de beneficiamento e do processo metalúrgico do metal, e emissões

gasosas contendo SO<sub>2</sub> e CO, poeiras contendo partículas com 20 a 65% de chumbo, poeiras com silício e outras impurezas (Cu, Sn, Bi, As, Cu, Cd) (Burgess, 1995). Nos sistemas industriais modernos existem filtros que controlam a emissão desses materiais, porém, no passado, as áreas próximas às refinarias ficavam suscetíveis à contaminação ambiental, pela dispersão dos materiais lançados pelas usinas de refino (Plumlee, 1999). Refinarias antigas, já desativadas, podem representar sérios problemas ambientais, já que guardam um passivo.

A região do Alto Vale do Ribeira, situada nos estados de São Paulo e Paraná, durante muitos anos foi nacionalmente conhecida como a maior produtora de chumbo no Brasil, sendo responsável até 1954 pela produção de todo o minério de chumbo gerado no país. Durante décadas esta área comportou várias minas de chumbo e zinco em atividade, e uma usina de refino. Atualmente, todas as minas e a planta de refino estão paralisadas.

Desde 1918, quando se iniciou a lavra da jazida Furnas, foram extraídas das principais minas (Panelas de Brejaúva, Rocha, Barrinha, Perau, Canoas e Paqueiro, no Paraná, e Furnas, Lageado e Espírito Santo, em São Paulo) cerca de 3 milhões de toneladas de minério, equivalentes a 210 mil toneladas de chumbo e 240 toneladas de prata (Daitx, 1996).

A partir da metade da década de 80, devido à ausência de investimentos em pesquisas minerais e tecnológicas, aos baixos preços dos metais básicos no mercado internacional, ao declínio dos teores de chumbo tanto no minério sulfetado quanto no oxidado e de reservas de pequeno porte e alto custo operacional, ocorreu uma redução nas atividades do setor mineral brasileiro, levando ao fechamento de diversas minas do Vale do Ribeira, incluindo Panelas de Brejaúva, que fechou em 1987.

Durante a década de 90, as minas Perau, Rocha, Furnas, Canoas e Barrinha foram se exaurindo. Então, a partir de 1996, com o fechamento de Barrinha, todas as lavras estão paralisadas (Brasil, 1986a, 1987a, 1988a, 1989 - 1997).

No ano de 1945 começou a operar em Adrianópolis, no Paraná, ao lado da mina de Panelas de Brejaúva, uma usina, a Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda pertencente ao Grupo Trevo, para o refino dos minérios de chumbo produzidos nas minas de Panelas, Canoas e Barrinha.

A escória de forno e o rejeito (lodo de flotação) produzidos durante os processos metalúrgicos do minério de chumbo eram, até 1990, lançados diretamente no rio Ribeira. Somente na década de 90 foi construída a bacia de rejeito, a céu aberto, às margens deste rio, em



Vila Mota, no município de Adrianópolis no Paraná, e assim permanecendo até os dias atuais.

Com o fechamento das minas, a usina funcionou com material importado, principalmente do Peru, Bolívia e Marrocos. A Plumbum encerrou suas atividades em novembro de 1995, porque, por determinação dos órgãos de controle ambiental, foi suspensa a importação de sucata para produção de chumbo. A produção da usina da Plumbum, em 1996, foi nula (Brasil, 1997).

O Brasil deixou de produzir chumbo primário nos anos de 1996 e 1997, com a desativação da Plumbum. Nos últimos anos, o país produziu somente chumbo secundário, obtido de sucatas e rejeitos, representando na produção mundial, aproximadamente, 0,63%, em 1999, e mantendo esta produção em 2000. Atualmente, a Companhia Mineira de Metais é a única empresa de mineração no Brasil, responsável pela produção de minério de chumbo, operando na jazida de Morro Agudo, no município de Paracatu, em Minas Gerais. (Brasil, 2000; 2001).

Durante o período de funcionamento da Plumbum, isto é, por 50 anos, foi lançada na atmosfera grande quantidade de material particulado rico em chumbo, que provavelmente se depositou na superfície dos solos adjacentes. Segundo Bowen (1979) e Kabata-Pendias & Pendias (1985) o tempo de residência do chumbo em solos é bastante elevado, cerca de décadas.

A qualidade dos solos na vida humana é muito importante, quer sejam residenciais, de locais públicos de recreação ou de uso industrial e agrícola. Nos solos residenciais e de parques, as crianças são as maiores receptoras da contaminação ambiental, através da ingestão e inalação das partículas de chumbo, que podem estar contidas nesses ambientes, em elevadas concentrações. O problema se agrava quando o solo contaminado é utilizado para fins de agricultura doméstica, pois o chumbo pode ser absorvido pelos vegetais e entrar na cadeia alimentar. Em geral as plantas não absorvem ou acumulam chumbo. Entretanto, alguns estudos têm mostrado que em solos com altas concentrações desse metal é possível alguns vegetais folhosos, como alface, e algumas raízes, como cenoura, absorverem o chumbo presente nesse ambiente (Rosen & Munter, 1998).

Uma das alternativas para avaliar o impacto das atividades humanas decorrentes da mineração e dos processos industriais subsequentes é o estudo de caráter geológico/geoquímico com perspectivas toxicológicas.

## 1.1 Principais estudos geoquímicos e ambientais já realizados no Vale do Ribeira

No Alto Vale do Ribeira, nas décadas de 70 e 80, projetos de reconhecimento geoquímico regional desenvolvidos pela CPRM indicaram anomalias significativas de chumbo, zinco, prata, cobre e ouro que nortearam pesquisas locais visando a prospecção desses elementos. Nesses projetos foram coletadas, principalmente, amostras de sedimentos de corrente e solos. Morgental *et al.* (1975) encontraram concentrações de chumbo em sedimentos de corrente variando de 2,5 a 280  $\mu\text{g g}^{-1}$  e consideraram o valor 12  $\mu\text{g g}^{-1}$  como *background*. Nesse mesmo estudo, os autores definiram o valor 15  $\mu\text{g g}^{-1}$  como *background* para chumbo em solos. Morgental *et al.* (1978) encontraram concentrações de chumbo em sedimentos de corrente variando de 1,5 a 1.300  $\mu\text{g g}^{-1}$  e estabeleceram o valor 16  $\mu\text{g g}^{-1}$  como *background*, tanto para sedimentos de corrente, quanto para solos. Nesse estudo geoquímico, os autores encontraram, em solos desenvolvidos sobre calcários, concentrações de até 370  $\mu\text{g g}^{-1}$  de chumbo. Lopes Jr e Filho (1981) encontraram o valor máximo de 210  $\mu\text{g g}^{-1}$  de chumbo em solos e definiram 19  $\mu\text{g g}^{-1}$  como valor de *background*, e Macedo & Batolla Jr. (1981) encontraram concentrações de chumbo variando de 3 a 13.000  $\mu\text{g g}^{-1}$  em solos, com média geométrica de 25  $\mu\text{g g}^{-1}$  e fixaram a faixa de *background* entre 13 e 49  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Melcher (1968) realizou análises de chumbo em solos na região do Alto Vale do Ribeira. Os teores médios de chumbo encontrados foram de 20 a 30  $\mu\text{g g}^{-1}$ , considerados como *background*, e anomalias de até 860  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Essas amostras foram de solos próximos aos depósitos minerais.

A CETESB, através de um programa de monitoramento da qualidade das águas interiores do estado, mantém desde 1978 duas estações no rio Ribeira de Iguape: a primeira, a 3 km de Itaóca, na estrada da balsa, no município de Apiaí, e a segunda, em Registro. Os resultados desse programa de monitoramento mostraram que de 1983 a 1996 os teores de chumbo nas amostras de água do rio Ribeira, na estação de monitoramento em Itaóca, variaram de <0,02 a 0,23  $\text{mg L}^{-1}$ , quase 8 vezes acima do limite recomendado pela Resolução nº20 do CONAMA (1986). A partir de 1997, não mais foi encontrado chumbo nas águas do rio Ribeira, acima de 0,03  $\text{mg L}^{-1}$ , limite do CONAMA para água de rios.

Tessler *et al.* (1987) encontraram nos sedimentos pelíticos da foz do rio Ribeira, na região

do complexo lagunar-estuarino, altas concentrações de chumbo, variando de 0,30 a 246,8  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Os autores consideraram as empresas de mineração de chumbo situadas no Alto Vale como fonte provável da contaminação.

Eysink *et al.* (1988; 1991) mostraram que as concentrações de chumbo em água, no rio Ribeira, ultrapassaram em até 4 vezes o limite recomendado pelo CONAMA (1986), que os teores de chumbo nos sedimentos de corrente ultrapassaram em até 100 vezes o limite estabelecido por Prater & Anderson (1977) para sedimento não contaminado, e apontaram a mineração de chumbo do Alto Vale como a fonte provável do metal.

Moraes (1997) constatou que os sólidos em suspensão nas águas do rio Ribeira são os principais transportadores de chumbo ao longo da drenagem. Ele demonstrou também a coincidência entre as assinaturas isotópicas de chumbo nos sedimentos de corrente coletados ao longo do rio Ribeira e de seu estuário, com as assinaturas das galenas das jazidas do Tipo Pannels, que foram os depósitos minerais mais intensamente trabalhados na região e fornecedoras de minério para a usina Plumbum. Concluiu, ainda, que foram as atividades de mineração e de beneficiamento dos minérios de chumbo as principais fontes da contaminação do rio Ribeira.

## 1.2 Objetivos

Com base nos resultados dos estudos ambientais apresentados nos relatórios da CETESB (1978 a 2000), Tessler *et al.* (1987), Eysink *et al.* (1988; 1991) e Moraes (1997), e considerando que a usina de refino Plumbum lançou para a atmosfera, por 50 anos, material particulado contendo altos teores de chumbo, que esse metal apresenta alta estabilidade (não dissipa, decai ou biodegrada) e longo tempo de residência em solos, e que a exposição crônica ao chumbo, mesmo que em baixas concentrações, pode produzir efeitos adversos à saúde humana, principalmente em crianças, foram definidos os principais objetivos deste estudo.

Este estudo teve como objetivos:

- (1) Investigar se a contaminação ambiental por chumbo, no Alto Vale do Ribeira, está afetando as populações que ali residem, principalmente as crianças em idade escolar, de 7 a 14 anos, consideradas população de risco.

- (2) Estudar quais as prováveis fontes de contaminação ambiental na área.
- (3) Avaliar a biodisponibilidade do chumbo nos solos superficiais ao entorno da usina de refino, em Vila Mota e Capelinha, no município de Adrianópolis.

É importante ressaltar que, no Brasil, são raros os estudos de exposição ambiental ao chumbo tendo como consequência a contaminação humana. Sabe-se de alguns estudos como: Carvalho *et al.* (1985), Tavares (1990), Silvany-Neto *et al.* 1996) e Anjos (1998, 1999), em Santo Amaro da Purificação, na Bahia.

### **1.3 Estrutura da tese**

O texto da tese foi dividido em 5 capítulos. O Capítulo 1 apresenta, em linhas gerais, os principais objetivos deste trabalho, a ocupação histórica do Vale do Ribeira, aspectos fisiográficos, socioeconômicos e geológicos, e alguns conceitos gerais (revisão bibliográfica) necessários ao melhor entendimento do estudo realizado.

No Capítulo 2 estão descritos os materiais e métodos. Nos Capítulos 3 e 4 são descritos os resultados alcançados. O Capítulo 3 trata dos resultados analíticos das amostras de sangue coletadas em crianças e das amostras ambientais (água e sedimentos de corrente), bem como os resultados preliminares realizados em amostras de solos superficiais. O Capítulo 4 consiste na apresentação dos resultados dos estudos complementares efetuados nas amostras de solo, na região de Vila Mota e Capelinha, em Adrianópolis, visando estudar a biodisponibilidade do chumbo.

No Capítulo 5 estão as considerações finais desta tese.

Anexos são apresentados: algumas fotos da região do Vale do Ribeira, o questionário que foi aplicado na população (quando da coleta das amostras de sangue) e algumas reportagens sobre os resultados deste estudo, em jornais dos estados do Paraná e São Paulo.

### **1.4 A ocupação histórica do Vale do Ribeira**

O homem pré-histórico dos sambaquis na região de Iporanga é testemunha da ocupação

pré-cabraliana no Vale do Ribeira. Quando os portugueses chegaram, já encontraram os índios Guianás e Carijós.

Os portugueses chegaram na primeira metade do século XVI à procura de ouro nos aluviões dos rios no Alto Vale, o que 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.

Morgental *et al.* (1975) relataram que em 1905, Calógeres, escreveu que o início do desbravamento do Vale do Ribeira foi realizado por Pero Lobo, que *“a mandado de Martin Afonso de Souza e a conselhos do bacharel de Cananéia, tinha subido o Ribeira em 1531 à procura de minas de ouro, vindo a perecer com seus 40 besteiros e 40 espingardeiros às mãos do gentio Carijó, nos campos de Curityba, nas cabeceiras do Iguassú”*. Estes autores relataram, ainda, que muitos documentos históricos comentam a presença de ouro no Vale do Ribeira. Dentre estes documentos, Derby, em 1899, entende que *“as primeiras descobertas parecem feitas entre 1560 e 1580”* e que *“em 1625, a indústria da mineração já estava estabelecida com certo grau de desenvolvimento e, ao que parece, continuou sem interrupção por quase um século sem atrair grande atenção ou influir notadamente sobre o povoamento e desenvolvimento material do país”*. Também, José Bonifácio de Andrade e Silva, em sua viagem à província de São Paulo, em 1846, escreveu *“nos confins de Iguape e da Serra do Mar, entre as minas, agora quase abandonadas, de Parapanema e de Aphiay, há um grande distrito aurífero que promete muito, e cujo centro é o território de Iporanga”*.

A notável produção de ouro de então, propiciou a montagem de uma casa de fundição, em Iguape, que recebia o minério de toda a região. Nesse local eram fundidas as barras de ouro e descontado o quinto real. Para o transporte do ouro até Iguape, eram utilizados a trilha das tropas no vale do rio Betari, e o rio Ribeira a partir de Iporanga, que serviam, também, para o transporte do ouro de Apiaí (Morro do Ouro), e mais tarde, foram utilizados para o escoamento do chumbo, já no início do século XX. Ao longo deste tempo, o rio Ribeira transformou-se em movimentada avenida fluvial.

No final do século XVII e início do século XVIII, com a descoberta de ouro em Minas Gerais, houve o declínio da atividade mineradora no Vale do Ribeira, ocorrendo o êxodo de massas populacionais em direção àquela região. Com isso, as áreas do Alto Vale passaram a conviver somente com o surgimento de pequenos povoados, até o início do século XX. Porém, no

litoral, Iguape e Cananéia tiveram uma economia bastante significativa. O porto de Iguape recebia grande parte da navegação entre Rio-Santos e o sul do país, e também ali se instalou a indústria naval.

Morgental *et al.* (1975) relataram que Calógeres, em 1905, também escreveu que “em 28 de fevereiro de 1675, Domingos Ferreira Pereira obtém carta régia para minerar ferro, chumbo e estanho, com privilégio exclusivo, por dez anos, na comarca de São Paulo”. É a referência mais antiga sobre o chumbo no Vale do Ribeira.

Embora tenha sido a prata e o ouro que atraíram as primeiras buscas dos exploradores e colonos portugueses, iniciando a indústria de mineração no Vale do Ribeira, o chumbo começou a ser descoberto no século XIX. Em 1857, Luiz D’Orbam, pesquisando nas minas de Iporanga, reconheceu as galenas argentíferas em diferentes ocorrências situadas na região (Morgental *et al.*, op. cit.).

A primeira jazida de chumbo explorada economicamente foi a mina Furnas, em 1918, sendo a galena argentífera exportada para a Espanha, durante a primeira Guerra Mundial.

Em 1920, no Médio Vale, houve a fixação de imigrantes japoneses, principalmente na cidade de Registro, que introduziram a cultura de chá e novos métodos de rizicultura, tornando-a, já na metade do século XX, importante pólo socioeconômico e cultural da região. Outras atividades econômicas também se desenvolveram no Vale e foram bastante importantes: o início da exploração da pesca, a partir de 1920, e a introdução da bananicultura em Juquiá e Iguape, na década de 30. Nessa época, no Alto Vale, somente a cidade de Apiaí se desenvolvia, principalmente devido à construção da estrada São Paulo-Curitiba (BR 116 - Regis Bittencourt). Apiaí tornou-se, então, o pólo regional dos demais municípios do Alto Vale.

No início da década de 30, em 1935 começou a pesquisa na jazida Panelas de Brejaúva, porém sua exploração somente ocorreu em 1938, com produção até o final da década de 80, quando foi considerada exaurida. No início da década de 40 foram descobertas as minas do Ribeirão do Rocha e as da área do Paqueiro. Em 1969 entrou em operação a mina Barrinha, e em 1974, a mina do Perau. Paralelamente aos trabalhos de exploração das minas do Alto Vale, em 1943, iniciou-se a instalação de uma metalurgia de chumbo na área da mina de Panelas, que entrou em operação em 1945. A partir de então, todo o chumbo produzido no Vale do Ribeira foi refinado por esta usina até final de 1995, quando encerrou suas atividades.

O início dos anos 60, caracterizou-se por ser uma época de grandes especulações políticas

e econômicas. O Vale do Ribeira foi “redescoberto”, devido principalmente à disponibilidade de grandes extensões de terra a preços baixos e a presença das empresas de mineração interessadas na lavra de chumbo e prata. Nesta época surgiram vários órgãos governamentais ligados ao Vale: SUDELPA, CEDAVAL, DEVALE, EDUVALE, além de autarquias como SABESP, CESP e DER. Surgem, também, grandes latifúndios, representados pelas empresas de mineração, de reflorestamento, pecuária, entre outras.

A crescente urbanização verificada nessa época foi um aspecto muito importante para a história do Vale do Ribeira. Os centros urbanos influenciados pela BR 116 - Regis Bittencourt, cresciam e despertavam o interesse da população rural, provocando um êxodo da faixa etária mais jovem, o que promoveu uma desestruturação familiar e iniciou o desenvolvimento de uma periferia pobre no entorno das cidades.

O Baixo Ribeira (da cidade de Registro até Iguape) e Apiaí permanecem em evidência com alguns investimentos, enquanto os outros municípios perdem a unidade. A atividade mineira é responsável pela criação do pólo de Apiaí, através da montagem da fábrica de cimento pela Camargo Corrêa Industrial S.A., utilizando matéria-prima local.

Nas décadas de 70 e 80, a mineração era praticamente a única geradora de empregos e que aumentava as receitas dos municípios. Porém, na década de 90, a produção de chumbo sofreu forte redução em decorrência do fechamento das minas.

Pode-se observar que as transformações destes processos produtivos não trouxeram à população melhores condições de vida. A população nativa foi perdendo seu espaço. Os antigos donos das terras não se transformaram nos “proprietários” delas, mas se tornaram posseiros e depois assalariados da banana e do chá. O uso inadequado do solo e o desmatamento das áreas mais elevadas permitiram que as águas das chuvas carreassem os materiais para as partes mais baixas, assoreando o leito dos rios, refletindo em enchentes desastrosas, na redução da pesca e na dificuldade da navegação fluvial.

## **1.5 Aspectos fisiográficos**

A área estudada localiza-se no Vale do Ribeira, ao sul do estado de São Paulo e a nordeste do estado do Paraná, delimitada pelas coordenadas 25° 00' - 25° 30' de latitude sul e 48° 30' - 49° 30' de longitude oeste de Greenwich (Figura 1.1).

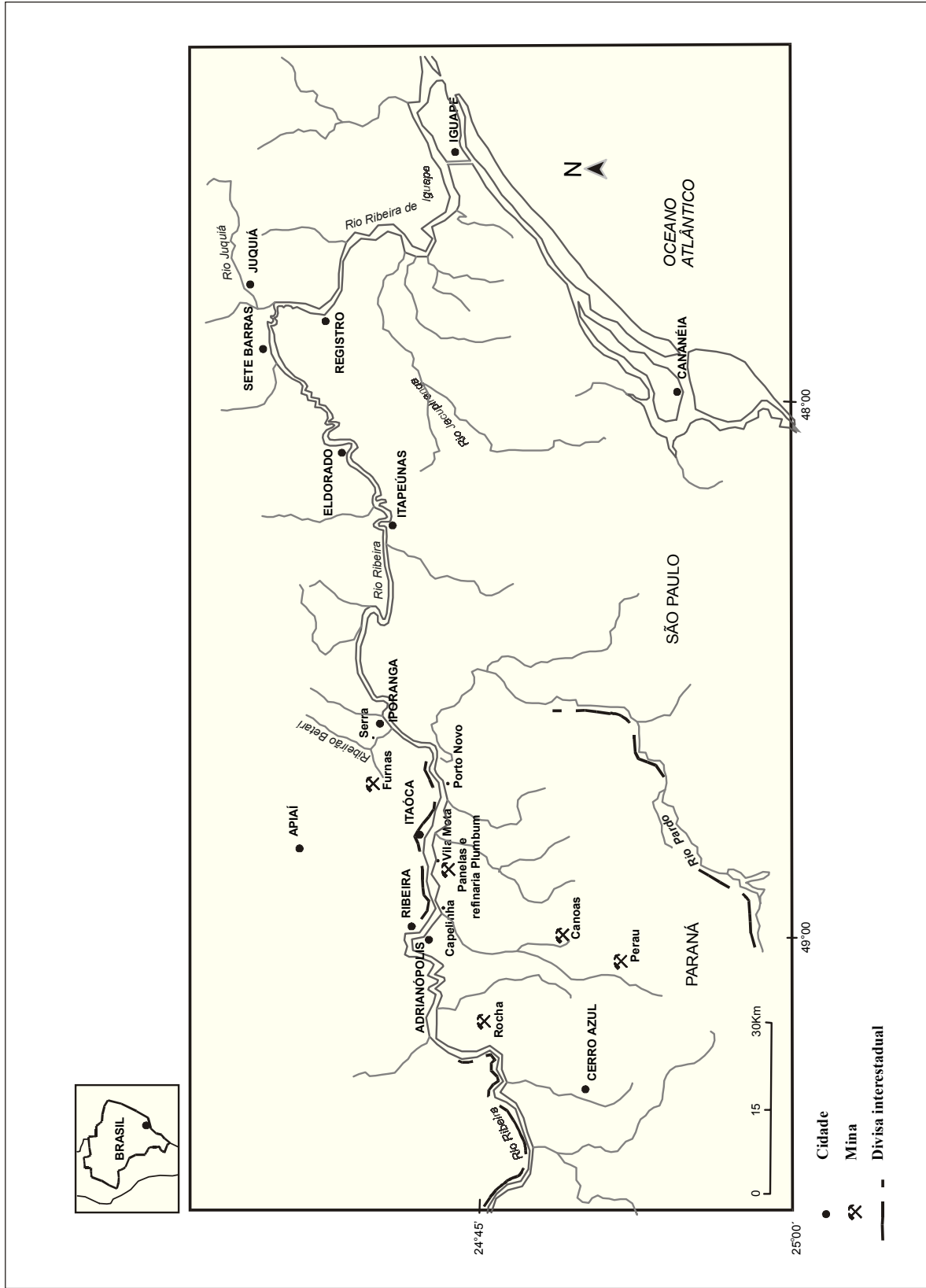


Figura 1.1 - Localização do Vale do Ribeira



A bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape compreende a área abrangida pelo rio Ribeira e seus principais tributários, englobando uma superfície de aproximadamente, 25.000 km<sup>2</sup>, sendo 61% no estado de São Paulo. O rio Ribeira atravessa 120 km do seu percurso inicial em terras paranaenses, atua como limite entre os estados de São Paulo e Paraná num trecho de cerca de 90 km, e após receber a contribuição do rio Pardo, estende-se por mais 260 km em terras paulistas, até alcançar a sua foz, no importante complexo lagunar-estuarino de Iguape-Cananéia, no litoral sul do estado de São Paulo.

O rio Ribeira é formado pelo encontro dos rios Ribeirinha e Açungui, que ocorrem próximo à cidade de Cerro Azul, no Paraná. Começa seu curso encaixado entre os contrafortes da Serra de Paranapiacaba, em vale profundamente escavado em “V” com várias corredeiras até atingir a zona intermediária, próxima aos municípios de Iporanga e Eldorado, quando sofre uma quebra em seu gradiente e se desenvolve vagarosamente, em percurso sinuoso, ao longo de planícies. Depois da cidade de Registro e após receber as águas do rio Juquiá, o rio Ribeira desenha um percurso meândrico, formando grandes áreas alagadiças na forma de um amplo estuário ocupado por manguezais, até desaguar no Oceano Atlântico (Morais, 1997).

O acesso ao Alto Vale do Ribeira se faz a partir da cidade de São Paulo até Apiaí, através de rodovias estaduais, totalmente asfaltadas, passando pelas cidades de Sorocaba, Itapetininga, Capão Bonito, Guapiara e, logo depois, chegando a Ribeira, no estado de São Paulo, e Adrianópolis, no estado do Paraná.

## **1.6 Clima e Vegetação**

O clima da região é subtropical úmido. As temperaturas médias anuais oscilam de 20°C a 22°C. Na faixa litorânea, os meses de dezembro, janeiro e fevereiro são os mais quentes, com médias de 25°C, e os meses de maio a agosto, os mais frios, com médias de 18°C. No Alto Vale do Ribeira, as médias se alteram, com meses frios atingindo 4°C e os meses quentes, 20°C. Nos meses de junho e julho são comuns temperaturas mínimas diárias em torno de 0°C, muitas vezes ocorrendo geadas. As médias de precipitação pluviométrica anual da região ficam em torno de 1.500 a 2.500 mm. A faixa litorânea e as partes serranas recebem mais chuvas. Os dias com fortes chuvas acontecem de outubro a março. Segundo o Instituto Nacional de Meteorologia ([www.inmet.com.br](http://www.inmet.com.br)), os ventos predominantes na área do Alto Vale são oeste-sudoeste (WSW).

A elevada precipitação pluviométrica regional contribui para a exuberância da Floresta Subcaducifólia Tropical que ainda cobre extensas faixas na região e que são preservadas sob forma de florestas primitivas. Essas áreas constituem reservas e parques estaduais, como o Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR, em Iporanga.

As florestas secundárias já ocupam área bem maior que as primárias e tendem a crescer ainda mais, em consequência da insuficiência de demarcação e fiscalização dos parques.

Completando o quadro da cobertura vegetal da região, cerca de 30% são áreas com cultura de chá e banana, de capoeiras e de pastagens.

### **1.7 Aspectos socioeconômicos**

O Vale do Ribeira de Iguape foi no passado uma das maiores Províncias Metalogenéticas de chumbo no Brasil e teve como atividade paralela à mineração uma usina de refino, a Plumbum, instalada na embocadura da mina Panelas de Brejaúva, em Vila Mota, no município de Adrianópolis, para processar os minérios produzidos na região. Atualmente a produção de bens minerais no Vale da Ribeira se resume na exploração de não-metálicos, como o calcário, argila, rocha ornamental e fluorita.

A mina Panelas de Brejaúva fica a 12 km de Adrianópolis e foi descoberta na década de 30, em 1938, e paralisada em novembro de 1987, em razão do surgimento do minério oxidado e de seus baixos teores. Sua produção até 1976 foi de 1.120.981 toneladas de minério com 79.499 toneladas de chumbo. A produção em 1979 foi de 29.294 toneladas de minério com 7.144 toneladas de chumbo e em 1987, 13.000 toneladas de minério com 650 toneladas de chumbo (Brasil, 1975 - 1988).

A usina de refino da Plumbum iniciou suas atividades em 1945 e operou durante 50 anos. Neste período, foram processados cerca de 3 milhões de toneladas de minério de chumbo das principais minas da região. A capacidade média anual da Plumbum para processamento do minério era cerca de 72 mil toneladas/ano (Cassiano, 2001). Tomando como base a quantidade de minério processada pela usina, pode-se inferir que a Plumbum produziu, em média, durante os 50 anos de operação, 60 mil toneladas de chumbo por ano. Esse valor pode ser considerado bastante elevado, em relação à produção da Cobrac, em Santo Amaro da Purificação, na Bahia.

A Cobrac, refinaria de chumbo da Plumbum, em Santo Amaro da Purificação, operou

durante 37 anos e manteve uma produção média anual de 32 mil toneladas de chumbo. As emissões atmosféricas anuais de chumbo, em material particulado produzido através dos processos de refino, foram de 41,6 a 112 toneladas/ano, em partículas menores que  $1\mu\text{m}$ , poluindo intensamente a cidade e contaminando as crianças que residem no entorno da refinaria (Carvalho *et al.*, 1985; Tavares, 1990). Comparando esses dados com os da produção anual da usina de refino da Plumbum no Vale do Ribeira, pode-se concluir que a emissão atmosférica anual de chumbo em material particulado de refino em Vila Mota foi o dobro da emissão atmosférica da Cobrac, o que pode ser um indicador de contaminação tanto ambiental quanto humana, também em Vila Mota.

Desde o início de sua operação, todos os resíduos sólidos da Plumbum eram lançados diretamente no rio Ribeira, sem tratamento; isto corresponde a 5,5 toneladas/ano de elementos tóxicos (As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr e Zn). Em 1991, o rejeito produzido passou a ser depositado em dois tanques com capacidade individual de cerca de  $80.000\text{m}^3$  (Cassiano, 2001).

Em 1980, a ocupação populacional do Vale do Ribeira caracterizava-se por uma baixa densidade demográfica ( $14\text{ hab./km}^2$ ), bem menor que a média brasileira, apesar da proximidade das capitais dos estados de São Paulo e Paraná. Nessa época, em termos de infra-estrutura, a região apresentava boas condições de transporte, boas condições na transmissão de energia e nos sistemas de abastecimento de água. Porém o tratamento dos esgotos sanitários era inexistente. A agricultura era de subsistência e a pecuária pouco desenvolvida. A indústria era somente de produtos alimentares (banana, chá e palmito) e madeireira, em menor escala.

Existia em 1981, em Adrianópolis, um pequeno aglomerado urbano sustentado pelas atividades da Plumbum. A partir da desativação das minas e da refinaria começou a decadência da região do Alto Vale do Ribeira, provocada, principalmente, pelo desemprego e falta de novos investimentos. Esta situação perdura até hoje. A população desta região é pobre e desnutrida. As zonas rurais continuam sem uma política de saneamento básico.

A SANEPAR, empresa responsável pelo abastecimento de água no Estado do Paraná, não contempla a região rural de Adrianópolis. As soluções individuais adotadas são a coleta direta em rios e em fontes naturais. A coleta em rios, geralmente, é feita em vasilhames (latas e potes) transportados manualmente para as habitações, ou utilizando sistemas de bombeamento. Não foram observados, na maioria das vezes, quaisquer cuidados para garantir a qualidade da água.

Em Porto Novo, área rural do município de Adrianópolis nas margens do rio Ribeira, há

residências onde não existem banheiros. Nesses casos, a disposição dos dejetos é diretamente no rio ou em valas abertas, o que pode provocar o contato do homem com tais resíduos, causando a transmissão de doenças.

A maior parte dos municípios conta somente com Centros e/ou Postos Médicos, que muitas vezes não possuem profissionais da área da saúde. O Alto Vale tem o Hospital de Apiaí para as emergências, mas os casos graves são encaminhados, na maioria das vezes, para Sorocaba. As dificuldades das populações rurais são maiores do que as das urbanas, principalmente pela deficiência dos meios de transporte.

A região do Alto Vale do Ribeira é reconhecida como uma das menos desenvolvidas do país (São Paulo, 1997).

## **1.8 Geologia**

A região do Vale do Ribeira, sob o ponto de vista geotectônico, insere-se na Faixa de Dobramento Ribeira, caracterizada por grande número de falhas longitudinais subverticais que representam zonas de cisalhamento. Essas falhas afetam tanto o embasamento quanto as seqüências metassedimentares que definem um corredor com aproximadamente 100 km de largura e 1.000 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 (Cristalino ou Costeiro) (Daitx, 1996; Dardenne & Schobbenhaus, 2001) (Figura 1.2).

Regionalmente predominam gnaisses e migmatitos de idade arqueana, que têm sido descritos como embasamento (Complexo Cristalino), sobre os quais dispõem-se seqüências supracrustais do Grupo Açungui, depositadas no Proterozóico Médio-Superior. O Grupo Açungui está subdividido em formações: Setuva (basal), Capiru, Itaiacoca, Votuverava e Água Clara, Subgrupo Lageado, Complexo Perau e a Seqüência Turvo-Cajati. As unidades litoestratigráficas que se apresentam mineralizadas estão no Complexo Perau e no Subgrupo Lageado.

Daitx (1996) comenta que diversos autores propuseram uma estratigrafia simplificada, formada por quatro unidades: (1) Complexo Cristalino (rochas metamórficas das fácies granulito e anfibolito) gerado no Ciclo Transamazônico (Paleoproterozóico) e retrabalhado no Ciclo

Brasiliano (Neoproterozóico); (2) Seqüências vulcano-sedimentares (de baixo a médio grau de metamorfismo), com idade no Mesoproterozóico, representadas pelas unidades Setuva, Perau, Água Clara, Turvo-Cajati; (3) Seqüências sedimentares (metamorfizadas em baixo grau), com idade no final do Mesoproterozóico ou do Neoproterozóico, representadas pelas unidades Iporanga, Itaiacoca, Capiru, Votuverava e Lageado; (4) Complexos granitóides gnaissificados (Cunhaporanga, Três Córregos e Agudos Grandes) e corpos graníticos intrusivos.

No presente trabalho é utilizada a terminologia geológica adotada por Daitx (1996) e também encontrada em Dardenne & Schobbenhaus (2001) (Figura 1.2). As litologias das unidades estratigráficas são:

- Complexo gnáissico-migmatítico – é formado por rochas quartzo-feldspáticas bandadas, anfibolitos, quartzitos, micaxistos, mármore e raramente rochas calciossilicáticas.
- Grupo Açungui – A Formação Setuva engloba todas as seqüências metassedimentares aflorantes, subjacentes à Formação Capiru. A Formação Perau é constituída por uma unidade basal com quartzitos, biotita-xistos e anfibolitos; unidade intermediária pelitocarbonática, com mármore calcítico e dolomítico, rochas calciossilicatadas e mica-carbonato-xistos; unidade superior pelítica, composta por micaxistos grafitosos e carbonatados e anfibolitos. Os depósitos sulfetados estratiformes das jazidas do Perau e Canoas aparecem na unidade intermediária. A Formação Capiru é uma seqüência de micaxistos, xistos aluminosos, paragneisses, quartzo-xistos e mármore, que correspondem, segundo Petri & Suguio (1969), a uma seqüência plataformal de águas rasas e litorâneas, com alternância de pacotes carbonáticos, psamíticos e pelíticos. A Formação Iporanga caracteriza-se por lentes de metabrechas e metaconglomerados polimíticos e metapelitos rítmicos. A Formação Água Clara é constituída por uma seqüência carbonática impura associada com xistos, *metachert* e metavulcânicas intermediárias a básicas. A Formação Itaiacoca é caracterizada por rochas carbonáticas, psamíticas e pelíticas metamorfizadas em baixo grau. O subgrupo Lajeado é constituído por alternância de lentes de composição carbonática e psamopelítica. Os depósitos sulfetados filonares ocorrem associados ao Subgrupo Lajeado, representados, principalmente, pelas minas Panelas, Rocha, Furnas e Barrinha.
- Complexos Costeiro e Apiaí – Mirim (Neoproterozóico) – são compostos por gnaisses, migmatitos e rochas com composição granítica a granodiorítica.
- Intrusões alcalinas (Mesozóico).

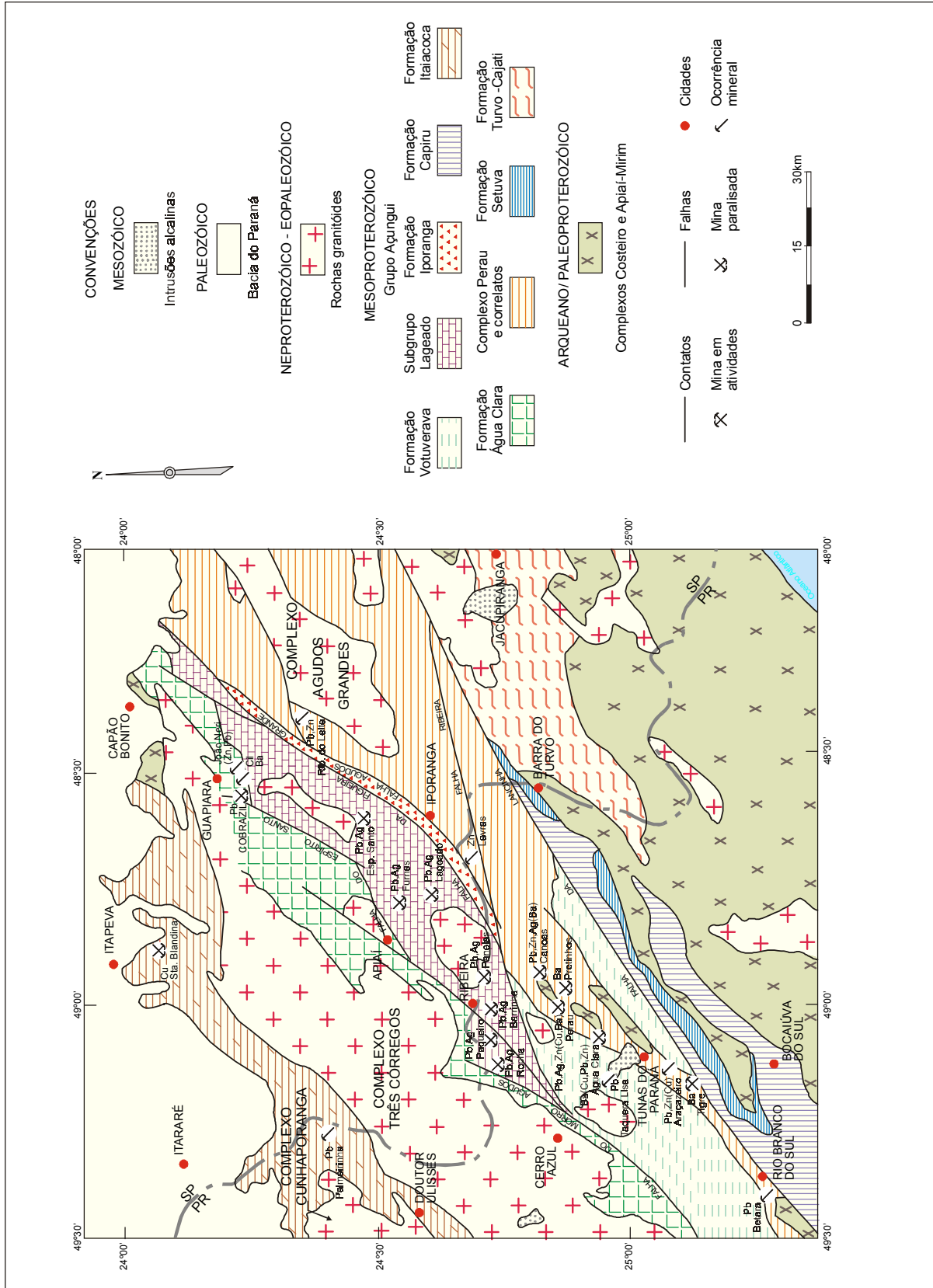


Figura 1.2 - Geologia

- Rochas graníticas (Neoproterozóico – Eopaleozóico) – corpos graníticos pós-tectônicos de composição variada.

Fleischer (1976) classificou os jazimentos de chumbo do Vale do Ribeira em dois tipos principais, denominados Pannels e Perau, que estão sempre associados com rochas carbonáticas.

As jazidas Pb-Zn-(Cu)-Ba-Ag do Tipo Perau (Canoas, Perau e Araçazeiro) apresentam caráter estratiforme bem definido, hospedam-se na Formação Perau (Mesoproterozóico). Caracterizam-se por serem singenéticas e associadas a formações ferríferas e/ou baritíferas. Apresentam um nítido controle litoestratigráfico e são concordantes com as rochas encaixantes. O modelo genético proposto por Daitx (1996, 1998) para os depósitos do Tipo Perau é o modelo sedimentar-exalativo (SEDEX), a partir da atuação de sistemas hidrotermais em bacias rifte com elevado fluxo térmico, provavelmente relacionado a atividades magmáticas. A mineralogia encontrada nesses jazimentos é: galena, pirita, esfalerita, pirrotita, calcopirita, sulfossais de prata e barita.

Os depósitos Pb-Zn-Ag de Pannels, Rocha, Furnas e Barrinha, do Tipo Pannels, constituem mineralizações epigenéticas e são caracterizados por veios e lentes com forte controle litoestrutural e discordantes em relação às rochas encaixantes (calcários e dolomitos) e hospedam-se no Subgrupo Lageado (Meso-Neoproterozóico). Esses corpos não foram deformados e preenchem fraturas geradas na última fase do Evento Brasileiro. Na mina Pannels, os corpos foram afetados pelo metamorfismo de contato relacionado à intrusão do granito Itaóca. A mineralogia associada a essas jazidas é: galena, pirita, esfalerita, calcopirita e sulfossais de antimônio e arsênio subordinados. Os minerais acessórios são: arsenopirita, esfalerita rica em índio, estanita, sulfo-teluretos de prata, bournonita, tenantita, antimônio nativo e ouro. A pirrotita é um mineral importante, somente na jazida Pannels, na auréola de metamorfismo de contato com a transformação da pirita em pirrotita. Os minerais de ganga são: calcita, dolomita, ankerita, quartzo, sericita e fluorita (Dardenne & Schobbenhaus, 2001). Essas jazidas foram responsáveis por mais de 90% da produção de chumbo do Vale do Ribeira, sendo que a mina Pannels foi responsável por cerca 45% do total do minério produzido.

A associação mineralógica encontrada em quase todas as jazidas de chumbo do Alto Vale do Ribeira compreende os seguintes minerais primários: galena, blenda, pirita, arsenopirita, pirrotita, calcopirita, calcosina, covelita, stibinita e os minerais secundários: limonita, anglesita, cerussita, piromorfita, vanadinita, malaquita, azurita, estroncianita, melanterita e óxidos. Quartzo

e calcita são os minerais de ganga e fluorita é uma presença excepcional.

O granito Itaóca possui forma arredondada e a sua área aflorante é de cerca de 162 km<sup>2</sup>. Toma o nome do município que se encontra na sua parte central. É um granito intrusivo e corta nitidamente as rochas encaixantes, não apresentando alinhamento segundo as estruturas das mesmas. Sua textura é predominantemente porfiróide. A importância maior desse granito refere-se ao fato de que está relacionado às mineralizações à galena do Vale do Ribeira, representadas principalmente pela jazida Panelas, que se encontra na sua borda meridional. Suas relações de contato com as encaixantes são nítidas e bruscas, podendo ser considerado como granito intrusivo circunscrito discordante (Algarte *et al.*, 1972). Para Dardenne & Schobbenhaus (2001) o Maciço Granítico Itaóca é datado em 626 Ma, e consiste numa intrusão sin a tectônica do final do Neoproterozóico (Brasiliano) nas rochas metassedimentares argilo-carbonatadas do Subgrupo Lageado. Nos escarnitos, formados pelo metamorfismo de contato, são encontradas wollastonita e sheelita-powelita junto com os diversos sulfetos, como pirita-pirrotita, arsenopirita, molibdenita, esfalerita, calcopirita e bornita. O maciço possui uma reserva medida de 115 mil toneladas de minério com teor médio de 0,3% de WO<sub>3</sub>.

O Vale do Ribeira caracteriza-se por possuir um elevado número de ocorrências minerais. Muitas delas conhecidas desde o século XVIII, quando os primeiros pesquisadores percorreram a região. Entretanto, somente os projetos de mapeamento geológico realizados pelo DNPM e pela CPRM, atual Serviço Geológico do Brasil, permitiram que os bens minerais dessa área fossem cadastrados. Esses projetos, em escalas que variaram desde 1:10.000 até 1:250.000, mostraram a existência de mais de 300 ocorrências minerais, sendo maior o número de bens não-metálicos. Dentre os metálicos, destaca-se o chumbo, pelo grande número de pequenas ocorrências. Associados ao chumbo, aparecem zinco, prata, ouro e cobre. Também ocorrem manganês, titânio e ferro. Entre os bens não-metálicos se destacam: calcário para cimento, talco, grafita, barita, fluorita, caulim, areia e rochas ornamentais, entre outros.

As minas de Panelas de Brejaúva, de Furnas e do Ribeirão do Rocha foram as que constituíram maior importância na exploração do chumbo no Vale do Ribeira. A jazida de Panelas de Brejaúva foi considerada clássica na literatura geológica da região. Esta jazida foi a mais estudada, com cerca de 60 km de galerias e 130 km de sondagens, serviu como modelo para compreensão do comportamento da mineralização no Vale do Ribeira (Algarte *et al.*, 1972). A mineralização de Panelas é do tipo veio, encaixado em fraturas discordantes e concordantes,



presentes nos epicalcários regionais. A espessura dos veios varia desde centímetros até metros. A empresa concessionária desta mina era a Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda.

### 1.9 Aspectos da geoquímica do chumbo

O chumbo (Pb) é um elemento químico que ocorre naturalmente, em baixas concentrações, na crosta terrestre, disperso através dos processos de intemperismo químico das rochas e em decorrência de erupções vulcânicas. O chumbo, normalmente, aparece sob a forma de galena (PbS) na maioria dos depósitos de Pb-Zn.

A concentração média crustal do chumbo é de 12,5 ppm, segundo Levinson (1974), ocorrendo em rochas ígneas e sedimentos argilosos em concentrações variando de 1 a 20 ppm, e em sedimentos carbonáticos, em teores entre 0,1 e 10 ppm (Turekian & Wedepohl, 1961; Levinson, 1974).

É um metal denso, resistente, e apresenta cor cinza azulado brilhante e dúctil. É muito leve e maleável e possui alta densidade:  $11,35 \text{ g/cm}^3$  e peso atômico 207,2. Possui várias aplicações pela sua estabilidade, baixo ponto de fusão ( $327,4^\circ\text{C}$ ) e alta resistência aos raios-X.

Os estados de oxidação do chumbo são (0), (I), (II) e (IV), porém nos ambientes naturais é encontrado, predominantemente, sob a forma  $\text{Pb}^{+2}$ , que é a mais tóxica. O estado de oxidação  $\text{Pb}^{+4}$  forma compostos orgânicos estáveis, que também são tóxicos, representando risco à saúde do homem, nos países que utilizam, ainda, aditivos com chumbo na gasolina (Figueiredo, 2000).

Raramente aparece no seu estado elementar, mas em combinação com outros elementos, sendo os seus minerais mais importantes a galena (PbS), a cerussita ( $\text{PbCO}_3$ ), a anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ), a piromorfita ( $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ ), a vanadinita ( $\text{PbCl}(\text{VO}_4)_3$ ), a crocoíta ( $\text{PbCrO}_4$ ) e a wulfenita ( $\text{PbMoO}_4$ ).

As atividades antrópicas, como as indústrias e a mineração, podem liberar chumbo e seus compostos para os rios, atmosfera e para os solos, contribuindo para o enriquecimento desse metal no meio ambiente. Como as atividades industriais e de mineração são consideradas fontes pontuais de contaminação, representam perigo à saúde da população residente no entorno das mesmas. Essas populações, principalmente as crianças, ficam expostas às emissões dessas fontes, com a ingestão de água e alimentos, como ainda pela ingestão de partículas dos solos e inalação de poeiras contaminadas. Os rejeitos abandonados também podem constituir fontes potenciais de

contaminação, porque, em geral, são incorporados ao ambiente e ali permanecem durante muitas décadas.

Dos principais contribuintes para a contaminação do solo superficial são os materiais particulados emitidos pelas refinarias. O chumbo nesses materiais ocorre sob a forma de PbS, PbO, PbO<sub>2</sub>, PbSO<sub>4</sub> e PbO.PbSO<sub>4</sub>.

Nos Estados Unidos, uma das maiores fontes de exposição de chumbo para as crianças é a tinta de pintura das casas construídas antes de 1978, quando os pigmentos de cor continham chumbo; e 83 a 86% das construções datam desta época. A tinta deteriorada forma resíduos que são facilmente ingeridos pelas crianças em suas atividades habituais de levar as mãos à boca (ATSDR, 2000).

Mundialmente, a combustão de gasolina com aditivos contendo chumbo também representou aproximadamente 90% de todas as contribuições antropogênicas na década de 80, e a inalação dessas emissões foi significativa via de exposição. Em alguns países ainda utilizam-se aditivos de chumbo na gasolina, resultando em emissões danosas à saúde pública. Emissões atmosféricas passadas e presentes contribuem para aumento dos teores de chumbo nos solos, principalmente em áreas próximas de auto-estradas (ATSDR, 2000; CCME, 1996).

Trabalhadores de indústrias de chumbo, refinarias e indústrias de manufaturados podem ficar expostos a este metal. A maior via de exposição para trabalhadores é a inalação de poeiras, fumos e vapores.

Outras fontes de contaminação por chumbo são: contaminação de alimentos quando da produção, processamento e empacotamento; guardar alimentos em potes de cerâmica e vidros que contenham chumbo; cigarro, bebidas alcoólicas destiladas e certas atividades, como reparos em baterias, modelar cerâmica, pintura, pesca, entre outras. Alguns cosméticos também contêm chumbo, como ainda alguns medicamentos.

### **1.9.1 O chumbo em água superficial**

Uma vez depositado na água o chumbo rapidamente se distribui entre três fases: fica dissolvido na água, é adsorvido no material particulado ou se deposita nos sedimentos de fundo dos rios.

A química do chumbo em águas superficiais é complexa, suas formas podem incluir: (1)

íons  $Pb^{+2}$  e  $Pb(OH)_2$  em solução, que são livres e disponíveis; (2) compostos com baixa solubilidade e insolúveis, tais como  $PbO$ ,  $PbCO_3$  e  $PbSO_4$ ; (3) complexos orgânicos formados com materiais húmicos dissolvidos; (4) chumbo associado a óxidos de ferro e manganês (ATSDR, 1999).

A especiação do chumbo em água é controlada pela solubilidade, que é limitada pelo valor de pH, por condições redutoras e pela presença de carbonatos e sulfetos. Os sulfetos de chumbo atuam como controladores da solubilidade em valores de  $pH < 5$ , enquanto, em valores de  $pH > 5$ , são os carbonatos os agentes controladores da solubilidade do chumbo. A solubilidade pode ser, também, alterada pela temperatura, conteúdo de matéria orgânica e material em suspensão.

No ambiente natural a forma divalente do chumbo ( $Pb^{+2}$ ) é a forma iônica estável.

Uma significativa fração do chumbo carregada pela água do rio é sob a forma não dissolvida, podendo consistir em partículas coloidais ou em outras partículas não-dissolvidas de carbonato de chumbo, óxido de chumbo, hidróxido de chumbo ou outros compostos incorporados em outros componentes na superfície do material particulado. (ATSDR, 1992)

As concentrações de chumbo total (nas formas dissolvida e adsorvida), em águas superficiais, ocorrem no intervalo entre 0,1 a  $10 \mu g L^{-1}$  (CCME, 1996). Hart & Hines (1995) consideraram, para rios não contaminados, a média mundial de chumbo dissolvido na água,  $1 \mu g L^{-1}$ .

No Brasil, a Resolução nº20 do CONAMA, de 18 de junho de 1986, estabelece a classificação das águas doces (aquelas que apresentam teores de sólidos totais dissolvidos inferiores a  $1.000 mg L^{-1}$ ), segundo seus usos e os teores máximos para alguns elementos e substâncias químicas. O chumbo, em águas de classe II (destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário: natação e mergulho; à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas e à aquicultura de espécies destinadas à alimentação humana) apresenta como teor máximo permitido  $0,03 mg L^{-1}$ .

As concentrações de chumbo que ocorrem em águas superficiais dependem da geoquímica e das fontes antropogênicas pontuais atuantes na região. Em geral, em áreas urbanas as concentrações de chumbo tendem a ser mais elevadas do que em áreas rurais e pode ser até 10 vezes maior em áreas mineralizadas, quando comparado com áreas não mineralizadas (ATSDR, 1999).

### 1.9.2 O chumbo em água potável

As águas utilizadas para abastecimento humano e atividades socioeconômicas são captadas nos rios, lagos, represas e aquíferos subterrâneos. Essas águas mostram características muito variadas, de acordo com os ambientes de origem, por onde circulam e percolam, e a forma de uso e ocupação do meio físico.

As concentrações de chumbo em águas naturais, em geral, são muito baixas. Entretanto, água com baixo pH pode lixiviar quantidades de chumbo presentes em canos, soldas e mobiliários.

Leroyer *et al.* (2000), em área industrial ao norte da França, encontraram relação entre os teores de chumbo na água potável e os níveis de chumbo no sangue de crianças. Já, Murgueytio *et al.* (1998) encontraram baixas concentrações de chumbo na água consumida pela população de estudo, não mostrando correlação com os altos níveis de chumbo em sangue nas crianças.

Nos Estados Unidos, o valor recomendado como limite para chumbo em água para consumo é  $0,015 \text{ mg L}^{-1}$  (U.S.EPA, 1986) e na Alemanha, o padrão ambiental de chumbo para água de consumo é  $0,04 \text{ mg L}^{-1}$  (Meyer *et al.*, 1998).

No Brasil, o uso da água para consumo humano está sujeito aos condicionantes específicos de qualidade, que são definidos por padrões estabelecidos pelo Ministério da Saúde, pela Portaria nº 1.469 de 29 de dezembro de 2000, republicada em 19/02/2001 (Brasil, 2001b), que impõe o limite de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  para chumbo em água potável.

### 1.9.3 O chumbo nos sedimentos de corrente

Os sedimentos têm sido empregados com frequência como monitores de contaminação e poluição para metais pesados em ecossistemas aquáticos, porque em geral funcionam como um reservatório semipermanente ou acumulador desses metais, resultado da integração de vários processos químicos, físicos e biológicos que neles ocorrem. O tempo de residência dos metais pesados nos sedimentos depende das alterações desses processos no sistema aquático, que podem tornar esses metais disponíveis.

Os teores de chumbo em sedimentos não contaminados são muito baixos (CCME, 1996). Samant *et al.* (1990) registraram  $5,4 \mu\text{g g}^{-1}$  de chumbo em sedimentos fluviais não contaminados;

teores de 35 a 57  $\mu\text{g g}^{-1}$  em sedimentos lacustres, em áreas de agricultura; e altos teores (2.228  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em sedimentos de corrente próximos a rodovias, o que provavelmente deveu-se à deposição na água do rio de partículas de chumbo adicionado à gasolina.

Em Indiana, segundo a ATSDR (1994) foi encontrado 350  $\mu\text{g g}^{-1}$  de chumbo no sedimento de corrente no rio Grand Calumet, próximo à refinaria de chumbo que funcionou de 1906 até 1985, quando foi desativada. Esse valor foi considerado como muito elevado.

Prater & Anderson (1977) estimaram 40  $\mu\text{g g}^{-1}$  de chumbo como valor limite para caracterizar sedimentos não contaminados.

Um estudo realizado em 1995, em Santo Amaro da Purificação, na Bahia, evidenciou elevadas concentrações de chumbo em sedimentos e moluscos na porção norte da Baía de Todos os Santos, proveniente das atividades da refinaria Cobrac, que atuou na região por 37 anos (Tavares, 1996).

#### 1.9.4 O chumbo nos solos

Naturalmente, o chumbo ocorre principalmente no estado de valência (+2) na solução do solo, sob a forma de sulfatos, carbonatos, óxidos, e de silicatos de chumbo (Davies, 1995). Durante o intemperismo, os complexos de chumbo se oxidam lentamente e ficam disponíveis, podendo ser incorporados aos minerais de argila, óxidos de Fe e Mn e matéria orgânica. As características geoquímicas do chumbo, como elemento divalente do grupo dos metais alcalinos-terrosos, o levam a ficar disponível para trocas iônicas com K, Ba, Sr e Ca (Kabata-Pendias & Pendias, 1985).

As concentrações naturais de chumbo no solo ocorrem num intervalo que varia de < 10 a 30  $\mu\text{g g}^{-1}$ , tendo como *background* mundial, 25  $\mu\text{g g}^{-1}$ , refletindo a mineralogia das rochas (Kabata-Pendias & Pendias, 1985; ATSDR, 1999).

Com as atividades antrópicas, os solos superficiais ficam enriquecidos deste metal, porém é difícil separar os teores de chumbo relacionados ao *background*, dos de origem antrópica, que refletem *inputs* tanto do presente como do passado (Davies, 1995).

As partículas de chumbo depositadas no solo, ou, ficam retidas na superfície, ou no caso de solos cultiváveis, podem ser lixiviadas para os horizontes inferiores. O chumbo acumulado na superfície dos solos pode ser transportado diretamente para a pastagem dos animais e entrar na

cadeia alimentar terrestre ou ser absorvido diretamente pelos organismos das crianças na ingestão de alimentos e inalação de poeiras, e no caso de crianças menores, o chumbo adsorvido nas partículas dos solos pode ser ingerido durante as brincadeiras, com o hábito de levar brinquedos e mãos à boca.

O chumbo é persistente nos solos, por causa da sua baixa mobilidade. Com o seu longo tempo de residência e a contínua deposição de partículas contendo chumbo, a concentração do metal tende a aumentar nas camadas superficiais dos solos, fazendo com que a contaminação permaneça por muitos anos. O tempo de residência do chumbo em solos de clima temperado é da ordem de 1.000 - 3.000 anos, porém, em solos tropicais, onde o ciclo de nutrientes é mais rápido, o tempo de residência é cerca de 40 anos (Bowen, 1979; Salomons & Forstner, 1984). Os solos são considerados, por Davies (1995), como um depósito para o chumbo antropogênico, necessitando, em muitos casos, de estudos de intervenção ambiental.

Na década de 20, o chumbo tetraetila começou a ser adicionado à gasolina como antidetonante. Com as preocupações relacionadas aos efeitos tóxicos desse metal na saúde humana, e também pela necessidade de permitir o uso de conversores catalíticos para redução da emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxido de nitrogênio, houve um movimento para reduzir ou até mesmo eliminar o chumbo da gasolina (UNEP, 1999). A partir da década de 70, alguns países desenvolvidos como a Áustria, Alemanha, Dinamarca, Eslováquia, Japão, Canadá, Suécia e Estados Unidos começaram a substituir o chumbo da gasolina por outros aditivos. A partir de 1980, o Brasil fez esta substituição misturando aproximadamente 15% a 22% de álcool à gasolina, reduzindo assim a adição de chumbo tetraetila a níveis baixíssimos. Mas, países como Nigéria e Filipinas, ainda hoje utilizam gasolina aditivada com chumbo (Sharma & Reutergardh, 2000).

No Brasil, ainda que não possua legislação que proíba o chumbo-tetraetila como aditivo da gasolina, a partir de 1993, o seu emprego tornou-se totalmente dispensável, quando ficou estabelecida a obrigatoriedade do uso de etanol como aditivo na gasolina, através da lei nº 7823/93 (Neder & Cotta, 1999).

Hoje, quando a maioria dos países aboliu o chumbo dos combustíveis, ainda encontra-se solos urbanos contaminados por chumbo, devido ao seu longo tempo de residência em solos (Berglund *et al.*, 2000).

Vários estudos indicam a contaminação dos solos superficiais por chumbo como resultado

das atividades relacionadas ao refino de minérios de chumbo, mostrando que as concentrações mais elevadas estão localizadas próximo à fonte de emissão. Os resultados dos estudos apresentados pelo National Contaminated Sites Remediation Program (CCME, 1996) mostraram que: (1) os níveis de chumbo em solos superficiais, residenciais, ao redor de refinarias, num raio de aproximadamente 2 km, apresentaram chumbo variando entre 53 e 5.200  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; (2) os teores de chumbo foram diminuindo com a distância da refinaria, e (3) nas áreas onde as atividades industriais e/ou de refino já cessaram, os solos superficiais, residenciais, de jardins ou de parques, próximos às plantas de refino, permaneceram contaminados.

Em Indiana, nos Estados Unidos, foi realizada uma pesquisa em solos superficiais ao entorno de uma refinaria de chumbo que funcionou de 1906 até 1985, quando encerrou suas atividades. As concentrações de chumbo diminuíram rapidamente com o aumento da distância entre os pontos de coleta e a refinaria, variando de 32.000  $\mu\text{g g}^{-1}$  no ponto mais próximo à refinaria até 106  $\mu\text{g g}^{-1}$ , no ponto mais distante (ATSDR, 1994).

Berglund *et al.* (2000) investigaram as concentrações de chumbo em solos superficiais em Estocolmo (área urbana) e em Sala (área de mineração), na Suécia. Em Estocolmo, os teores são altos, por causa da adição de chumbo à gasolina, que, pela emissão atmosférica durante muitos anos, o metal se acumulou nas superfícies dos solos. Na cidade de Sala, os rejeitos da mina desativada em 1960, contendo metais pesados, foram utilizados para calçamento no centro da cidade. Os resultados das análises de chumbo nos solos foram: em Estocolmo, os solos apresentaram concentrações que variaram de 10 a 330  $\mu\text{g g}^{-1}$  e, os de Sala, variaram de 20 a 5.000  $\mu\text{g g}^{-1}$ , mostrando que na área de mineração as concentrações de chumbo foram muito mais elevadas do que em Estocolmo.

Murgueytio *et al.* (1998) encontraram teores de chumbo em solos superficiais 10 vezes mais elevados em área com mineração, comparados com os teores de outra área sem mineração de chumbo (1.282  $\mu\text{g g}^{-1}$  e 127  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente).

Leroyer *et al.* (2000) encontraram, no norte da França, concentrações de chumbo em solos, variando de 100 a 1.700  $\mu\text{g g}^{-1}$ , em áreas próximas a emissões industriais.

Fernandez-Turiel *et al.* (2001) mostraram que altos teores de chumbo em solos, até 8.714  $\mu\text{g g}^{-1}$ , foram encontrados próximo a uma refinaria, na província de Tucuman, na Argentina. Eles definiram uma pluma de contaminação onde as concentrações de chumbo

diminuem quanto mais distante da fonte de contaminação, até aproximadamente 1 km.

Em Santo Amaro da Purificação, na Bahia, grande número de crianças que moravam perto de uma usina de refino de chumbo, num raio de 900 m, estavam expostas ao chumbo presente em solos contendo mais de  $10.000 \mu\text{g g}^{-1}$  do metal. Foi demonstrada forte relação entre os teores de chumbo no solos e os resultados de chumbo em sangue das crianças, caracterizando contaminação ambiental e humana (Tavares, 1990; Silvany-Neto *et al.*, 1996).

Outros estudos também mostraram que existe forte correlação entre as concentrações de chumbo em solos e os níveis de chumbo no sangue de crianças, evidenciando o solo como fonte de exposição. Geralmente, os níveis de chumbo no sangue das crianças aumentam de 3 a  $7 \mu\text{g dL}^{-1}$ , para cada  $1.000 \mu\text{g g}^{-1}$  presente no solo ou poeira (CDC, 1991; ATSDR, 1992).

Casarini *et al.* (2001) estabeleceram valores orientadores para controle da contaminação em solos no estado de São Paulo. Como não existe uma abordagem internacional padronizada, os pesquisadores estabeleceram comparações com valores já estabelecidos por alguns países, como Estados Unidos, Holanda e Alemanha, para solos não contaminados (valores de referência) e solos contaminados (valores de alerta e de intervenção), para áreas residenciais, agrícolas e industriais, que estão descritos na Tabela 1.1. Segundo esses autores, um solo pode ser considerado não contaminado quando a concentração de um determinado elemento é menor ou igual ao valor de ocorrência natural, denominado valor de referência; os valores de alerta indicam possível alteração da qualidade do solo, mostrando necessidade de prevenção; os valores de intervenção indicam a existência de risco potencial à saúde humana, havendo necessidade de ação imediata na área, a qual inclui a investigação detalhada e adoção de medidas emergenciais para minimizar as vias de exposição; e o solo é considerado contaminado se a concentração de chumbo estiver acima do valor de intervenção.

Vários estudos desenvolvidos pela USEPA (1998; 1998a) mostraram a biodisponibilidade do chumbo em solos superficiais, evidenciada pelas relações positivas entre as altas concentrações de chumbo em solos e os níveis elevados de chumbo no sangue de crianças, em áreas próximas a minas e refinarias de chumbo. Em todos os estudos, a distância entre as moradias das crianças e as fontes de emissão foi fator extremamente importante.



Valor referência	Alerta	Intervenção			País / Estado
		residencial	agrícola	industrial	
17	100	350	200	1.200	Brasil/ São Paulo
16	100	400	-	1.200	USA
85	530	-	-	-	Holanda
-	-	500	375	1.000	Canadá
-	-	500	-	-	Inglaterra
25	-	400	-	2.000	Alemanha

Tabela 1.1: Valores orientadores para chumbo em solos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) (adaptado de Casarini *et al.*, 2001)

O chumbo é considerado disponível no meio ambiente quando está presente no meio aquoso ou no solo, podendo ser incorporado aos organismos vegetal e animal. A biodisponibilidade do chumbo implica que, além do metal estar disponível, as condições físico-químicas do ambiente necessariamente devem ser propícias à absorção pelos seres vivos. A biodisponibilidade do chumbo em solos depende principalmente do seu pH e do teor de matéria orgânica, como também da composição mineralógica. Quando o metal está biodisponível, ele pode ser absorvido pelo organismo animal e/ou vegetal e ser metabolizado, e se é tóxico pode causar toxicidade, mesmo que não esteja totalmente biodisponível. Isto quer dizer que, se o elemento é tóxico, como o chumbo, a baixa disponibilidade pode ser suficiente para causar sérios problemas à saúde do homem, principalmente no caso de crianças que ingerem partículas de solo contaminado. Em geral, as condições para o chumbo ser biodisponível prevalecem em determinadas situações, como o caso das áreas próximas a fontes de exposição, isto é, refinarias e auto-estradas (Smith & Huyck, 1999; US EPA, 2000; US EPA, 2001).

Barltrop & Meek (1979) estudaram a absorção de chumbo em ratos, através de diferentes compostos de chumbo. Eles relataram que o carbonato de chumbo teve a maior absorção, provavelmente refletindo a grande solubilidade do composto no suco gástrico.

### 1.9.5 O chumbo na atmosfera

As fontes naturais de chumbo na atmosfera são emissões vulcânicas e aerossóis marinhos,

como também as poeiras dos solos. As fontes antropogênicas são as indústrias, metalurgias, mineração, incineradores e queima de carvão e combustíveis.

Na atmosfera existe, primariamente, chumbo sob a forma de  $PbSO_4$  e  $PbCO_3$  que são emitidos por vulcões em erupção. Existe também chumbo sob a forma de  $PbBrCl$  e  $2PbBrClNH_4Cl$  que são emitidas por veículos, e sob a forma de  $PbSO_4$ ,  $PbO.PbSO_4$  e  $PbS$ , emitidas pelas atividades de mineração e indústria metalúrgica (US EPA, 1986; Kabata-Pendias & Pendias, 1985).

O processo mais comum de deposição de partículas ricas em chumbo, provenientes da atmosfera, é a queda por gravidade. O tamanho das partículas constitui fator importante para o transporte atmosférico do chumbo. Partículas grandes (diâmetro  $> 2\mu m$ ) são depositadas relativamente próximo à fonte de emissão, enquanto as partículas menores podem ser transportadas a muitos quilômetros de distância, resultando em acréscimo na concentração de chumbo em áreas remotas (Salomons & Forstner, 1984).

Nova suspensão das partículas pelos ventos pode ocorrer, impactando significativamente a área ao redor da fonte de emissão.

O tempo de vida do chumbo atmosférico varia de horas a dias, tendo como tempo médio de residência 10 dias (ATSDR, 1999).

Nos Estados Unidos, a US EPA (1986), estabeleceu valor-padrão para teores de chumbo na atmosfera, de  $1,5 \mu g m^{-3}$ , em média trimestral. Na Europa, o valor limite anual para chumbo na atmosfera é igual a  $2 \mu g m^{-3}$  (Leroyer *et al.*, 2000). Em razão da alta sensibilidade das crianças quando expostas a elevadas concentrações de chumbo no meio ambiente, a US EPA (1997) recomenda monitorar o ar até uma distância de 4 km da fonte pontual de emissão atmosférica de chumbo.

### **1.9.6 O chumbo em poeiras residenciais**

Calabrese & Stanek (1992) estimaram que, aproximadamente 30% da poeira residencial é derivada dos solos no entorno da moradia, e que 70% provém de outras fontes.

Em ATSDR (1992) foi mencionado que 77% do chumbo em poeiras se encontra em partículas menores do que  $149 \mu m$ , sendo que esse tamanho de partícula aumenta a absorção gastrointestinal no organismo humano.

No Canadá, altas concentrações de chumbo em poeiras, teores maiores do que  $200 \mu\text{g g}^{-1}$  e até  $4.670 \mu\text{g g}^{-1}$ , foram encontradas em residências próximas de fontes pontuais, como as refinarias (CCME, 1996).

Murgueytio *et al.* (1998) estudaram as correlações entre os teores de chumbo em poeiras residenciais e os níveis de chumbo no sangue de crianças, em duas áreas: uma com mina de chumbo abandonada e outra sem atividade de mineração. Eles encontraram nas poeiras residenciais da área com mineração, concentrações de chumbo três vezes mais elevadas do que naquela sem mineração ( $763 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $284 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente). Da mesma forma, as crianças residentes na área com mineração mostraram os níveis de chumbo no sangue mais elevados do que aquelas residentes na outra área.

### **1.10 O chumbo e a saúde humana**

O chumbo encontrado em altas concentrações no meio ambiente pode ser absorvido pelo organismo humano, principalmente por inalação de poeiras e ingestão de água e alimentos. Uma vez absorvido, o chumbo é distribuído no organismo através do sangue, chegando até aos órgãos de tecidos moles (fígado, rins, pulmão, cérebro e baço), se acumula nos tecidos mineralizados (ossos e dentes), e é excretado pelos rins e trato gastrointestinal. Em adultos, cerca de 10% do chumbo ingerido é absorvido pelo organismo, enquanto as crianças absorvem de 40 a 55% (WHO, 1995). A absorção gastrointestinal aumenta quando a dieta é pobre em cálcio e ferro, o que acontece principalmente em populações com baixas condições socioeconômicas (US EPA, 1986; WHO, 1995; Tong *et al.*, 2000). Em adultos, cerca de 80 a 95%, e em crianças, cerca de 70% do chumbo total absorvido no organismo, se acumula nos tecidos mineralizados, isto é, nos dentes e nos ossos (Barry, 1978, WHO, 1995).

O chumbo pode, também, ser incorporado ao organismo via placenta. A transferência de chumbo através da placenta começa a partir da décima segunda semana de gestação e continua com o desenvolvimento do feto. A concentração de chumbo no sangue do cordão umbilical é correlacionada com o teor de chumbo no sangue materno, na razão de 0,8:1 (Lacey, 1985).

A meia-vida do chumbo no sangue é, aproximadamente, 16 a 40 dias, e nos ossos, cerca de 17 a 27 anos (WHO, 1995). Isto quer dizer que uma pessoa pode ter o nível de chumbo no sangue normalizado, porém, a quantidade de chumbo corpóreo continuará elevada.

A concentração de chumbo no sangue (PbS) é uma medida eficaz para verificar a exposição ambiental ao chumbo, revelando a exposição recente. Entretanto, como a maior parte da carga corpórea do chumbo se encontra nos ossos, onde tem vida biológica longa e, portanto, a interpretação dos dados de concentração de chumbo no sangue depende do conhecimento da exposição pretérita ao metal, podendo refletir tanto exposição passada como recente. O chumbo acumulado nos ossos, por longo período de tempo, pode ser liberado para a corrente sanguínea, especialmente nas épocas de maior consumo de cálcio, como por exemplo: gestação, lactação e osteoporose ou deficiência orgânica relacionada ao cálcio.

Existem outras maneiras de monitorar a exposição ao chumbo no organismo humano, com base nas alterações de metabolismo. Uma das principais, por ser mais sensível, é a medida de protoporfirina nos eritrócitos, que indica exposições do passado-recente (Tavares, 1990; WHO, 1995). Medidas de chumbo urinário também podem representar um valor para diagnóstico, porém mostram muitas variações pessoais.

Outros bioindicadores para chumbo incluem dentes, ossos e cabelo. Em crianças, pode-se medir o chumbo no organismo através da análise do dente de leite, porém, existem muitas variações de teor dentro do mesmo dente. O chumbo também pode ser incorporado ao cabelo durante o seu crescimento, no entanto, o chumbo exógeno da poeira ou tratamentos capilares pode resultar em contaminação. O chumbo em cabelo pode ser usado como indicador para exposição intermediária (2 meses), em crianças. O chumbo acumulado nos ossos reflete uma exposição remota. Pode-se determinar a concentração deste chumbo, nos ossos *in vivo*, através de aparelhos portáteis de fluorescência de raios-X (US EPA, 1986, 1998).

O chumbo absorvido no organismo é, em geral, perigoso à saúde, principalmente das crianças, porque estas são mais suscetíveis aos efeitos adversos, que podem afetar severamente o sistema nervoso central, com efeitos irreversíveis. Sinais de intoxicação incluem: irritabilidade, dificuldades motoras, distúrbios na aprendizagem e de comportamento, distúrbios no crescimento e, até encefalopatias, quando os teores de chumbo no sangue estão na ordem de 100 a 120  $\mu\text{g dL}^{-1}$ , em adultos, e 80 a 100  $\mu\text{g dL}^{-1}$ , em crianças (WHO, 1995).

O chumbo interfere, também, na atividade de certas enzimas que envolvem a biosíntese das hemoglobinas, causando anemia, que pode ocorrer quando as crianças apresentam chumbo em excesso no sangue, cerca de 40  $\mu\text{g dL}^{-1}$  (CDC, 1991; WHO, 1995).

O retardo no crescimento das crianças pode estar associado ao aumento dos níveis de

eritrócitos protoporfirina, resultante do impedimento da entrada de ferro nas hemáceas, o que pode também causar anemia. O chumbo mostra, ainda, interferência no metabolismo do cálcio e na geração da vitamina D. Perdas de audição podem ocorrer com o aumento dos níveis de chumbo no sangue.

Adultos com teores de 40 a 60  $\mu\text{g dL}^{-1}$  de chumbo no sangue podem apresentar sintomas como distúrbios de humor e neuropatias. Com o aumento dos teores de chumbo no sangue para 50 a 80  $\mu\text{g dL}^{-1}$  podem aparecer sintomas de toxicidade crônica: cansaço, sonolência, irritabilidade, tonteados, dores nas articulações e problemas gastrintestinais.

Doenças renais podem estar associadas aos efeitos de toxicidade do chumbo, porém, nefropatias crônicas não têm sido registradas, nem em adultos, nem em crianças, com níveis de chumbo no sangue abaixo de 40  $\mu\text{g dL}^{-1}$  (CCME, 1996).

Efeitos carcinogênicos do chumbo em humanos têm sido investigados em trabalhadores com exposição ocupacional, porém ainda não há estudos que comprovem ser o chumbo inalado a principal causa dos tumores cancerígenos observados em trabalhadores de refinarias e de indústria de baterias (WHO, 1995).

### **1.11 População de risco**

Tanto as crianças quanto os adultos são suscetíveis aos efeitos na saúde por exposição ao chumbo, entretanto as vias de exposição e os efeitos podem ser bastante diferentes. As crianças estão mais expostas em regiões apresentando contaminação ambiental, devido ao seu comportamento e fisiologia, enquanto os adultos são mais expostos nas atividades de trabalho, como indústrias e refinarias. O chumbo absorvido pelo trato gastrintestinal nas crianças mais velhas e nos adultos é proveniente principalmente da ingestão de alimentos e água, enquanto nas crianças mais novas, é da inalação de poeiras e da ingestão de pequenas partículas de solo (WHO, 1995). Porém, alguns estudos demonstraram que a absorção via solo e poeira contaminada é bastante significativa em crianças de várias faixas etárias, inclusive em crianças mais velhas, relacionada com o aumento nos níveis de chumbo no sangue (CDC, 1991; Berglund *et al.*, 2000).

Estudos mostram que alta exposição ao chumbo pode ocorrer em populações que residem próximo a fontes pontuais, tais como refinarias, pois consomem água contaminada e/ou ingerem verduras, legumes e frutas que cresceram em solos contendo elevadas concentrações do metal.

Hábitos, como por exemplo, das crianças levarem as mãos e brinquedos à boca, em geral, sujeitos de poeira, e ainda certas brincadeiras que conduzem a um contato maior com a superfície do solo, aumentam as oportunidades de ingestão e inalação do chumbo contido no solo e na poeira (Taskinen *et al.*, 1981; ATSDR, 2000).

As crianças, principalmente as mais novas, em idade pré-escolar, são consideradas grupo de alto risco, porque absorvem e retêm maior quantidade do chumbo ingerido do que os adultos. O aumento da vulnerabilidade resulta da combinação de vários fatores: (1) o desenvolvimento do sistema nervoso central aumenta a suscetibilidade das crianças aos efeitos neurotóxicos do chumbo, mesmo a baixos teores; (2) as crianças brincam diretamente no solo e ficam expostas às poeiras, e como possuem o hábito de levar as mãos e brinquedos à boca, cresce a oportunidade da ingestão e inalação de partículas de solo e poeiras; (3) a eficiente absorção através do trato gastrointestinal é maior nas crianças do que em adultos; (4) as deficiências nutricionais de ferro e cálcio prevalecem em crianças, podendo facilitar a absorção do chumbo e aumentar seus efeitos tóxicos; (5) o chumbo pode cruzar a placenta e colocar o feto em risco, podendo causar efeitos adversos ainda no útero e durante o desenvolvimento pós-natal (WHO, 1995; Tong *et al.*, 2000; ATSDR, 2000).

Nos últimos 20 anos, os padrões que definem os níveis aceitáveis de chumbo no sangue de crianças mudaram. Em 1975, o CDC, recomendava uma concentração máxima igual a  $30 \mu\text{g dL}^{-1}$ . Dez anos mais tarde, esse nível diminuiu para  $25 \mu\text{g dL}^{-1}$ . Em 1991, baseado em evidências que mostravam a ocorrência de alguns efeitos adversos em níveis tão baixos quanto  $10 \mu\text{g dL}^{-1}$ , o CDC e a WHO adotaram esse valor como guia ou nível de ação oficial. Na Alemanha, em 1996, a *Commission for Human Biomonitoring* também estabeleceu o valor guia para  $10 \mu\text{g dL}^{-1}$  (Rachunat *et al.*, 1999).

As relações entre os teores de chumbo no sangue e os efeitos na saúde das crianças definidas pelo CDC (1991) e relatadas em ATSDR (1992) estão mostradas na Figura 1.3. O CDC (1991) associou alguns efeitos adversos na saúde das crianças com níveis de chumbo em sangue, inferiores a  $10 \mu\text{g dL}^{-1}$ , porque esses níveis estão associados especificamente aos efeitos da exposição crônica ao metal, tais como os problemas relacionados ao desenvolvimento motor e neurológico que são extremamente difíceis de detectar através de exame médico, e que ainda não foram completamente definidos pelas pesquisas realizadas nos Estados Unidos, necessitando de estudos mais refinados (CDC, 1991; CCME, 1996; ATSDR, 1992, 2000). Com a continuidade

dessas pesquisas, poderá surgir a necessidade de novos valores limitantes para manter a saúde das crianças.

	150µg/dL
Morte	
	100
Encefalopatia Nefropatia Anemia grave	
Cólica	
	50
Diminuição da síntese de hemoglobina	40
Diminuição do metabolismo da vit. D	30
Diminuição da velocidade de condução nervosa	20
Limite tóxico	10
Diminuição do QI Déficit na audição Queda nos níveis de crescimento Transferência transplacentária	

Figura 1.3: Relações entre as concentrações de chumbo no sangue de crianças e os efeitos na saúde (adaptado de ATSDR, 1992)

Vários estudos sobre os determinantes das concentrações de chumbo em sangue de crianças de diversas faixas etárias concluíram que a ocupação do pai é uma variável fortemente preditiva nos resultados encontrados. O transporte da poeira contaminada do local de trabalho dos pais ou de outra pessoa que vive na mesma casa, através de roupas, sapatos, cabelo e pele, pode ser uma importante via de exposição para crianças (Chiaradia *et al.*, 1997).

Murgueytio *et al.* (1998) mostraram que crianças residentes próximo a área de mina abandonada de chumbo apresentaram teores do metal no sangue mais elevados do que crianças moradoras em área não-minerada ( $6,5 \mu\text{g dL}^{-1}$  e  $3,4 \mu\text{g dL}^{-1}$ , respectivamente), e concluíram que as atividades de mineração contribuíram para os níveis elevados.

Em países como Jamaica, Albânia e China, estudos revelaram que as crianças residentes próximo a indústrias apresentaram concentrações de chumbo em sangue duas vezes maiores do

que aquelas não expostas.

Na África, a exposição das crianças ao chumbo é um problema grave de saúde pública, porque o petróleo apresenta as maiores concentrações desse elemento, do planeta, o que faz com que as concentrações no solo também sejam bastante elevadas.



## **CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS**

Para o desenvolvimento deste estudo foram coletadas amostras de sangue de crianças, para dosagem de chumbo, visando estudar a exposição ambiental a este metal, porque reflete o equilíbrio dinâmico entre absorção, excreção e deposição nos compartimentos dos tecidos moles e mineralizados, como também é o melhor bioindicador para contaminação recente (Tavares, 1990; ATSDR, 2000). Com o objetivo de pesquisar as prováveis fontes e vias de exposição ao chumbo foram coletadas: (1) amostras de água e sedimentos de corrente do rio Ribeira e do ribeirão Betari, e amostras de água de torneiras de algumas residências, nos municípios de Ribeira, Adrianópolis, Iporanga e Cerro Azul; (2) amostras de solos superficiais em Vila Mota e Capelinha e (3) amostras da escória e do rejeito produzidos pela usina de refino Plumbum.

### **2.1. Sangue**

Após a aprovação do projeto no Comitê de Ética da Faculdade de Ciências Médicas da UNICAMP, para iniciar a pesquisa foram realizadas reuniões com os prefeitos e secretários de saúde dos municípios abrangidos pelo estudo. Em seguida, houve reuniões com diretores, professores, pais e responsáveis pelas crianças, nas escolas públicas de cada município. Nessas reuniões, para cumprir exigências do Comitê de Ética, houve necessidade de os pais e responsáveis concordarem com a pesquisa e autorizarem a participação de seus filhos, através da assinatura de um Termo de Consentimento, o qual esclareceu a finalidade do estudo e ressaltou o caráter voluntário da participação.

Duas enfermeiras foram contatadas no hospital da cidade de Apiaí para a coleta do sangue das crianças.

#### **2.1.1 População estudada**

Escolheu-se trabalhar com crianças em idade escolar devido a facilidade de encontrá-las reunidas nas escolas públicas dos municípios escolhidos para a pesquisa.

No estudo foram avaliadas um total de 335 crianças residentes em quatro municípios: Adrianópolis e Cerro Azul, no estado do Paraná, e, Ribeira e Iporanga, no estado de São Paulo.

Os municípios de Adrianópolis, Ribeira e Iporanga foram escolhidos porque as localizações são próximas às minas de chumbo que estiveram em atividade em décadas passadas. O município de Cerro Azul, embora pertença a região do Vale do Ribeira, encontra-se geograficamente a montante das minas. Nesse município, as crianças que participaram do estudo foram consideradas população de referência (grupo controle).

O município de Adrianópolis, segundo o IBGE (2000), com 1.330 km<sup>2</sup> de área, possui uma população de 7.014 habitantes distribuídos entre as áreas urbana e rural. As amostras foram coletadas numa escola localizada na área urbana, na cidade de Adrianópolis, e em duas escolas nas áreas rurais de Vila Mota e Porto Novo. A escola de Vila Mota é freqüentada também por crianças que residem na localidade próxima, denominada Capelinha. Vila Mota e Capelinha, com aproximadamente 1.200 habitantes, estão localizadas a cerca de 2 km da usina de refino de chumbo, e Porto Novo está aproximadamente a 5 km.

O município de Ribeira possui uma população de 3.507 habitantes (IBGE, 2000) distribuída em 335 km<sup>2</sup>. As amostras de sangue foram obtidas de crianças numa escola na área urbana, na cidade de Ribeira.

Segundo dados do IBGE (2000), o município de Iporanga possui 4.564 habitantes numa área de 1.160 km<sup>2</sup>. As amostras foram coletadas em crianças de uma escola na área rural, em um pequeno distrito denominado Serra, próximo a mina de chumbo Furnas.

Cerro Azul é um município que ocupa uma área de 1.344 km<sup>2</sup> e possui uma população bem maior do que os anteriores, 16.345 habitantes (IBGE, 2000). As amostras da população de crianças não exposta foram obtidas em uma escola na área urbana, na cidade de Cerro Azul.

A escolha das crianças foi randômica, dentro da faixa etária de 7 a 14 anos. Inicialmente, em cada escola estimou-se coletar entre 40 a 60 amostras de sangue, porque segundo Paoliello (Universidade Estadual de Londrina, comunicação verbal) esse número de amostras é bastante representativo para um estudo qualitativo e está de acordo com pesquisas realizadas na Europa, principalmente na Itália. Após os primeiros resultados, verificou-se que a população de crianças da escola de Vila Mota apresentou concentrações de chumbo no sangue mais elevadas do que as populações de crianças das escolas de Ribeira, Iporanga e da área urbana de Adrianópolis. Para melhorar a confiabilidade dos resultados resolveu-se ampliar a coleta, com um total de 94 amostras na escola de Vila Mota (Tabela 2.1).

Município	Número de crianças
Ribeira (área urbana)	40
Adrianópolis (área urbana)	67
Adrianópolis (área rural: Vila Mota e Capelinha)	94
Adrianópolis (área rural: Porto Novo)	51
Iporanga (área rural: Serra)	43
Cerro Azul (área urbana)	40
Total	335

Tabela 2.1: Número de crianças que participaram do estudo

### 2.1.2 Coleta das amostras

Nos meses de junho, novembro e dezembro de 1999 foram coletadas as amostras de sangue das crianças que estudavam nas escolas dos municípios de Ribeira, Adrianópolis e Iporanga. Em outubro de 2000 foram coletadas as amostras de sangue das crianças estudantes da escola do município de Cerro Azul.

Após desinfecção do local de punção venosa com 70% de etanol, foram coletados, de cada criança, aproximadamente 5 mL de sangue. Foram utilizados tubos para coleta a vácuo, para análise de traços de metais, contendo heparina como anticoagulante. As amostras de sangue foram mantidas sob refrigeração a 4°C até serem transportadas para o laboratório de toxicologia do Instituto Adolfo Lutz, em São Paulo, onde permaneceram a menos 20°C, até as análises serem realizadas.

No momento da coleta de sangue foram aplicados questionários contendo alguns parâmetros importantes para auxiliar na caracterização das fontes e vias de exposição (Anexo II).

### 2.1.3 Análise das amostras

As concentrações de chumbo em sangue foram determinadas por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e corretor de fundo com efeito Zeeman (modelo SIMAA 6000, Perkin Elmer). As amostras foram diluídas 1:10 com 1 % de Triton X-100 em

0,1 % de ácido nítrico, e uma mistura de fosfato diidrogênio de amônio e nitrato de magnésio foi usada como modificador químico.

O limite de quantificação obtido para chumbo foi 0,18 em sangue diluído 1:10, correspondendo a 1,8  $\mu\text{g dL}^{-1}$  em sangue total. Para determinação do limite de quantificação, uma amostra de sangue foi obtida de uma criança não exposta, e a concentração de chumbo foi determinada em 10 preparações, sendo que os cálculos foram feitos de acordo com as recomendações da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) (Currie, 1995).

Para a determinação da exatidão do método, foi utilizado o material de referência de sangue bovino NIST 955b – nível 2, obtendo-se 96% de recuperação.

## **2.2 Água superficial e de consumo doméstico**

### **2.2.1 Coleta das amostras**

Nesse estudo foram coletadas 20 amostras de água do rio Ribeira e do ribeirão Betari e 13 amostras de água utilizada para consumo doméstico, de torneiras, de algumas residências nas áreas estudadas.

A água que abastece as residências das crianças que residem nas áreas urbanas de Adrianópolis e de Cerro Azul é fornecida pela SANEPAR, e aquela que abastece as casas das crianças que moram na área urbana de Ribeira e na área rural de Iporanga (Serra) é fornecida pela SABESP. As residências das crianças que moram nas áreas rurais de Vila Mota, Capelinha e Porto Novo não recebem água tratada. Em Vila Mota e Capelinha as famílias utilizam água de várias fontes naturais (olhos d'água), enquanto em Porto Novo, as famílias consomem água retirada diretamente do rio Ribeira e de seu tributário, o rio Tatupeva.

As amostras de água superficial foram coletadas em 5 etapas de campo, nos meses de maio e outubro de 1998, junho de 1999, abril de 2000 e abril de 2001, nos seguintes pontos: (1) rio Ribeira, na cidade de Ribeira, a montante da usina da Plumbum; (2) no rio Ribeira, a 3 km da cidade de Itaóca, próximo ao porto da balsa, a jusante da Plumbum; (3) no ribeirão Betari, no município de Iporanga, a jusante da mina Furnas e a montante do rio Ribeira e (4) no rio Ribeira, na cidade de Iporanga, a jusante do ribeirão Betari. Esses pontos foram escolhidos em função da localização dos pontos de coleta de água para a rede de monitoramento da CETESB e dos estudos

ambientais existentes na área que serviram como referência para o desenvolvimento da tese.

Em cada estação de amostragem no rio Ribeira e no ribeirão Betari foram tomadas as medidas das coordenadas geográficas através do Global Positioning System - GPS e foram medidos os valores de pH utilizando o equipamento Water Quality Checker - HORIBA U10.

A coleta das amostras de água das torneiras residenciais foi realizada em uma única etapa de campo, em novembro de 1999. A escolha das residências para a coleta das amostras de água de torneira foi aleatória. Procurou-se coletar no mínimo uma amostra em cada área estudada, sendo que em Vila Mota e Capelinha coletou-se água proveniente das várias fontes naturais, e em Porto Novo aquelas provenientes tanto do rio Ribeira quanto do rio Tatupeva.

No momento da coleta da água de uso doméstico, a torneira permaneceu aberta, escorrendo água por aproximadamente 2 a 3 minutos para eliminar impurezas e a água acumulada na canalização (CETESB, 1988a). Após esse tempo, o procedimento da coleta foi o mesmo adotado para as águas superficiais, como também, a metodologia de análise.

As amostras coletadas foram filtradas em membranas de acetato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$ , armazenadas em tubos de polietileno esterilizados, tipo centrífuga, de 50 mL, e aciduladas com 1 mL de ácido nítrico 1:1, mantendo o pH  $\approx$  2, com a finalidade de preservar a amostra até o momento da análise.

### **2.2.2 Análise das amostras**

A determinação analítica foi feita por espectrometria de absorção atômica, com fonte de plasma (ICP/AES) TJA, modelo IRIS-AP HR, com o limite inferior de detecção, para chumbo, de 0,005  $\text{mg L}^{-1}$ .

As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Mineraias, da CPRM, no Rio de Janeiro.

## **2.3 Sedimentos de corrente**

### **2.3.1 Coleta das amostras**

Amostras de sedimentos de corrente foram coletadas porque são derivados da erosão de

solos e rochas, contendo matéria orgânica, materiais particulados transportados pelos ventos e materiais adsorvidos ou precipitados a partir da água, refletindo a origem natural e/ou antrópica.

Neste estudo, as amostras de sedimentos de corrente foram coletadas nas zonas de deposição do material mais fino, em geral próximo às margens, com auxílio de uma pá de plástico. Foram acondicionadas em sacos plásticos e etiquetadas.

As amostras de sedimentos de corrente foram coletadas nos mesmos pontos de amostragem de água superficial, no mês de outubro de 1998.

### **2.3.2 Análise das amostras**

No laboratório, as amostras foram secas em estufa a 40°C, homogeneizadas e peneiradas para separação da fração granulométrica menor do que 177 µm, correspondendo às frações areia fina a argila muito fina (Crock *et al.*, 1999). Depois, foram pulverizadas em moinho Bico INC., Burbank Calif, com discos de porcelana, à granulometria menor do que 105 µm, para que a amostra fique com superfície específica maior para análise química.

Pesou-se 1 g de amostra, que foi digerida com 4 mL de água régia (HNO<sub>3</sub>/HCl 1:3) a quente. Completou-se o volume da solução a 20 mL, e após agitação e centrifugação, o sobrenadante foi filtrado (Macalalad *et al.*, 1988).

O método analítico empregado foi a espectrometria de absorção atômica, com fonte de plasma (ICP/AES TJA, modelo IRIS-AP HR). O limite inferior de detecção, para chumbo, é 0,5 µg g<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Mineraias, da CPRM, no Rio de Janeiro.

## **2.4 Solos superficiais, escória e rejeito**

### **2.4.1 Coleta das amostras**

As amostras de solo foram coletadas em duas etapas de campo. Na primeira, em novembro de 2000, quando foram coletadas 5 amostras de solos, numa distância de até 2,5 km da usina de refino Plumbum.

Em março e abril de 2001 coletou-se mais 16 amostras de solo numa distância de até

9,5 km da Plumbum, incluindo 4 amostras de solo de horta doméstica. Nessa ocasião, foram coletadas, ainda, amostras das pilhas de rejeito e da escória.

As localizações dos pontos de amostragem dos solos, rejeito e escória estão na Figura 2.1.

As amostras de solos foram coletadas na camada superficial, aproximadamente 0 a 15 cm de profundidade, porque incluem a zona de acumulação dos íons dissolvidos e/ou das partículas transportadas pelos ventos, e também representam o horizonte do solo mais acessível para as crianças. Essas amostras foram coletadas sobre rochas graníticas (granito Itaóca), metacalcários e xistos. Nos locais da coleta, em geral observou-se que o horizonte A é pobremente desenvolvido e o horizonte B é incipiente. Os solos são de coloração marrom escuro a marrom acinzentado, classificados como cambissolos segundo a Embrapa (1999) e Oliveira *et al.* (1999).

O material proveniente do rejeito do beneficiamento do minério é de granulometria fina e de coloração cinzenta clara, enquanto a amostra de escória resultante do processo metalúrgico possui granulometria bastante heterogênea, variando desde fina até grosseira, e apresenta cor preta.

Inicialmente a área foi limpa das folhas e gravetos existentes e com uma pá de plástico o material foi coletado e acondicionado em sacos plásticos e/ou de papel.

#### **2.4.2 Análise das amostras**

No Brasil, estudos sobre métodos de análise de solo para avaliar os teores disponíveis de metais pesados, principalmente chumbo, são bastante incipientes, não existindo procedimentos definidos para pesquisa (Van Raij *et al.*, 2001).

No laboratório, as amostras de solos, do rejeito e da escória foram secas em estufa a 40°C, desagregadas, homogeneizadas e separadas em diferentes frações granulométricas, de acordo com os objetivos a serem alcançados, mencionados nos itens 2.4.2.1, 2.4.2.2 e 2.4.2.3.

Os valores de pH das amostras de solo, escória e rejeito foram determinados em água deionizada 1:2,5 utilizando-se as normas da Embrapa (1997).

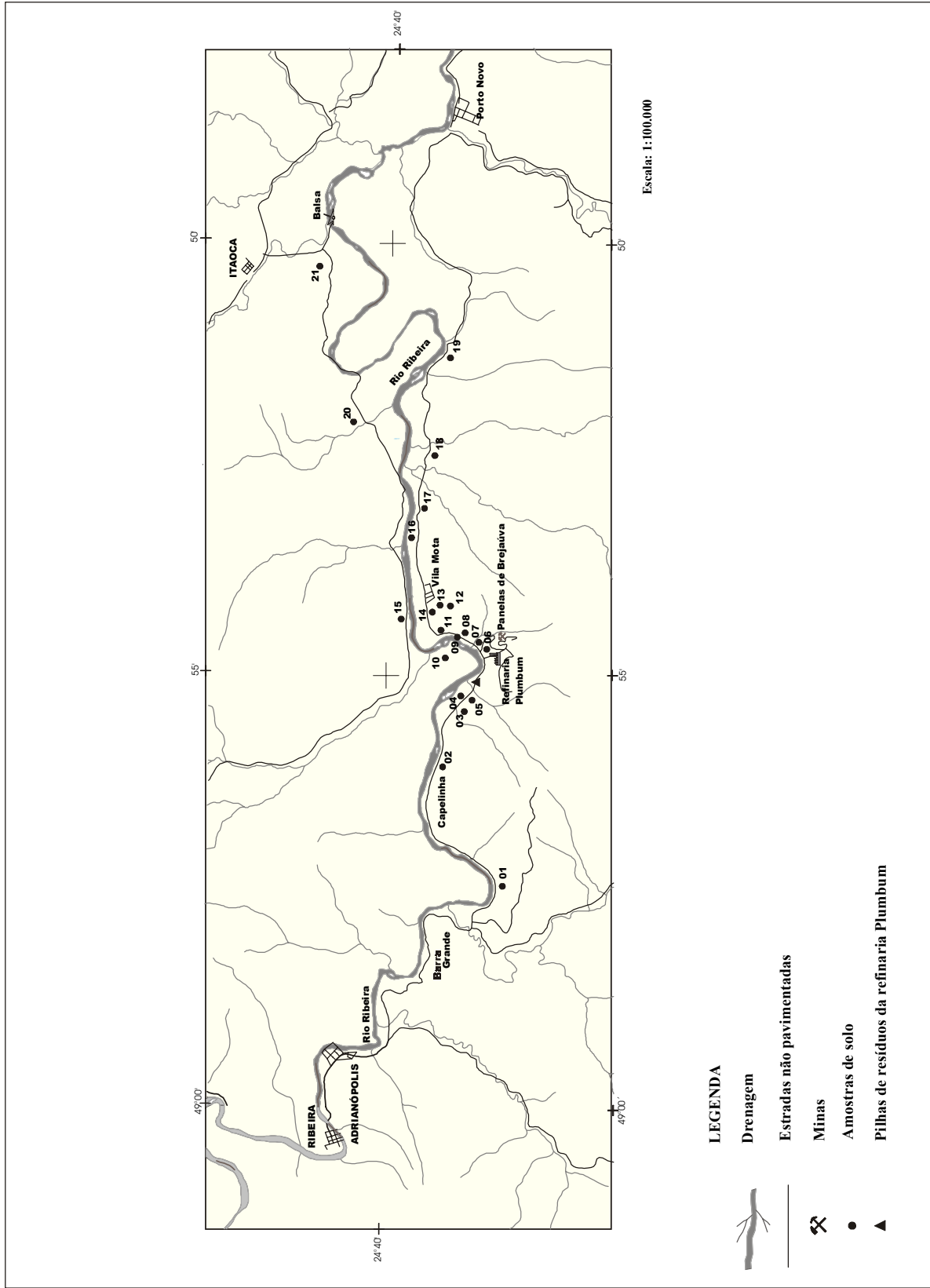


Figura 2.1- Localização das amostras de solo e das pilhas de resíduos da Plumbum



### **2.4.2.1 Análise das concentrações de chumbo nos solos e na fração trocável ou adsorvida e do teor de matéria orgânica**

Para análise das concentrações de chumbo nos solos e na fração adsorvida ou trocável e do teor de matéria orgânica foi utilizada a fração granulométrica menor do que 177  $\mu\text{m}$  (areia fina a argila muito fina), já que era esperada uma acumulação efetiva do chumbo nessa fração, considerando que a contaminação de solos por este metal através de fontes atmosféricas (emissões de automóveis e de refinarias e indústrias) tende a se dispersar como partículas finas, em geral, com diâmetro menor do que 0,032 mm (32  $\mu\text{m}$ ) (Shefsky, 1997). É nesse material mais fino que a matéria orgânica está associada, apresentando forte tendência ao acúmulo de chumbo. Sendo assim, é importante a análise química nessa fração granulométrica para avaliar a disponibilidade do chumbo para os seres vivos, principalmente em relação às crianças, porque quanto menor a partícula do solo e da poeira, maior biodisponibilidade do chumbo no trato gastrointestinal (ATSDR, 1992; Ritchie & Sposito, 1997).

#### **a) Análise das concentrações de chumbo nos solos**

Para avaliação das concentrações de chumbo nos solos foi utilizado o mesmo método analítico empregado para a análise dos sedimentos de corrente, a espectrometria de absorção atômica com fonte de plasma, o ICP/AES TJA, modelo IRIS-AP HR. O limite inferior de detecção, para chumbo, é 0,5  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

#### **b) Análise das concentrações de chumbo na fração trocável ou adsorvida das amostras de solo**

Para determinação do teor de chumbo na fração adsorvida ou trocável, utilizou-se 0,5 g da amostra de solo e 10 mL de solução de EDTA (etileno diamino tetracetato disódico dihidratado) a 0,25 % em água deionizada superpura, permanecendo em agitação durante 5 minutos, levou-se ao centrifugador logo em seguida, e passou-se o líquido sobrenadante para um tubo para análise. Os resultados analíticos foram obtidos por espectrometria de absorção atômica (A Analyst 100 Perkin Elmer). Como as amostras foram analisadas sob a forma de solução aquosa, foi utilizada

uma solução-padrão bastante diluída de HCl (1:10) visando-se aproximar da viscosidade da água, para minimizar a interferência na calibração do aparelho. O limite inferior de detecção do aparelho, para chumbo, é  $4 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Com a finalidade de extrair o chumbo mais biodisponível para o homem, isto é, o chumbo mais fracamente adsorvido nas superfícies das partículas formadoras dos solos, utilizou-se uma concentração do EDTA mais fraca do que aquela utilizada na maioria dos estudos com solos, isto é, 0,05 M. O EDTA 0,25 %, corresponde a uma concentração de 0,007 M. Essa concentração, após alguns testes realizados no Laboratório de Análises Minerais da CPRM, foi considerada como ideal, atendendo perfeitamente ao objetivo deste estudo.

### **c) Análise do teor de matéria orgânica nas amostras de solo**

O teor de matéria orgânica foi determinado pela perda ao fogo da massa da amostra. O método de perda ao fogo, como medida de matéria orgânica, parte do princípio de que a fração do solo seco que volatiliza-se é formada por compostos orgânicos que, durante o processo de calcinação, transforma-se em gás carbônico e água. O procedimento parte de uma massa conhecida (M1) que é colocada em cadinho de porcelana de peso conhecido, então é seco em estufa a  $60^{\circ}\text{C}$ , até peso constante (M2). A diferença entre M1 e M2 é atribuída à perda pela volatilização da água e é a primeira informação, teor de umidade da amostra. A massa M2, denominada resíduo total, é levada para calcinar à temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$ , por 4 horas. A massa remanescente (M3) é denominada resíduo fixo. A diferença entre M3 e M2 é o resíduo volátil, isto é, a massa perdida ao fogo. Neste estudo, será considerado apenas o resultado do resíduo volátil como teor de matéria orgânica contida nas amostras de solo.

#### **2.4.2.2 Análise da concentração de chumbo na fração solúvel em água e Teste de toxicidade (“Toxicity Characteristic Leaching Procedure – TCLP”)**

Para essas análises, utilizou-se a fração granulométrica menor do que 1mm, incluindo as frações desde areia grossa até argila muito fina, recomendada pelas metodologias analíticas utilizadas.

### **a) Análise das concentrações de chumbo na fração solúvel das amostras de solo**

A análise do chumbo considerado facilmente solúvel na fração aquosa do solo foi realizada seguindo as normas da Embrapa (1979): pesou-se 10 g do solo e adicionou-se 50 mL de água deionizada superpura, agitou-se três vezes ao dia e depois da última agitação, deixou-se em repouso por uma noite. Filtrou-se a solução e o chumbo foi dosado por espectrometria de absorção atômica (A Analyst 100 Perkin Elmer), com padrões de HCl 1:10, para calibração do aparelho.

### **b) “Toxicity Characteristic Leaching Procedure – TCLP”**

O teste de toxicidade “*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*” - TCLP, descrito pela US.EPA (1996) foi um teste aplicado para avaliar a característica tóxica dos solos, através da extração do chumbo considerado disponível para o homem. Seguindo a metodologia, utilizou-se 5,0 g de cada amostra de solo, da escória e do rejeito para 100 mL de água deionizada superpura. Após agitação vigorosa da solução durante 5 minutos, foi medido o pH. Em todas as amostras os valores do pH foram maiores do que 5. De acordo com o método, foi adicionado 3,5 mL de 1N HCl e aqueceu-se a 50° C por 10 minutos. Após esse tempo, tornou-se a medir o pH. As soluções apresentaram valores abaixo de 5, foi então adicionado 100 mL da solução extratora (5,8 mL de ácido acético glacial (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OOH) para 500mL de água deionizada e 64,3 mL de 1N NaOH), permanecendo em agitação durante 18 horas. Após este tempo, as amostras foram filtradas, e as soluções resultantes foram analisadas por espectrometria de absorção atômica (A Analyst 100 Perkin Elmer). Utilizou-se padrões de ácido acético, para calibração do aparelho.

#### **2.4.2.3 Análise mineralógica dos solos e do rejeito**

As amostras de solo foram homogeneizadas e peneiradas para se obter as seguintes frações granulométricas: > 0,833 mm (areia grossa e cascalho), 0,833 mm a 0,074 mm (areia média a muito fina) e < 0,074 mm (silte e argila). Aproximadamente 1g de cada fração granulométrica, de cada amostra, foi moído em almofariz de ágata até granulometria aproximada de 0,052 mm.

A análise da mineralogia dos solos e da amostra do rejeito foi por difratometria de raios-X (DRX). O equipamento de difração de raios-X utilizado foi um Siemens/Brucker – AXS D5005, equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios-X. A radiação utilizada foi Cu K $\alpha$  (40 kV/35 mA); a velocidade do goniômetro foi de 0,02° 2 $\theta$  por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos no software Bruker Diffrac<sup>Plus</sup>.

#### **2.4.2.4 Análise química da escória**

A amostra da escória apresenta granulometria bastante heterogênea, então, para análise química semiquantitativa, separou-se, aleatoriamente, alguns grãos de diferentes tamanhos. Em uma lâmina, foram colados, separadamente, grãos finos (tamanho silte e argila), grãos médios (tamanho areia) e grãos maiores (tamanho maior do que areia grossa). A lâmina foi levada ao metalizador e recoberta com um filme de carbono. A análise foi realizada com o microscópio eletrônico de varredura – MEV, LEO 430i com EDS acoplado.

Para controle de qualidade dos resultados das análises dos sedimentos de corrente e dos solos realizadas no espectrômetro de absorção atômica com fonte de plasma (ICP/AES) foi incluída uma amostra padrão de controle laboratorial (PSAI), desenvolvida pelo LAMIN, CPRM. Para composição dessa amostra foram utilizadas diferentes amostras de solos de projetos geoquímicos da CPRM. A amostra PSAI foi analisada nos laboratórios que compõem o LAMIN e no CETEM por ICP/AES, Fluorescência de Raios-X (FRX) e espectrômetro de absorção atômica (AA). Esses estudos foram desenvolvidos pelo Engenheiro Químico Hugo Augusto Spinelli em 1991, consultor da empresa naquela época, mas que não chegou a publicar os resultados da sua pesquisa.

Para o controle de qualidade em todas as determinações analíticas realizadas, para cada quatro amostras processadas e analisadas, houve o acompanhamento paralelo de um “branco” analítico, correspondente à contribuição de impurezas dos reagentes químicos. Foram utilizadas, também, amostras duplicatas.

As análises químicas foram realizadas no LAMIN, laboratório da CPRM no Rio de Janeiro, no Rio de Janeiro. As análises mineralógicas por DRX foram realizadas no CETEM, no

Rio de Janeiro. A análise da escória de forno foi realizada no Instituto de Geociências da UNICAMP.

## CAPÍTULO 3 – ESTUDOS SOBRE A EXPOSIÇÃO HUMANA E AMBIENTAL AO CHUMBO NO ALTO VALE DO RIBEIRA

### 3.1 Teores de chumbo no sangue das crianças

A média aritmética dos teores de chumbo nas amostras de sangue (PbS) das crianças que participaram do estudo na região do Alto Vale do Ribeira foi de  $7,40 \mu\text{g dL}^{-1}$ , variando no intervalo entre concentrações menores do que  $1,8 \mu\text{g dL}^{-1}$  (limite de quantificação) a  $37,8 \mu\text{g dL}^{-1}$ . As médias aritméticas dos teores de chumbo no sangue das populações de crianças foram as seguintes:  $5,40 \mu\text{g dL}^{-1}$  na cidade de Ribeira (área urbana do município de Ribeira),  $6,06 \mu\text{g dL}^{-1}$  na cidade de Adrianópolis (área urbana do município de Adrianópolis),  $11,89 \mu\text{g dL}^{-1}$  em Vila Mota e Capelinha (áreas rurais do município de Adrianópolis),  $4,17 \mu\text{g dL}^{-1}$  em Porto Novo (área rural do município de Adrianópolis),  $5,36 \mu\text{g dL}^{-1}$  em Serra (área rural do município de Iporanga) e  $2,37 \mu\text{g dL}^{-1}$  na cidade de Cerro Azul (área urbana do município de Cerro Azul) (Figura 3.1).

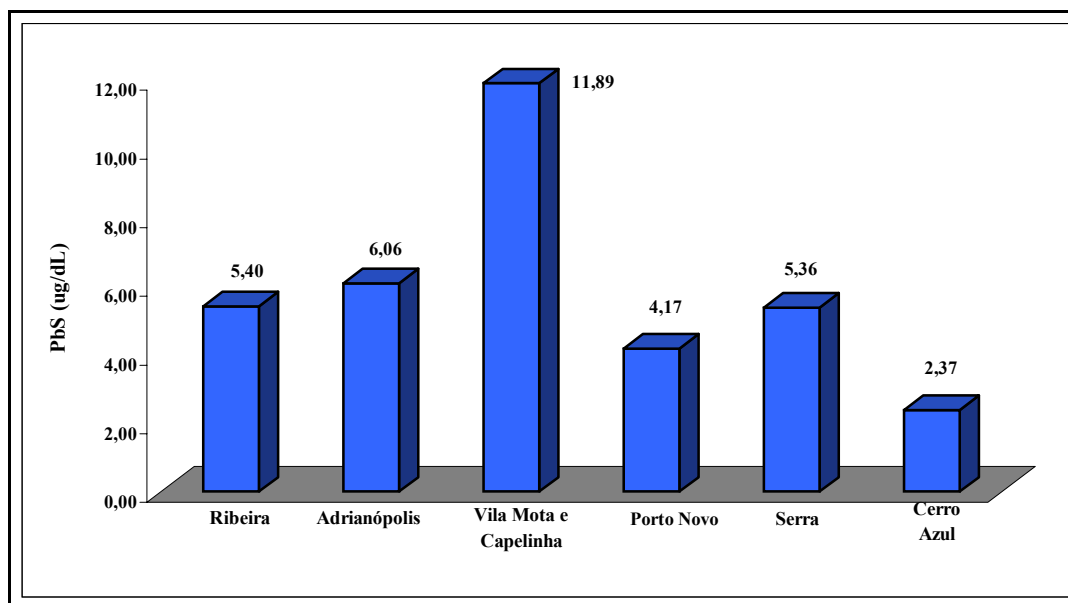


Figura 3.1: Médias aritméticas dos teores de chumbo nas amostras de sangue (PbS) nas populações de crianças que participaram do estudo

A maior média aritmética foi observada na população de crianças que reside mais próximo da refinaria Plumbum e da mina de chumbo Pannels de Brejaúva, num raio de aproximadamente 2 km, em Vila Mota e Capelinha. Em Vila Mota ocorreu o maior valor de PbS, 37,8  $\mu\text{g dL}^{-1}$ . Esse valor corresponde a quase quatro vezes o valor sugerido pelo CDC (1991) e pela WHO (1995) como limite para manutenção da saúde das crianças (10  $\mu\text{g dL}^{-1}$ ). Por outro lado, a média aritmética dos teores de chumbo no sangue encontrada na população de crianças residentes na cidade de Cerro Azul (2,37  $\mu\text{g dL}^{-1}$ ) é duas a três vezes menor do que a das outras populações estudadas. A cidade de Cerro Azul por estar localizada a montante das minas de chumbo do Alto Vale não sofreu influência das atividades de mineração no passado; pode-se então considerar o valor 2,37  $\mu\text{g dL}^{-1}$  como valor referência ou *background* para a região do Alto Vale do Ribeira.

Segundo a classificação do CDC (1991), que categoriza os riscos relacionados à saúde das crianças (Tabela 3.1), a população infantil estudada residente em Vila Mota e Capelinha foi que apresentou a situação mais crítica: 40% das crianças está classificada na Classe I (valores = ou < 9  $\mu\text{g dL}^{-1}$ ); 37,2% está na Classe IIA (10 - 14  $\mu\text{g dL}^{-1}$ ); 9,6% está na Classe IIB (15 - 19  $\mu\text{g dL}^{-1}$ ) e 12,8% está na Classe III (20 - 44  $\mu\text{g dL}^{-1}$ ). Essa classificação mostra que 44 crianças apresentaram teores de chumbo no sangue acima de 10  $\mu\text{g dL}^{-1}$ , necessitando de exames médicos periódicos para acompanhamento, enquanto 12 crianças mostraram teores de chumbo no sangue acima de 20  $\mu\text{g dL}^{-1}$ , já necessitando de intervenção médica.

Em adição a esses resultados, os dados mostrados na Figura 3.2 evidenciam que todas as populações que participaram deste estudo, exceto a de Cerro Azul, apresentaram crianças com PbS acima de 10  $\mu\text{g dL}^{-1}$ , o que pode caracterizar, a longo prazo, risco à saúde, segundo o CDC (1991).

No mês de dezembro de 2000, foi iniciado o trabalho de intervenção médica em Vila Mota e Capelinha, nas crianças que apresentaram teores de chumbo no sangue acima de 20  $\mu\text{g dL}^{-1}$ , com avaliação clínica e nova coleta de sangue. Os resultados dessa nova coleta de sangue, confirmaram os valores obtidos anteriormente, indicando a necessidade da continuidade do biomonitoramento e aprofundamento na pesquisa, para melhor caracterização das fontes de exposição, para medidas de intervenção ambiental.

Classe	Teores de chumbo no sangue ( $\mu\text{g dL}^{-1}$ )	Comentários	Ribeira N=40	Adrianópolis N=67	Vila Mota e Capelinha N=94	Porto Novo N=51	Serra N=43	Cerro Azul N=40
I	= ou < 9	As crianças não são consideradas intoxicadas por chumbo	92,5%	86,6%	40,4%	98%	90,7%	100%
IIA	10 – 14	Sugere-se desenvolver atividades de prevenção educacional e nutricional. Avaliação freqüente das crianças.	5,0%	10,4%	37,2%	-	7%	-
IIB	15 – 19	As crianças da Classe II devem receber maior atenção nutricional e avaliação freqüente. Se os níveis persistirem: investigação e intervenção ambiental.	2,5%	3,0%	9,6%	-	2,3%	-
III	20 – 44	Avaliação e remediação ambiental. Avaliação médica.	-	-	12,8%	2%	-	-

N = número de crianças

Tabela 3.1: Classificação das populações das crianças que participaram deste estudo de acordo com as classes definidas pelo CDC (1991)

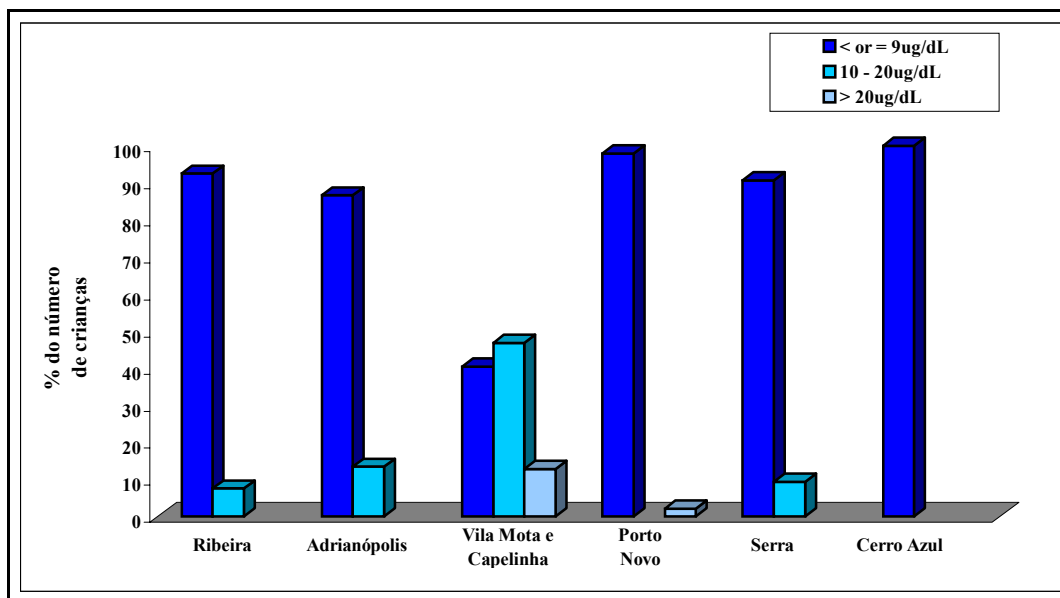


Figura 3.2: Classificação das populações das crianças em relação as concentrações de chumbo no sangue segundo o CDC (1991)



Foram significantes as diferenças entre as médias aritméticas das concentrações de chumbo no sangue em meninos e meninas em todas as populações estudadas. Os meninos apresentaram valores de PbS mais elevados do que as meninas (Figura 3.3). O que confirma a tendência mundial (WHO, 1995).

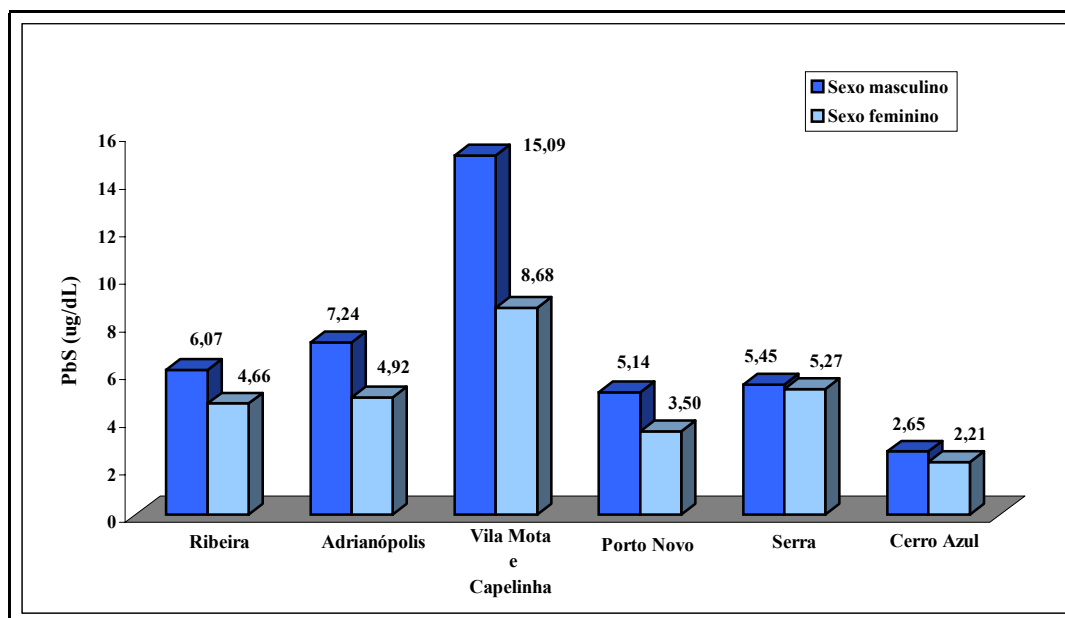


Figura 3.3: Médias aritméticas das concentrações de chumbo no sangue nas populações das crianças, segundo o sexo

Na avaliação dos dados registrados nos questionários, observou-se que as crianças que se alimentavam de verduras e legumes cultivados nas hortas residenciais mostraram teores de PbS mais elevados do que as que se alimentavam de outras fontes, principalmente aquelas residentes em Vila Mota e Capelinha (Figura 3.4), podendo indicar a alimentação como uma das vias da entrada de chumbo nos organismos infantis.

As crianças que disseram brincar na terra apresentaram valores de PbS maiores do que aquelas que disseram não brincar na terra (Figura 3.5), o que pode significar que a ingestão de solo e a inalação de poeiras podem estar contribuindo para os elevados teores de chumbo no sangue encontrados na região do Alto Vale do Ribeira.

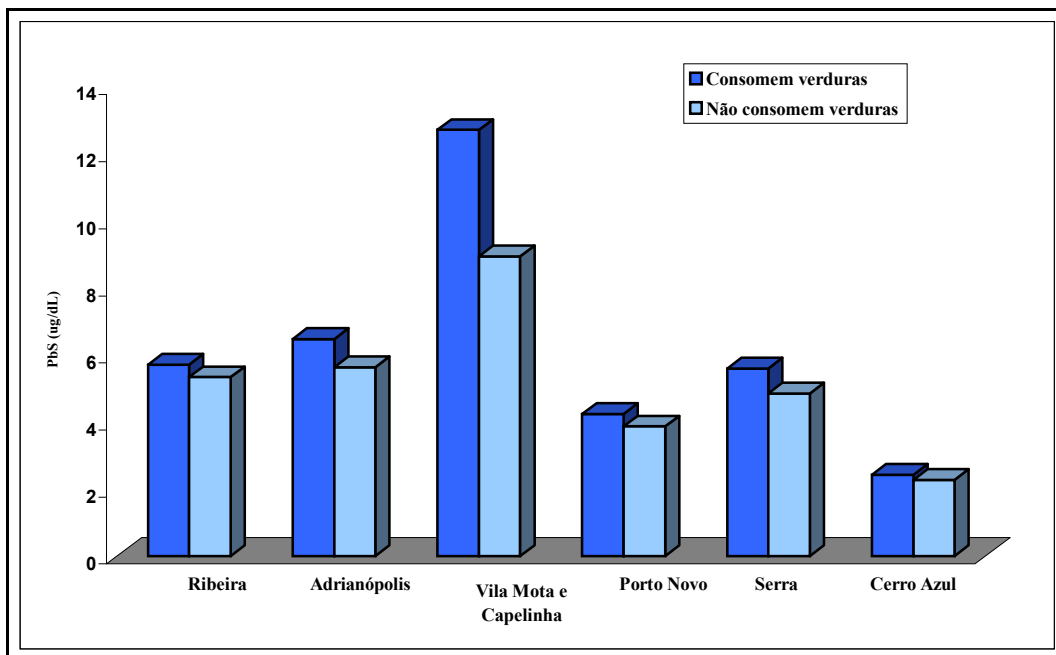


Figura 3.4: Médias aritméticas das concentrações de chumbo no sangue das populações das crianças, de acordo com o consumo de verduras das hortas domésticas

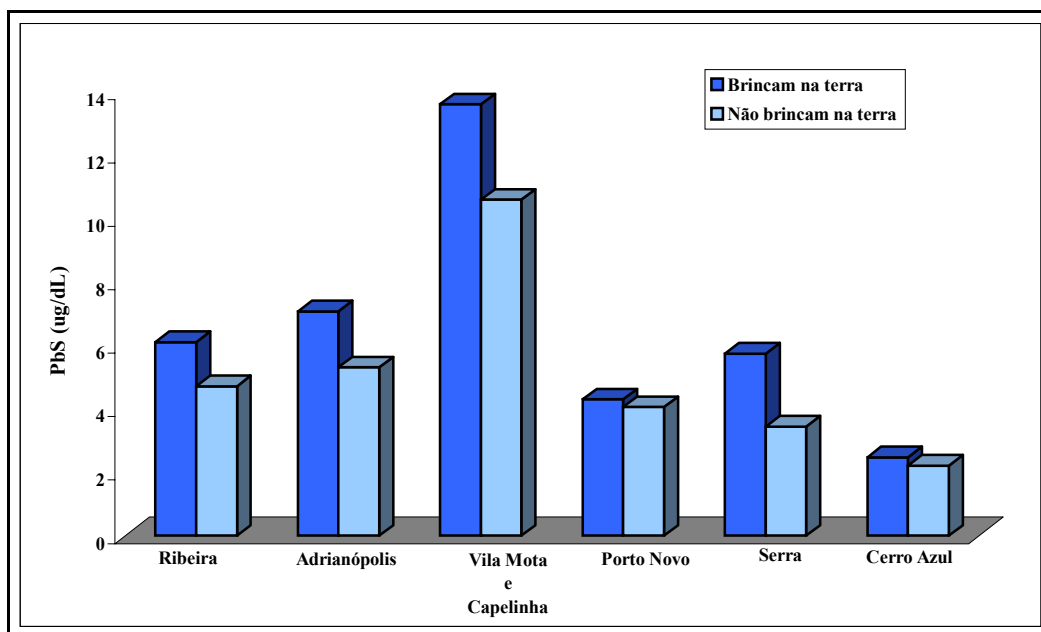


Figura 3.5: Médias aritméticas das concentrações de chumbo no sangue das populações das crianças, de acordo com o contato com o solo

Este estudo também mostrou que aquelas crianças que consomem mais peixe do rio Ribeira e do ribeirão Betari, em relação às populações amostradas, residem em Porto Novo e Serra (Figura 3.6) e apresentaram baixas médias aritméticas de chumbo no sangue,  $4,17\mu\text{g dL}^{-1}$  e  $5,36\mu\text{g dL}^{-1}$ , respectivamente. Esse fato evidencia que o peixe consumido pela população não pode ser considerado como via de entrada de chumbo nos organismos das crianças, no Alto Vale do Ribeira, o que confirma o estudo realizado por Lamparelli *et al.* (1996), no qual verificaram que não há riscos à saúde das crianças, associados ao consumo de peixes, nesta região.

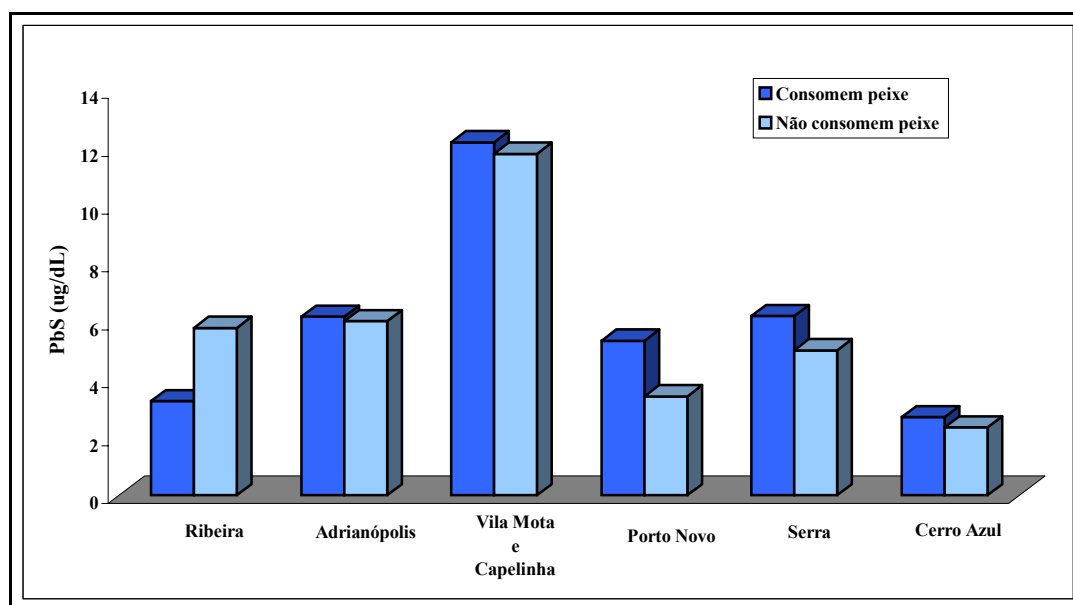


Figura 3.6: Médias aritméticas das concentrações de chumbo no sangue nas populações das crianças, de acordo com o consumo de peixes dos rios da região

### 3.2. Concentrações de chumbo na água superficial e das torneiras residenciais

As concentrações de chumbo nas águas do rio Ribeira, na estação de monitoramento ambiental da CETESB situada no rio Ribeira de Iguape, a 3km de Itaóca, no estado de São Paulo, apresentaram teores que variaram de  $< 0,02$  a  $0,34\text{ mg L}^{-1}$ , durante o período entre 1978 e 2000 (CETESB, 1979 - 2001). Nessa série histórica, a CETESB constatou que os teores mais elevados de chumbo foram obtidos no período anterior ao ano de 1996. Esses valores estavam acima de  $0,03\text{mg L}^{-1}$ , limite máximo permitido para este elemento segundo a Resolução nº 20 do

CONAMA (1986). Desde 1997, após a paralisação das atividades mineradoras e da refinaria, não foram encontrados níveis elevados de chumbo nas águas do rio Ribeira.

Eysink *et al.* (1988) mostraram que os teores de chumbo no rio Ribeira, no trecho situado entre as cidades de Ribeira e Iporanga, variaram de  $<0,01$  a  $0,21 \text{ mg L}^{-1}$  em 1986, com teores bastante acima do limiar do CONAMA (1986).

Os resultados apresentados nos dois parágrafos anteriores, mostram que entre 1986 e 1996, as águas do rio Ribeira encontravam-se contaminadas por chumbo, conseqüência de um período de maior fornecimento de materiais nas águas dos rios, época de intensa atividade de mineração e de atividade da refinaria Plumbum na região.

Os dados analíticos do relatório da CETESB (2000a) e os resultados desse estudo (Tabela 3.2), confirmaram que desde 1997 as concentrações de chumbo nas águas fluviais da região do Alto Vale são baixas ( $<0,002$  a  $0,006 \text{ mg L}^{-1}$ ), indicando que a região não está mais influenciada pela atividade de mineração do passado. Isto mostra que com a paralisação total das atividades de mineração e da refinaria, principais fontes de chumbo no meio ambiente, as concentrações de chumbo na água superficial ficaram diluídas.

As concentrações de chumbo nas águas das torneiras residenciais foram muito baixas ( $<0,005$  a  $0,008 \text{ mg L}^{-1}$ ), mostrando que a água consumida pela população não está contaminada por chumbo, independentemente da origem (Tabela 3.2).

Ano	Concentrações de chumbo ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Referência bibliográfica
Água superficial		
1978-2000	$< 0,02$ a $0,34$	CETESB, 1979 - 2001
1986	$< 0,01$ a $0,21$	Eysink <i>et al.</i> , 1988
1997-1998	$< 0,002$ a $0,005$	CETESB, 2000a
1998-2000	$< 0,005$ a $0,006$	Este estudo
Água de torneira		
1999	$< 0,005$ a $0,008$	Este estudo

Tabela 3.2: Concentrações de chumbo em amostras de água superficial ao longo dos anos 1989 a 2000 e em amostras de água de torneiras residenciais no Alto Vale do Ribeira

Os valores de pH observados nas amostras de água, tanto superficiais quanto das torneiras residenciais, variaram entre 7 a 8,7, levemente alcalinos, devido à presença das rochas

carbonáticas. Eysink *et al.* (1988) mostraram que a partir de Iporanga os valores de pH são levemente ácido, em torno de 6,5, refletindo a mudança de litologia.

### 3.3. Concentrações de chumbo nos sedimentos de corrente

As concentrações de chumbo nas amostras de sedimentos de corrente coletadas no rio Ribeira foram: 30,8  $\mu\text{g g}^{-1}$ , no ponto situado próximo à cidade de Ribeira; 34,7  $\mu\text{g g}^{-1}$  a 3 km de Itaóca, na balsa, e 175,5  $\mu\text{g g}^{-1}$  no ponto situado próximo à cidade de Iporanga. A amostra de sedimento de corrente no ribeirão Betari, em Serra, no município de Iporanga, mostrou teor de chumbo de 527,2  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Esses resultados indicam que os teores de chumbo nos sedimentos de corrente no Vale do Ribeira são bastante elevados, muito acima dos *background* estabelecido por Morgental *et al.* (1975) e Morgental *et al.* (1978), e do limite para sedimento não contaminado, 40  $\mu\text{g g}^{-1}$  de chumbo (Prates & Anderson, 1977).

Considerando que os compostos inorgânicos de chumbo são muito pouco solúveis em águas superficiais com pH acima de 7, e que o pH na região é governado principalmente pela presença de rochas carbonáticas, encaixantes dos corpos mineralizados, o chumbo tende a se precipitar e permanecer adsorvido nos sedimentos de corrente.

Mesmo se o chumbo adsorvido nas partículas dos sedimentos de corrente estiver sendo ingerido pelos peixes que habitam o leito dos rios, como por exemplo o cascudo, que é muito consumido pelas famílias residentes em Porto Novo, de acordo com Lamparelli *et al.* (1996) não representará risco à saúde da população da região.

Na Figura 3.7 procurou-se comparar os resultados do presente estudo com os de alguns estudos anteriores, nos quais as amostras foram coletadas nos mesmos locais do rio Ribeira e no ribeirão Betari. Os estudos de Eysink *et al.* (1988), de Eysink *et al.* (1991) e da CETESB (2000a) mostraram que os sedimentos de corrente do rio Ribeira e do ribeirão Betari apresentavam, também, concentrações de chumbo bastante elevadas. Em todos os estudos, o teor de chumbo mais elevado ocorre no ribeirão Betari, afluente do rio Ribeira em Iporanga, que no passado recebeu grande aporte de material da mina Furnas.

Os resultados apresentados por Eysink *et al.* (1988) sugerem que o volume do material lançado na drenagem pela mineração e refinaria naquela época era muito volumoso. Eysink *et al.* (1991), CETESB (2000a) e os resultados do presente estudo mostraram que apesar de os teores

de chumbo nos sedimentos de corrente permaneceram elevados, existe uma tendência decrescente desses valores com o tempo, mostrando que o fechamento das minas e da refinaria no Vale do Ribeira foi um fator importante para a diminuição da concentração do metal no ambiente aquático.

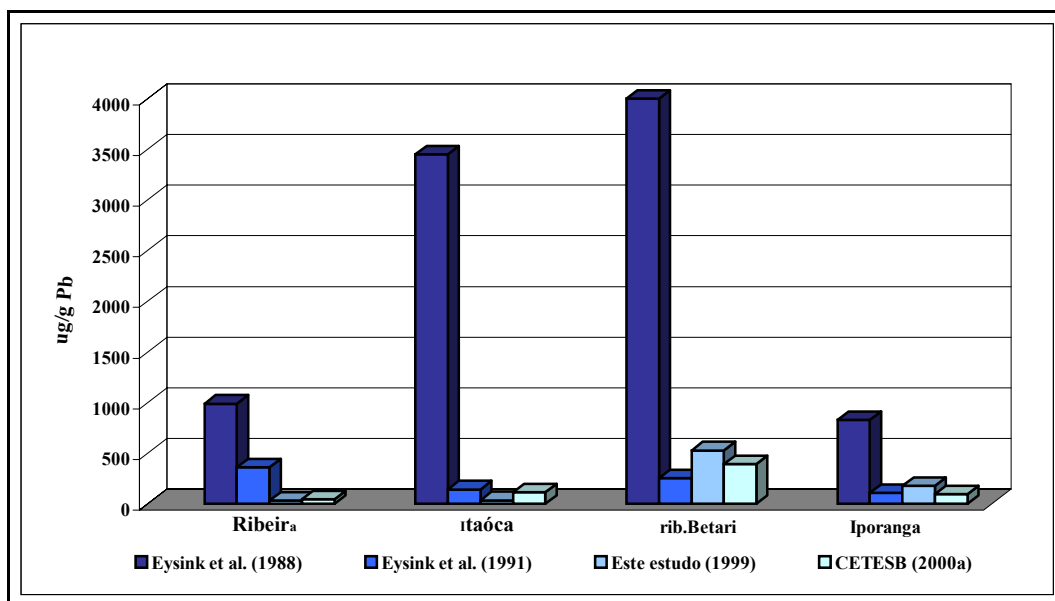


Figura 3.7: Concentrações de chumbo em sedimentos de corrente no Alto Vale do Ribeira

### 3.4 Concentrações de chumbo nos solos superficiais, na escória e no rejeito

A localização dos pontos de coleta das amostras de solo está representada na Figura 2.1.

Os resultados das análises químicas dessas amostras, os valores de pH e a distância dos pontos de coleta em relação a refinaria Plumbum estão apresentados na Tabela 3.3.

Nos solos, as concentrações de chumbo variaram de 21 a 916  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Na escória foi encontrado 2,5 % e no rejeito, 0,7 % de chumbo.

Os valores de pH dessas amostras variaram de 5,5 a 7,9, indicando solos moderadamente ácidos a moderadamente alcalinos, segundo classificação da Embrapa (1999).

Os resultados analíticos das amostras de solo mostraram que:

(a) as amostras 10, 15, 16, 17, 18, 19 e 20, que representam solos desenvolvidos sobre o granito Itaóca (pH entre 5 e 6), apresentaram concentrações de chumbo mais próximas aos

valores de background definidos por Morgental *et al.* (1975, 1978) e Lopes Jr & Pinto Filho (1981);

(b) nas amostras coletadas mais próximas da planta de refino e cujos solos se desenvolveram sobre metacalcários e xistos (pH entre 6 e 8) apresentaram concentrações de chumbo mais elevadas, acima de  $100 \mu\text{g g}^{-1}$ ;

(c) os solos das hortas (amostras 6, 9, 13 e 14) mostraram também altos teores de chumbo, sendo que os teores mais elevados ocorreram mais próximos à refinaria.

Número da amostra	Teor de chumbo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	pH	Distância da Plumbum	Número da amostra	Teor de chumbo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	pH	Distância da Plumbum
1	175	6,6	5 km	12	245	5,9	1,5 km
2	432	6,6	2,5 km	13*	217	7,2	1,7 km
3	343	7,9	1,2 km	14*	293	6,3	1,8 km
4	63	6,2	1 km	15	37	5,9	2 km
5	672	6,7	1 km	16	52	5,6	3,5 km
6*	904	6,5	300 m	17	76	5,9	3,6 km
7	397	6,5	500 m	18	58	5,8	4,5 km
8	916	6,3	900 m	19	21	5,6	6,5 km
9*	802	5,5	900 m	20	37	5,8	6,0 km
10	76	5,0	1 km	21	26	5,5	9,5 km
11	117	6,7	1,4 km				

\* solos de horta

Tabela 3.3: Concentrações de chumbo nas amostras de solo superficial

Os resultados analíticos apresentados sugerem que a distribuição do chumbo nos solos reflete em parte a influência da geologia e em parte a emissão de partículas pela refinaria Plumbum. Os solos graníticos, mais arenosos e com pH mais ácido, acumulam menor quantidade de chumbo, porque este é mais facilmente lixiviado, enquanto os solos mais argilosos, provenientes de rochas xistosas e com pH mais alcalino acumulam e retêm maiores quantidades de chumbo. As partículas emitidas pelas chaminés da planta de refino do chumbo (fonte antropogênica), tendem a cair próximo à fonte de emissão. Esses dois fatores levaram ao enriquecimento de chumbo na camada superficial dos solos próximos à Plumbum, em Vila Mota e Capelinha.

Como o tempo de residência do chumbo em solos é bastante elevado, pode-se concluir que o chumbo depositado no solo através da refinaria Plumbum, permanece no ambiente até hoje.

No Brasil não existe legislação que regule os teores de metais tóxicos em solos residenciais, nem agricultáveis, porém Casarini *et al.* (2001) estabeleceram valores orientadores para solos contaminados para o estado de São Paulo, e consideraram que solos com concentrações de chumbo acima de  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  podem indicar alteração na sua qualidade em relação ao risco potencial à saúde humana.

Seguindo os valores orientadores propostos por Casarini *et al.* (op.cit.), os solos mais próximos da Plumbum podem ser considerados contaminados por chumbo.

### **3.5 Discussão dos resultados**

Os resultados encontrados para PbS indicam que as atividades decorrentes dos processos de refino dos minérios de chumbo pela Plumbum afetaram todas as populações de crianças estudadas, porém a de Vila Mota e Capelinha foi a que apresentou maior número de crianças com valores acima de  $10 \mu\text{g dL}^{-1}$  (aproximadamente 60%) em relação as outras populações (aproximadamente 8%).

Vários fatores contribuíram para esses resultados. Paoliello (2002) cita que dentre os fatores associados às elevadas concentrações de chumbo no sangue das crianças na região do Alto Vale do Ribeira, a moradia próxima à refinaria foi o mais importante, mas a ocupação paterna na refinaria foi outra variável associada. Pode-se acrescentar ainda, como fatores associados aos altos teores de chumbo no sangue, a idade das crianças e a presença de elevadas concentrações de chumbo nos solos em Vila Mota e Capelinha.

Como a partir dos anos 90 as minas do Alto Vale foram se esgotando e a produção da refinaria foi sendo reduzida até seu fechamento no final de 1995, as crianças que participaram deste estudo em 1999 e 2000 com idade entre 7 e 14 anos, em 1995 tinham 3 a 10 anos. Crianças nessa faixa etária brincam com terra e diretamente na terra, levando sistematicamente suas mãos e brinquedos sujos à boca, o que possibilita a ingestão de partículas de solo, caracterizando uma via de entrada do metal no organismo infantil. Muitas dessas crianças foram geradas na vila operária da Plumbum que existiu até o fechamento da refinaria e que se localizava aproximadamente a 1 km da planta de refino, e estiveram expostas via placenta ao material



emitido pela chaminé. Outras crianças tiveram seus pais como trabalhadores da refinaria levando em suas vestimentas e calçados poeiras e resíduos contaminados por chumbo para o interior de suas residências, constituindo outra via de exposição, principalmente para as crianças menores.

Então, a exposição ao chumbo que a maioria das crianças residentes em Vila Mota e Capelinha foi submetida quando a refinaria ainda estava em atividade pode ter ocasionado o acúmulo de chumbo no organismo que ainda hoje pode estar influenciando os teores de chumbo encontrados nas amostras de sangue.

A dispersão do chumbo contido no material particulado emitido pela chaminé da refinaria e sua deposição na superfície dos solos adjacentes (contaminação residual) possibilitou que ainda hoje as crianças moradoras de Vila Mota e Capelinha continuem expostas ao chumbo, e conseqüentemente apresentem os teores de chumbo no sangue mais elevados. Esses resultados estão de acordo com outros estudos realizados com crianças moradoras em áreas de mineração e próximo à refinarias (Taskinen *et al.*, 1981; Carvalho *et al.*, 1985; ATSDR, 1994; Carvalho *et al.*, 1995; CCME, 1996; Murgueytio *et al.*, 1998 e Fernandez-Turiel *et al.*, 2001).

Em Vila Mota e Capelinha as estradas e as ruas não são pavimentadas, a poeira gerada pelo solo contaminado e transportada pelos ventos e pelo movimento dos automóveis para dentro das residências, bem como as partículas de solo transportadas nos sapatos, roupas e pelos animais domésticos, podem representar potenciais fontes de contaminação de chumbo para as crianças (CDC, 1991; Murgueytio *et al.*, 1998; Berglund *et al.*, 2000; Rosen & Munter, 1998).

Esses fatos mostram que aquelas crianças que residem próximo à Plumbum, em Vila Mota e Capelinha, estiveram e continuam mais expostas ao chumbo do que aquelas das outras populações estudadas.

### **3.6 Conclusões**

Ficou evidente neste estudo que a presença da refinaria de chumbo em Vila Mota, no município de Adrianópolis exerceu grande influência nos níveis de chumbo no sangue encontrados nas populações de crianças residentes nas adjacências da planta de refino. Após o fechamento da Plumbum em novembro de 1995, três anos e seis meses antes do início deste estudo, níveis elevados de chumbo no sangue das crianças ainda foram obtidos. Embora os níveis de chumbo no sangue das populações de crianças estudadas nos municípios de Ribeira,

Adrianópolis e Iporanga também estivessem significativamente mais elevados do que os níveis da população de Cerro Azul, considerada como referência, o percentual de crianças com valores iguais ou acima de  $10 \mu\text{g dL}^{-1}$  foi baixo (cerca de 8%) se comparado com o obtido na população próxima da refinaria, Vila Mota e Capelinha (aproximadamente 60%).

Como as concentrações de chumbo nas águas fluviais e das torneiras residenciais foram muito baixas, pode-se afirmar que a água não é o veículo de contaminação do chumbo na região. Também os teores de chumbo que foram encontrados nos sedimentos de corrente não representam fator de risco, visto que, pelos valores do pH da água, dificilmente o metal permanecerá solúvel no ecossistema aquático. Porém, as elevadas concentrações de chumbo nos solos superficiais encontradas na região próxima à usina de refino Plumbum, em Vila Mota e Capelinha, devem ser vistas como fator de risco à saúde das crianças, necessitando de estudos mais detalhados.

## CAPÍTULO 4 – AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DO CHUMBO NOS SOLOS SUPERFICIAIS EM VILA MOTA E CAPELINHA

As amostras de solos superficiais coletadas em Vila Mota e Capelinha mostraram concentrações de chumbo muito elevadas (Tabela 3.3), chegando até 30 a 60 vezes os valores de *background* definidos por Morgental *et al.* (1975, 1978), Lopes jr & Filho (1981) e Macedo & Batolla Jr (1981). Segundo alguns autores, altas concentrações de chumbo em solos já indicam potencialidade de toxidez (Mattigod & Page, 1983; Sposito, 1983; Van Raij *et al.*, 2001).

As amostras de solo coletadas mais próximo à usina de refino Plumbum apresentaram as maiores concentrações de chumbo e os valores de pH, em geral acima de 6 (Tabela 3.3). Essas amostras estão localizadas na área onde a maioria das crianças, que apresentaram elevados teores de chumbo no sangue, reside. Estudos realizados por Tavares (1990), CDC (1991), ATSDR (1992) e Silvany-Neto *et al.* (1996) mostraram resultados semelhantes, com fortes correlações entre elevadas concentrações de chumbo em solos e em sangue de crianças, em áreas próximo à refinarias.

Considerando a possível correlação entre a contaminação das crianças e as elevadas concentrações de chumbo nos solos, buscou-se caracterizar a disponibilidade do metal nos solos com a finalidade de avaliar a sua toxicidade em relação às crianças, porque segundo Casarini *et al.* (2001) solos contendo altos teores de chumbo podem indicar risco potencial à saúde humana. Para atender a este objetivo, foram selecionadas 12 amostras de solo, aquelas que apresentaram concentrações de chumbo acima de  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  (as amostras 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13 e 14), para alguns procedimentos analíticos, considerados importantes na avaliação da biodisponibilidade do chumbo. Localização dos pontos de coleta das amostras conforme Figura 2.1.

Em relação à disponibilidade dos metais nos solos para os seres vivos (biodisponibilidade), Salomons & Forstner (1984), Malm (1986) e Salomons (1995) afirmaram que os metais estão: (1) disponíveis quando dissolvidos na solução intersticial do solo, associados à fração facilmente trocável por troca catiônica e adsorvida à fase sólida, mineral ou orgânica; (2) potencialmente disponível quando estão complexados com a matéria orgânica, na forma de sulfetos insolúveis, co-precipitados com óxidos de ferro e manganês, na forma de carbonatos e na forma de hidróxidos insolúveis; (3) não disponíveis, quando os metais estão ligados a

estrutura cristalina dos minerais primários e secundários, sendo que estes últimos podem tornar-se disponíveis após longos períodos da ação intempérica.

Mattigod & Page (1983) mencionam que a disponibilidade dos metais nos solos para plantas e organismos pode ser medida através da concentração do metal na solução do solo e a avaliação da fração trocável ou adsorvida, utilizando água deionizada e EDTA respectivamente.

Para concretizar esse estudo foram realizados os seguintes ensaios químicos: (1) quantificação do teor de matéria orgânica; (2) extração do chumbo solúvel na fração aquosa do solo; (3) extração do chumbo presente na fração adsorvida ou trocável por EDTA 0,25%; (4) análise mineralógica das amostras de solo e do rejeito; (5) análise química da escória; (6) teste de toxicidade dos solos.

Os resultados dos ensaios químicos para os itens (1), (3) e (6) estão apresentados na Tabela 4.1.

Amostra	Distância da Plumbum	Concentração do Pb (ug g <sup>-1</sup> )	pH	Teor de Matéria orgânica (%)	Extração Pb por EDTA (ug g <sup>-1</sup> )	TCLP (1) (mg L <sup>-1</sup> )
1	5 km	175	6,6	5,6	112	< 5
2	2,5 km	432	6,6	4,6	335	8
3	1,2 km	343	7,9	2,6	74	< 5
5	1 km	672	6,7	11,2	390	8
6*	300 m	904	6,5	5,6	470	24
7	500 m	397	6,5	17,4	330	8
8	900 m	916	6,3	5,4	385	40
9*	900 m	802	5,5	3,0	405	64
11	1,4 km	117	6,7	2,3	24	< 5
12	1,5 km	245	5,9	11,7	158	< 5
13*	1,7 km	217	7,2	2,9	102	< 5
14*	1,8 km	293	6,3	7,0	230	8
rejeito	800 m	0,70 %	7,8	0	0,19 %	0,18 %
escória	800 m	2,60 %	7,4	0	0,40 %	0,05 %

\* amostras de solo de horta  
(1) limite máximo 5 mg L<sup>-1</sup>

Tabela 4.1: Resultados das análises químicas das amostras de solo, escória e rejeito

#### 4.1 Teor de matéria orgânica nas amostras de solo

A presença e a mobilidade dos metais nos solos dependem de algumas propriedades físico-químicas que influenciam nos processos de adsorção de metais, como o pH e a presença da matéria orgânica. O chumbo é excepcionalmente adsorvido pela matéria orgânica na proporção de 1 a 4 % e seu tempo de residência nos solos é bastante longo (Bowen, 1979; Casarini *et al*, 2001). O chumbo, sendo fortemente absorvido pela matéria orgânica no solo, dificilmente será lixiviado, devido a sua baixa solubilidade (ASTDR, 1999). As moléculas orgânicas solúveis nos solos formam complexos metalo-orgânicos com os metais pesados. Em geral,  $\text{pH} > 5$  e a presença de matéria orgânica pode aumentar a absorção de metais, em especial o chumbo (Ritchie & Sposito, 1997).

Na Tabela 4.1 constata-se que 84 % das amostras de solo apresentaram valores de  $\text{pH} > 5$  e teores de matéria orgânica  $> 5$  %, o que, segundo US EPA (1996) e ASTDR (1999) são condições necessárias para que o chumbo atmosférico (emitido pela Plumbum durante 50 anos) fique retido na camada superficial do solo (2 a 5 cm).

A Figura 4.1 mostra um gráfico desenhado com base no US EPA (1996) e ASTDR (1999). Este gráfico define áreas delimitadas por valores de pH e teores de matéria orgânica em relação à tendência do chumbo atmosférico permanecer na superfície dos solos e disponível para os seres vivos. Essas áreas ficaram assim definidas: (I) em condições de pH entre 6 – 8 e teores de matéria orgânica  $> 5$  %, o chumbo tende a permanecer sob a forma de complexos orgânicos insolúveis, portanto, com baixa mobilidade, o que o torna disponível para o homem; (II) em pH entre 4 - 6 e teores de matéria orgânica  $< 5$  %, o chumbo tende a formar complexos orgânicos solúveis, podendo ficar altamente disponível para as plantas; (III) em pH entre 6 - 8 e teores de matéria orgânica  $< 5$  %, o chumbo tende a formar óxidos/hidróxidos ou se precipitar sob a forma de carbonato ou fosfato, o que o torna altamente disponível para o ser humano, principalmente para as crianças.

Os parâmetros analíticos das amostras de solo foram plotados na Figura 4.1 e mostraram que a maioria das amostras apresentou condições que permitiram sugerir que a fração do chumbo retido na matéria orgânica pode estar disponível tanto para o homem como para as plantas.

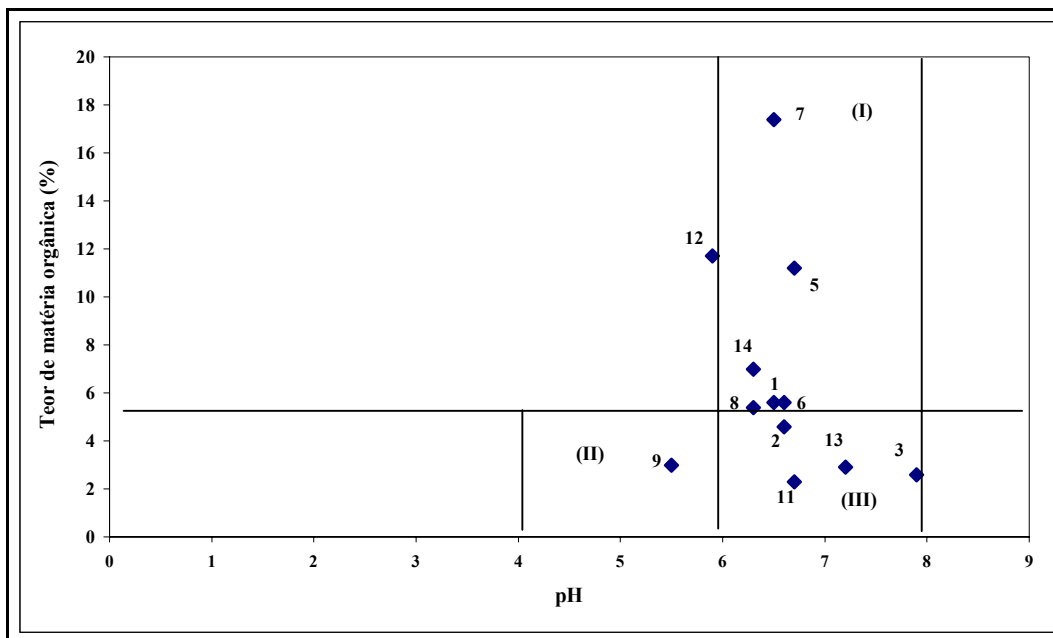


Figura 4.1: Teor de matéria orgânica versus valor de pH em solos superficiais

#### 4.2 Chumbo solúvel no extrato aquoso

Em geral, somente pequenas frações de metais, que estão presentes em solos contaminados, são solúveis em água (Sposito, 1983).

De acordo com o procedimento da Embrapa (1997), adotado neste estudo, os elementos solúveis na fração aquosa dos solos são facilmente removidos em água deionizada na razão solo/água de 1:5.

A extração do chumbo solúvel na fração aquosa em todas as amostras foi nula. Este resultado sugere que o chumbo está presente em baixíssimas concentrações, o que não permitiu sua detecção.

#### 4.3 Extração do chumbo da fração adsorvida ou trocável com EDTA 0,25 %

As formas adsorvidas presentes nos horizontes superficiais dos solos constituem importantes fontes de chumbo disponível para as plantas e provavelmente para os animais e para o homem. As formas adsorvidas ou complexadas encontradas nos solos são freqüentemente

extraídas através do EDTA (Cox & Kamprath, 1972).

O EDTA é um ácido orgânico fraco, com habilidades complexantes e quelantes para seqüestrar cátions divalentes e trivalentes. É comumente usado em análises de solo para determinar os micronutrientes disponíveis para as plantas, especialmente Cu, Fe, Mn e Zn. Extrai metais trocáveis (biodisponíveis) em complexos orgânicos e inorgânicos em solos e sedimentos, sem atacar a estrutura cristalina dos silicatos. Em adição, o EDTA pode dissolver materiais carbonáticos através da complexação de cálcio e magnésio. Geralmente usa-se EDTA 0,05 M em  $\text{pH} \approx 5$  (Chao, 1984).

O EDTA pode ser considerado um extrator eficiente para avaliar a biodisponibilidade do chumbo em amostras de solo (Mazur *et al.* 1997). Em geral, a fração solúvel em EDTA representa 43 a 67 % do total do chumbo no solo. O material extraído por EDTA pode incluir o chumbo retido na matéria orgânica e o adsorvido nas partículas minerais (David, 1999).

A maioria das amostras apresentou elevada concentração de chumbo na fração extraída com EDTA 0,25 %, em geral, acima de 50 %, em relação ao chumbo contido nos solos (Figura 4.2). Estes resultados sugerem que o chumbo pode estar altamente biodisponível.

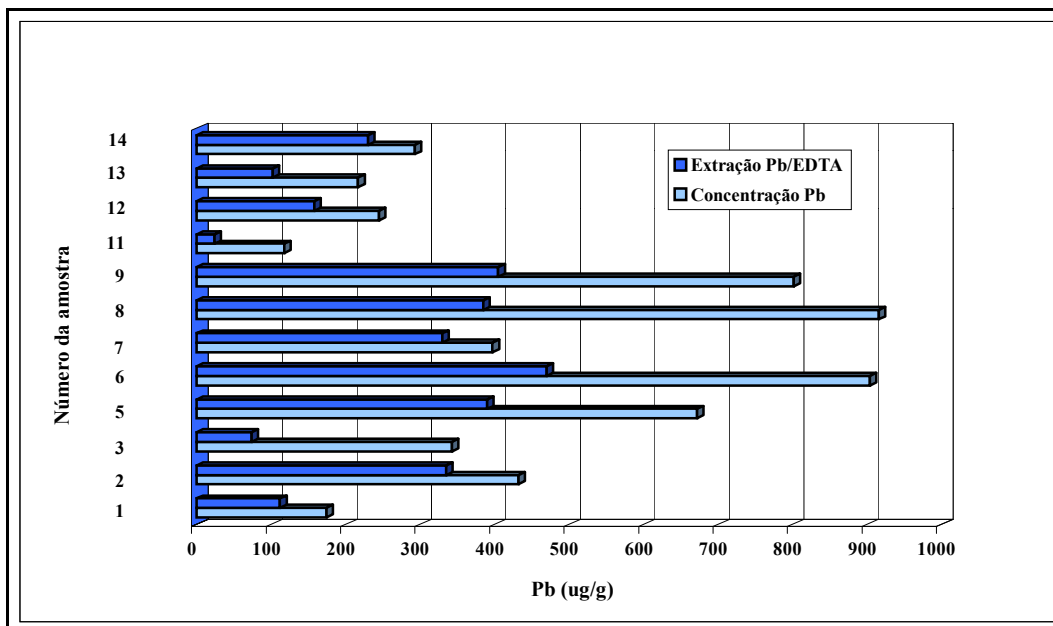


Figura 4.2: Concentração de chumbo nas amostras de solo

#### 4.4 Análise mineralógica por Difração de raios-X

A biodisponibilidade do chumbo no solo depende principalmente do pH, composição mineralógica do solo e do teor de matéria orgânica, na camada superficial (WHO, 1995, Smith & Huyck, 1999). Mahaffey (1978, *apud* Smith & Huyck op.cit.) e Barltrop & Meek (1975, *apud* ATSDR, 2000) notaram que a biodisponibilidade, através da ingestão de chumbo em ratos, em laboratório, aumentou na ordem: cromato, sulfeto, molibdato de chumbo < acetato de chumbo < óxido, carbonato de chumbo. Outros estudos realizados com animais demonstraram que o chumbo sob a forma de carbonato apresentou maior biodisponibilidade, sugerindo que é devida à sua alta suscetibilidade no trato gástrico (ATSDR, 2000).

Os resultados das análises mineralógicas dos solos mostraram que não houve variação mineralógica, significativa, entre as frações granulométricas analisadas (> 0,833 mm, 0,833 a 0,074 mm e < 0,074 mm). Os principais minerais constituintes dos solos são: quartzo, microclina, albita e minerais de argila (montmorilonita e caulinita). Algumas amostras mostraram ainda a presença de muscovita e Mg-hornblenda. Na amostra 12, observou-se a ocorrência de diásporo (hidróxido de Al) somente na fração areia média a muito fina, e nas amostras 5 e 7 ocorreu clinocloro, principalmente na fração mais grosseira, sendo que na amostra 7, o talco também está presente, em todas as frações. Esses minerais são produtos de alteração da Mg-hornblenda. É interessante acrescentar que na amostra 7 ocorreu, ainda, maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, óxido ferromagnético) que se encontra raramente na natureza, cujo nome vem de magnetita e hematita (Betejtin, 19--). A composição mineralógica do rejeito é: quartzo, dolomita, K-feldspato, barita e calcita.

O chumbo não ocorre como mineral, nem nos solos, nem no rejeito. Porém, sabe-se que chumbo pode substituir o cálcio e/ou potássio na estrutura das argilas (montmorilonita e caulinita), como também, pode estar presente na estrutura cristalina dos feldspatos, principalmente dos K-feldspatos, como também existem variedades de barita ricas em chumbo. O chumbo presente na estrutura cristalina dos minerais pode ficar geodisponível, isto é, ser liberado para o ambiente através de processos de intemperismo (Salomons & Forstner, 1984; Malm, 1986; Salomons, 1995; Plumlee, 1999).



#### **4.5 Análise química da escória de forno ao Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV**

Na escória, em geral, por se tratar de material fundido a altas temperaturas, os minerais estão encapsulados em fases menos reativas, como silicatos ou fase vítrea (Plumlee, 1999).

Os resultados das análises químicas, semiquantitativas, da amostra da escória realizada no MEV- EDS mostraram que a escória de forno é constituída, predominantemente, pelas seguintes fases minerais: óxidos de chumbo, ferro, e zinco e silicatos. Observou-se também, algumas vezes, nos grãos menores, a presença de óxidos de alumínio, de bário, de magnésio, de molibdênio, de cobre; e que, especialmente em alguns grãos médios, o arsênio ( $As_2O_3$ ) está presente. A presença dessas fases minerais na escória é explicada pela associação desses elementos com o chumbo nos minerais encontrados das minas de Pb-Zn, do Alto Vale do Ribeira.

A partir deste resultado, pode-se constatar que o chumbo presente na escória está, principalmente, sob a forma de óxido, em elevada concentração, principalmente na fração mais fina, o que demonstra grande biodisponibilidade (Smith & Huyck, 1999), sendo facilmente absorvido pelo trato gastrintestinal.

#### **4.6 Teste de toxicidade - “*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*” - TCLP**

US EPA (1996) classifica o chumbo como elemento tóxico para o ser humano e desenvolveu estudos sobre as características tóxicas (TC) de alguns metais e substâncias tóxicas, incluindo o chumbo, em rejeitos sólidos. Baseado em estudos de toxicidade, foram definidos níveis de referência relacionados à disponibilidade de constituintes orgânicos e inorgânicos que apresentam toxicidade. Este teste serve para determinar a mobilidade desses constituintes tóxicos. Para isto foi aprovado um método de extração da fração líquida do rejeito sólido, considerada similar ao processo de lixiviação (U.S. EPA Method 1311 - Toxicity Characteristic Leaching Procedure ou TCLP, disponível em [www.epa.gov/epaoswer/other/mining.htm](http://www.epa.gov/epaoswer/other/mining.htm)). Esse procedimento simula o processo de lixiviação dos constituintes tóxicos para o meio ambiente. A partir desse método, foram identificados os metais e substâncias consideradas perigosas para a saúde humana e para o meio ambiente, e foram então especificados os níveis máximos permitidos. A classificação dos rejeitos sólidos foi realizada através da regulamentação do RCRA (2000).

O solo contaminado por chumbo pode ser definido como tóxico em relação à saúde humana, se a concentração do metal no extrato TCLP exceder a  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  (US EPA, 1996; RCRA, 2000).

A Tabela 4.1, mostra que as amostras 2, 5, 7 e 14 apresentaram TCLP igual a  $8 \text{ mg L}^{-1}$  e as amostras 6, 8 e 9 mostraram respectivamente valores de TCLP iguais a 24, 40 e  $64 \text{ mg L}^{-1}$  de chumbo, isto é, valores de 5 a 13 vezes superior ao teor máximo para rejeitos sólidos ou solos contaminados considerados tóxicos para o homem. A escória e o rejeito são altamente tóxicos, apresentaram valores de TCLP 0,05 % e 0,18 % de chumbo, respectivamente, de 100 a 300 vezes o valor definido por RCRA (2000).

Estes resultados evidenciam que a região do Alto Vale do Ribeira, especialmente na região de Vila Mota e Capelinha, no entorno da usina de refino Plumbum, pode ser considerada altamente contaminada, segundo os padrões da US EPA (1996) e RCRA (2000).

#### **4.7 Discussão dos resultados**

As amostras de solo, em geral, mostraram alta toxicidade, com exceção aos pontos 3 e 11 que apresentaram baixo teor de matéria orgânica, baixa solubilidade em EDTA e  $\text{TCLP} < 5 \text{ mg L}^{-1}$ , evidenciando baixa toxicidade.

As amostras 2, 5, 6, 7, 8, 9 e 14 podem ser consideradas altamente contaminadas e tóxicas, com chumbo biodisponível, podendo representar risco à saúde das crianças, a longo prazo. O chumbo presente nas amostras 6, 9 e 14, solos de hortas domésticas, pode ser absorvido pelos vegetais e entrar no organismo das crianças através da alimentação.

Os resultados das análises químicas evidenciaram que o chumbo está associado à fração adsorvida, à fase sólida mineral e/ou orgânica e, que até mesmo o chumbo preso na estrutura cristalina dos feldspatos e/ou da barita pode estar sendo liberado para o ambiente, por processos de intemperismo, ficando disponível e sendo facilmente absorvido pelo organismo infantil pela inalação de poeiras e/ou ingestão direta das partículas do solo.

As crianças estão constantemente expostas ao chumbo presente nos solos nas atividades do dia a dia, não só através das brincadeiras que possibilitam contato direto, como também pelas partículas de solo que são levadas para o interior das residências nos sapatos dos adultos, nas vestimentas, pelos animais domésticos e pelos ventos.

## 4.8 Conclusões

Os estudos realizados sugerem que os solos superficiais de Vila Mota e Capelinha estão potencialmente contaminados e que o chumbo está disponível para as crianças.

Em países de clima tropical como o Brasil, as crianças gastam grande parte de seu tempo em brincadeiras fora de casa, principalmente nas áreas rurais. Em Vila Mota e Capelinha, as crianças brincam nas ruas sem pavimentação, propiciando um maior contato com o solo e aumentando as condições de exposição ao chumbo. Os resultados dos ensaios químicos realizados mostraram que os solos contendo elevados teores de chumbo apresentam condições favoráveis à disponibilidade em relação às crianças e aos vegetais.

As pilhas de rejeito e escória também representam fonte de exposição, visto que, são locais de brincadeiras das crianças e, as partículas finas, com elevadas concentrações de chumbo, são facilmente inaladas e ingeridas por elas durante suas atividades lúdicas.

Deve-se pensar, também, que existe a possibilidade do chumbo contido na escória e no rejeito estar sendo lixiviado para os horizontes inferiores do solo e chegando até o lençol freático, como ainda, estar sendo levado pelas chuvas para o rio Ribeira e, pelos ventos, para as áreas mais distantes.

Existe, ainda, o risco de contaminação dos animais, principalmente o gado bovino que pasta livremente na área contaminada e que se alimenta das gramíneas que podem estar contaminadas, possibilitando uma outra via de exposição ao chumbo no Alto Vale do Ribeira: o leite e a carne desses animais. É importante, também, a pesquisa da absorção do chumbo nos alimentos plantados nas hortas e consumidos pelas crianças.

Os resultados deste estudo mostram a necessidade da continuidade dos estudos ambientais e do biomonitoramento na população infantil na região do Alto Vale do Ribeira, como também estudos de remediação na região de Vila Mota e Capelinha.

## CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados dos estudos realizados evidenciaram que as atividades da refinaria Plumbum em Vila Mota, no município de Adrianópolis, no Paraná, exerceram grande influência nos níveis de chumbo no sangue das crianças que residem nas adjacências da planta de refino.

Após estudos para verificar as prováveis fontes e vias de exposição, concluiu-se que os solos superficiais no entorno da Plumbum, em Vila Mota e Capelinha, estão contaminados por chumbo, podendo ser considerados atualmente como fonte de exposição, mas que trata-se de uma contaminação residual devida às atividades da refinaria, que esteve em atividade por 50 anos, na região.

Considerando esses resultados, fica evidente a necessidade de estudos adicionais, visando a aplicação de medidas de remediação e educação ambiental, com apoio dos governos municipais e estaduais.

### 5.1 Estudos de remediação ambiental

Quando uma área é considerada contaminada, com risco em potencial sobre a saúde humana, há necessidade de uma ação imediata, que são os estudos de remediação ambiental, os quais incluem: (1) investigação ambiental detalhada, e (2) adoção de medidas emergenciais para minimizar as vias de exposição. Quando a área não é densamente povoada, muitas vezes a solução é através da mudança do uso do solo, que pode diminuir os altos custos envolvidos nos trabalhos de remediação (Casarini *et al.*, 2001).

Diversas técnicas de remediação de áreas contaminadas por substâncias tóxicas têm sido aplicadas nos países industrializados, com o objetivo de neutralizar, estabilizar ou reduzir a toxicidade do rejeito sólido: tratamento biológico, barreiras químicas, encapsulamento e revegetação. Todavia, os custos são muito elevados. Havendo o uso de solos para produção de alimentos é necessário realizar monitoramento dos solos e/ou até mesmo fazer a interdição, com proibição do uso para este fim (RCRA, 2000).

No Vale do Ribeira, é importante que seja implementado um estudo ambiental amplo, incluindo todos os municípios do Alto Vale, procurando identificar as populações afetadas, as fontes e vias de exposição em cada população, bem como realizar estudo de remediação nas áreas

afetadas. Porém, é necessário que algumas medidas já sejam tomadas, com a finalidade de reduzir os níveis de chumbo no sangue das crianças de Vila Mota e Capelinha, tais como:

- (1) iniciar campanha de esclarecimento às populações sobre os resultados do estudo realizado, dos riscos da toxicidade do chumbo, das fontes e vias de exposição;
- (2) lavagem das residências para retirar a poeira acumulada durante os anos passados;
- (3) redução da poeira, com pavimentação das estradas e ruas e recobrimento dos solos, na medida do possível, com vegetação;
- (4) retirada das pilhas de rejeito e escória, com avaliação da extensão da contaminação no local, como por exemplo, a infiltração do chumbo no solo, através do processo de lixiviação, com a percolação das águas de chuva;
- (5) é necessário, também, continuar com o programa de avaliação médica da população infantil que apresentou os teores de chumbo no sangue acima de  $20 \mu\text{g dL}^{-1}$ ;
- (6) intervenção nutricional, oferecendo alimentação rica em cálcio e ferro;
- (7) a alternativa mencionada por Casarini *et al* (2001) para áreas fracamente povoadas, pode ser também interessante para a região de Vila Mota e Capelinha: a retirada das populações residentes nesta região para outra não poluída, no Alto Vale do Ribeira, de acordo com escolha dos moradores.

## **5.2 Ações políticas instaladas na região**

Este estudo, por ter como um dos objetivos avaliar a relação entre geoquímica ambiental e a saúde pública, teve, mesmo antes de seu início, o apoio das prefeituras e das comunidades dos municípios envolvidos.

No início de 2001, através de manchetes exibidas em emissoras de TV e rádio, bem como em jornais, principalmente do Estado do Paraná, foi levado a público a contaminação das crianças, por chumbo, em Adrianópolis, resultado desta pesquisa.

A partir desses fatos, os resultados alcançados neste estudo foram requisitados por empresas, Secretarias de Saúde, de Meio Ambiente, Vigilância Sanitária e Comissões de Defesa do Meio Ambiente e das Assembléias dos Estados de São Paulo e do Paraná, além das prefeituras do municípios envolvidos no estudo.

A Secretaria de Saúde do Paraná iniciou um biomonitoramento nas crianças residentes em

Vila Mota e Capelinha, através da coleta de sangue, para controle dos teores de chumbo.  
Algumas dessas reportagens estão no AnexoIII.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALGARTE, J.P., KAEFER, L.Q., MORGENTAL, A. **Projeto Sudeste do Estado de São Paulo, Folha Itararé**: Relatório Preliminar. São Paulo: MME, DNPM/CPRM, 1972. 180p.

ANJOS, J.S.A. **Estratégias para remediação de um sítio contaminado por metais pesados**: Estudo de caso. 1998, 157p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1998.

\_\_\_\_\_. SANCHEZ, L.E. Estratégias para remediação de sítios: O caso da usina metalúrgica da Plumbum, na Bahia. **Brasil Mineral**, n.175, p. 38-44, 1999.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. ATSDR. U.S. Department of Health and Human Services. **Analysis Paper: Impact of lead contaminated soil in public health**. 1992. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/cxlead.html>>. Acesso em: 26 abril 2000.

\_\_\_\_\_. **Public Health Assessment. U.S.Smelter and Lead Refinery, INC**, Indiana. 1994. Disponível em: <[http://www.atsdr.gov/HAC/PHA/uss/uss\\_toc.html](http://www.atsdr.gov/HAC/PHA/uss/uss_toc.html)>. Acesso em: 12 novembro 2001.

\_\_\_\_\_. U.S. Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for lead**. 1999. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>>. Acesso em: 03 novembro 2001.

\_\_\_\_\_. U.S. Department of Health and Human Services. **Lead toxicity: Case studies in environmental medicine**. Atlanta, 2000. 55p. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/HEC/CSEM/lead/index.html>>. Acesso em: 26 janeiro 2001.

BARLTROP, D.; MEEK, F. Effect of particle size on lead absorption from the gut. **Archives Environment Health**, v.34, p. 280-305, 1979.

BARRY, P.S.I. Distribution and storage of lead in human tissues. In: NIAGRU, J. O. **The biogeochemistry of lead in the environment**, Part B, Amsterdam: Elsevier, 1978. p.97.

BERGLUND, M.; SORENSEN, S.; VAHTER, M. Impact of soil and dust lead on children's blood lead in contaminated areas of Sweden. **Archives of Environmental Health**, v.55, p. 93-97, 2000.

BETEJTIN, A. **Curso de mineralogia**. Moscou: Editorial Paz, [19--]. 731p. Traduzido do russo por L. Vládov.

BOWEN, H. J. M. **Environmental chemistry of the elements**. London: Academic Press. 1979, 333p.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Anuário Mineral Brasileiro**. 1975. Brasília, DF: DNPM, v. 4, 1975.

\_\_\_\_\_. **Anuário Mineral Brasileiro**. 1976. Brasília, DF: DNPM, v. 5, 1976.

\_\_\_\_\_. **Anuário Mineral Brasileiro**. 1977. Brasília, DF: DNPM, v. 6, 1977.

\_\_\_\_\_. **Anuário Mineral Brasileiro**. 1978. Brasília, DF: DNPM, v. 7, 1978.

\_\_\_\_\_. **Anuário Mineral Brasileiro**. 1979. Brasília, DF: DNPM, v. 8, 1979.

\_\_\_\_\_. **Anuário Mineral Brasileiro**. 1980. Brasília, DF: DNPM, v. 9, 1980.

\_\_\_\_\_. **Anuário Mineral Brasileiro**. 1981. Brasília, DF: DNPM, v. 10, 1981.

\_\_\_\_\_. **Anuário Mineral Brasileiro**. 1982. Brasília, DF: DNPM, v. 11, 1982.

\_\_\_\_\_. **Anuário Mineral Brasileiro**. 1983. Brasília, DF: DNPM, v. 12, 1983.

\_\_\_\_\_. **Anuário Mineral Brasileiro**. 1984. Brasília, DF: DNPM, v. 13, 1984.

\_\_\_\_\_. **Anuário Mineral Brasileiro**. 1985. Brasília, DF: DNPM, v. 14, 1985.

\_\_\_\_\_. **Anuário Mineral Brasileiro**. 1986. Brasília, DF: DNPM, v. 15, 1986.

\_\_\_\_\_. **Anuário Mineral Brasileiro**. 1987. Brasília, DF: DNPM, v. 16, 1987.

\_\_\_\_\_. **Anuário Mineral Brasileiro**. 1988. Brasília, DF: DNPM, v. 17, 1988.

\_\_\_\_\_. **Balço Mineral Brasileiro**. 2001a. Brasília: SMM, 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/bmb2001.html>>. Acesso em: 10 setembro 2002.

\_\_\_\_\_. **Sumário Mineral Brasileiro**. 1984. Rio de Janeiro: DNPM, v. 4, 1984a.

\_\_\_\_\_. **Sumário Mineral Brasileiro**. 1985. Rio de Janeiro: DNPM, v. 5, 1985a.

\_\_\_\_\_. **Sumário Mineral Brasileiro**. 1986. Rio de Janeiro: DNPM, v. 6, 1986a.

\_\_\_\_\_. **Sumário Mineral Brasileiro**. 1987. Rio de Janeiro: DNPM, v. 7, 1987a.

\_\_\_\_\_. **Sumário Mineral Brasileiro**. 1988. Rio de Janeiro: DNPM, v. 8, 1988a.

\_\_\_\_\_. **Sumário Mineral Brasileiro**. 1989. Rio de Janeiro: DNPM, v. 9, 1989.

\_\_\_\_\_. **Sumário Mineral Brasileiro**. 1990. Rio de Janeiro: DNPM, v. 10, 1990.



- \_\_\_\_\_. **Sumário Mineral Brasileiro**. 1991. Rio de Janeiro: DNPM, v. 11, 1991.
- \_\_\_\_\_. **Sumário Mineral Brasileiro**. 1992. Rio de Janeiro: DNPM, v. 12, 1992.
- \_\_\_\_\_. **Sumário Mineral Brasileiro**. 1993. Rio de Janeiro: DNPM, v. 13, 1993.
- \_\_\_\_\_. **Sumário Mineral Brasileiro**. 1994. Rio de Janeiro: DNPM, v. 14, 1994.
- \_\_\_\_\_. **Sumário Mineral Brasileiro**. 1995. Rio de Janeiro: DNPM, v. 15, 1995.
- \_\_\_\_\_. **Sumário Mineral Brasileiro**. 1996. Rio de Janeiro: DNPM, v. 16, 1996.
- \_\_\_\_\_. **Sumário Mineral Brasileiro**. 1997. Rio de Janeiro: DNPM, v.17, 1997.
- \_\_\_\_\_. **Sumário Mineral Brasileiro**. 2000. Rio de Janeiro: DNPM, 2000. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/suma2000/chumbo.doc>>. Acesso em: 28 janeiro 2002.
- \_\_\_\_\_. **Sumário Mineral Brasileiro**. 2001. Rio de Janeiro: DNPM, 2001. Disponível em: <[http://www.dnpm.gov.br/suma2001/chumbo\\_Revisado.doc](http://www.dnpm.gov.br/suma2001/chumbo_Revisado.doc)>. Acesso em: 28 janeiro 2002.
- BRASIL. Ministério da Saúde. 2001. Portaria nº 1469/GM/ 29 de dezembro de 2000. **Norma de qualidade da água para consumo humano**. 2001b. Disponível em: <<http://www.saude.gov.br/portarias/2000.htm>>. Acesso em: 25 abril 2002.
- BURGESS, W. A. **Recognition of health hazards in industry**: a review of materials and processes. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. 537p.
- CALABRESE, E.; STANEK, E. What proportion of household dust is derived from outdoor soil? **Journal Soil Contain**, n.1, p. 253-63, 1992.
- CARVALHO, F.M. et al. Lead poisoning among children from Santo Amaro, Brazil. **PAHO Bull.**, v.19, n.2, p.165-175, 1985.
- \_\_\_\_\_. Erythrocyte protoporphyrin versus blood lead: Relationship with iron status among children exposed to gross environmental pollution. **Environ. Res.**, n.71, 1995.
- CASARINI, D.C.P.; DIAS, C.L.; LEMOS, M.M.G. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 73p.
- CASSIANO, A.M. **Fontes de contaminação por metais pesados na bacia do rio Ribeira (SP-PR)**: estratégias para remediação de uma área de disposição de rejeitos de mineração de Pb-Ag. 2001. 159p. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. CCME. **Canadian soil quality guidelines for site: human health effects; inorganic lead.** Final report. Canada, 1996. 35p.

CENTERS OF DISEASE CONTROL AND PREVENTION. CDC. U.S. Department of Health and Human Services. **Preventing lead poisoning in young children.** Atlanta. 1991. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/lead5.htm>>. Acesso em: 03 julho 2001.

CHAO, T.T. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. **Journal of Geochemical Exploration**, v.20, p.101-135. 1984.

CHIARADIA, M.; GULSON, B.L.; MacDONALD, K. Contamination of houses by workers occupationally exposed in a lead-zinc-copper mine and impact on blood lead concentrations in the families. **Occup. Environ. Med.**, v.54, p.117-124, 1997.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. CETESB. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1978. Série Relatórios.

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1979. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1980. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1981. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1982. (Série Relatórios),

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1983. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1984. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1985. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1986. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1987. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1988. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1989. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1990. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1991. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1992. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1993. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1994. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1995. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1996. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1997. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1998. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1999. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 2000. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, 2001. (Série Relatórios).

\_\_\_\_\_. **Guia de coleta e preservação de amostras de água.** São Paulo, 1988a. 150p.

\_\_\_\_\_. **Avaliação da qualidade do rio Ribeira de Iguape e afluentes,** São Paulo: CETESB, 2000a.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. CONAMA. Resolução nº20. Em 18 de junho de 1986. Brasília. 1986. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/frlegis.html>>. Acesso em: 04 maio 2001.

COX, F.R.; KAMPRATH, E.J. Micronutrient soil tests. In: MORTVEDT, J.J.; GIODARNO, P.M.; LINDSAY, W.L. **Micronutrients in Agriculture**. Madison: Soil Science of America, Inc. 1972. p.289-317.

CROCK, J.G.; ARBOGAST, B.F.; LAMOTHE, P.J. Laboratory methods for the analysis of environmental samples. In: PLUMLEE, G.S.; LOGSDON, M.J. **Reviews in economic geology**, v.6 A, The environmental geochemistry of mineral deposits. Part A. Processes, techniques and health issues, 1999. Cap.13, p.265-287.

CURRIE, L.A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC Recommendations 1995). **Pure Appl. Chem.**, n.67, 1669-1723, 1995.

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)**. 1996, 453p. Tese (Doutorado em Geociências), Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 1996.

\_\_\_\_\_. Os depósitos de zinco e chumbo de Perau e Canoas e o potencial do Vale do Ribeira. In: WORKSHOP DE DEPÓSITOS MINERAIS BRASILEIROS DE METAIS BASES. Salvador: Capes/PADCT/UFBA/Adimb, 1998, p.68-74.

DARDENNE, M.A. Depósitos de chumbo no Brasil. In: SCHOBENHAUS, C.; COELHO, C.E.S. **Principais depósitos do Brasil**. Brasília, v. 3, Cap.III, MME. 1988. p. 83-90.

\_\_\_\_\_, SCHOBENHAUS, C. **Metalogênese do Brasil**. Brasília: Ed. UNB, 2001. Cap. 3, p. 232-238.

DAVID, R.L. **Handbook of chemistry and physics**. 1999. Disponível em: <<http://www.speclab.com/elements/lead.htm>>. Acesso em: 02 maio 2002.

DAVIES, B.E. Lead. In: Alloway, B.J. **Metals in soils**. 2.ed. New York, 1995. p. 206-223.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

\_\_\_\_\_. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília, 1999. 412 p.

EYSINK, G.G.J. et al. Metais pesados no Vale do Ribeira e Iguape-Cananéia. Ambiente. **Revista CETESB de Tecnologia**, São Paulo, v.2, n.1, p.6-13. 1988.

\_\_\_\_\_. **Avaliação da qualidade ambiental do rio Ribeira de Iguape**: considerações preliminares. São Paulo: CETESB, 1991. Relatório Técnico.

FERNANDEZ-TURIEL, J.L. et al. Assessment of a smelter impact area using surface soils and plants. **Environ. Geochem. and Health**, n.23, p.65-78, 2001.

- FIGUEIREDO, B.R. **Minérios e ambiente**. Campinas: Ed. da Unicamp, 2000. 401p.
- FLEISCHER, R. A pesquisa de chumbo no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29, 1976, Ouro Preto. **Anais...** Ouro Preto: SBG,1976. v.1, p.19-32.
- GATEHOUSE, S.; RUSSEL, D.W.; VANMOORT, J.C. Sequential soil analysis in exploration geochemistry. **Journal of Geochemistry Exploration**, v.8, p.483-494, 1977.
- HART, B.T.; HINES, T. Trace elements in rivers. In: SALBU, B.; STEINNES, E. **Trace elements in natural waters**. London: CRC Press-Boca Raton, 1995. p. 203-221.
- IBGE. **Contagem da população – 1996**: população residente, por sexo e população cedida, segundo o Código do Município. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br/ibge/default.php>> Acesso em: 16 novembro 2000.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. 3.ed. Florida: CRC Press, Boca Raton, 1985. 315p.
- LACEY, R.F. Lead in water, infant diet and blood: the Glasgow duplicate diet study. **Sci. Total Environment**, n.41, p.235, 1985.
- LAMPARELLI, M.C. et al. **Avaliação da qualidade do rio Ribeira de Iguape**. São Paulo: CETESB, 1996. Relatório Técnico,
- LEROYER, A. et al. Environmental lead exposure in a population of children in northern France: factors affecting lead burden. **Am. Journal Ind. Med.** v.38, p.281-289, 2000.
- LEVINSON, A.A. **Introduction to exploration geochemistry**, Canada: Applied Publishing Ltd., 1974. 612p.
- LOPES Jr., I., PINHO FILHO, W.D.P. **Projeto Adrianópolis**: Relatório Final de Pesquisa. São Paulo: MME, DNPM/CPRM, 1981. 49p.
- MACALALAD, E. et al. A concise analytical scheme for 16 trace elements in geochemical exploration samples using exclusively AAS. **Journal of Geochemical Exploration**, n.30, p.167-177, 1988.
- MACEDO, A.B; BATOLLA Jr, F. **Projeto integração e detalhe geológico no Vale do Ribeira**: Relatório Final: Metodologia de Geoquímica, v.13. São Paulo: MME, DNPM/CPRM, 1981. 90p.
- MALM, O. **Estudo da poluição ambiental por metais pesados no sistema Rio Paraíba do Sul-Guandu (RPS – RG) através da metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos**. 1986. 101p. Tese (Dissertação de Mestrado em Ciências Biológicas) – Instituto de Biofísica. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1986.

MATTIGOD, S.V., PAGE, A.L. Assessment of metal pollution in soil. In: THORNTON, I. **Applied environmental geochemistry**. London: Academic Press. 1983. p.355-394.

MAZUR, N.; COSTA, L.M.; AMARAL, N.M.B.S. Fracionamento de níquel, chumbo, zinco e cobre em solos que receberam composto de resíduos sólidos urbanos (CRSU). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 6., 1997, Salvador. **Anais...** Bahia: SBGq, 1997. p.204-207.

MELCHER, G.C. **Contribuição ao conhecimento do distrito mineral do Ribeira de Iguape, Estados de São Paulo e Paraná**, 122p. Tese (Livre Docência) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1968.

MEYER, I. et al. The effect of lead in tap water on blood lead in children in a smelter town. **Sci. Total Environment.**, v.209, p.255-271, 1998.

MORAES, R.P. **Transporte de chumbo e metais associados no rio Ribeira de Iguape**. 1997. 94p. Tese (Dissertação de Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

MORGENTAL, A. et al. **Projeto Sudelpa**, Relatório Final: Geologia, v.1. São Paulo: MME/CPRM/DNPM, 1975. 707p.

\_\_\_\_\_. **Projeto Geoquímica no Vale do Ribeira**. Relatório Final: Geoquímica regional, v.I. São Paulo: MME, DNPM/CPRM, 1978. 421p.

MURGUEYTIO, A.M. et al. Relationship between lead mining and blood lead levels in children. **Archives of Environmental Health**, v.53, n.6, p.414-423, 1998.

NEDER, A.V.F.; COTTA, T.A.R.G. **Redução dos riscos de exposição ambiental e ocupacional ao chumbo**. Brasília: Projeto MMA/OPAS, 1999. Relatório não publicado.

OLIVEIRA, J.B. et al. **Mapa pedológico do Estado de São Paulo**: Legenda expandida. Campinas: Instituto Agrônomo ; Embrapa, 1999. 64p.

PAOLIELLO, M.M.B. **Exposição humana ao chumbo e cádmio em áreas de mineração, Vale do Ribeira, Brasil**. 2002. 173p. Tese (Doutorado em Saúde Coletiva) - Faculdade de Ciências Médicas, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2002.

PETRI, S. ; SUGUIO, K. **Sobre os metassedimentos do Grupo Assungui do extremo sul do Estado de São Paulo**. Relatório Técnico. São Paulo: Secretaria de Serviços e Obras Públicas do Estado de São Paulo, 1969.

PLUMLEE, G.S. The environmental geology of mineral deposits. In: PLUMLEE, G.S.; LOGODON, M.J. **Reviews in economic geology**, v.6 A, The environmental geochemistry of mineral deposits. Part A. Processes, techniques and health issues, 1999. Cap.3, p.71-116.

PRATER, B.; ANDERSON, M.A.A. A 96-hour bioassay of Otter Creek. **Journal Water Pollution Control Federation**, n. 49, p.2090-2106, 1977.

RACHUNAT, R. et al. Assessment of Pb, Cd, Cu and Zn exposures of 6 to 10 year old children in Muambai. **Environ. Res.**, A80, p.215-221, 1999.

RESOURCE CONSERVATION AND RECOVERY ACT. RCRA **Orientation manual**. U.S.Environmental Protection Agency: Office of Solid Waste, 2000. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/general/orient/r00006.pdf>>. Acesso em: 10 janeiro 2002.

RITCHIE, G.S.P; SPOSITO,G. Speciation in soil. In: URE, A.M.; DAVIDSON, C.M. **Chemical speciation in the environment**. New York: Blackie Academic & Professional, 1997. Cap. 8, p.201-233.

ROSEN, C.J.; MUNTER, R.C. **Lead in home garden and urban soil environment**. University of Minnesota. 1998. Disponível em: <<http://www.extension.umn.edu/distribution/horticulture/DG2543.html>>. Acesso em: 13 maio 2001.

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

\_\_\_\_\_, FORSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. Berlin: Springer Verlag, 1984. 349p.

\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_. **Heavy metals: problems and solutions**. New York: Springer Verlag, 1995, 413p.

SAMANT, H.S.; DOE, K.G.; VAIDYA, O.C. An integrated chemical and biological study of the bioavailability of metals in sediments from two contaminated harbours in New Brunswick, Canadá. **Sci. Total Environment**. n.96, p.253-268, 1990.

SÃO PAULO. Secretaria do Meio Ambiente. **Macrozoneamento do Vale do Ribeira**: proposta preliminar para discussão pública. São Paulo, 1997.

SEPE, J. **Gestão mineral e ambiental: Contribuição para o planejamento do uso e ocupação do solo no município de Iguape (SP)**. 1997. 127p. Tese (Dissertação de Mestrado) - Instituto de Geociências. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo. 1997

SHARMA, K.; REUTERGARDH, L.B. Exposure of preschoolers to lead in Makati area of Metro Manila, the Philippines. **Environ. Res.**, n.83, p.322-332, 2000.

SHEFSKY, S. **Sample handling strategies for accurate lead-in-soil measurements in the field and laboratory**. 1997. Disponível em: <<http://www.niton.com/shef01.html>>. Acesso em: 03 novembro 2001.

SILVANY-NETO, A.M.; CARVALHO, F.M.; TAVARES, T.M. Lead poisoning among children from Santo Amaro, Bahia, Brasil in 1980, 1985 and 1992. **PAHO Bull.** n.30, p.50-62, 1996.

SMITH, K. S., HUYCK, H.L.O. An Overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. In: PLUMLEE, G.S.; LOGODON, M.J. **Reviews in economic geology**, v.6 A, The environmental geochemistry of mineral deposits. Pat A. Processes, techniques and health issues, 1999. Cap.2, p.29-70.

SPOSITO, G. The chemical forms of trace metals in soils. In: Thonton,I., **Applied Environmental Geochemistry**. New York: Academic Press, 1983. p.123-170.

TASKINEN, H. et al. Blood lead levels in Finland children. **Duodecim**, v.97, n.10, p.663-670, 1981.

TAVARES, T.M. **Avaliação dos efeitos das emissões de cádmio e chumbo em Santo Amaro, Bahia**. 1990. 110p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química. Universidade de São Paulo, 1990.

\_\_\_\_\_. **Programa de monitoramento dos ecossistemas ao norte da Baía de Todos os Santos: Relatório Final**. Salvador: Universidade Federal da Bahia, 1996. 85p.

TESSLER, G.M.; SUGUIO, K.; ROBILOTTA, P.R. **Teores de alguns elementos traço metálicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região Lagunar Cananéia-Iguape**. In: SIMPÓSIO SOBRE ECOSSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA. São Paulo: Cananéia, 1987. v.2, p.255-263.

TONG, S .; VON SCHIRNDING,Y.E.; PRAPAMONTOL,T. Special theme: Environment and Health. **WHO: Bulletin of the World Health Organization**, v.78, n.9, p.1068-1077, 2000. Disponível em: <<http://who.int/bulletin/tableofcontents/2000/vol78n09.html>>. Acesso em: 18 abril 2002.

TUREKIAN, K.K.; WEDWPOHL, K.H. Distribution of Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. **Geol. Soc. of Am. Bull**, USA, v.72, p.175-192, 1961.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. UNEP. **Phasing Lead out of Gasoline: an examination of policy approaches in different countries**. Disponível em: <<http://www.unepie.org/energy/activities/Transport/Lead-gas/Lead.htm>>. Acesso em: 01 maio 2001.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. US EPA. Office of Research and Development. **Air quality criteria for lead**. (EPA 600/8-83-018F), Washington, 1986.

\_\_\_\_\_. **Hazardous waste characteristic scoping study. Office of Solid Waste. 1996**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/id/char/scopingp.pdf>> Acesso em: 25 julho 2001.



\_\_\_\_\_. **Office of Research and Development. Ambient** air quality surveillance for lead. Final Rule. 1997. Disponível em: <[http://www.epa.gov/ttncaaa1/t1/f\\_noyices/lead\\_rev.pdf](http://www.epa.gov/ttncaaa1/t1/f_noyices/lead_rev.pdf)> Acesso em: 20 fevereiro 2002.

\_\_\_\_\_. Technology alternatives of soils contaminated with As, Cd, Cr, Hg and Pb. **Engineering Bulletin**. 1997. 20 p.

\_\_\_\_\_. **Sources of lead in soil: A literature review**. Final Report. 1998, 61p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/lead/r98-001a.pdf>>. Acesso em: 27 abril 2002.

\_\_\_\_\_. **Risk analysis to support standards for lead in paint, dust and soil:** Office of Pollution Prevention and Toxics. 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/lead/403risk.htm>>. Acesso em: 17 janeiro 2001.

\_\_\_\_\_. **Resource conservation and recovery act.:** Orientation Manual. 2000. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/general/orientat/r00006.pdf>>. Acesso em: 17 janeiro 2001.

\_\_\_\_\_. **Federal register:** Rules and Regulations. 2001, v.66, n 11. Disponível em: <<http://www.epa.gov/tri/frnotices/tri1045.pdf>>.\_Acesso em: 27 abril 2002.

VAN RAIJ, B. et al. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. WHO. **Inorganic lead**. Geneva: IPCS – International Programmer on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 165, 1995. 300p.

ZIEGLER, E.E. et al. Absorption of lead by infants. **Pediatrics**, no 12, p.29-34, 1978.

## **ANEXOS**

## **ANEXO I**

### **Paisagens do Vale do Ribeira**



Foto 1: Vista do Vale do Ribeira, da estrada Apiai-Iporanga



Foto 2: Rio Ribeira em Adrianópolis



Foto 3: Rio Ribeira no município de Ribeira



Foto 4: Ribeirão Betari no Bairro da Serra, em Iporanga



Foto 5: Rio Ribeira em Itaóca, na balsa



Foto 6: Rio Ribeira de Iguape em Registro



Foto 7: Rio Ribeira de Iguape e a cidade de Iguape



Foto 8: Vista da usina de refino Plumbum Mineração e Metalurgia S.A., já desativada



Foto 9: Usina de refino Plumbum, em Vila Mota, Adrianópolis, à margem direita do rio Ribeira





Foto 10: Pilha da escória de forno produzida pela refinaria Plumbum



Foto 11: Pilha de rejeito proveniente do processo de beneficiamento do minério de chumbo, produzido pela refinaria Plumbum



Foto 12: Vila Mota, área rural do município de Adrianópolis



Foto 13: Vila Mota



Foto 14: Vila Mota, Bairro Bela Vista (favela Caveirão)



Foto 15: Vila Mota



Foto 16: Porto Novo, área rural do município de Adrianópolis



Foto 17: Porto Novo



Foto 18: Rio Tatupeva, tributário do rio Ribeira, em Porto Novo



Foto 19: Gado pastando nas proximidades da refinaria Plumbum



Foto 20: Interior de uma residência, evidenciando o chão de “terra batida”, comum em Vila Mota e Porto Novo

## **ANEXO II**

### **Questionário de Diagnóstico Preliminar de Saúde**

QUESTIONÁRIO DE DIAGNÓSTICO PRELIMINAR DE SAÚDE  
DA POPULAÇÃO EXPOSTA E NÃO-EXPOSTA AO CHUMBO E OUTROS METAIS -  
INSTRUMENTO PARA COLETA DE DADOS - VALE DO RIBEIRA - SP/PR - 1999

**Dados pessoais:**

Número: ..... Local da entrevista: .....

Data: ...../...../..... Tipo de amostra: cabelo ( ) sangue ( ) urina ( )

Nome: .....

Endereço atual do informante: .....

Bairro:..... Cidade:.....Telef:.....

Tempo de moradia na região:.....Procedência anterior:.....

Sexo: Feminino ( ) Masculino ( ) Idade: ..... cor:.....

**Área de residência:** urbana ( ) rural ( )

Proximidade com a fonte de contaminação (mina):.....

Outra fonte contaminante próxima ( retificadoras de baterias, oficinas , etc).....

Morou na Vila Operária? Sim ( ) Não ( ) Por quanto tempo?.....

**Criança (dados adicionais):**

Nome do pai: ..... Ocupação:.....

Nome da mãe: ..... Ocupação:.....

Brinca na terra? Sim ( ) Não ( ) Costuma comer terra? Sim ( ) Não ( )

Consome merenda escolar enriquecida? ( ) Sim ( ) Não

Toma leite enriquecido? ( ) Sim ( ) Não

Usa tintura no cabelo? ( ) Sim ( ) Não

**Hábitos alimentares**

Quantas vezes por semana você come: pescado.....; frutos do mar.....;  
frango.....; carne.....; figado.....

Nos últimos 3 dias consumiu algum desses alimentos?.....Qual?.....

Procedência do pescado / frutos do mar: .....

Consumo de água: Rede ( torneira ) ( ) Nascente ( )

Poço ( ) Poço artesiano ( )

Consumo diário: Chá:...../dia Café:...../dia

Suco industrializado:...../dia Leite ( e deriv. )...../dia

Consome verduras plantadas em casa? Sim ( ) Não ( ) Quais?.....

Origem das frutas consumidas: .....

**Dados sobre a saúde:**

Tem algum problema de saúde? Sim ( ) Não ( ) Qual? .....

Há quanto tempo? .....

Consome suplementos minerais ( cálcio, fósforo, outros)? Vitaminas? Qual? .....

Toma algum medicamento? Sim ( ) Não ( ) Qual? .....

É diabético? Sim ( ) Não ( )

Algum familiar morreu de câncer? Sim ( ) Não ( ) Tipo? pele ( ); pulmão ( ) outros( )

Observações do entrevistador: .....

Entrevistador: .....

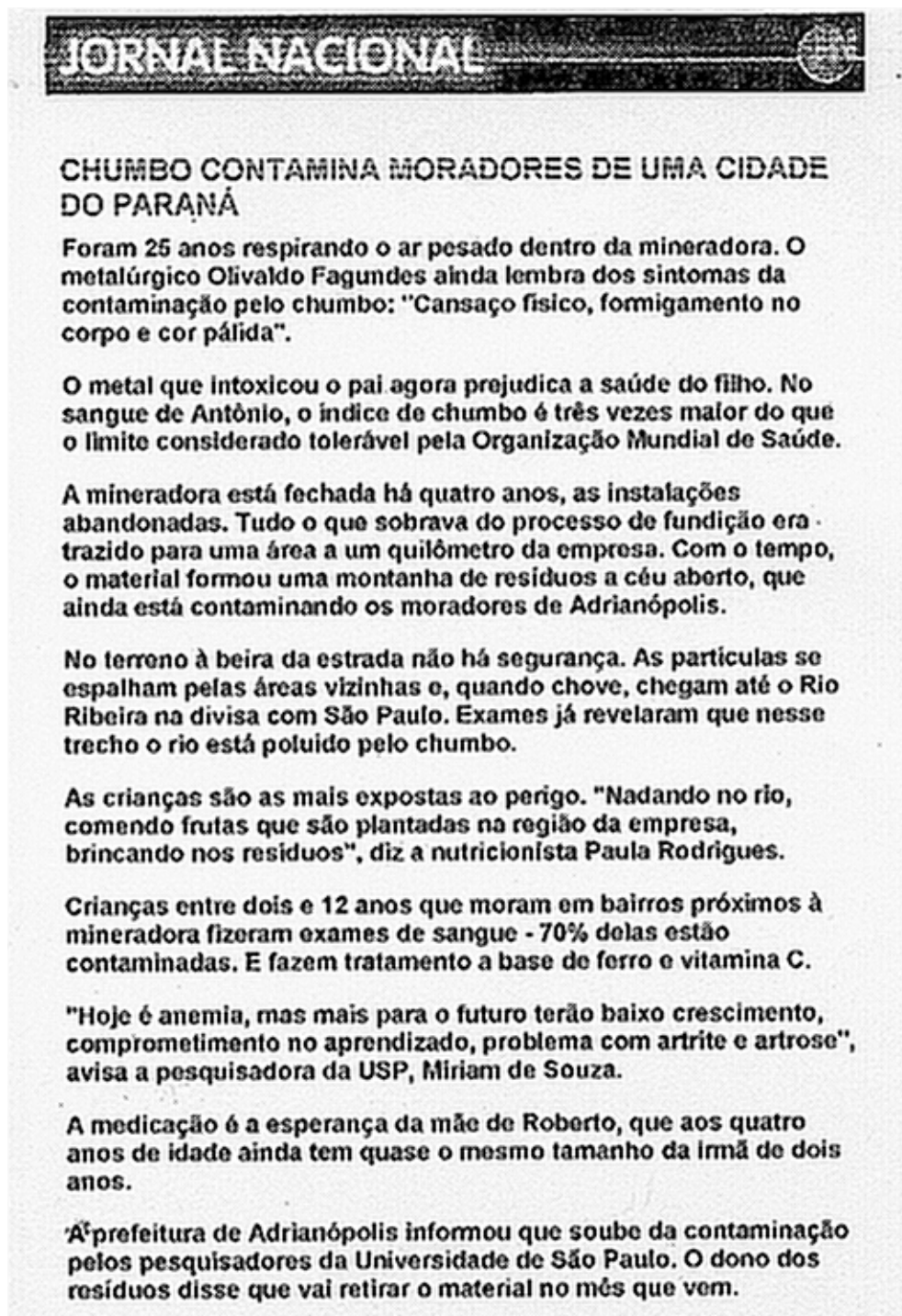


## **ANEXO III**

**Textos divulgados pela imprensa sobre a contaminação humana em Adrianópolis**

## 1. JORNAL NACIONAL – TV GLOBO, 28/02/01

Primeira notícia na mídia sobre a contaminação das crianças em Adrianópolis, no Vale do Ribeira, para todo país. Era a pesquisa da USP, realizada a partir dos dados obtidos neste estudo.



**JORNAL NACIONAL**

### CHUMBO CONTAMINA MORADORES DE UMA CIDADE DO PARANÁ

Foram 25 anos respirando o ar pesado dentro da mineradora. O metalúrgico Olivaldo Fagundes ainda lembra dos sintomas da contaminação pelo chumbo: "Cansaço físico, formigamento no corpo e cor pálida".

O metal que intoxicou o pai agora prejudica a saúde do filho. No sangue de Antônio, o índice de chumbo é três vezes maior do que o limite considerado tolerável pela Organização Mundial de Saúde.

A mineradora está fechada há quatro anos, as instalações abandonadas. Tudo o que sobrava do processo de fundição era trazido para uma área a um quilômetro da empresa. Com o tempo, o material formou uma montanha de resíduos a céu aberto, que ainda está contaminando os moradores de Adrianópolis.

No terreno à beira da estrada não há segurança. As partículas se espalham pelas áreas vizinhas e, quando chove, chegam até o Rio Ribeira na divisa com São Paulo. Exames já revelaram que nesse trecho o rio está poluído pelo chumbo.

As crianças são as mais expostas ao perigo. "Nadando no rio, comendo frutas que são plantadas na região da empresa, brincando nos resíduos", diz a nutricionista Paula Rodrigues.

Crianças entre dois e 12 anos que moram em bairros próximos à mineradora fizeram exames de sangue - 70% delas estão contaminadas. E fazem tratamento a base de ferro e vitamina C.

"Hoje é anemia, mas mais para o futuro terão baixo crescimento, comprometimento no aprendizado, problema com artrite e artrose", avisa a pesquisadora da USP, Miriam de Souza.

A medicação é a esperança da mãe de Roberto, que aos quatro anos de idade ainda tem quase o mesmo tamanho da irmã de dois anos.

A prefeitura de Adrianópolis informou que soube da contaminação pelos pesquisadores da Universidade de São Paulo. O dono dos resíduos disse que vai retirar o material no mês que vem.

# Pesquisa da Unicamp confirma intoxicação de crianças

O problema foi observado somente nas vilas Mota e Capeli

**OUTRA PESQUISA FEITA POR DOUTORANDOS** da Universidade de Campinas (Unicamp) apontou que 59,6% das crianças que moram nas Vilas Mota e Capelinha, em Adrianópolis, apresentaram índices de chumbo no sangue até três vezes maiores que os considerados toleráveis pela Organização Mundial da Saúde (OMS). Cerca de 60 crianças das duas comunidades apresentaram os índices de chumbo iguais ou acima do limite máximo, que é de 10 microgramas por decilitro de sangue.

O toxicologista Eduardo Capitani, professor da Unicamp e orientador do projeto, avaliou as crianças que apresentaram teores mais altos de chumbo. "Não é um nível de contaminação alarmante sob o ponto de vista clínico". Segundo ele, nenhuma das oito crianças que apresentaram os maiores índices de contaminação por chumbo apresentaram problemas graves de saúde. "Existem outros problemas, como os sócio-econômicos, que podem estar associados à desnutrição da maioria dessas crianças".

## MEIO AMBIENTE

### Água não foi contaminada

A análise da água consumida pela população das vilas Mota e Capelinha, em Adrianópolis - áreas de maior risco de contaminação - apontou que os teores de chumbo encontrados estão dentro dos limites estabelecidos para a normalidade. Segundo uma das pesquisadoras, Mônica Paoliello, foram coletadas amostras de água da rede de abastecimento, de poços e do rio Ribeira, que abastece algumas famílias da região. As pesquisadoras também colheram amostras de solo e do rejeito (resíduo resultante do processamento de chumbo), que se encontra depositado ao lado da Refinaria Plumbum, a maior da cidade, mas as análises ainda não ficaram prontas.

Algumas crianças apresentaram anemia, mas segundo o médico, o problema também não pode ser associado ao chumbo. Capitani afirma que não existe, na literatura médica, estudos que apontem o chumbo como causador de problemas no crescimento de crianças. "Há uma hipótese de que isso ocorreria, se os índices de contaminação forem mais de 20 vezes acima do tolerável pela OMS".

A equipe de pesquisa coletou mais 100 amostras de sangue de crianças e adultos do município de Cerro Azul (PR), que está longe das refinarias. Os exames desta população serão usados como referência, para comparações com os moradores de Adrianópolis.

O objetivo da pesquisa que identificou o problema (iniciada em 1999 e ainda não concluída) é avaliar o impacto que as atividades de mineração causam à saúde. Foram coletados sangue de cerca de 300 crianças e 320 adultos moradores em Adrianópolis (área urbana e rural), Ribeira (área urbana em São Paulo) e Iporanga (área rural de São Paulo). As análises foram feitas no Adolfo Lutz.

Segundo uma das doutorandas, Mônica Bastos Paoliello, que é toxicologista e professora na Universidade Estadual de Londrina, todas as regiões estudadas apresentaram níveis de chumbo no sangue dentro dos limites aceitáveis para crianças, com exceção de Vila Mota e Capelinha.

### **3. GAZETA DO POVO, PARANÁ, EM 05/03/2001**

<http://tudoparana.globo.com/cgi-bin/noticia.phtml?id=499974144>

#### **Poluição**

##### **Vítimas do chumbo recebem auxílio**

##### **Montanhas de chumbo: heranças de mineradoras desativadas**

Crianças e adultos residentes em Adrianópolis (município da região metropolitana de Curitiba), que podem ter sido intoxicados por resíduos de chumbo das mineradoras desativadas da cidade, começam, nessa semana, a receberem acompanhamento especializado de técnicos da Secretaria de Saúde do Paraná. O Laboratório Central do Estado (Lacen) deve colher amostras das quantidades de chumbo presentes no organismo das populações de risco de Adrianópolis, para estudar quais medidas devem ser adotadas e qual o universo de pessoas que deverá ser submetido aos tratamentos de saúde.

Na semana passada, o Instituto Ambiental do Paraná deu prazo de 15 dias para que os responsáveis pelos estoques dos resíduos de chumbo retirem o material da região. Os resíduos de chumbos foram abandonados em depósitos, a céu aberto, nas mineradoras e podem ter contaminado a água consumida por parte da população de Adrianópolis. O proprietário de um dos terrenos onde está instalado um depósito prometeu fazer a retirada do resíduo, mas não disse onde o colocará em segurança.

#### **Universidades**

A Secretaria Estadual do Meio Ambiente reconhece que ainda é cedo para se avaliar os danos causados pelo resíduo de chumbo em Adrianópolis. O órgão entende que, por não se ter certeza da quantidade de chumbo estocada irregularmente, não pode ser previsto como será feita a execução do plano de emergência para recuperar a região. Tudo depende, segundo os técnicos, do laudo feito por especialistas que estiveram em Adrianópolis. Os resultados desse levantamento serão discutidos esta semana.

Pesquisas feitas por universidades paulistas apontam para a possibilidade de crianças terem sido prejudicadas pela exposição excessiva ao produto. Tanto a Universidade de Campinas (Unicamp) como a Universidade de São Paulo (USP) enviaram toxicologistas, nutricionistas e demais profissionais a Adrianópolis. Eles realizaram trabalho específicos relacionados aos males provocados pelos resíduos do chumbo ao organismo. Apesar dos estudos, que foram feitos separadamente, necessitarem de comprovação, eles indicam que, em determinadas regiões do município, os níveis de concentração dos resíduos de chumbo são três vezes superiores ao tolerável pela Organização Mundial de Saúde (OMS).

Jorge Javorski

#### 4. GAZETA DO POVO, PARANÁ, EM 28/03/2001

<http://tudoparana.globo.com/cgi-bin/plantao.phtml?id=1280180224>

#### Exames clínicos da Unicamp afastam risco de contaminação

28/03/2001 - 22:08

Foi tudo um susto. Deram negativos os exames médicos de 11 crianças de Adrianópolis que estavam sob suspeita de contaminação por chumbo.

Uma equipe de emergência da Secretaria da Saúde está na cidade analisando o sangue de 2 mil pessoas.

Na Assembléia Legislativa, uma comissão de deputados investiga o problema.

#### 5. INFORMATIVO DO CENTRO DE DOCUMENTAÇÃO E INFORMAÇÃO EM SAÚDE DO TRABALHADOR – SÃO PAULO EM JULHO DE 2001

# *Informativo*

Nº 52

# *CDI-ST*

JULHO de 2001



Secretaria de Estado da Saúde  
Coordenação dos Institutos de Pesquisa  
Centro de Vigilância Sanitária  
Divisão de Saúde do Trabalhador  
Projeto de Cooperação Brasil Itália  
Centro de Documentação e Informação em Saúde do Trabalhador  
Av. São Luís, 99 - 6º andar - CEP 01046-001 - São Paulo – SP  
Fone: (0xx11) 214-4330 - Fax: (0xx11) 257-6240  
e-mail: [cdi@cvs.saude.sp.gov.br](mailto:cdi@cvs.saude.sp.gov.br) – site: [www.cvs.saude.sp.gov.br](http://www.cvs.saude.sp.gov.br)

# *CDI-ST*

#### ❁ NOTAS

- ✓ "Resultados parciais da avaliação de contaminação ambiental por chumbo e efeitos na saúde humana na região do Alto Vale do Ribeira (PR, SP)". Faculdade de Ciências Médicas e Instituto de Geociências. UNICAMP (20mar01) \*

Sob a responsabilidade dos Profs.Drs.Bernardino R.Figueiredo e Eduardo M. De Capitani, os profissionais vinculados aos programas de doutorado de Geociências e Saúde Coletiva da UNICAMP, Fernanda Cunha (CPRM-RJ), Mônica Paoliello (Universidade Estadual de Londrina) e Alice Sakuma (IAL), desenvolveram estudos de monitoramento ambiental e humano em várias localidades do Alto Vale do Ribeira, no período de 1998 a 2000. A pesquisa enfatiza a análise de chumbo total no sangue em população total amostrada que consistiu em 345 crianças (7-14 anos) e 350 adultos; as análises de chumbo em cabelo ainda não foram realizadas. Também foram analisadas amostras de materiais geológicos: água de rio (19 amostras), sedimentos de fundo de rio (4 amostras), amostras de água de torneira de algumas residências (13 amostras), amostras de solo e rejeitos (7 amostras). Das várias localidades estudadas, Adrianópolis, Vila Mota e Capelinha são as que inspiram maiores preocupações porque aí residem crianças e adultos com níveis de chumbo em sangue considerados elevados. Recomenda-se a extensão dos estudos de monitoramento humano para toda a população infantil e adulta dessas localidades bem como a continuidade e detalhamento dos estudos de monitoramento ambiental.

## **6. GAZETA DO POVO, PARANÁ, EM 01/09/2001**

<http://tudoparana.globo.com/cgi-bin/plantao.phtml?id=7637106688>

### **Saúde realiza nova coleta de sangue em Adrianópolis**

01/09/2001 - 11:34

Técnicos da Secretaria da Saúde realizam a partir desta segunda-feira nova coleta de sangue dos moradores de Adrianópolis, na região metropolitana de Curitiba, que apresentaram quadro de anemia e desnutrição nos exames realizados em maio, quando levantou-se a suspeita de que parte da população da cidade estaria contaminada por resíduos de chumbo. A equipe da secretaria, composta por auxiliares de enfermagem, enfermeiros e epidemiologistas, fica no município até quarta-feira.

Das 1.207 pessoas pesquisadas, 581 (48,13%) apresentaram alterações clínico-laboratoriais, principalmente desnutrição e anemia. A coleta de sangue que será realizada no início desta semana vai medir a plumbemia (dosagem de chumbo no sangue).

## **7. GAZETA DO POVO, PARANÁ, EM 03/10/2001**

<http://tudoparana.globo.com/cgi-bin/plantao.phtml?id=9137291264>

### **Exame comprova contaminação em Adrianópolis**

03/10/2001 - 23:21

A Secretaria Estadual da Saúde concluiu a primeira etapa dos exames realizados em crianças que moram em áreas consideradas de risco de contaminação por chumbo no município de Adrianópolis.

Foram analisadas amostras de sangue de 93 menores de sete anos com quadro de desnutrição e anemia.

Seis apresentaram nível alterado de plumbemia (dosagem de chumbo no sangue) e agora serão submetidos a novas avaliações, para definir o tratamento adequado.

## 8. O ESTADO DE SÃO PAULO EM 31/10/01

[www.estado.com.br/editorias/2001/10/31/cid023.html](http://www.estado.com.br/editorias/2001/10/31/cid023.html)

Quarta-feira, 31 de outubro de 2001

CIDADES

O ESTADO DE S. PAULO

### Crianças de Adrianópolis e Ribeira são contaminadas por chumbo

Excesso de substância no sangue causa dificuldade no aprendizado

#### EVANILDO DA SILVEIRA

A Comissão de Meio Ambiente da Assembléia reuniu-se ontem para debater a contaminação por chumbo das águas do Rio Ribeira de Iguape e dos moradores de suas margens, problema causado pela exploração do minério durante sete décadas. Na reunião, pesquisadores da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) mostraram dados de um estudo, comprovando que crianças das zonas rurais de Ribeira, em São Paulo, e Adrianópolis, no Paraná, a região afetada, têm média de concentração do metal no sangue maior do que o normal.

Segundo o médico toxicologista da Unicamp Eduardo Mello de Capitani, foi feito exame de sangue em 295 crianças da região, na divisa dos dois Estados.

A situação mais grave foi encontrada na zona rural de Adrianópolis. "Das 94 crianças estudadas, 60% tinham concentração de chumbo acima de 10 microgramas por decilitro e 13% mais de 20 microgramas. O normal é de 2,5."

Níveis elevados da substância no sangue podem causar, entre outros problemas, a dificuldade de aprendizado.

O problema veio a público em março, quando a Associação das Nascentes de Águas Públicas, uma organização não-governamental, fez denúncia numa reunião do Comitê das Bacias Hidrográficas do Rio Ribeira de Iguape e Litoral Sul.

Desde então, o caso vem sendo discutido por órgãos ambientais e ONGs, chegando ao Ministério Público, que abriu inquérito para investigar o problema.

O que se sabe com certeza é que o chumbo tem sua origem na atividade de empresas que exploraram minas, até 1996. Apesar de as companhias não operarem mais, restaram os resíduos dos poluentes.

### **Assembléia discute contaminação por chumbo no Vale do Ribeira**

Pesquisas da Cetesb, USP e Unicamp mostram altos índices de chumbo nos sedimentos da bacia e também em crianças de localidades próximas às minerações desativadas

São Paulo - A Comissão de Defesa do Meio Ambiente da Assembléia Legislativa de São Paulo realizou ontem reunião para discutir a contaminação por chumbo no rio Ribeira de Iguape. A contaminação é resultado de quase um século de exploração mineral na região, nos estados de São Paulo e Paraná, e tem sido motivo de vários estudos de instituições como a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb), Universidade de São Paulo (USP) e Universidade de Campinas (Unicamp), que mostram altos índices de chumbo nos sedimentos da bacia e também em crianças de localidades próximas às minerações.

Segundo o professor Arley Macedo, do departamento de Geociências da USP, que realiza levantamento sobre o assunto para o Comitê de Bacia do Rio Ribeira de Iguape, três mineradoras atuaram na região entre 1920 e 1996, duas no Paraná e uma em São Paulo. "Embora estejam paralisadas, há muitos rejeitos e áreas descobertas ainda poluindo o rio com vários minerais como níquel, cádmio e chumbo, este último com maiores conseqüências para a saúde da população", diz.

Macedo explica que os estudos indicam altos teores de chumbo nos sedimentos da bacia, que vão diminuindo conforme o rio se distancia dos locais de mineração. Conforme o professor, o chumbo está estabilizado nos sedimentos, mas alerta que a possibilidade da construção da Usina Hidrelétrica de Tijuco Alto, que está em processo de licenciamento pelo Ibama, poderá alterar esse quadro.

"Será uma barragem de 153 metros de altura, que tornará a água mais ácida. Essa água acidificada, em contato com os sedimentos, poderá causar graves problemas de liberação do chumbo, acarretando em uma catástrofe", diz.

Segundo estudos da Cetesb, desde que as mineradoras foram fechadas, a contaminação da água e do pescado foi diminuindo e, a partir de 1996, somente alguns picos de contaminação foram detectados, possivelmente por movimentação de sedimentos. Conforme a engenheira da Cetesb Fabíola Maria Gonçalves, levantamentos realizados em 1996 e 1998 mostram que não há riscos para a saúde da população pela água ou pelo pescado.

A engenheira diz ainda que a única mineradora localizada no Estado, no Ribeirão Furnas, parou com a extração em 1986, mas mantém rejeitos nas margens do Ribeirão. "Entre 1996 e 2001, a Cetesb aplicou sete multas, totalizando cerca de R\$ 1,2 milhão. Por conta das exigências, a empresa apresentou um plano para estudos de recuperação ambiental que devem levar quatro meses para ficar prontos", explica.

#### **Crianças contaminadas**

Embora a qualidade da água não esteja diretamente afetada, a população não está isenta de contaminação. Um estudo realizado pela Unicamp com 295 crianças de 7 a 14 anos, dos municípios de Adrianópolis, no Paraná, Ribeira e Iporanga, em São Paulo, mostrou que há



localidades com média elevada de concentração de chumbo no sangue, maiores do que o índice tolerável. Em Vila Mota, em Adrianópolis, 60% das crianças apresentaram teores de chumbo acima de 10 microgramas por decilitros de sangue, índice considerado elevado. Nesse mesmo bairro, 13% estavam acima de 20 microgramas por decilitros, indicando, segundo o professor Bernardino Figueiredo, a necessidade do monitoramento da saúde de todas as crianças do local.

Em São Paulo, os índices médios foram bem mais baixos (7% em Ribeira e 10% no Bairro da Serra, em Iporanga). No entanto, a relação entre a quantidade de chumbo no sangue variou também conforme a distância em que as crianças estavam da mineração, o sexo (os meninos possuem índices maiores) e a ocupação dos pais. Filhos de ex-funcionários da Plumbum, uma das mineradoras do Paraná, tiveram índices maiores. "Precisamos, porém, de maiores estudos para determinar a fonte exata de contaminação, que podem ser os rejeitos e também a poluição atmosférica, já que os solos estão mais contaminados quanto mais perto estão das mineradoras", diz Figueiredo.

Embora dados do estudo da Unicamp tenham sido divulgados em março, durante uma reunião do Comitê de Bacia, até o momento não houve nenhuma medida para ampliar a amostragem ou monitorar a população atingida no Estado de São Paulo. Para Dina Reis da Silva, da Associação das Águas Puras (ANAP) e vice-presidente do Comitê de Bacia do Ribeira de Iguape, o mais grave no caso é que a contaminação da região seja conhecida há tanto tempo, sem que nada de concreto tenha sido feito.

Na opinião do ambientalista João Paulo Capobianco, do Instituto Socioambiental (ISA), os casos de contaminação devem ser esclarecidos e tomadas providências para o atendimento imediato dessas crianças e para a abertura de processos indenizatórios para os atingidos. "O Ibama, que é órgão federal responsável, deve ser chamada para acompanhar o caso", disse.

Segundo os deputados Rodolfo Costa e Silva (PSDB), presidente da Comissão, e Maria do Carmo Piunti (PSDB), que requereu a reunião, a Comissão de Defesa do Meio Ambiente da Assembléia deverá realizar em novembro uma visita à região para se inteirar melhor do problema, acionando inclusive o governo do Paraná, para que as ações sejam conjuntas entre os dois estados.

Maura Campanili

10. [www.socioambiental.org/website/noticias/noticia.asp?File=Brasil/2001-11-01-17-13.html](http://www.socioambiental.org/website/noticias/noticia.asp?File=Brasil/2001-11-01-17-13.html), 01/11/2001

### **Contaminação por chumbo no Vale do Ribeira é novo alerta contra Tijuco Alto**

A Comissão de Meio Ambiente da Assembléia Legislativa de São Paulo promoveu Audiência Pública, em 30/10, para discutir a contaminação por chumbo das águas do Rio Ribeira de Iguape e de moradores da região, resultado de sete décadas de atividades mineradoras. A situação é preocupante e deve piorar ainda mais caso a Usina Hidrelétrica de Tijuco Alto seja construída.

Pesquisadores e representantes da sociedade civil organizada apresentaram durante a Audiência Pública um triste panorama do rio Ribeira de Iguape, nos estados de São Paulo e Paraná. De acordo com eles, a contaminação por chumbo ocorre desde o início do século XX, mais notadamente entre 1920 e 1996, sem que o Estado tivesse tomado providências significativas para coibi-la. Também participaram da audiência os deputados estaduais da Comissão de Meio Ambiente, membros do Ministério Público e ONGs.

Estudos relatados pelo Professor Arlei Benedito Macedo, do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, mostraram que mesmo após o fim das atividades de exploração minerária na região, a contaminação ainda continua. Os restos das minerações, que, além do chumbo, contêm metais pesados e outros elementos tóxicos, foram abandonados às margens do rio, expondo as pessoas direta ou indiretamente à contaminação. Especialistas presentes à audiência afirmaram ser necessário um trabalho de recuperação emergencial para as áreas que abrigam as antigas minas, dando-se uma destinação adequada aos rejeitos.

Nesse cenário, se fosse liberado o projeto de construção da Usina Hidrelétrica (UHE) de Tijuco Alto, a situação poderia se agravar ainda mais. A primeira consequência é que, em geral, o represamento de rios causa a acidificação da água, principalmente nas camadas mais profundas do reservatório, devido à decomposição da matéria orgânica existente na área de inundação. Isso levaria as partículas inativas de chumbo, existentes nos sedimentos do Ribeira de Iguape, a se tornarem ativas devido à reação com a água acidificada. Além disso, a inundação da região causaria a suspensão do chumbo depositado no leito do rio e o arraste dos rejeitos, que estão às margens, para o leito, elevando substancialmente o grau de contaminação na região.

### **Dados preocupantes**

Outro estudo, realizado pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), revelou que mesmo após o fim da mineração, os níveis de chumbo na região permanecem muito altos. Uma pesquisa realizada com amostras de sangue de 295 crianças, de 7 a 14 anos, que moram em localidades como Adrianópolis, Iporanga, Vila Mota e Porto Novo, constatou índices de chumbo acima do aceitável. Ou seja: mais de dez microgramas de chumbo por grama de sangue. Para se ter uma idéia, em Porto Novo, 4% das crianças apresentaram níveis acima do aceitável; em Iporanga, 10% das crianças e em Adrianópolis (PR), 12%. Já em Vila Mota, a situação é pior, pois o índice sobe para impressionantes 60%, e um quinto dessas crianças apresentaram níveis acima de 20 microgramas de chumbo por grama de sangue.

Os pesquisadores disseram que o caso ainda não é catastrófico, apesar de requerer muito cuidado. João Paulo Capobianco, coordenador do ISA, fez uma ressalva quanto à eficácia de um

estudo de amostragem. É que eles oferecem médias e não números absolutos para se classificar a situação. "A contaminação de apenas uma única pessoa é muito relevante e num estudo desse tipo, em que só se analisam médias, essa importância fica reduzida".

Outra deficiência apontada por ele foi a falta de estudos a respeito da contaminação da população adulta da região, que está exposta ao risco há muito mais tempo e já habitava a área na época em que as mineradoras estavam em operação.

### **Diretrizes**

Ao fim da Audiência Pública a Comissão de Meio Ambiente agendou uma visita para o dia 12/11 ao Vale do Ribeira, com o intuito de investigar a situação in loco. Também propôs que haja uma cooperação maior entre a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB) e o Instituto Ambiental do Paraná, pois o problema envolve cidades dos dois estados. Por último, a Comissão comprometeu-se a interceder junto ao presidente do IBAMA, Hamilton Casara, sobre a necessidade da contaminação por chumbo ser levada em consideração na análise do EIA/RIMA do processo de licenciamento de Tijuco Alto.

ISA, 01/11/01.

## **11. JORNAL DO ESTADO DO PARANÁ EM 07/11/01**

### **Contaminação por chumbo em Adrianópolis pode ser maior**

Dentro de 15 dias úteis sai o resultado dos exames feitos em crianças moradoras das áreas contaminadas por chumbo no município de Adrianópolis, na divisa do Paraná com São Paulo. Num primeiro teste feito há cerca de um mês, pela Secretaria Estadual de Saúde foi detectada a contaminação em apenas seis crianças, mas um laudo da Universidade Estadual de Campinas(Unicamp) revela que 295 estariam com média de concentração de chumbo no organismo acima do normal. As amostras de sangue para a segunda etapa de análise foram colhidas semana passada. Estão sendo investigadas crianças de 7 a 14 anos e também aquelas de zero a 7 anos que não haviam sido localizadas na primeira bateria de exames. A secretaria informou que se ficar comprovado que as crianças estão contaminadas, elas receberão tratamento e serão acompanhadas por especialistas.

*(Jornal do Estado-PR, p. a7, 07/11- Analucia Veloso)*

## **12. JORNAL DO ESTADO DO PARANÁ EM 30/11/01**

### **Contaminação por chumbo em crianças provoca discussões no Paraná**

Vinte crianças contaminadas por chumbo em Adrianópolis, região metropolitana de Curitiba-PR, serão submetidas a tratamento na capital em dezembro. A Secretaria de Estado da Saúde (Sesa)

completou esta semana a análise dos exames de 346 crianças que moram nas proximidades das montanhas de dejetos da exploração do chumbo, e 20 dessas crianças apresentaram concentrações que variam de 20 a 35 microgramas por decilitro de sangue – situação considerada de média gravidade. Segundo o médico sanitário da Sesa, Natal Jataí de Camargo, a contaminação pode causar lesões do sistema motor e retardo mental. Para o vice-prefeito de Adrianópolis, Cláudio Pedro de Lima, o número de casos de contaminação grave ultrapassa o número divulgado pela Sesa. Um estudo da Unicamp realizado em todo o Vale da Ribeira apontou que pelo menos 259 crianças estariam com a média de concentração do metal acima do normal em Adrianópolis. Lima diz que a Sesa está querendo “tapar o sol com a peneira”.

*(Jornal do Estado-PR, p.a8 – Mario Akira; Folha do Paraná, capa-Cidades – Andréa Lombardo, 30/11)*

POLUIÇÃO ■ GOVERNO ESTADUAL ALEGA QUE DESCONHECIA PROBLEMA DE CONTAMINAÇÃO NO MUNICÍPIO

# Médicos vão para Adrianópolis tratar de pessoas intoxicadas por chumbo

Secretaria da Saúde vai enviar remédios, na próxima semana, para a cidade

**MÉDICOS E REMÉDIOS SERÃO ENVIADOS** na semana que vem à Adrianópolis, a 133 quilômetros de Curitiba, pela Secretaria de Estado da Saúde, para o tratamento de adultos e crianças que possam estar intoxicadas por chumbo. O problema veio à tona depois que pesquisadores Universidade de São Paulo (USP) divulgaram que dezenas de crianças apresentam níveis de concentração de chumbo no organismo três vezes superior ao considerado tolerável pela Organização Mundial de Saúde (OMS). Uma outra pesquisa, feita pela Universidade de Campinas (Unicamp) também aponta que o nível de intoxicação de crianças é de 59,6%, principalmente em duas áreas rurais.

Ontem, um técnico em vigilância sanitária da 2.ª Regional de Saúde (RS), vinculada a Secretaria de Estado da Saúde, esteve em Adrianópolis para fazer um levantamento da situação. Segundo o diretor da 2.ªRS, Eliseu Portugal, devem ser mandados também medicamentos e disponibilizados exames para os moradores das áreas de risco, que possam ter sido contaminados.

A cidade, que tem 7 mil habitantes, teve sua atividade econômica baseada na mineração (chumbo e prata), mas a maioria das empresas fechou há mais de cinco anos, e os resíduos deixados podem estar prejudicando a saúde da população.

Portugal disse que a secretaria desconhecia o problema causado pelo chumbo em Adrianópolis. "Se soubéssemos antes já teríamos tomado providências". Na segunda-feira, o secretário municipal de saúde de Adrianópolis, Ronnie Fernando Santos, estará em Curitiba para definir com Portugal, o cronograma de ação para o atendimento dos moradores contaminados.

Na quarta-feira técnicos do Instituto Ambiental do Paraná (IAP) também discutirão com a Secretaria de Saúde soluções para o pro-



**Adrianópolis em alerta:** pesquisadores acreditam que pelo menos 10 toneladas de resíduos de chumbo podem estar depositadas na região.

blema. Os técnicos estiveram ontem, em Adrianópolis, para avaliar o impacto ambiental das mineradoras desativadas. O IAP vai multar os proprietários, principalmente da Refinaria Plumbum, a maior da cidade e que está desativada desde 1996. Eles terão de desenvolver

um plano de recuperação da área que pode ainda estar contaminada pelo chumbo.

De acordo com Paula Regina Rodrigues, nutricionista e pesquisadora da Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo (USP), algumas crianças tem ane-

mia, mas ainda é cedo para se ter certeza sobre o impacto causado pela presença do chumbo. Problemas, como retardo no crescimento, problemas renais e nas articulações podem ser acarretados pelo alto índice de chumbo no sangue.

Os pesquisadores acreditam

que pelo menos 10 toneladas de resíduos de chumbo podem estar depositadas nas antigas refinarias. Pessoas idosas, que por muito tempo trabalharam nestes locais, hoje apresentam doenças respiratórias.

— DEISE CAMPOS