

DISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS EM ATERRO DE INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

AVAILABILITY OF HEAVY METALS IN LANDFILL OF STAINLESS STEEL

SILVIA CREMONEZ NASCIMENTO

Bióloga. Mestre em Hidrogeologia. Doutoranda na área de Concentração em Hidrogeologia no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

RAPHAEL HYPOLITO

Professor. Doutor do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Responsável pelo Laboratório de Hidrogeoquímica III do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas

ANDRÉ AFONSO RIBEIRO

Geólogo formado pelo Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Recebido: 16/06/05 Aceito: 20/07/06

RESUMO

O estudo efetuou o levantamento detalhado da fonte poluidora com coletas de amostras de águas superficiais, subterrâneas, efluentes e resíduos sólidos industriais, associados ao Aterro Industrial. Os resultados permitiram a compreensão do comportamento de íons de metais pesados, que, na área, está intimamente ligado aos valores dos parâmetros físico-químicos como pH e Eh. Foram encontradas altas concentrações de manganês e chumbo, principalmente nas águas subterrâneas, demonstrando grande mobilidade destes íons, indicando sua ação direta no processo poluente. Por tratar-se de área bastante contaminada, recomenda-se monitoramento sistemático dos agentes poluidores, alertando para o risco de bioacumulação na cadeia trófica.

PALAVRAS-CHAVE: Aterro industrial, resíduo de indústria siderúrgica, metais pesados.

ABSTRACT

This study was conducted by the detailed survey of the polluting source. Several samples of superficial and groundwater, effluents and industrial waste associated to the Industrial Landfill were collected. The results allowed to understand that the heavy metals behavior are strongly dependent on the physic chemical parameters as pH and Eh. High manganese and lead concentrations have been found, mainly in groundwater, demonstrating the great ions mobility, indicating theirs direct action in the pollutant process. Systematic monitoring of the polluting agents is recommended, alerting for the risk of bioaccumulation in the trophic web.

KEYWORDS: Industrial landfill, stainless steel waste, heavy metals.

INTRODUÇÃO

O Pólo Industrial localizado no município de Cubatão é apontado como o principal contribuinte no processo de degradação na região da Baixada Santista. Apesar de todos os esforços desprendidos pelas indústrias locais no programa de controle da poluição, o histórico ambiental negativo resultou numa carga de poluente superior à capacidade de assimilação.

Supôs-se, por muito tempo, que o solo possuía capacidade ilimitada de atenuação das substâncias nocivas e assim foi considerado receptor de materiais descartáveis, como resíduos domésticos, hospitalares, comerciais, agrícolas, industriais, etc. Como ficou comprovado posteriormente, essa ca-

pacidade é limitada e somente a partir da década de 70 passou-se a dar maior atenção à sua proteção. Os aterros industriais e sanitários então, têm sido os destinos preferenciais de resíduos, procurando confiná-los na menor área e reduzi-los ao menor volume possíveis. Os resíduos são cobertos sucessivamente com camadas de solo, constituindo as células, que se sobrepondo constituem os aterros. Geralmente eles são implantados obedecendo normas dos órgãos ambientais da Administração Pública e por eles fiscalizados.

Um aspecto fundamental para a implantação de um aterro é o cuidado em relação ao uso e ocupação do solo e seus arredores, uma vez que os poluentes ou contaminantes podem ser transportados, propagando-se por

diferentes vias, como, por exemplo, através de águas superficiais e subterrâneas. Esses poluentes são de naturezas diversas podendo-se destacar os metais pesados.

Os cuidados em relação à poluição por metais pesados têm se concentrado na propriedade que a maioria deles possui de se acumular no ambiente e possibilitar transportes dos contaminantes via teia alimentar para diversos níveis tróficos da cadeia alimentar. Este efeito culmina com a ocorrência das maiores taxas de contaminação nos níveis mais altos da teia trófica.

Entre as atividades industriais geradoras de resíduos do Pólo Industrial de Cubatão, destaca-se a indústria siderúrgica de base, por utilizar metais diretamente como matéria prima, li-

berando para o meio ambiente ampla variedade de produtos poluentes, dentre os quais destacam-se os metais pesados manganês e chumbo.

O manganês é um elemento essencial para a fisiologia animal especialmente na função reprodutora, na formação de ovos e no metabolismo de carboidratos e lipídios (Siqueira, 1984). Ele e seus compostos foram classificados pela "Agency for Research on Cancer" como pertencente ao grupo D (não carcinógeno humano) (ATSDR, 2000); por outro lado, no entanto, vários trabalhos ressaltam seus efeitos altamente tóxicos à saúde.

Nos seres humanos o trato respiratório é a principal via de introdução e absorção desse elemento, ocorrendo principalmente em exposições ocupacionais.

Os sintomas dos danos provocados pelo manganês no sistema nervoso central podem ser subclínicos (distúrbios do sono, dores musculares, excitabilidade mental e movimentos desajeitados); início da fase clínica (transtorno da marcha, dificuldade na fala, reflexos exagerados e tremor); e clínicos (psicose maníaco-depressiva e síndrome que lembra o Parkinsonismo). Além de efeitos neurotóxicos, tem-se grande incidência de bronquite aguda, asma brônquica e pneumonia (HSDB, 2000; Barceloux, 1999; Who, 1981; Who, 1999).

O manganês é extremamente sensível às variações de pH e Eh e de potencial de oxido-redução (Eh) de águas associadas a solos; a elevação de uma unidade do pH, por exemplo, causa diminuição na concentração de manganês (total) cerca de 100 vezes (Alloway, 1995). Em solos seu conteúdo normal acha-se entre 0,01 e 0,4% (Alloway, *op. cit.*; Mc Bride, 1994; Thornton, 1995).

As principais formas de ocorrência de manganês no solo são aquelas em que ele se encontra participando da estrutura dos minerais e como complexos associados à matéria orgânica.

O manganês geralmente ocorre no meio natural como Mn^{2+} (em solução, hidratado ou como cátion adsorvido), Mn^{3+} (bastante reativo) e como Mn^{4+} (óxidos de grande estabilidade) (Hypolito et al, 1989 a;b). Essas três formas encontram-se em equilíbrio dinâmico, em que a maior estabilidade de Mn^{2+} ocorre em meios com pH baixo e condições redutoras; as outras duas for-

mas são favorecidas pela elevação de pH e condições oxidantes (Alloway, 1995; Hypolito, 1980; Thornton, 1995).

Os efeitos do chumbo na saúde humana dependem da intensidade e duração da exposição. Dependendo do nível de exposição pode resultar em uma série de efeitos.

É um metal que tem efeito cumulativo no organismo, provocando doença crônica (saturismo), cujos efeitos tóxicos podem ser exemplificados como hematológicos, neurológicos, encefalopatia com sintomas de coma e convulsões, efeitos sobre o sistema nervoso central, psicológicos, renais, mutagenicidade e sobre a reprodução (Paoliello et al, 2001).

A possibilidade do chumbo causar câncer em seres humanos não é bem conhecida. Entretanto, pesquisas revelam que roedores, quando expostos a altas doses do metal, desenvolvem tumores. O Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos tem constatado a possibilidade dos acetatos e fosfatos de chumbo serem carcinogênicos (EPA, 1999).

Nos solos, o chumbo ocorre principalmente no estado de oxidação +2 e apresenta grande afinidade pelo enxofre ocorrendo sob a forma de sulfetos e sulfatos (Mc Bride, 1994). Em pH relativamente elevados pode ocorrer complexação do chumbo (II) com matéria orgânica, fenômenos de quimiosorção com óxidos e argilominerais e mesmo precipitação com carbonato, hidróxido ou fosfato. Em meio fortemente alcalino, a solubilidade pode aumentar pela formação de Pb-orgânico solúvel e hidróxi-complexo (Alloway, 1995; McBride, 1994).

ÁREA DE ESTUDO

Para estudos da disponibilidade de íons manganês e chumbo, associados às indústrias siderúrgicas, selecionou-se, como área de estudo, um aterro industrial, localizado no Município de Cubatão, Estado de São Paulo.

Trata-se de uma Indústria Siderúrgica de base e os resíduos do aterro estudado são misturas de materiais oriundos das diversas etapas de fabricação do aço.

No processo industrial é utilizado como matéria prima minérios de ferro onde são inicialmente beneficiados nos altos fornos para eliminação de suas impurezas.

Nos altos fornos o minério de ferro é depositado em camadas sucessivas, intercaladas com carvão coque (combustível) e calcário (fundente).

Por meio de dispositivos especiais injeta-se ar em seu interior que auxilia na queima do carvão e na fusão da mistura atingindo temperatura de aproximadamente 1200 °C.

O produto bruto dos altos fornos é chamado ferro-gusa com elevado teor de carbono e impurezas como silício, manganês, fósforo e enxofre.

Para cada tonelada de ferro produzido, há formação de meia tonelada de escória. Estas por serem mais leves que o ferro flutuam e são retiradas através de aberturas especiais, localizadas em diferentes alturas dos altos-fornos. Deste modo, separam-se as impurezas e o ferro-gusa, que é entornado em cadinhos, e transformado em vários tipos de aços.

Em todos estes processos há geração de resíduos sólidos com ferro (reciclável), frações contendo coque e escórias que são em parte dispostos no aterro industrial que, por lixiviação com águas de chuvas, produzem efluentes.

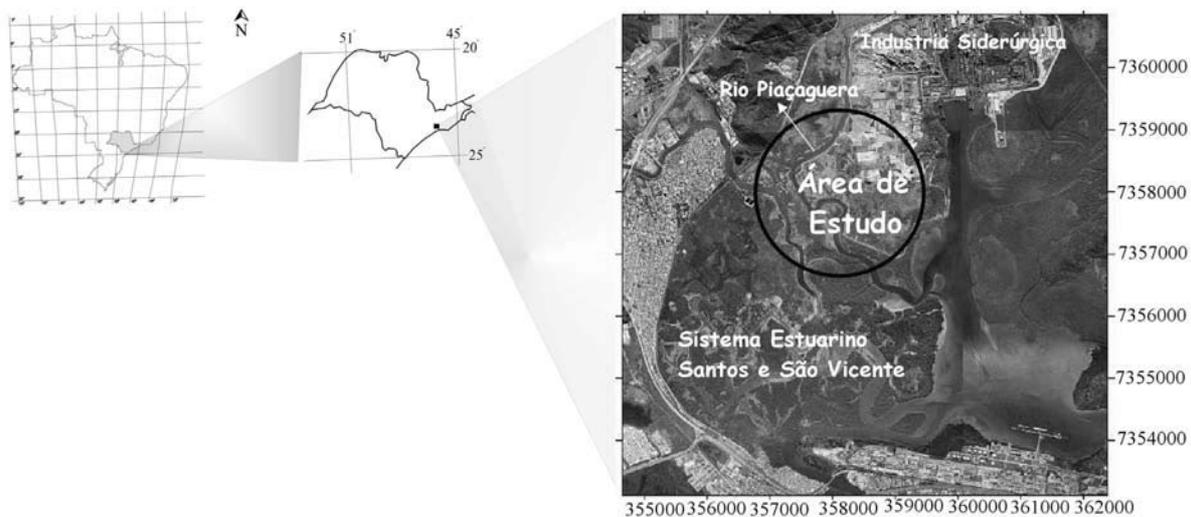
O aterro industrial localiza-se próximo à Rodovia SP 55, que interliga os Municípios de Cubatão e Guarujá (Figura 1).

A disposição de resíduos sólidos, oriundos dos diferentes processos industriais siderúrgicos, vem sendo realizada no mangue de Cubatão, São Paulo, já há mais de duas décadas, sem nenhuma preocupação ou utilização de técnica para prevenir eventual contaminação do solo e águas. O aterro industrial somente foi instalado na década de 90.

METODOLOGIA

Para análise do comportamento de íons manganês e chumbo foram amostrados, em dez pontos escolhidos estrategicamente (Figura 2), águas subterrâneas, superficiais do Rio Piaçaguera, efluentes e lodo provenientes do aterro, materiais dispostos na célula do aterro e materiais das pilhas de resíduos descartados na área.

É importante destacar que o Aterro encontra-se em plena atividade e a dinâmica de disposição de resíduos é bastante complexa variando diariamente; tem-se, desta forma, resíduos gerados no dia de amostragem e aqueles dispostos já há vários anos. Esta afirma-



Fonte: Internet: <http://www.cdbrasil.cnpem.br/sp>; UTM zona 23

Figura 1 - Mapa de localização do município de Cubatão - São Paulo

ção é comprovada com a presença de vegetação típica de mangue sobre os resíduos observada durante os trabalhos de campo.

Cabe destacar também no Município de Cubatão que as transições entre inverno e verão são extremamente curtas apresentando altos índices pluviométricos sem uma real estação seca (CETESB, 1988; Gutberleti, 1996).

As etapas seguintes, como caracterizações químicas, físicas etc. foram realizados nos Laboratórios do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Coleta de amostras

Os trabalhos de campo constaram essencialmente de coleta de amostras líquidas (água da zona saturada, águas superficiais e efluentes) e sólidas (resíduos do aterro, de pilhas e lodo de tanque de armazenamento do líquido percolado do Aterro).

No momento das coletas das águas foram medidos parâmetros como temperatura, pH, Eh, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido. As medidas de pH e Eh foram efetuadas potenciometricamente, respectivamente com eletrodo de vidro e combinado de platina (multiline P3, WTW). Parâmetros como temperatura, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido foram determinados com eletrodos multiline P3/oxi/cond., WTW.

As amostras líquidas foram filtradas através de membranas de acetato de celulose (milipore de 0,45 μm), acondicionadas em frascos plásticos com adição de preservantes (HNO_3 e H_2SO_4) e mantidas à temperatura de 4 °C.

Águas subterrâneas

Foram coletadas quatro amostras em poços de monitoramento (PM1 a PM4) já existentes no local.

Na operação de coleta, foram medidos o nível d'água e com auxílio de bomba peristáltica foram retirados dos poços de 3 a 4 vezes o volume de água existente e a coleta para estudos foi realizada através de amostradores do tipo *bailers* após o restabelecimento do nível d'água.

Águas superficiais

Procurando selecionar pontos de amostragem representativos efetuaram-se coletas de águas superficiais do Rio Piaçaguera em pontos próximos ao aterro – a montante (As1) e a jusante (As2) da área. As coletas foram realizadas em sua margem esquerda em profundidades médias.

Efluentes

No rio Piaçaguera que faz divisa com o aterro, uma tubulação com

0,25 m de diâmetro despeja efluentes drenados, produtos da lixiviação de águas de chuvas nos materiais depositados; a amostra coletada nesse ponto foi catalogada como Ef 1.

Amostrou-se ainda, água de um tanque de concreto (20,0 x 4,0 x 1,5m) associado ao aterro, que recebe, através de tubulação, também líquidos oriundos da lixiviação do material aterrado-efluente Ef 2.

Resíduos sólidos

O aterro industrial ocupa aproximadamente de 60000 m² (200mx300m) e, dada a grande heterogeneidade dos materiais aterrados, foi necessário limitar sua área de 200mx100m e as amostragens foram efetuadas nas extremidades e na porção central.

Na célula do aterro foram amostrados resíduos de diferentes naturezas, que misturados, homogêneos e quarteados constituiu-se numa amostra composta (CA), representativa dos resíduos dispostos no aterro.

Os resíduos não reaproveitáveis, de naturezas variadas, oriundos do processo siderúrgico, antes de serem dispostos nas células do aterro, são depositados a céu aberto formando pilhas que chegam a mais de 3 metros de altura (Figura 3).

Por apresentar maior grau de uniformidade, boa distribuição de suas partículas escolheu-se para estudos a

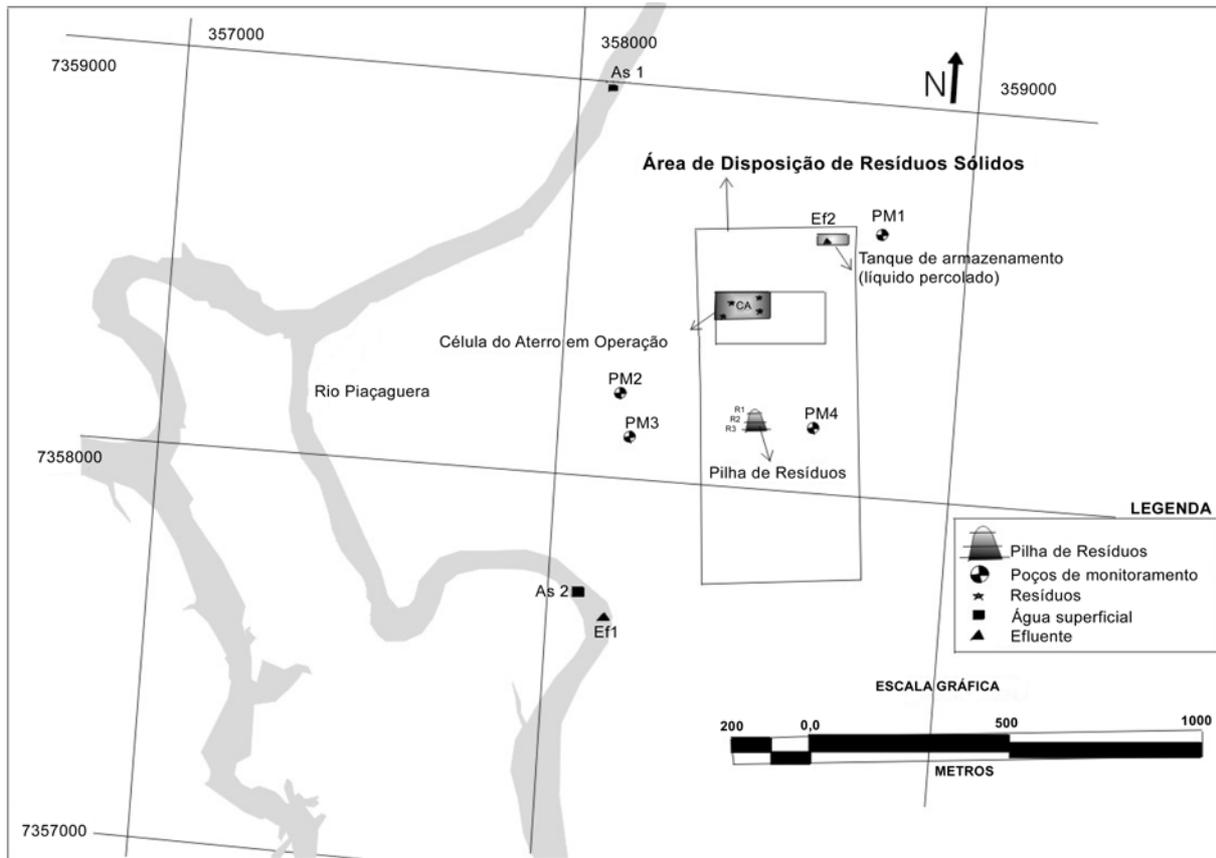


Figura 2- Mapa de localização dos pontos de coleta no aterro industrial

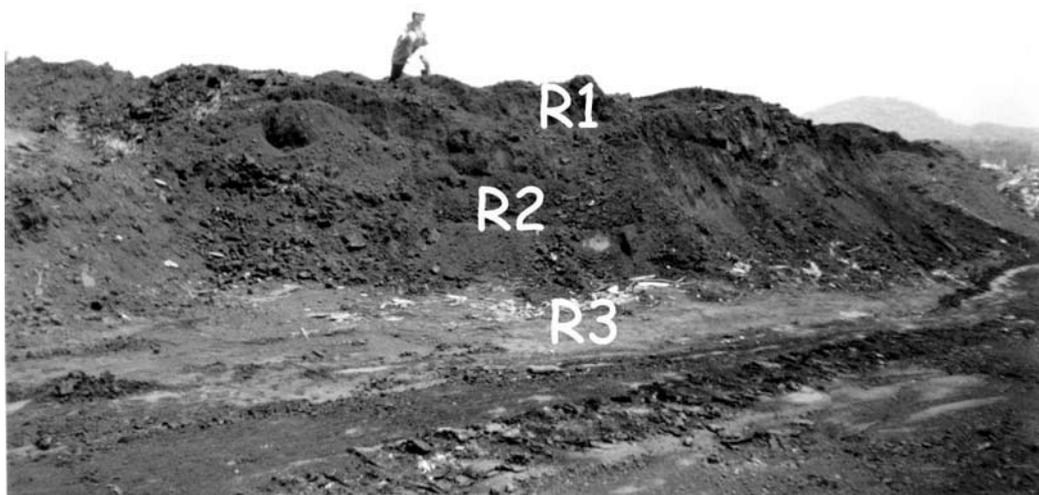


Figura 3- Material disposto na área do aterro formando pilhas

pilha de rejeito formada pelo descarte de lama da aciaria. Este material possui granulação fina que mantém limitada a difusão do oxigênio do ar atmosférico apresentando, como consequência, pequenas alterações químicas que seria uma situação de menor risco para o processo de contaminação.

Para o estudo da mobilidade do manganês e chumbo neste compartimento do aterro (Figura 3), coletaram-se materiais do topo (R1), da porção mediana da pilha (R2) e de sua base (R3) (ABNT, 2004).

No tanque para captação e armazenamento de líquido percolado das células do aterro, foi amostrado lodo (L) depositado no fundo do tanque sob a forma de lama ocupando uma espessura de aproximadamente 0,10 m, correspondendo a um volume superficial de 8 m³ de massa.

Análises químicas e mineralógicas

As amostras após serem secas, destorroadas, homogeneizadas e quarteadas, foram moídas (moinho de anel) e enviadas para análises mineralógicas por Difração de Raios X e Fluorescência de Raios X nos Laboratórios do Departamento de Mineralogia e Geotectônica do IGc-USP.

As análises químicas de soluções e de resíduos dissolvidos em HCl (6 M) foram realizadas nos Laboratórios de Hidrogeoquímica do CEPAS, IGc-USP por Espectrofotometria de Absorção Atômica (CG AA7000 BC).

Para análise de ânions foi empregada cromatografia líquida de íons, com aparelho Dionex - 2010i.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Águas subterrâneas

Os parâmetros químicos e físico-químicos, assim como os teores de manganês chumbo e sulfato das águas coletadas dos poços de monitoramento são apresentados na Tabela 1.

Os valores teóricos de salinidade, calculados através da condutividade elétrica (Tabela 1), permitem que se classifiquem as águas subterrâneas do aterro como salgadas (> 3000 mg dm⁻³); os teores de condutividade elétrica foram bastante elevados indicando altas concentrações de sais dissolvidos,

características de ambiente de mangue. Os resultados de pH apresentaram valores bastante próximos (média de 6,83), com exceção do PM2 (pH 12,44), provavelmente devido à natureza dos materiais associados a ele - escórias recém depositadas. A presença de sulfetos em altos teores são os principais responsáveis pelas condições redutoras das águas subterrâneas.

O diagrama de pH em função do potencial de oxido-redução (Eh) (Figura 4 a), para o manganês, tomado como exemplo, mostra sua estabilidade na forma iônica reduzida como Mn²⁺.

O produto de oxidação do sulfeto a sulfato é indicado na Figura 4b na forma do sal de chumbo aquoso.

Efluentes

Na tabela 2 são apresentadas as características físico-químicas dos efluentes, assim como os teores de manganês e chumbo dos efluentes descartados no Rio Piaçaguera (Ef 2) e no Tanque de Coleta (Ef1).

Os efluentes apresentaram características distintas. O material descartado no Rio Piaçaguera (Ef 2), possui pH mais baixo, decorrente da movimentação das águas e maior contato com o ar atmosférico. O pH ácido favorece maiores concentrações de sais em solução evidenciado pelo maior valor da condutividade elétrica.

A presença de Mn²⁺ e Pb²⁺ na amostra da tubulação de descarte no Rio é, como se verifica pela Tabela 2, compatível com as condições de pH e Eh do meio.

No tanque de depósito de efluentes (pH superior a 9) a presença de lodo de cor negra, formado pela precipitação principalmente de óxidos-hidróxidos de ferro e manganês sugere condições oxidantes.

Água do Rio Piaçaguera

Dados de medidas de campo e resultados analíticos dos íons manganês e chumbo coletados a montante (As1) e a jusante (As2) do Rio Piaçaguera, encontram-se na Tabela 3.

Localizar-se em região de mangue e sofrer influência da maré. Os valores de condutividade elétrica e Eh sugerem influência do aterro nas características das águas superficiais. A jusante do aterro (As 2) foram detectadas maiores concentrações dos íons de interesse em

solução; a ocorrência é favorecida pelos baixos valores de pH e pelas condições redutoras.

Resíduos sólidos

A composição mineralógica das amostras de resíduos sólidos indica hematita (Fe₂O₃) em todas as amostras, acrescentando-se calcopirita (CuFeS₂) e quartzo no material depositado na célula do aterro.

Para caracterização da composição química total dos resíduos sólidos foram realizadas análises químicas por fluorescência de raios X (Tabela 4).

Os insumos utilizados no processo siderúrgico como o coque e o calcário resultam em subprodutos que são, diariamente descartados aleatoriamente no aterro. A variedade da origem desses materiais explica os elevados teores de chumbo e manganês presente nos resíduos dispostos na célula do Aterro.

Na amostra de lodo, os elevados teores de chumbo e manganês exigem que se faça o descarte racional deste material.

Os resíduos coletados na pilha indicam maior acúmulo de manganês e chumbo no topo. As reações químicas no material do topo, mais exposto aos agentes do intemperismo propiciam condições de pH e Eh tais que os íons se mobilizam, apesar de fazerem parte de compostos muito estáveis.

Os íons manganês e chumbo presentes na área do aterro ocorrem, em sua maioria, na forma amorfa como óxido-hidróxido, entretanto em quantidade razoavelmente grande, suficiente para fornecimento de manganês e chumbo na forma iônica para o meio ambiente.

CONCLUSÕES

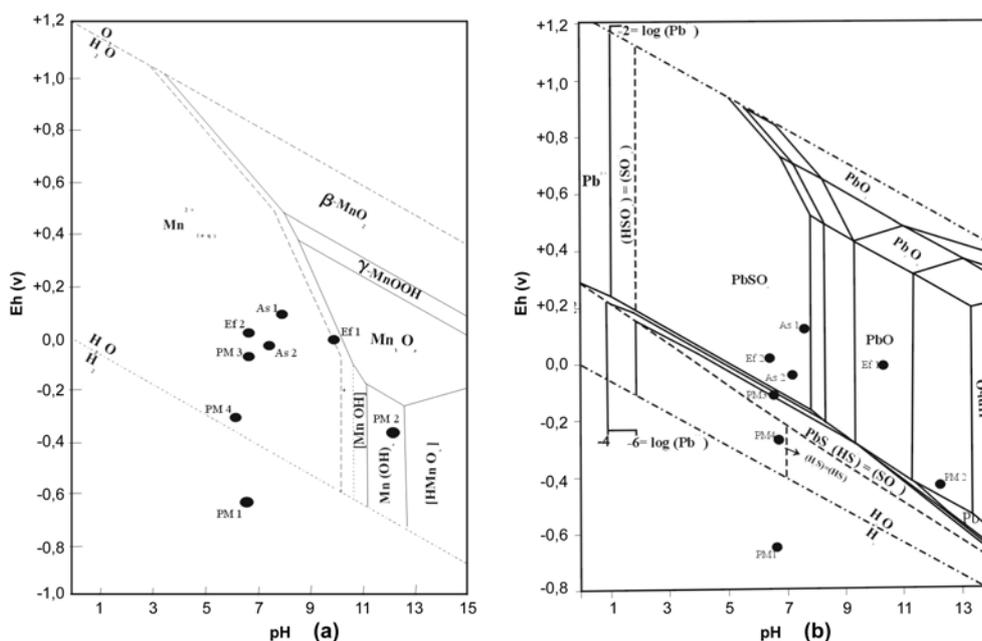
A disponibilidade dos íons manganês e chumbo no ambiente do Aterro Industrial é resultante de dois fatores antagônicos: um deles acha-se intimamente relacionado às condições de pH e Eh que favorecem a formação de óxidos-hidróxidos insolúveis e por outro lado, são encontrados na forma iônica nas águas do Rio e subterrâneas devido a influências das águas pluviométricas e da força iônica, uma vez que os resíduos acha-se em contato com soluções fortemente salinas.

Os teores de manganês e chumbo das águas subterrâneas, exceto em

Tabela 1 - Parâmetros químicos e físico-químicos, Total de Sólidos Dissolvidos (TDS) (teórico) e resultados analíticos de manganês, chumbo e sulfatos das águas de poços de monitoramento

	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	TSD (mg dm^{-3})	Mn ²⁺ (mg dm^{-3})	Pb ²⁺ (mg dm^{-3})	SO ₄ ²⁻ (mg dm^{-3})
PM1	6,85	-0,06	20900,00	15675,00	0,96	0,18	1,06
PM2	12,44	-0,38	8910,00	6683,00	nd	0,19	193,11
PM3	6,89	-0,08	18300,00	3725,00	0,95	0,18	70,14
PM4	6,91	-0,24	8780,00	6585,00	1,19	0,15	9,48

nd= não detectado



Fonte: Garrels & Christ., 1965; Hypolito, 1980

Figura 4 - Diagrama pH= f(Eh) de compostos de manganês (a) e chumbo (b) à 25°C e pressão de 1 atm., com projeção dos valores calculados para águas subterrâneas (PM), águas superficiais (As) e Efluentes (Ef)

Tabela 2 - Parâmetros medidos em campo e dados analíticos de constituintes de interesse dos efluentes Ef1, Ef2

Parâmetros	Ef1	Ef2
pH	9,37	6,79
Eh (mV)	+0,07	+0,03
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	206,00	8260,00
Mn ²⁺ (mg dm^{-3})	nd	1,17
Pb ²⁺ (mg dm^{-3})	nd	0,21
SO ₄ ²⁻ (mg dm^{-3})	12,87	1625,00

nd= não detectado

Tabela 3 - Dados químicos e físico-químicos de águas coletadas no Rio Piaçaguera a montante (As1) e a jusante (As2) do Aterro

	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	TSD (mg dm^{-3})	Mn ²⁺ (mg dm^{-3})	Pb ²⁺ (mg dm^{-3})
As1	7,97	+ 0,155	27 800	20 850	0,05	0,33
As2	7,31	-0,020	30 300	22 850	0,17	0,41

Tabela 4 - Análises químicas de manganês e chumbo das amostras da pilha de rejeito (R1, R2 e R3), resíduo disposto na célula do aterro (CA) e do lodo do tanque de armazenamento de efluente percolado das células do aterro (L)

Amostras	Mn (%)	Pb (mg dm^{-3})
R 1	2,46	20,00
R 2	2,53	11,00
R 3	2,45	17,00
CA	0,82	1502,00
L	0,85	103,00

PM₄, encontram-se acima dos limites de intervenção regulamentados pela CETESB (2001).

O efluente lançado no Rio apresenta concentração de manganês e chumbo acima do limite estabelecido pela Resolução conama 357/05 e aquele armazenado em tanque de coleta, apesar de não possuir manganês e chumbo livres, em solução, contém grande quantidade de compostos pouco solúveis, sob a forma de lama requerendo cuidados especiais no processo de descarte.

Os resíduos dispostos no aterro industrial apresentaram concentrações consideráveis de manganês e chumbo, que estão sendo liberados continuamente para o meio ambiente, alertando-se para o risco de bioacumulação destes metais na cadeia trófica expondo a população ribeirinha ao consumo de pescados contaminados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS), Departamento de Mineralogia e Geotectônica- Laboratórios de Fluorescência e Difração de Raios X, do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo e ao CNPq pelo auxílio bolsa-doutorado, processo 141391/2003.

REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Amostragem de Resíduos. NBR 10007. Rio de Janeiro. 21p. 2004.

ALLOWAY, R.J. *Heavy Metals in Soils*. London, Blackie Academic & Professional, 368p 1995.

ATSDR- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Department of Health and Human Services, Public Health Service. *Toxicological Profile for Manganese*, Atlanta, US, 2000.

BARCELOUX,D.G.; *Manganês*. Clinical Toxicology, v. 37 (2), p. 293-307, 1999.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. *Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas na Estado de São Paulo*. Relatório Final. 2001.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo.[Org.]. *Resíduos Sólidos Industriais na Bacia do Rio Cubatão*-. Relatório Técnico Separata 22, 1988.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente; Resolução No 357. 2005. Publicado no D.O.U. de 18/03/2005.

EPA - Environmental Protection Agency (1999). *Lead and compounds (inorganic) IRIS substance file*. CASRN 7439-92-1, 1991. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acesso em: 29/04/2003.

GARRELS, R.M.; CHRIST, C.L. *Solutions, Minerals and Equilibria*. Harper & Row Publishers. New York, 450 p, 1965.

GUTBERLET, J. *Cubatão: Desenvolvimento, Exclusão Social e Degradação Ambiental*. Editora da Universidade de São Paulo, Fapesp, 244p, 1996

HSDB - Hazardous Substances Data Bank. *Manganese; National Library Medicine*; Canadian Center for Occupational Health and Safety; 2000.

HYPOLITO, R.. *Criptomelana-Síntese e Estabilidade*. Tese (Livre Docência) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 160p, 1980.

HYPOLITO, R. et al. *Cálculo da Energia Livre de Gibbs de Formação de Criptomelana Através de Potenciais de Oxido-Redução*. Anais da Academia Brasileira de Ciências. .61:3, .269 – 273, 1989 (a)

HYPOLITO, R. et al. *Nouvelles Données D'Enthalpie de Formation Des Criptomelanes Synthétiques: Consequences Paragenetiques..* Sci. Geol. Bull.,41:1,.55 - 62, p, 1989 (b).

McBRIDE, M.B. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press., 406p. 1994.

PAOLIELLO, M.M.B.; CHASIN,A.A.M. *Eco-toxicologia do chumbo e seus compostos*. Centro de Recursos Ambientais (BA), 150p., 2001.

THORNTON, I. *Metals in the global environment*; Ottawa: Int. Council; 1 st ed. , 53p, 1995.

WHO - World Health Organization Environmental Health Criteria; *Manganese*; Geneva; 1981 (a).

WHO - orld Health Organization Environmental Health Criteria; *Manganese and its Compounds*; Geneva; 1999 (b).

Endereço para correspondência:

Silvia Cremonez Nascimento
Departamento de Geologia
Sedimentar e Ambiental
Centro de Pesquisa de Águas
Subterrâneas
Instituto de Geociências
Universidade de São Paulo
Rua do Lago, 562
05508-900 São Paulo - SP - Brasil
Tel.: (11) 3091-4145
E-mail: scremo@usp.br