

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

HIAGO FRANCISCO SCHIANO DA SILVA

**Fracionamento Químico de Pb, Zn, Cd, Cu, Cr e Ni em
Sedimentos de Fundo do Rio Ribeira de Iguape - SP**

São Carlos
2015

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

**FRACIONAMENTO QUÍMICO DE Pb, Zn, Cd, Cu, Cr e Ni
EM SEDIMENTOS DE FUNDO DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE - SP**

Aluno: Hiago Francisco Schiano da Silva
Orientadora: Prof^a Dr^a Valéria G. S. Rodrigues

Monografia apresentada ao curso de
graduação em Engenharia Ambiental da
Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo

São Carlos
2015

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

Ff Francisco Schiano da Silva, Hiago
Fracionamento Químico de Pb, Zn, Cd, Cu, Cr e Ni em
Sedimentos de Fundo do Rio ribeira de Iguape - SP /
Hiago Francisco Schiano da Silva; orientadora Profa.
Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues. São
Carlos, 2015.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2015.

1. Extração Sequencial. 2. Metais Potencialmente
Tóxicos. 3. Rio Ribeira de Iguape. 4. Mineração. 5.
Sedimentos. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato (a): **Hiago Francisco Schiano da Silva**

Data da Defesa: 26/10/2015

Comissão Julgadora:

Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues (Orientador(a))

Davi Gasparini Fernandes Cunha

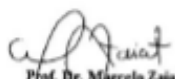
Mariana Consiglio Kasemodel

Resultado:

Aprovado

APROVADO

Aprovado


Prof. Dr. Marcelo Zaiat
Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

À meus pais e irmã, pelo apoio, amizade e carinho incondicionais.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por iluminar minha trajetória, me indicando um caminho em todos os momentos de minha vida.

À meus pais e irmã, Sonia, Claudio e Tamiris, pelo carinho, apoio e principalmente pela amizade e companheirismo mútuos. Sem vocês eu não chegaria a lugar algum.

Aos Professores que lecionam na Engenharia Ambiental, pela experiência e conhecimentos transmitidos.

À minha orientadora, Profa. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues, pela atenção, competência e paciência ao longo da execução deste trabalho e do curso de graduação. Muito Obrigado.

Aos amigos da Engenharia Ambiental da EESC, em especial aos da turma de 2010, por todos os momentos proporcionados.

À Universidade de São Paulo pela oportunidade, e pela formação proporcionada.

“Se você não está disposto a arriscar, esteja disposto a uma vida comum”

Jim Rohn

RESUMO

SILVA, H. F. S. (2015). **Fracionamento Químico de Pb, Zn, Cd, Cu, Cr e Ni em Sedimentos de Fundo do Rio Ribeira De Iguape – SP**. Trabalho de Graduação - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015. 61p.

O rio Ribeira de Iguape, localizado nos Estados da Paraná e São Paulo, possui um histórico de contaminação por metais potencialmente tóxicos. Tal contaminação foi gerada pelas atividades de mineração e de beneficiamento do minério de Pb. Neste contexto, nesta pesquisa, buscou-se avaliar a concentração total (por absorção atômica) e a forma química (extração sequencial) do Pb, Zn, Cd, Cu, Cr e Ni nos sedimentos de fundo coletados em diferentes porções desta bacia hidrográfica, visando verificar a mobilidade destes metais. Desta forma, coletaram-se 7 amostras ao longo do rio Ribeira de Iguape, em outubro de 2011. A amostra A1 representa a área correspondente ao *background* natural, já a amostra A5 representa o ponto com influência de todas as minas e das usinas de beneficiamento. O ponto A7 foi coletado em uma área mais meandrante, distante das áreas de mineração e beneficiamento. Os ensaios realizados indicaram concentrações de Pb e Zn acima do valor natural (amostra de *background*), principalmente para a amostra A5, coletada na porção do rio com influência de todas as minas e das usinas de beneficiamento. Assim, nos sedimentos coletados no ponto de amostragem A5 a concentração de Pb foi de 291,30 mg/kg, sendo que o valor natural deste metal na bacia é de 20 mg/kg (amostra A1). A concentração de Zn detectada no ponto A5 está muito acima do valor natural deste metal nesta bacia, sendo o valor detectado de 1098,70 mg/kg e o valor de *background* de 37,40 mg/kg (amostra A1). Outro metal que apresentou concentração elevada no ponto de amostragem A5 foi o Cu, sendo que esse valor foi de 107,30 mg/kg, ao passo que o valor natural deste metal foi da ordem de 10,30 mg/kg (amostra A1). Os resultados obtidos na extração sequencial (para as 4 etapas realizadas) também indicaram situação crítica para o ponto de amostragem A5, principalmente, devido a concentração um pouco mais elevada de Pb nas primeiras etapas do ensaio (etapas 1 e 2, que são consideradas mais móveis), cabe lembrar que a etapa 5 (fração residual) não foi analisada. A amostra A5 apresentou quase 60 mg/kg de Pb nas duas primeiras etapas da extração, enquanto que a amostra A1 (*background*) apresentou 40 mg/kg nas mesmas etapas. Desta forma, conclui-se que a porção do rio com influência de todas as minas e das usinas de beneficiamento, apresentam alterações nas concentrações e na mobilidade dos metais, principalmente em relação ao Pb.

Palavras-Chave: contaminação, metais, sedimento de fundo, mobilidade, extração sequencial.

ABSTRACT

SILVA, H. F. S. (2015). **Sequential Fractionation of Pb, Zn, Cd, Cu, Cr and Ni in Bottom Sediments of the Ribeira de Iguape River - SP**. Trabalho de Graduação - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015. 61p.

The Ribeira of Iguape river has a historic of contamination by potentially toxic metals. This contamination was generated by mining activities and ore beneficiation. In this sense, this research, sought to rate the total concentration (by atomic absorption) and the chemical form (by sequential extraction) of Pb, Zn, Cd, Cu, Cr e Ni in the sediments collected in different places of the watershed, to analyze the metal mobility. Therefore, it was collected 7 samples in the river. The sample A1, represents the natural background area, the sample A5 represents the area where all mines and plants of beneficiation has influence about. Sample A7, was collected in a meandering area, away from the mines. The assays showed that the concentration of Pb and Zn was higher than the A1, especially in A5, collected in the area that suffer influence of all mining activities. Sediments collected on area A5, the concentration of Pb was 291.30 mg/kg, wherein in area A1 the concentration was 20.00 mg/kg. In the sample A5, the concentration of Zn was 1098.40 mg/kg, above the natural value in this watershed in A1, 37.40 mg/kg. Another metal had high concentration in A5, the Cu. The value was 107.30 mg/kg, wherein in A1 the concentration was about 10.30 mg/kg. The results in the sequential extraction (in the 4 steps taken) indicated critical situation for A5, especially, because of the high concentration in the first two steps, where the metals has more mobility, it's important remember that step 5 wasn't done (residual fraction). The sample A5 presented almost 60.00 mg/kg of Pb in the first two steps of extraction, while sample A1 presented 40.00 mg/kg in the same steps. So, it can be concluded that A5, currently, presents changes in concentration and mobility, especially related to Pb.

Keywords: contamination, metals, bottom sediments, mobility, sequential extraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Localização da área de estudo, Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul. Extraído de FUNDESPA	25
Figura 2 – Localização dos pontos de coleta dos sedimentos de fundo empregados na extração sequencial. Extraído de Guimarães (2012).	38
Figura 3 - Sistema de agitação das amostras - Etapa 1 da extração sequencial.	40
Figura 4 - Sistema de aquecimento das amostras (Etapa 3 da extração sequencial).....	41
Figura 5 - Concentração de Pb ao longo do rio Ribeira de Iguape.	47
Figura 6 - Concentração de Zn ao longo do rio Ribeira de Iguape.	47
Figura 7 - Concentração de Cd ao longo do rio Ribeira de Iguape	48
Figura 8 - Concentração de Cr ao longo do rio Ribeira de Iguape.....	48
Figura 9 - Concentração de Cu ao longo do rio Ribeira de Iguape.	49
Figura 10 - Concentração de Zn em cada etapa da extração sequencial.	51
Figura 11 - Concentração de Pb em cada etapa da extração sequencial. Erro! Indicador não definido.	
Figura 12 - Concentração de Cu em cada etapa da extração sequencial.....	52
Figura 13 - Concentração de Cr em cada etapa da extração sequencial.	53
Figura 14 - Concentração de Ni em cada etapa da extração sequencial.	54
Figura 15 - Concentração de Cd em cada etapa da extração sequencial.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Localização dos pontos de coleta dos sedimentos de fundo. Extraído de Guimarães (2012).	39
Tabela 2 - Distribuição granulométrica (%) ao longo do Rio Ribeira de Iguape. Extraído de Guimarães (2012).	42
Tabela 3 – Resultado de fluorescência de raios-X (FRX) - em % de óxidos. Extraído de Guimarães (2012).	43
Tabela 4 – Parâmetros físico-químicos obtidos nos sedimentos de fundo coletados ao longo do Rio Ribeira de Iguape. Extraído de Guimarães (2012).	44
Tabela 5 - Concentração total de metais potencialmente tóxicos (mg/kg) nos sedimentos de fundo coletados em diferentes porções do rio Ribeira de Iguape e Valores Orientadores TEL e PEL para sedimentos. Extraído de Guimarães (2012).	45
Tabela 6 - Concentração dos metais nos extratos solubilizados (mg/L). Extraído de Guimarães (2012).	45

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

Ag	Prata
Al	Alumínio
As	Arsênio
CBH –RB	Comitê da Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul
Cd	Cádmio
CE	Condutividade Elétrica
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Cu	Cobre
Cr	Cromo
DAEE	Departamento de Águas e Energia Elétrica
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
Eh	Potencial de oxi-redução
Fe	Ferro
FRX	Fluorescência de raios-X
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
pH	Potencial Hidrogeniônico
UGRHI	Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos
USP	Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
2. OBJETIVOS.....	24
3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA.....	24
3.1. Localização	24
3.2. Geologia.....	26
3.3. Relevo.....	26
3.4. Clima	27
3.5. Hidrologia.....	27
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
4.1. Mineração e contaminação na bacia do rio Ribeira de Iguape	29
4.2. Resíduos de mineração e metais potencialmente tóxicos.....	31
4.3. Extração Sequencial	34
5. MATERIAIS E MÉTODOS	37
5.1. Determinação da concentração total.....	39
5.2. Extração sequencial	40
6. RESULTADOS ANTERIORES	42
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
8. CONCLUSÃO	56
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

1. INTRODUÇÃO

O uso e ocupação do solo vêm se modificando ao longo do tempo desde os primórdios da humanidade, da ocupação essencialmente agrícola ao advento das cidades, ações que geraram grandes alterações no meio natural, afetando sua resiliência, ou seja, modificando sua capacidade de absorção de impactos. Diversas modificações humanas alteram a qualidade e configuração dos diversos compartimentos do meio ambiente, tais como a atividade agrícola, inserção de cidades, instalação de indústrias, atividades de mineração, dentre outras. Estas ações humanas implicam na remoção do revestimento natural que protege o solo (sem as matas os solos tornam-se mais susceptíveis a perda de qualidade e/ou quantidade), além do lançamento direto de resíduos nos diversos sistemas que integram o meio físico.

A atividade de mineração de minerais metálicos atua fortemente na degradação do meio ambiente, pela geração de resíduos enriquecidos, na maioria das vezes, com metais potencialmente tóxicos. Além da geração de resíduos, a atividade de mineração intensifica a liberação destes elementos tóxicos para o meio ambiente (SALOMONS, 1995).

Neste contexto, a bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape (UGRHI 11 - Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos - São Paulo), localizada na região do Vale do Ribeira, sofreu intensa degradação a partir de atividades de mineração. A região compreende a maior reserva do bioma de Mata Atlântica (cerca de 21% do restante ainda preservado), além de possuir grande diversidade social e cultural, destacando-se o grande número de comunidades quilombolas (INSTITUTO SOCIOAMBIENTAL, 2008). A atividade mineradora e de beneficiamento do minério de Pb foi desenvolvida de forma intensa e rudimentar no Vale do Ribeira sem restrições legais nem planejamento adequado, acarretando na degradação do meio ambiente, principalmente da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape pelo lançamento excessivo de resíduos de mineração, e consequentemente elevação da concentração de metais potencialmente tóxicos em toda a bacia. Estes resíduos de mineração são caracterizados por elevadas concentrações de diversos metais, que possuem restrição de lançamento, tais como, Pb, As, Zn, Cu, entre outros (CASSIANO, 2001).

Segundo Guimarães (2012) e Rodrigues et al. (2012), em estudos realizados durante o período das atividades de mineração e de beneficiamento do minério, década de 80 e início da década de 90, foram constatadas altas concentrações de Pb nas águas e sedimentos do rio Ribeira de Iguape, em seus afluentes e no sistema estuarino lagunar Iguape-Cananéia. Ainda, segundo essa autora, com o passar dos anos, as concentrações de Pb, detectadas nos diferentes tipos de sedimentos, diminuíram consideravelmente, como comprovado pelo mapeamento

geoquímico de baixa densidade realizado desde as cabeceiras do rio até o município de Registro. Segundo Guimarães; Sígolo (2008) e Rodrigues et al. (2012), mesmo tendo ocorrido diminuição das concentrações de metais nos sedimentos do rio Ribeira, nos anos de 2008 e 2012, foram constatadas a incorporação de elementos tóxicos por moluscos filtradores das espécies *Corbicula flumínea* e *Anodontites tenebricosus*.

Assim, a análise da biodisponibilidade e modo de ocorrência dos metais nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape é de fundamental importância. A extração sequencial ou fracionamento químico é um método atualmente empregado para a verificação da disponibilidade de metais, essa análise geralmente é empregada conjuntamente com a análise química total e análises em bioindicadores, visando avaliar a contaminação de uma determinada área.

A técnica de extração sequencial detém, portanto, a função de fracionar as concentrações de metais no solo ou sedimento, utilizando para tal reagentes apropriados para cada etapa da extração, resultando na geração de informações sobre a distribuição de metais em frações geoquímicas do sedimento e, por consequência, sua mobilidade (HLAVAY, et al. 2004).

Existem alguns métodos distintos de extração, que variam de acordo com as frações pré-estabelecidas e em relação aos extratores utilizados, e que se adaptam mais adequadamente a distintos tipos de solo e/ou sedimentos. Dentre as importantes metodologias empregadas neste tipo de ensaio, observam-se as propostas por: Tessier et al. (1979), Kersten; Forstner (1989), Ma; Uren (1998), Silveira et al. (2006).

Assim, esta pesquisa se voltou para a avaliação da mobilidade de metais potencialmente tóxicos em sedimentos de fundo coletados em diferentes pontos do rio Ribeira de Iguape, a partir do fracionamento químico (extração sequencial), conforme a metodologia adaptada de Tessier et al. (1979).

2. OBJETIVOS

O objetivo da pesquisa centra-se na determinação da concentração, e principalmente da forma química dos metais potencialmente tóxicos (Pb, Zn, Cd, Cu, Cr e Ni) presentes nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape (Vale do Ribeira), por meio da metodologia de extração sequencial. A partir da determinação da forma química foi possível avaliar a disponibilidade destes metais nos pontos onde foram coletados os sedimentos de fundo.

3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

Para uma adequada análise ambiental do meio, mais especificamente quanto à avaliação da contaminação por metais potencialmente tóxicos, deve-se promover a caracterização da área identificando seus componentes físicos. Assim, pode-se inferir os potenciais efeitos negativos da contaminação e de que forma tal alteração será concebida pelo meio em questão.

3.1. Localização

A bacia do rio Ribeira de Iguape localiza-se nas coordenadas geográficas 24° 00' S a 24° 45' S de latitude e 47° 30' W a 49° 30' W de longitude, identificada na Figura 1. Situando-se na região nordeste do Paraná e sudeste de São Paulo (GUIMARÃES, 2007).

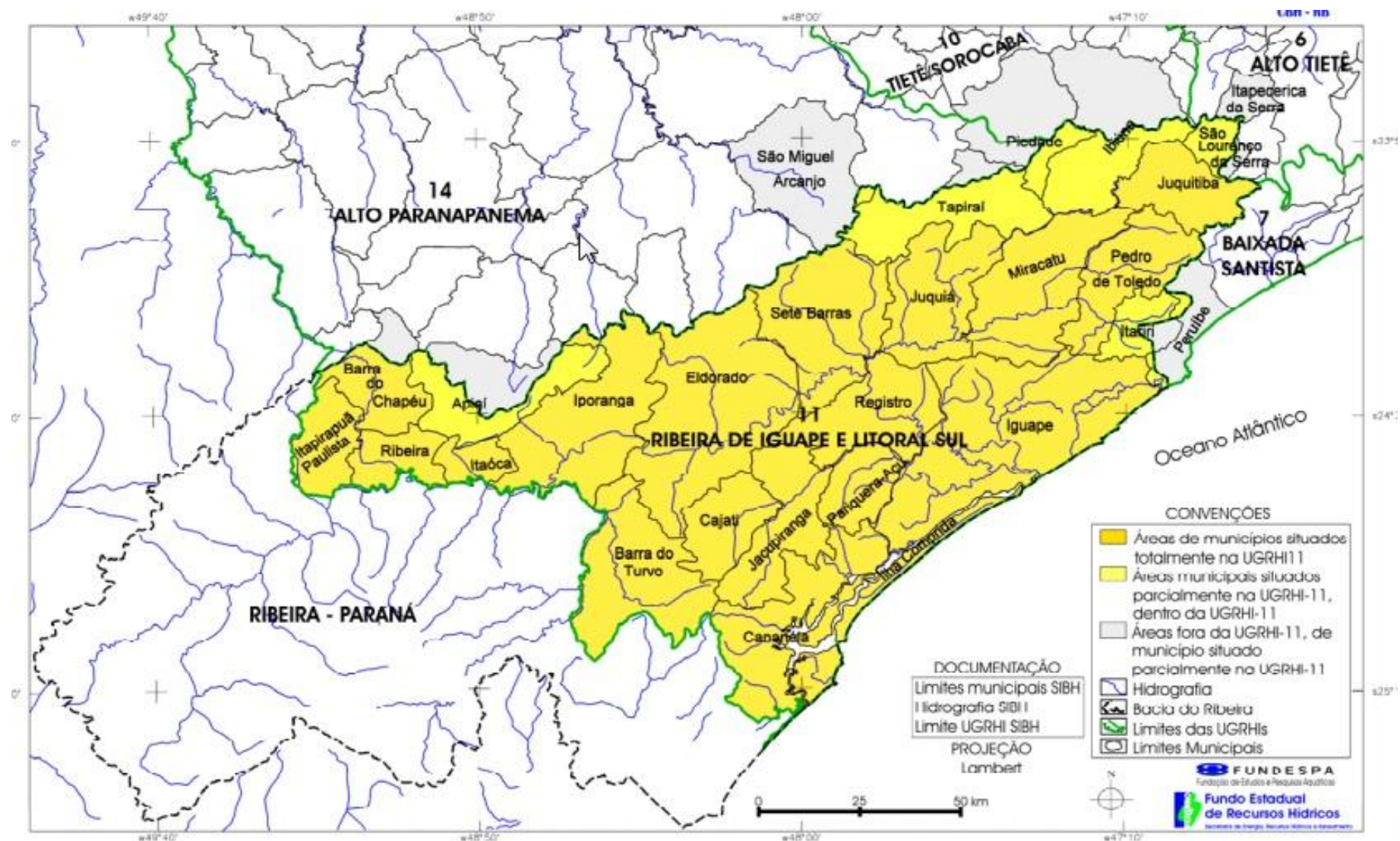


Figura 1- Localização da área de estudo, Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul. Extraído de FUNDESPA

3.2. Geologia

Em estudo realizado por Theodorovicz; Theodorovicz (2007) foram determinados os Domínios e Subdomínios geológicos da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape. Tal classificação pautou-se na ordem cronológica das sucessões geológicas, sendo que os domínios estão listados dos mais recentes (Domínio 1) aos mais antigos (Domínio 11):

- **Domínio 1:** Representam os terrenos geologicamente mais novos, constituindo-se por planícies aluviais sustentadas por sedimentos quaternários do atual ciclo de erosão.
- **Domínio 2:** Relaciona-se a Formação Pariquera-Açu, formado por sedimentos terciários e quaternários de deposição fluvial.
- **Domínio 3:** Sedimentos terciários relacionados à bacia sedimentar de Curitiba.
- **Domínio 4:** Rochas intrusivas básico-alcálinas mesozóicas.
- **Domínio 5:** Diques de rochas básicas mesozóicas.
- **Domínio 6:** Rochas sedimentares devonianas, relativas à bacia do Paraná.
- **Domínio 7:** Sedimentos Cambrianos, Formação Camarinha.
- **Domínio 8:** Rochas graníticas proterozóicas tardi e pós-tectônicas.
- **Domínio 9:** Seqüência meta-vulcano-sedimentares proterozóicas correlacionadas aos grupos Açungui e Setuva.
- **Domínio 10:** Rochas graníticas proterozóicas sintectônicas.
- **Domínio 11:** Rochas granito-gnaiss-migmatíticas proterozóicas e arqueanas.

A bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape possui um histórico de formação geológica complexa, com diversidade litológica. Devido a tal variedade de formações, identifica-se na região grande potencial mineral, com presença de minerais de interesse à construção civil e uso industrial geral (GUIMARÃES, 2007).

3.3. Relevo

Devido à diversidade dos processos de formação das rochas, o relevo da bacia é em geral montanhoso, especialmente do Médio para o Alto Vale do Ribeira. Verifica-se a presença de formas convexas-côncavas e retilíneas-côncavas; declividades médias variando entre 20 a mais de 35% (THEODOROVICZ; THEODOROVICZ, 2007).

A área da bacia tem seu relevo dividido entre a Província Costeira e pequenas porções do Planalto Atlântico. A porção designada por Planalto Atlântico encontra-se nos limites setentrionais da bacia e é composta por terras com altitudes relativamente elevadas. Entre as altitudes de 600 m a 1000 m, pode-se verificar a ocorrência de quatro zonas geomorfológicas: A) Planalto Paulistano, B) Planalto de Ibiuna, C) Planalto de Guabiara e D) Planalto do Alto Turvo (CETEC, 1999).

Já a Província Costeira constitui o rebordo do Planalto Atlântico, sendo, portanto, a área de drenagem que tem como exutório o Oceano. Tal região detém maior proporção em termos de área se comparada ao Planalto Atlântico. A Província Costeira é formada por três zonas: A) Serrania Costeira, B) Morraria Costeira e C) Baixadas Litorâneas (CETEC, 1999).

3.4. *Clima*

Identifica-se a predominância de um clima tropical úmido na bacia do rio Ribeira de Iguape, com pequenas variações climáticas entre a zona costeira e a região do Alto Ribeira. (SÃO PAULO, 1992 apud GUIMARÃES, 2007). Em relação à distribuição das chuvas foi identificada uma precipitação total anual com média de 1400 mm, com predominância de eventos chuvosos de dezembro a março (CETEC, 1999). Os dados para tal aferição foram extraídos de uma série histórica de 1969 a 1999, obtida por três estações pluviométricas do DAEE, que estão localizadas nos municípios de Eldorado Paulista, Sete Barras e Registro (GUIMARÃES, 2007).

3.5. *Hidrologia*

A área total da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape compreende cerca de 28.000 km², onde aproximadamente 61% da área total insere-se no Estado de São Paulo, enquanto que o restante no Estado do Paraná (TESSLER, 2001).

Destaca-se na bacia uma elevada disponibilidade hídrica, que se projeta quando nota-se a alta incidência de nascentes na região dado o caráter montanhoso e acidentado desta na porção superior, facilitando a ocorrência de afloramentos de água (THEODOROVICZ; THEODOROVICZ, 2007). Nota-se uma disponibilidade hídrica superficial média que equivale a uma vazão média de 526 m³/s (CBH-RB, 2013).

Dado o caráter acidentado da bacia hidrográfica (na região do Alto Vale), infere-se que o escoamento superficial ocorre de forma acelerada. Com a ausência de planícies de

inundação a água escoada atinge muito rapidamente o curso d'água, acarretando em baixos tempos de concentração bem como alto potencial de transporte de sedimento pelo sistema de drenagem. Assim sendo, verifica-se que se houver ocorrência de contaminação das águas, tais contaminantes detém a potencialidade de transportarem-se por longas distâncias num pequeno tempo. No Médio e Baixo Vale, o cenário inverte-se dado ao caráter planar da área, onde os contaminantes transportados passam a ser depositados.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. *Mineração e contaminação na bacia do rio Ribeira de Iguape*

As atividades de mineração na região do Vale do Ribeira são muito antigas, sendo que as primeiras atividades de extração ocorreram no século XVIII, e que de acordo com Daitx (1996), não se tem conhecimento específico sobre as mesmas. No entanto, verifica-se que as primeiras atividades com interesses econômicos, conforme Moraes (1997) ocorreram na mina de Furnas, onde se extraía galena argentífera, tendo como objetivo principal a exportação do minério para a Espanha.

Ainda conforme Moraes (1997), até a década de 90 diversas minas foram descobertas e exploradas nessa região, sendo que os principais minérios obtidos foram o chumbo (Pb), zinco (Zn) e prata (Ag). No total foram exploradas 9 minas, sendo essas localizadas tanto no estado do Paraná como no estado de São Paulo.

Assim, a mineração na região do Vale do Ribeira foi responsável por cerca de 25 a 35% da produção de Pb no Brasil, destacando a magnitude da atividade diante do cenário econômico nacional (MORAES, 1997). A produção de tais minérios (Pb, Ag e Zn) no período de 1919 a 1995 nessa região foi de cerca de 3.000 toneladas, a partir das minas Panelas, Rocha, Barrinha, Perau, Canoas, Paqueiro, Furnas, Lageado e Espírito Santo (CORSI, 1999).

A partir da década de 90, ocorreu uma decadência na produção dos minérios nessa região, dada a exaustão física e econômica da área devido à intensidade das explorações e o alto custo para purificação dos minérios. Desta forma, de 1990 em diante as minas foram fechadas por questão de exaustão ou elevada dificuldade técnica para a execução do beneficiamento dos minérios, o que acarretou em elevados custos para a realização da atividade, inviabilizando-as. Assim, as necessidades do mercado por tais minérios passaram a ser cumpridas pela importação dos mesmos. Estes minérios foram importados de países como os EUA e o Peru, até o ano de 1995, quando a usina de beneficiamento localizada em Adrianópolis (Alto Vale do Ribeira) foi desativada (MORAES, 1997).

De 1945 a 1991, os minérios, tanto os provenientes do Vale do Ribeira como os importados, foram beneficiados em uma usina localizada no município de Adrianópolis (PR). Os processos de beneficiamento e fundição nesta usina não foram realizados de forma adequada, gerando passivos ambientais (GUIMARÃES, 2007).

Através da disposição inadequada e do lançamento dos resíduos (rejeitos do beneficiamento e escória) gerados pela atividade de beneficiamento e fundição, a carga de

metais potencialmente tóxicos elevou-se no rio Ribeira de Iguape (GUIMARÃES, 2007). Segundo Nogueirol (2008) a presença de metais nos sedimentos e na coluna d'água pode estar diretamente ligada à origem natural ou antrópica. No caso dos metais com origem natural, as concentrações detectadas nos sedimentos são baixas e a forma química destes elementos são menos disponíveis ou até mesmo indisponíveis para a biota. Já no caso de metais provenientes de atividades antrópicas, as concentrações detectadas são geralmente elevadas e a forma química deste metal pode variar, conforme as condições do meio, principalmente do pH e Eh.

A partir do fechamento de diversas minas, na região do Vale do Ribeira, foram realizados alguns estudos visando constatar a efetiva contaminação do rio por metais potencialmente tóxicos, decorrentes do lançamento dos resíduos (rejeitos e escória) e das atividades de mineração. Dentre tais estudos, tem-se a pesquisa desenvolvida pela CETESB em 1986, onde foi possível verificar elevadas concentrações de Pb tanto nas águas como nos sedimentos do rio Ribeira de Iguape. Valores equivalentes a 2.560 mg/kg de Pb foram detectados nos sedimentos do rio, sendo esses valores muito superiores aos padrões de qualidade estipulados pela CETESB para este metal neste tipo de material. Segundo CETESB (1986), tais valores superaram em 730 vezes os valores de referência para sedimentos.

Já na década de 90 foi realizado estudo focando o transporte dos metais, principalmente o Pb, ao longo do rio Ribeira de Iguape. Assim, Moraes (1997) aplicou metodologia que consiste na utilização de isótopos de Pb com a intenção de realizar a datação do Pb presentes nos sedimentos coletados em diversos pontos no rio Ribeira de Iguape. A partir da comparação entre as assinaturas isotópicas o pesquisador verificou se o Pb contido nos sedimentos eram provenientes das atividades de mineração. Neste estudo, o autor ainda identificou que a parte alta do rio é a que contém maior carga de metais, sendo que essa concentração diminui ao longo do curso d'água, só elevando-se novamente a partir da última fonte de contaminação, próximo ao município de Itapeúna.

No estudo realizado por Guimarães (2007) foi possível verificar a incorporação de metais, em alguns pontos do rio Ribeira de Iguape, por espécies bioindicadoras. Os organismos podem absorver e acumular os metais potencialmente tóxicos. Alguns organismos podem, dessa forma, auxiliar no desenvolvimento de um monitoramento da qualidade da água em relação à presença de metais, como é o caso de determinados moluscos bivalves. Estes são caracterizados por alimentar-se de fitoplâncton a partir de um processo constante de filtração, assim, pode-se correlacionar com elevada precisão a carga de metais lançada ao curso d'água com a acumulação de metais nestes moluscos (GUIMARÃES, 2007). De acordo com Guimarães (2007), a espécie *Corbicula flumínea* (molusco bivalve), pode ser encontrada no rio Ribeira de Iguape desde Iporanga até Iguape, podendo, portanto, servir de referência ao

monitoramento da qualidade ambiental no curso d' água, por meio da avaliação da biodisponibilidade dos metais.

Rodrigues et al. (2012), também verificaram a incorporação de metais potencialmente tóxicos por moluscos bivalves (*Anodontites tenibricosus*) na bacia do rio Ribeira de Iguape. Desta forma, estes autores concluíram que ainda hoje os metais continuam biodisponíveis para a biota nesta bacia. Dos metais analisados, o Pb foi o que apresentou concentrações mais elevadas nesta espécie de bivalve, estando os valores, principalmente na área com influencia de todas as minas e das usinas de beneficiamento, acima do valor determinado pela ANVISA, de 2 µg/kg.

4.2. Resíduos de mineração e metais potencialmente tóxicos

Todo metal detém as propriedades físicas de possuir boa condutividade elétrica, constituindo-se em elementos químicos ou substâncias com alta facilidade em ceder elétrons. No entanto, tais metais podem ocorrer em diversas formas no ambiente, podendo caracterizar-se como metal potencialmente tóxico dependendo do metal em questão e de sua quantidade, além de deter a possibilidade de constituir-se como metal biodisponível, caso em que há relação intrínseca com a forma química na qual está o metal no ambiente (GUIMARÃES, 2007). Por metal potencialmente tóxico entende-se como aquele que gera danos à saúde humana na concentração em que se apresenta no meio, já a questão da biodisponibilidade refere-se à facilidade na qual tal metal pode ser incorporado aos organismos vivos, prejudicando-os. Os metais potencialmente tóxicos, também são conhecidos como metais pesados, no entanto tal definição relaciona-se apenas ao peso atômico do elemento em questão e sua densidade (IUPAC, 2002).

Na região do Vale do Ribeira, observa-se que os principais contaminantes são o Pb, cobre (Cu), Zn e cádmio (Cd). Portanto, faz-se uma caracterização de suas propriedades:

- Pb: pertencente ao Grupo IVA, utilizado em indústrias de tinta, baterias e tubulações e aditivos para derivados de petróleo. Podem encontrar-se na forma orgânica e inorgânica no meio (MARTYN, 1988 apud SAMPAIO, 2011). Detém alto potencial de acúmulo em seres vivos, prejudicando-os a curto ou longo prazo dependendo, principalmente da concentração e do tempo de exposição à contaminação por tal metal.

- Cu: Apresenta-se com estabilidade em mais de um nível de oxidação, sendo o Cu II o mais comum e estável. O potencial para a bioacumulação deste metal é estritamente dependente das características do meio físico como o pH, dureza e alcalinidade (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006 apud SAMPAIO, 2011).
- Zn: Possui apenas um estado de oxidação (quando perde elétrons) na forma Zn II, com característica de auxiliar na formação de ácidos moderados. Em estudos com baixas concentrações de Zn, tal metal já é identificado como tóxico (MARTYN, 1988 apud SAMPAIO, 2011).
- Cd: Utilizado em estabilizantes para plásticos, bem como na galvanoplastia, dentre outros usos. Estudos demonstram que tal metal não possui a propriedade de transportar-se pela cadeia alimentar como os demais metais. No entanto, acumula-se com facilidade nos tecidos do organismo exposto a contaminação por Cd (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006 apud SAMPAIO, 2011).

A inserção de tais metais e consequentemente a contaminação da bacia hidrográfica do rio do Ribeira origina-se a partir da atividade de mineração. Segundo BOSCOV (2008), a mineração constitui-se na atividade, com fins econômicos, na qual objetiva-se a obtenção de minérios. Para tanto, compreende as operações de lavra, onde se promove a retirada do minério de sua jazida, e a operação de beneficiamento do minério, onde este passa por uma purificação para atingir a valoração econômica desejada. As etapas indicadas geram grande volume de resíduos na sua execução, denomina-se rejeito o resíduo gerado na etapa de beneficiamento enquanto que na lavra gera-se o estéril. O rejeito, por resultar de uma operação de enriquecimento químico do minério, caracteriza-se pela presença em elevada concentração de metais potencialmente tóxicos constituindo-se com alto potencial de contaminação da área em que será disposto. O estéril constitui-se por material rochoso sem valor econômico, o qual foi removido para se alcançar o minério, caracteriza-se por grandes volumes dependendo da magnitude do empreendimento. No entanto, não possui tamanho potencial para a contaminação de águas e sedimentos da bacia em questão se comparado aos rejeitos de beneficiamento.

Dessa forma, dado os impactos ambientais negativos gerados pela atividade mineradora, especialmente relacionados à contaminação de solos e cursos d'água, deve-se promover um adequado planejamento ambiental das ações de tal forma que se minimizem estes danos ambientais. Essa prática não foi implementada durante o período de exploração

das minas na região do Vale do Ribeira, já que não havia pressões legais sobre os empreendedores, e também não havia preocupação com a degradação dos recursos naturais locais, o que gerou um grande passivo ambiental (MORAES, 1997).

Em relação aos sedimentos de fundo identifica-se uma alta capacidade destes na captura e retenção dos metais gerados a partir da mineração. Os principais mecanismos para tal fenômeno são a adsorção, absorção e precipitação (MOORE; RAMAMOORTHY, 1984).

A adsorção ocorre quando um elemento é atraído e capturado pela superfície externa de uma partícula sólida através de forças físico-químicas. Tal captura promove a acumulação de materiais amorfos na superfície das partículas adsorventes, especialmente quando essas partículas possuem carga superficial negativa e elevada superfície específica, como os minerais de argila e matéria orgânica. A precipitação dos metais ocorre quando estes inicialmente na forma oxidada reagem com compostos na forma reduzida, em geral compostos com enxofre, a partir de tal reação há formação de sal insolúvel e subsequente precipitação dos metais na forma de sulfetos (BOURG, 1995).

Em relação à precipitação dos metais nos sedimentos, verifica-se a dependência da ocorrência de tal fenômeno em função das características da qualidade da água local como o pH, alcalinidade, potencial redox, dentre outros.

O pH gera influência sobre a solubilidade dos metais potencialmente tóxicos, e portanto sobre sua especiação. Verifica-se que, pHs baixos favorecem a solubilização do metal, dificultando a precipitação destes nos sedimentos (SALOMONS, 1995). Atuando como fator de influência, juntamente ao pH, na especiação química do metal no ambiente, verifica-se o potencial redox, Eh. Pode-se encontrar ambientes redutores e oxidantes, nas condições de faixas de Eh mais típicas, verifica-se que valores de Eh mais elevados favorecem a precipitação de metais nos sedimentos, diminuindo a concentração do metal em solução (SALOMONS, 1995). Além disso, outro fator refere-se ao próprio sedimento, onde a granulometria deste influi na possibilidade de precipitação de um dado metal. Verifica-se que na presença de sedimentos de fração granulométrica fina (argila) a interação entre metais e sedimentos é facilitada, já que a área de contato fornecida é superior (SALOMONS et al., 1995).

Assim, a partir da interação entre metais e sedimentos, condicionada pelos fatores citados, pode-se verificar no rio Ribeira de Iguape o transporte destes sedimentos em suspensão, ao longo do curso d' água, e por consequência dos metais potencialmente tóxicos depositados ou adsorvidos. Tessler (2001) evidencia a presença de material em suspensão na região de desembocadura do curso d' água. Verificam-se na área dois principais sistemas de transporte de material em suspensão, um entre Santos e a foz do curso d' água com

deslocamento a sudoeste, e outro com sentido a nordeste colocado entre a foz do Ribeira de Iguape e Cananéia (TESSLER, 2001).

4.3. Extração Sequencial

A forma química na qual se apresenta o metal (dissolvida, precipitada, adsorvida nos sedimentos) é fundamental para a identificação da biodisponibilidade dos metais, e consequentemente de sua toxicidade (HANKANSON; JANSSON, 1983). Além disso, os metais na forma dissolvida são mais facilmente incorporados pelos organismos vivos (SALOMONS, 1995).

O método da Extração Sequencial consiste na aplicação de diferentes reagentes com distintas capacidades de oxidação numa amostra de solo ou sedimento, a solução resultante de cada aplicação de reagente permitirá a medição da concentração, bem como avaliar a forma química dos diferentes metais no solo em questão (HOWARD; VANDENBRINK, 1999). O fracionamento químico dos metais resulta em conclusões tanto qualitativas como quantitativas em relação à contaminação dos sedimentos, isso porque gera como resultado as proporções entre as diferentes formas químicas possíveis (KRISHNAMURT; NAIDU, 2002).

As propriedades do sedimento determinam as condições de adsorção dos metais e, portanto, sua condição de mobilidade (SALOMONS, 1995). Quanto melhores as condições de adsorção destes metais no sedimento, menos prejudicial à biota e a qualidade da água é a presença dos metais potencialmente tóxicos. Apesar de que, claramente, as condições ideais referem-se à ausência total de tais contaminantes e/ou concentrações baixas.

Verifica-se, por exemplo, que solos com alta densidade de óxidos e aluminossilicatos pouco cristalinos possuem elevado número de sítios de ligação, que podem ser utilizados para a adsorção dos metais contaminantes (McBRIDE, 1989). Assim, a especiação e identificação dos metais potencialmente tóxicos presentes no solo ou sedimento são fundamentais para a avaliação da contaminação deste, e podem ser feitas por meio da extração simples ou a sequencial. A extração simples consiste na aplicação de um reagente ou conjunto deles de forma simultânea a amostra, revelando uma concentração de metais singular, referente a aplicação de tais reagentes (ANDRADE, 2009). Já a extração sequencial possui o caráter qualitativo de identificar frações de metais potencialmente tóxicos ligados a diferentes formas geoquímicas presentes no solo ou sedimento, isso porque a amostra é submetida a aplicação de reagentes de forma sucessiva, onde cada reagente identifica uma fração dos metais que se liga, no meio natural, a uma específica estrutura geoquímica (TESSIER et al., 1979) Admite-

se portanto, que a técnica de extração sequencial permite uma visão da distribuição dos metais que estão presentes no material estudado.

A metodologia da extração sequencial baseia-se na progressão de extratores fracos, como água, até extratores fortes, como um ácido concentrado. Os primeiros extratores aplicados, em geral, detêm a característica de trocar íons. Posteriormente aplicam-se aqueles com caráter de dissolução de carbonatos (SILVEIRA, 2012).

De acordo com Hlavay et al. (2004), selecionando-se adequadamente os extratores, a extração sequencial constitui-se em fundamental ferramenta para a quantificação de diversos elementos em frações geoquímicas distintas em solo ou sedimentos. Apesar disso, algumas críticas são realizadas ao método, especialmente no que se refere à possibilidade de readsorção e redistribuição dos elementos durante o ensaio (TESSIER et al., 1979).

A metodologia estruturada por Tessier et al. (1979) é a mais empregada para este tipo de análise. Os métodos de extração sequencial propostos por Tessier baseiam-se na avaliação da forma química do metal em sedimentos de curso d'água em cinco formas distintas: Etapa 1, Etapa 2, Etapa 3, Etapa 4 e Etapa 5. O somatório destas irá dar a concentração total do metal avaliado. As definições de cada etapa obtida pelo método empregado em Tessier et al. (1979) estão expostas abaixo:

- A) A *Etapa 1* constitui-se na parcela de um dado metal que se caracteriza como trocável, ou seja, encontra-se na forma livre no ambiente como um íon. Tal forma caracteriza-se por possuir efeitos severos a biota aquática, já que altera a composição iônica da água afetando diretamente os organismos presentes nela, pois esta forma apresenta-se dissolvida em água e os metais em solução podem facilmente ser consumidos.
- B) A *Etapa 2* constitui-se na parcela que corresponde aos metais que apresentam-se ligados aos grupos de carbonatos.
- C) A *Etapa 3* refere-se a parcela dos metais que encontram-se ligadas à óxidos de ferro e manganês, estes óxidos detêm a propriedade de agregar os metais a sua estrutura dependendo das condições do meio, caso tal condição seja anóxica estes detêm alta instabilidade.
- D) A *Etapa 4* representa a fração de metais que ligam-se à matéria orgânica presente nos sedimentos de fundo analisados. A matéria orgânica pode ocorrer em diversas formas no meio como, por exemplo, organismos vivos, resíduos da atividade metabólica destes, algas que envolvem as rochas, entre outras. Verifica-se que a degradação da matéria orgânica sob condições naturais de aeração levam a produção de um meio favorável à solubilização de metais.

E) A *Etapa 5* configura-se como a fração residual, que ocorre após a identificação das frações anteriores. Tal fração define-se, principalmente, pela presença de minerais primários e secundários que podem conter em sua estrutura determinadas concentrações de metais. Verifica-se que em condições naturais, essa fração normalmente não é liberada para o meio na forma de íons, permanecendo na estrutura de tais minerais.

No entanto, vale ressaltar que existem outras metodologias para a extração e que todas possuem imperfeições, cada metodologia pode adequar-se melhor com determinado tipo de solo e/ou sedimento. Outra metodologia para a execução da extração sequencial é proposta por Ma; Uren (1998) na qual o metal é fracionado em 8 etapas distintas, sendo elas: A) solução do solo, B) trocável, C) extraído com EDTA, D) manganês facilmente redutível, E) carbonato, F) matéria orgânica, G) óxidos de Fe e Al e H) residual. O procedimento por demandar diversas etapas de extração e ser altamente trabalhoso pode resultar em informações imprecisas sobre as frações de metais, pois haverá mudanças consideráveis nas condições experimentais até o final do ensaio.

Uma metodologia que advém de uma conciliação às condições físicas presentes em solos tropicais foi proposta por Silveira et al. (1997). No método proposto eliminou-se a fase de extração correspondente à etapa ligada aos carbonatos. As etapas extraídas no método são em sequência: A) solúvel, B) trocável, C) ligada a matéria orgânica, D) associada aos óxidos de Mn, E) associada aos óxidos de ferro cristalinos e F) residual. Esta metodologia vem sendo adaptada, e empregada na avaliação dos sedimentos.

Outro método de extração importante que pode ser citado refere-se ao de Kersten; Forstner (1989). Esse método foi aplicado nos sedimentos do rio Elba, localizado na República Tcheca e Alemanha. As etapas determinadas por este método foram: A) trocável, B) ligada a carbonatos, C) elementos associados à óxidos facilmente redutíveis, D) elementos associados à óxidos moderadamente redutíveis, E) sulfetos e matéria orgânica e F) fração residual.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

A campanha de campo envolvendo a coleta dos sedimentos de fundo foi realizada no Alto e Médio Vale do Ribeira (Figura 2). As amostras de sedimento de fundo empregadas nesta pesquisa foram caracterizadas anteriormente por Guimarães (2012). Estas amostras foram coletadas de forma manual e superficialmente, com o emprego de uma pá, e armazenadas em sacos de polietileno.

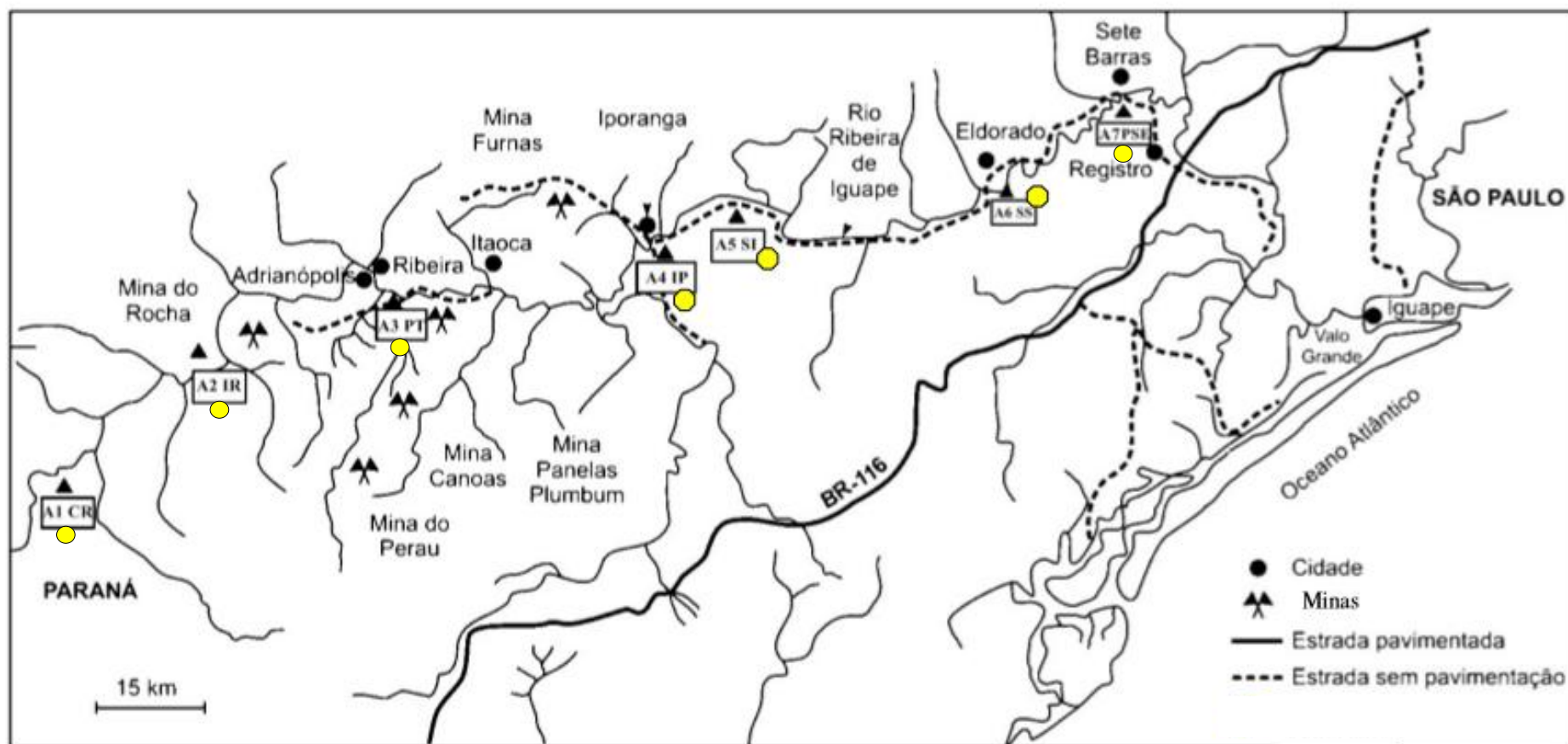


Figura 2 – Localização dos pontos de coleta dos sedimentos de fundo empregados na extração sequencial. Extraído de Guimarães (2012). Modificado de Moraes (1997).

A Tabela 1 apresenta a localização dos pontos de coleta, indicando se a amostra tem ou não influência das atividades de mineração.

Tabela 1 - Localização dos pontos de coleta dos sedimentos de fundo. Extraído de Guimarães (2012).

Amostras	Localização do Ponto de Coleta
A1 - CR	Amostra de referência (controle), área sem influência da mineração
A2 - IR	Amostra com influência da mina do Rocha
A3 -PT	Amostra com influência da mina e da usina de beneficiamento do Rocha
A4 - IP	Amostra com influência de todas as minas
A5 - SI	Amostra com influência de todas as minas e da usina de beneficiamento Plumbum
A6 - SS	Amostra em porção mais meandrante do curso d' água
A7 - PSE	Amostra em porção mais meandrante do curso d' água, com pouca influência das minas e usina de beneficiamento

Até a realização dos ensaios, as amostras foram armazenadas em geladeira. Antes dos ensaios, as amostras de sedimento foram submetidas à secagem em estufa a 40°C por aproximadamente uma semana. Após obterem peso constante foram destorroadas, homogeneizadas e quarteadas (pelo método de pilhas alongadas). Nestas amostras foram realizadas análises químicas totais e extração sequencial.

5.1. Determinação da concentração total

Primeiramente, foi separada a fração menor que 2,00 mm dos sedimentos de fundo. As amostras foram digeridas (conforme método 3030F – APHA, 1998) e foram analisadas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida - Varian AA240FS (conforme método 3111 – APHA, 1998). Este ensaio foi realizado no Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP).

Os metais analisados foram: Pb, Zn, Cu, Cr, Cd e Ni.

5.2. Extração sequencial

Para a realização da extração sequencial, primeiramente foi necessário separar, por peneiramento, a fração dos sedimentos menores que 2 mm, a seguir, foram realizadas extrações empregando o método proposto por Tessier et al. (1979). Este ensaio foi realizado no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC-USP. Os extratos, obtidos na extração sequencial, foram encaminhados ao Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP, e foram posteriormente analisados em Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida - Varian AA240FS (conforme método 3111 – APHA, 1998). Os metais analisados foram: Pb, Zn, Cu, Cr, Cd e Ni.

O ensaio de extração foi realizado com uma massa de 1 g para cada amostra de sedimento. Para a extração da Etapa 1 adicionou-se como extrator 8 mL de 0.5 MgCl_2 com $\text{pH} = 7,0$. Essa solução ficou em constante agitação com o sedimento, a temperatura ambiente, por aproximadamente 1 hora (Figura 3).



Figura 3 - Sistema de agitação das amostras - Etapa 1 da extração sequencial.

Na extração da Etapa 2, utilizou-se o resíduo resultante da etapa anterior, adicionando-se 8 mL de 1M NaOAc, com pH ajustado em 5,0. O sedimento com a solução foram agitados continuamente, à temperatura ambiente, por aproximadamente 5 horas.

Para a extração da Etapa 3, adicionou-se ao resíduo (proveniente da etapa anterior) 20 mL de 0,04M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Esse procedimento foi realizado em chapa aquecedora por 6 horas, com agitação ocasional, e à temperatura de 96°C (Figura 4).



Figura 4 - Sistema de aquecimento das amostras (Etapa 3 da extração sequencial).

Para a extração da Etapa 4, inicialmente adicionou-se ao resíduo resultante da etapa anterior 3 mL de 0,02M de HNO_3 e 5 mL de H_2O_2 com pH ajustado para 2,0. Neste caso, a amostra é aquecida progressivamente a 85°C, onde se mantém por 2 horas, com agitação ocasional. Posteriormente, adiciona-se uma segunda alíquota de 3 mL de H_2O_2 com pH = 2,0, com novo aquecimento a 85°C, por 3h e agitação ocasional.

A Etapa 5, prevista na metodologia utilizada não foi realizada, já que o objetivo do experimento refere-se à obtenção das frações mais disponíveis dos metais nos sedimentos. No entanto, tal fração pode ser obtida a partir do somatório das frações 1 a 4, comparando-se o resultado com a concentração total do metal em questão.

6. RESULTADOS ANTERIORES

Guimarães (2012) realizou diversas caracterizações nos sedimentos avaliados nesta pesquisa. Tais caracterizações serviram de base para o entendimento da forma química dos metais ao longo do rio.

A Tabela 2 apresenta os resultados granulométricos obtidos por Guimarães (2012) nos sedimentos de fundo.

Tabela 2 - Distribuição granulométrica (%) ao longo do Rio Ribeira de Iguape. Extraído de Guimarães (2012).

Amostras	Classificação (%)				
	Pedregulho	Areia grossa	Areia média	Areia fina	Silte e Argila
A1	0,00	2,76	23,13	69,31	4,80
A2	1,26	6,91	72,28	19,21	0,34
A3	43,94	22,80	26,57	5,86	0,83
A4	1,85	10,41	66,83	20,72	0,19
A5	1,05	10,29	80,06	8,35	0,25
A6	0,46	2,23	23,75	73,23	0,33
A7	2,57	9,44	62,46	24,24	1,28

A partir dos resultados obtidos por Guimarães (2012), percebe-se, de modo geral, predominância da fração areia média em todo o curso d' água, com exceção das amostras A1 e A6, onde predomina a fração areia fina (Tabela 2). Ainda de acordo com os dados da Tabela 2, nota-se predominância da fração pedregulho na amostra A3.

As análises de FRX auxiliam na determinação da composição dos sedimentos de fundo. Os resultados obtidos por Guimarães (2012) podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultado de fluorescência de raios-X (FRX) - em % de óxidos. Extraído de Guimarães (2012).

Elementos	A1 (%)	A2 (%)	A3 (%)	A4 (%)	A5 (%)	A6 (%)	A7 (%)
MgO	0,850	0,260	0,540	0,640	0,310	0,617	0,180
Al ₂ O ₃	9,780	7,230	7,915	7,630	6,240	7,470	5,570
SiO ₂	73,100	83,600	79,700	78,200	84,100	81,033	87,100
SO ₃	0,050	0,020	0,015	0,060	0,050	0,020	0,010
K ₂ O	2,800	3,090	3,010	2,870	2,720	2,690	2,700
CaO	1,230	0,640	1,005	1,020	0,760	0,730	0,320
Cr ₂ O ₃	0,070	0,080	0,075	0,100	0,100	0,097	0,090
MnO	0,100	0,050	0,080	0,120	0,100	0,083	0,040
Fe ₂ O ₃	5,030	2,200	3,745	4,930	3,190	3,583	1,910
NiO	0,005	0,005	0,010	0,010	0,010	0,008	0,010
CuO	0,010	0,010	0,003	0,010	0,010	0,005	0,000
ZnO	0,010	0,005	0,005	0,040	0,050	0,010	0,010
BaO	0,110	0,130	0,160	0,130	0,130	0,110	0,120
PbO	0,005	0,010	0,005	0,030	0,030	0,010	0,000

A partir da análise dos resultados obtidos na FRX (Tabela 3), observa-se a predominância de SiO₂ ao longo do curso d' água. Além do SiO₂, os elementos Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O e CaO, também foram detectados em todas as amostras, tais elementos são considerados constituintes básicos dos sedimentos. Nas análises realizadas por FRX (Tabela 3), pode-se identificar também a presença dos metais potencialmente tóxicos, como o Pb, Zn, Cr e Cu. O Cu e Cr, que apresentaram porcentagens de óxidos baixas. As porcentagens de óxidos do Pb e Zn variaram ao longo do rio, sendo que os valores mais elevados foram obtidos para as amostras A4 e A5, que correspondem as áreas com influência de todas as minas.

Guimarães (2012) em sua pesquisa apresentou os resultados referentes aos parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE) obtidos para os sedimentos de fundo (Tabela 4).

Tabela 4 – Parâmetros físico-químicos obtidos nos sedimentos de fundo coletados ao longo do Rio Ribeira de Iguape. Extraído de Guimarães (2012).

Amostras	pH	Eh (mV)	Condutividade (μS/cm)
A1	7,9	+199,00	-
A2	7,6	+285,00	34,90
A3	7,6	+347,00	59,60
A4	7,7	+253,00	36,20
A5	7,6	+263,00	35,20
A6	7,8	+271,00	81,00
A7	7,6	+274,00	38,30

- Não determinado

Conforme dados obtidos por Guimarães (2012), nota-se que não ocorreram variações bruscas de pH ao longo do curso d' água, sendo que para todos os pontos analisados por esta autora o valor de pH indicou que o meio é neutro a alcalino. Este fato ocorre, de acordo com Guimarães (2007) e Guimarães (2012), devido à presença de rochas carbonáticas na região do Vale do Ribeira.

Em relação ao Eh nota-se maior variação ao longo do curso d'água com valores entre +199,00 mV e +347,00 mV. De modo geral, os valores de Eh indicam ambiente oxidante.

Guimarães (2012) também obteve as concentrações de metais potencialmente tóxicos nos sedimentos de fundo. A autora compara essas concentrações com valores orientadores PEL e TEL, estabelecidos pelo “Canadian Council of Ministers of the Environment”, onde o TEL apresenta o valor máximo em que a presença do metal não gera interferências ao ambiente, enquanto que o PEL refere-se ao menor valor em que gera-se interferências severas sobre o meio (CCME, 1995). Os resultados referentes a esse parâmetro apresentam-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Concentração total de metais potencialmente tóxicos (mg/kg) nos sedimentos de fundo coletados em diferentes porções do rio Ribeira de Iguape e Valores Orientadores TEL e PEL para sedimentos. Extraído de Guimarães (2012).

Amostras	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cr (mg/kg)
A1	20,00	37,40	4,20	25,00	10,30	21,13
A2	23,33	22,00	3,10	15,77	2,53	25,03
A3	26,03	27,53	3,37	17,87	4,37	14,77
A4	42,33	38,57	4,90	16,93	7,87	8,47
A5	291,30	1098,70	3,50	14,40	107,30	6,73
A6	93,23	159,83	4,30	29,97	17,07	20,40
A7	28,00	21,40	3,57	11,63	1,80	3,57
TEL	35,00	123,00	0,60	-	35,70	37,30
PEL	91,30	315,00	3,50	-	197,00	90,00

- Não consta na norma

A partir da análise dos dados pode-se inferir que a amostra A5, coletada na área afetada por todas as minas e pelas usinas de beneficiamento apresenta as maiores concentrações de Pb, Zn e Cu, sendo que essas, para os três metais, estão acima do valor de referência TEL. Na Tabela 5, observa-se que o Pb no sedimento coletado no ponto A5 ultrapassou em 16 vezes a concentração da amostra de *background* (A1). Ainda em relação à amostra A5, especialmente para o Pb e Zn, observam-se que as concentrações desses metais são muito superiores aos valores orientadores PEL. Pode-se observar também, que metais como o Ni e Cr não apresentam concentrações que possam gerar prejuízo à qualidade ambiental.

De acordo com a Tabela 5, o Cd está acima do valor de referência TEL para todas as amostras, inclusive para a amostra de *background*. Nas amostras A6, A4 e A2, o Cd ultrapassou o valor de referência PEL.

Guimarães (2012), também analisou a solubilização dos metais presentes nos sedimentos de fundo (Tabela 6). Para a solubilidade, além da amostra A1, foram selecionadas as amostras A4, A5 e A6, já que estas apresentaram maiores concentrações totais de metais, e consequentemente, detém maior potencial de causar efeitos adversos no meio.

Tabela 6 - Concentração dos metais nos extratos solubilizados (mg/L). Extraído de Guimarães (2012).

Amostras	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Cd (mg/L)	Ni (mg/L)	Cu (mg/L)	Cr (mg/L)
A1	0,18	0,07	0,08	0,11	<0,003	<0,005
A4	0,20	0,07	0,08	0,12	<0,003	<0,005
A5	0,23	0,07	0,08	0,12	<0,003	<0,005
A6	0,17	0,07	0,08	0,11	<0,003	<0,005

< abaixo do limite de detecção do aparelho

Segundo Guimarães (2012), pode-se inferir que o Pb é o metal com maior potencial de geração de danos ao ambiente, já que foi o único que apresentou tendências à solubilização (Tabela 6). A amostra A5 foi a que apresentou maior concentração de Pb no extrato solubilizado. O Cu e Zn, não sofrem solubilização e os demais metais potencialmente tóxicos foram detectados em pequenas concentrações.

Rodrigues et al. (2012), analisaram a concentração de Pb, Zn, Cd e Cr em bivalves da espécie *Anodontites tenebricosus* que foram coletados nos mesmos pontos que as amostras de sedimento analisadas na presente pesquisa. A Tabela 7 exibe os valores dos 4 metais que foram detectados nos tecidos (base seca) dos bivalves.

Tabela 7 - Concentração dos metais detectados nos tecidos (base seca) de *Anodontites tenebricosus* (µg/g).
Extraído de Guimarães (2012).

Amostras	Pb (µg/g)	Zn (µg/g)	Cd (µg/g)	Cr (µg/g)
A1	1,29	90,09	0,45	11,26
A2	3,68	136,20	0,71	18,26
A3	2,90	211,67	1,69	26,59
A4	3,80	163,54	1,05	9,33
A5	10,32	162,96	1,09	8,50

< abaixo do limite de detecção do aparelho

As maiores concentrações de Pb foram detectadas nos bivalves coletados nos pontos A4 e A5, ambos localizados em Iporanga, segundo os autores, estes pontos de amostragens estão na porção do rio a jusante de todas as atividades de mineração. A amostra coletada no ponto A5, apresentou valores de Pb no tecido seco do bivalve de 10,32 µg/g, esse valor quando comparado com a concentração obtida na amostra A1 (*background*) está acima da mesma (Tabela 7).

Os valores de Zn para todos os pontos, com exceção da amostra de *background*, ultrapassaram 100,00 µg/g, indicando que está ocorrendo incorporação deste elemento pelos organismos da espécie analisada (RODRIGUES et al., 2012). De maneira geral, os autores concluíram que os metais ainda hoje estão biodisponíveis e que os organismos vivos no rio Ribeira de Iguape estão incorporando tais metais, principalmente o Pb.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra de sedimento coletada no ponto A5, apresentou enriquecimento de Pb, como pode ser observado na Figura 5. A amostra A6, também apresentou valor elevado de Pb.

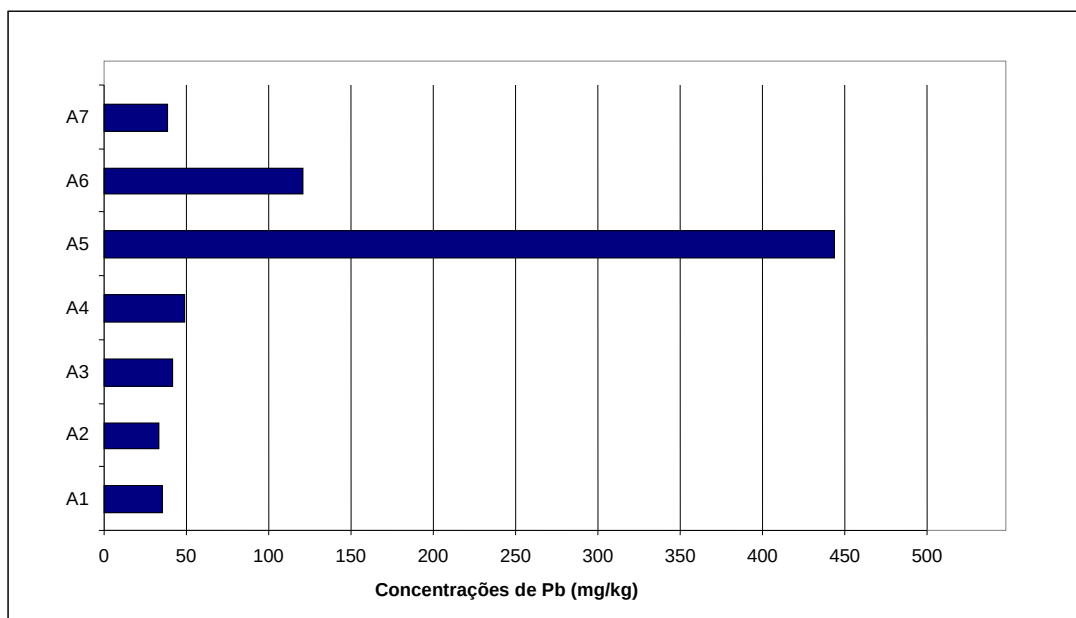


Figura 5 - Distribuição da concentração de Pb em diferentes locais de amostragem no rio Ribeira de Iguape.

De maneira geral, as amostras A1, A2, A3, A4 e A5 apresentaram concentrações de Pb similares (Figura 5).

O Zn apresentou mesma tendência do Pb, maiores concentrações nos sedimentos coletados nos pontos A5 e A6 (Figura 6).

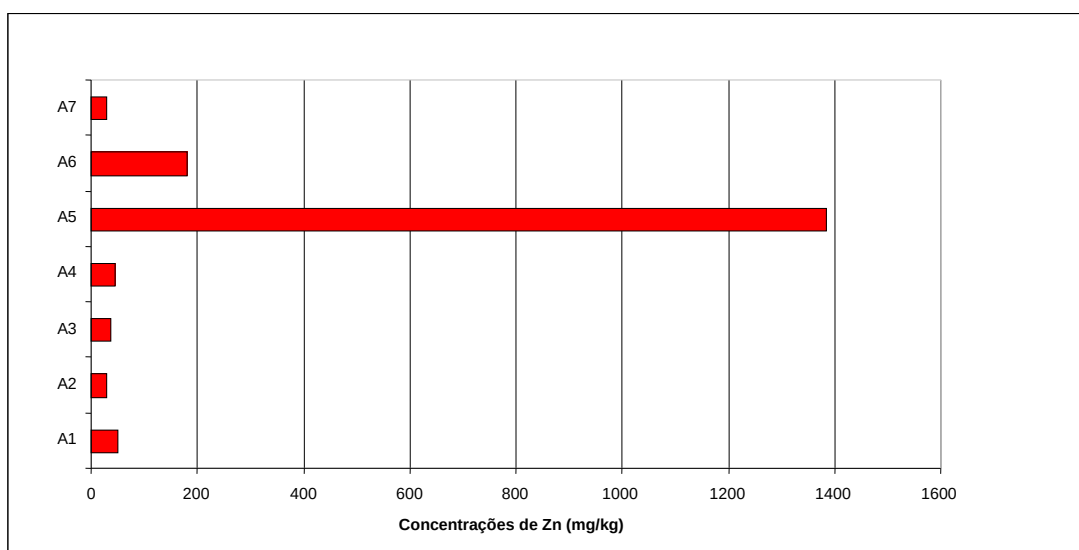


Figura 6 - Distribuição da concentração de Zn em diferentes locais de amostragem no rio Ribeira de Iguape.

O Cd apresentou comportamento distinto quando comparado com o Pb e Zn. As concentrações de Cd não variaram muito ao longo do rio. Os valores de Cd variaram de 6,3 a 10,2 mg/kg nos sedimentos coletados em diferentes porções do rio Ribeira de Iguape (Figura 7).

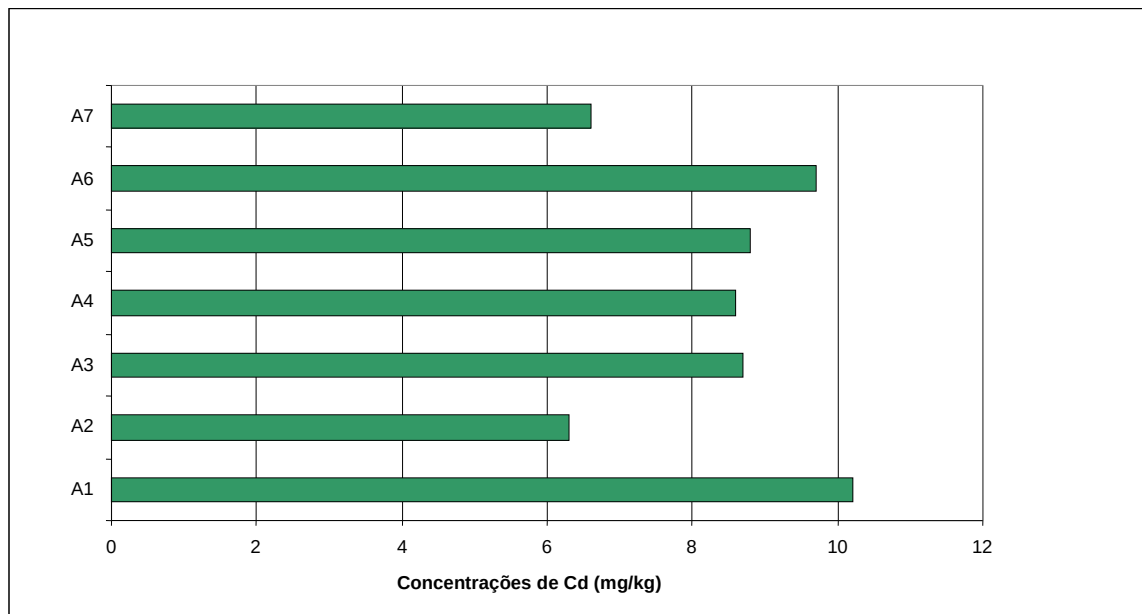


Figura 7 - Distribuição da concentração de Cd em diferentes locais de amostragem no rio Ribeira de Iguape.

O Cr apresentou mesma tendência do Cd (Figura 8), sendo que as concentrações mais elevadas foram detectadas nas amostras A1 e A6.

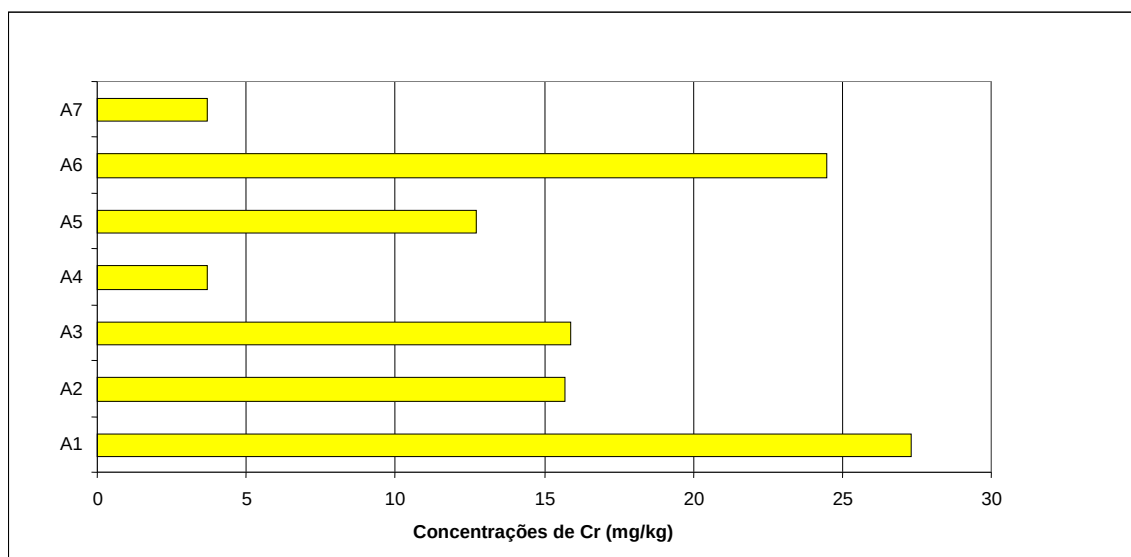


Figura 8 - Distribuição da concentração de Cr em diferentes locais de amostragem no rio Ribeira de Iguape.

O Cu apresentou mesma tendência do Pb e Zn, maiores concentrações nos sedimentos coletados nos pontos A5 e A6 (Figura 9). Os sedimentos coletados nos pontos A2 e A7 foram os que apresentaram menor concentração de Cu.

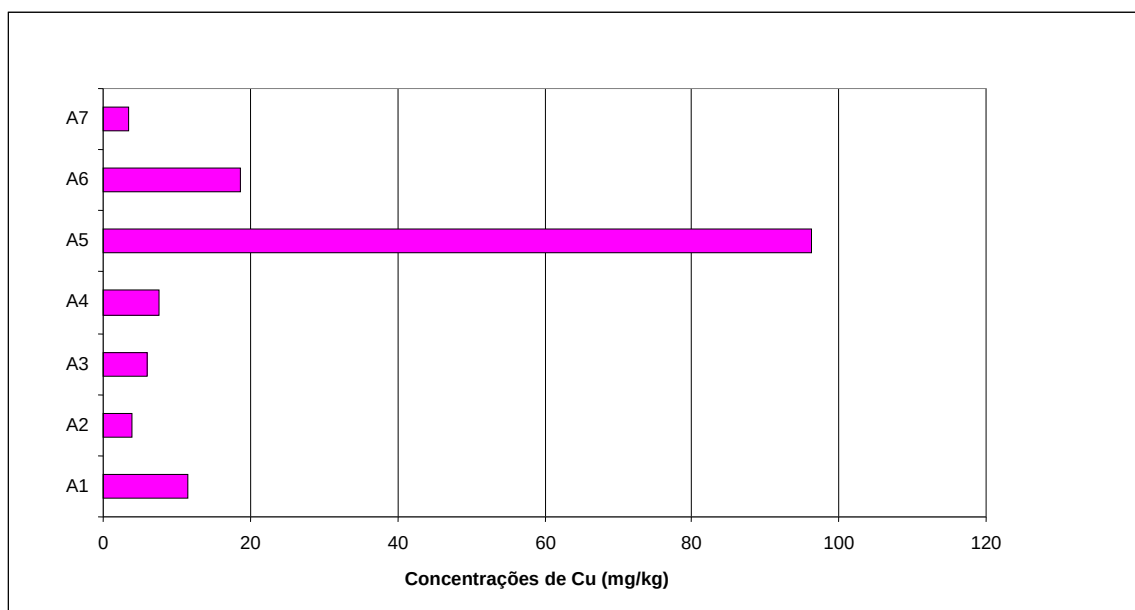


Figura 9 - Distribuição da concentração de Cu em diferentes locais de amostragem no rio Ribeira de Iguape.

De maneira geral, as concentrações mais elevadas de metais potencialmente tóxicos foram determinadas nos pontos de coleta A5 e A6. Dos metais analisados, o Pb e Zn apresentaram as concentrações mais elevadas. Esta mesma tendência, concentrações mais elevadas de Pb e Zn na região de Iporanga-Eldorado (pontos A5 e A6), foi anteriormente verificada por Guimarães (2012) e por Rodrigues et al. (2012), tanto nos sedimentos como nos moluscos bivalves da espécie *Anodontites tenebricosus*.

A concentração total dos metais, não indica se os mesmos são biodisponíveis ou não para a biota. Observa-se que a forma química na qual apresenta-se o metal é preponderante para a identificação das condições de contaminação da localidade, e portanto, da biodisponibilidade do metal no espaço e não somente a concentração deste. Ou seja, um dado ambiente pode conter elevada concentração de metais, mas que apresentam-se aderidos a estrutura dos minerais, e consequentemente não possuem elevado efeito sobre a biota local, pois não encontra-se biodisponível.

Tal avaliação e identificação foi realizada no procedimento de extração sequencial. Na avaliação dos resultados, prevê-se que caso haja elevada proporção dos metais extraídos logo na primeira etapa da análise, o metal encontra-se biodisponível conferindo um elevado impacto negativo ao ecossistema local. Em contrapartida, se as altas concentrações de metais

são extraídas nas últimas etapas do procedimento, a situação é menos crítica, já que os metais encontram-se mais fortemente aderidos a estrutura dos sedimentos, com menor biodisponibilidade.

A extração sequencial foi realizada para todas as amostras. Lembrando-se que a extração na amostra A1 funciona como o controle das análises admitindo-se a situação isenta de contaminação, constituindo-se como o branco.

As Figuras 10 a 15 exibem os gráficos da extração sequencial para cada metal potencialmente tóxicos analisado nesta pesquisa.

Em relação ao Pb, verificam-se os resultados da extração sequencial de cada amostra na Figura 10.

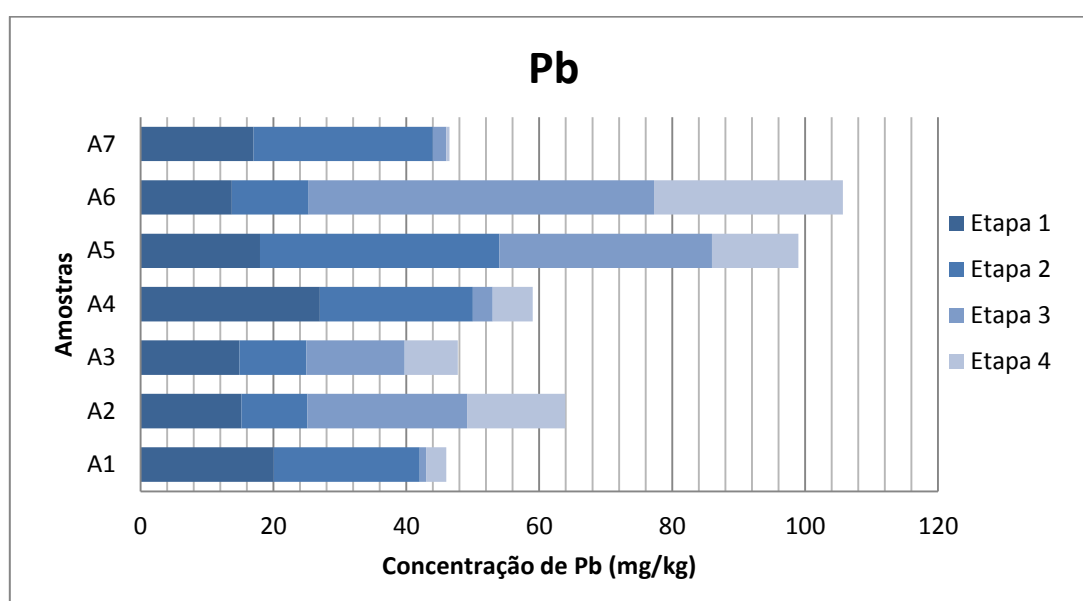


Figura 10 - Concentração de Pb em cada etapa da extração sequencial.

Em relação ao Pb verifica-se uma situação mais crítica de contaminação. Apesar das concentrações apresentarem-se, de uma forma geral, menores se comparadas as concentrações obtidas para o Zn, identifica-se que em todas as localidades a concentração do Pb é superior a amostra de *background* (A1) indicando possível contaminação por este metal. Além disso, as concentrações obtidas nas Etapas 1 e 2 da extração sequencial são muito superiores em relação as demais, isso indica que parte do Pb encontra-se em uma forma facilmente incorporada pelos organismos, potencializando-se os efeitos negativos da contaminação. Tal fato pode ser confirmado pelos valores acima do *background* que foram determinados por Rodrigues et al. (2012) nas amostras de tecido dos bivalves da espécie *Anodontites tenebricosus* para todos os pontos (de A2 a A5). O ponto de coleta A5 foi o que apresentou maior concentração de Pb no bivalve (Tabela 7), e também a maior soma da fração trocável e

carbonática (Figura 10). A solubilização do Pb, segundo Guimarães (2012), também foi maior para a amostra coletada no ponto A5, possivelmente isso ocorre devido as frações trocáveis e carbonáticas. Cabe lembrar que parte deste metal também está na forma residual, o qual não foi analisado.

Novamente a área da amostra A5 apresenta-se como a localidade mais crítica, tanto pela elevada concentração absoluta do Pb, quanto pela elevada proporção de metais extraídos nas primeiras etapas do ensaio de extração sequencial. Na área da amostra A6, que apesar de apresentar concentração total elevada do metal com valores superiores a 100 mg/kg, observam-se baixas concentrações extraídas nas primeiras etapas da extração sequencial, caracterizando a não disponibilidade do metal ao meio, diferentemente do que é observado para a amostra A5. Aqui cabe lembrar, que o sedimento coletado no ponto de amostragem A5 apresentou concentrações de Pb acima do valor de referência PEL (podendo causar efeito negativo ao meio, principalmente a biota) segundo Guimarães (2012), o que mais uma vez confirma os dados obtidos na extração sequencial.

A Figura 11 exhibe a distribuição de Zn nas diferentes frações (etapas 1, 2, 3 e 4), conforme ensaio de extração sequencial.

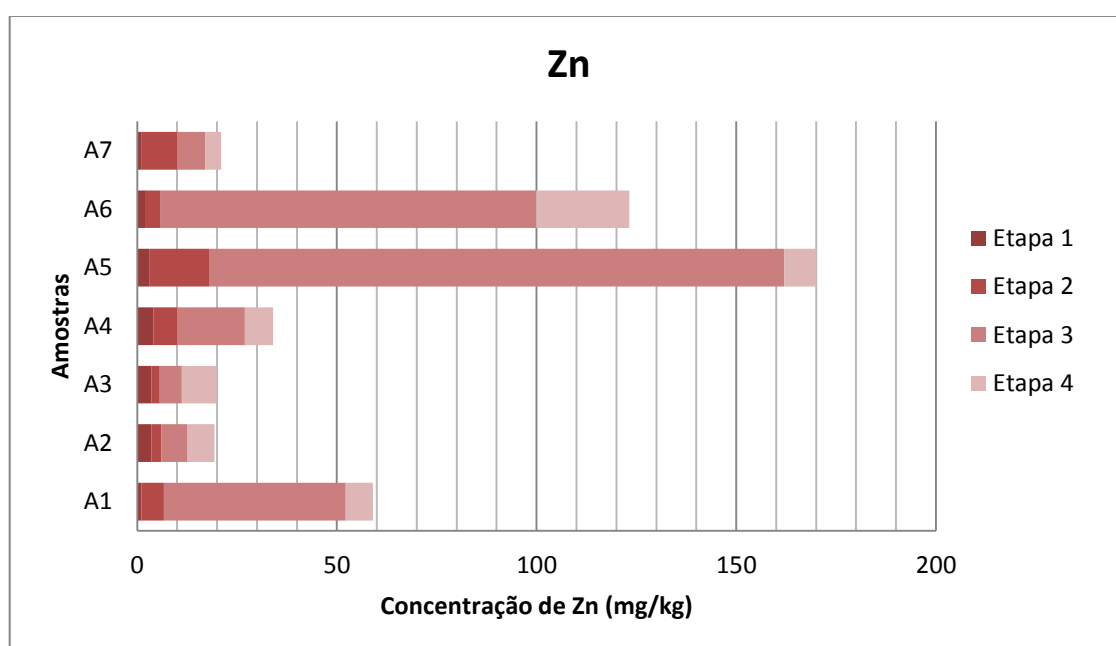


Figura 11 - Concentração de Zn em cada etapa da extração sequencial.

Verifica-se em relação à concentração de Zn, que esta é significativa somente para as localidades A5 e A6, já que ao compará-la com a concentração total verificada na amostra de *background* (A1) ela é superior a das localidades A4 e A7, não atribuindo a tais locais uma condição crítica de contaminação em termos deste metal. No entanto, as regiões A5 e A6 com

elevada concentração total apresentou no ensaio de extração sequencial, baixas concentrações na fração trocável (Etapa 1) e na fração ligada com os carbonatos (Etapa 2). Assim, a biodisponibilidade do metal no meio é baixa. Aqui cabe lembrar, que a fração residual não foi analisada, mas que boa parte dos metais está ligada a essa fração conforme a literatura.

O Zn de maneira geral está ligado aos óxidos e hidróxidos (Etapa 3) e também a fração residual, tal fato reflete diretamente na solubilidade do metal. Segundo Guimarães (2012), a concentração de Zn obtida no extrato solubilizado foi de 0,07 mg/L, indicando baixo valor.

Em relação ao Cu apresenta-se a Figura 12, como resultado da extração sequencial para tal metal.

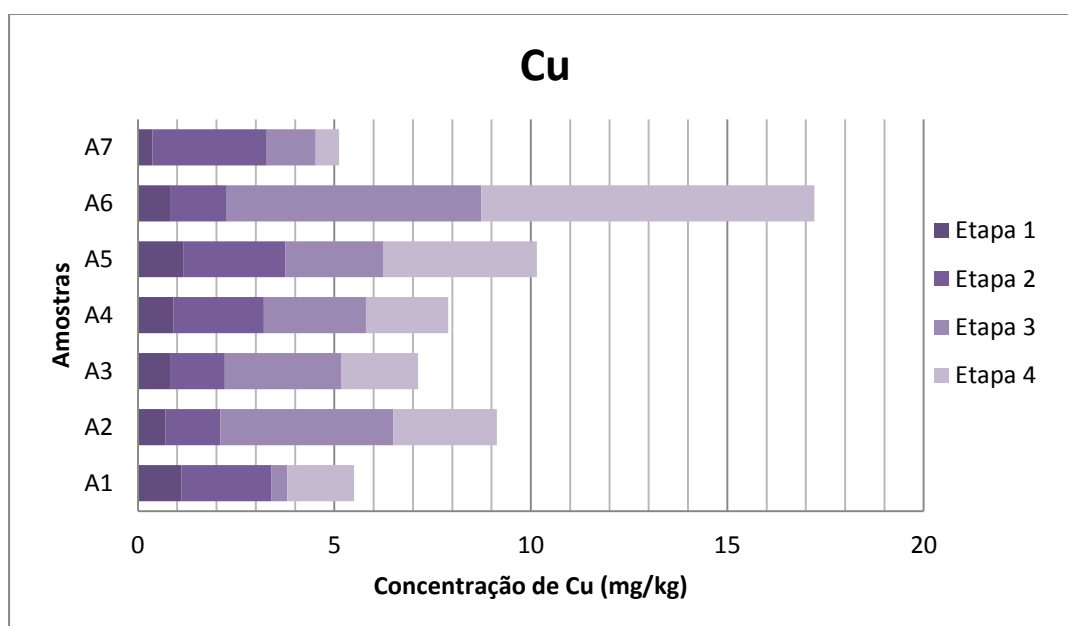


Figura 10 - Concentração de Cu em cada etapa da extração sequencial.

Para o Cu todas as amostras possuem concentração superior ao valor natural (*background*), exceto a amostra A7, com proporção aproximadamente igual entre as etapas da extração sequencial, com certa superioridade das concentrações extraídas nas etapas finais. Além disso, deve-se destacar as baixas concentração de tal metal nos sedimentos analisados, sendo esta inferior a 11 mg/kg, somando-se as concentrações das 4 etapas. O Cu apresentou concentração acima do valor de referencia TEL para a amostra A5, conforme Guimarães (2012).

O Cu está associado principalmente aos óxidos e hidróxidos (Etapa 3) e aos sulfetos e MO (Etapa 4), além de estar na forma residual que não foi analisada nesta pesquisa. Isso indica baixa disponibilidade do Cu para o meio, o que foi confirmado pela análise de

solubilização realizada por Guimarães (2012), pois todas as amostras apresentaram concentrações de Cu abaixo do limite de detecção do aparelho (Tabela 6).

Para o Cr, observam-se os resultados na Figura 13.

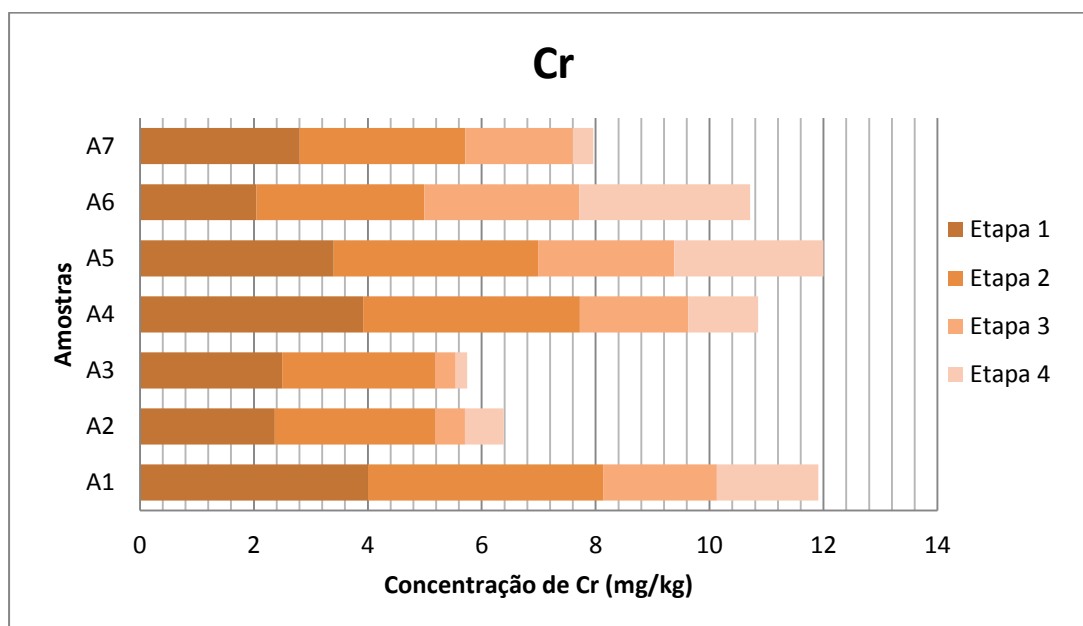


Figura 11 - Concentração de Cr em cada etapa da extração sequencial.

As concentrações obtidas para o Cr também foram baixas. Além disso, todas as amostras apresentaram menor concentração do metal em todas as etapas de extração se comparado a amostra de *background* (Figura 13). Assim, não se identifica sinal de contaminação por tal metal. No entanto, verificou-se na extração sequencial que boa parte do Cr foi obtido nas etapas 1 e 2. Cabe lembrar, que esse metal apresenta alta associação com a fração residual, segundo a literatura, o que possivelmente desloca o gráfico da Figura 13 para uma tendência de menor disponibilidade. Tal fato é confirmado pelo ensaio de solubilização realizado por Guimarães (2012), onde os resultados para todos os pontos estavam abaixo do limite de detecção do aparelho (Tabela 6).

Os resultados obtidos na extração sequencial para o níquel são verificados na Figura 14.

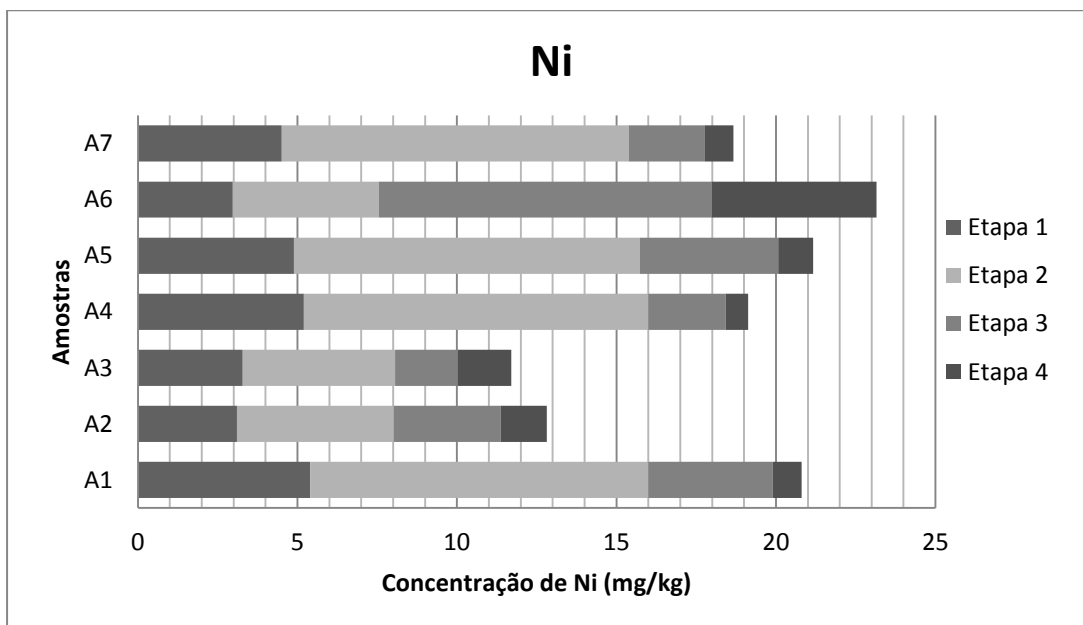


Figura 12 - Concentração de Ni em cada etapa da extração sequencial.

Para o Ni verifica-se que as concentrações, de forma geral, são inferiores a amostra de *background*, com exceção das amostras A5 e A6. No entanto, pelo resultado da extração identifica-se que tal metal possui alto potencial de contaminação em termos de disponibilidade, já que em todas as áreas em que se realizou o ensaio, as maiores porções do metal foram extraídas nas primeiras etapas. Aqui, também é importante lembrar que o Ni também está associado a fração residual, o que acaba deslocando o gráfico para a área de média a menor disponibilidade.

Na Figura 15 verificam-se os resultados obtidos na extração sequencial para o Cd.

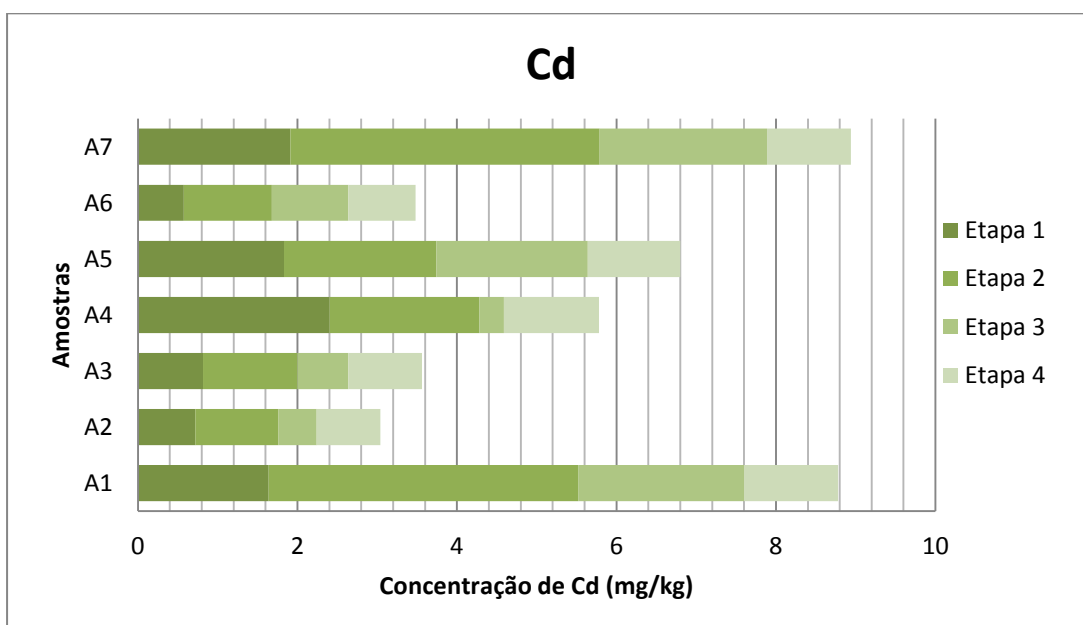


Figura 13 - Concentração de Cd em cada etapa da extração sequencial.

Para o Cd analisa-se que foram obtidas baixas concentrações do metal nas etapas de extração sequencial para todas as localidades. Somente para a amostra coletada no ponto A7 identificou-se uma concentração somando-se as etapas, um pouco superior ao identificado na área designada como natural (*background*). Apesar das baixas concentrações, tal metal também apresenta alto potencial de contaminação em termos da disponibilidade, isso porque as maiores proporções desse metal estão associadas às primeiras etapas da extração sequencial. O Cd é um metal mais móvel segundo a literatura (RODRIGUES et al., 2012). Nos ensaios realizados por Rodrigues et al. (2012), nota-se que as concentrações mais elevadas de Cd detectadas nos tecidos dos bivalves (pontos A3, A4 e A5), correspondem aos pontos que esse metal está na fração trocável e carbonática em concentrações mais elevadas (Figura 15). O ponto A7 apresentou as maiores concentrações de Cd nas frações trocáveis e carbonáticas, nesse ponto não se tem dados da concentração de Cd nos bivalves, pois essa amostra não foi analisada por Rodrigues et al. (2012). Cabe lembrar, que o Cd apresentou concentrações acima do TEL para todas as amostras, conforme Guimarães (2012).

De maneira geral, nota-se que ainda hoje o rio Ribeira de Iguape sofre influência dos processos de mineração, pois no ponto de amostragem que está localizado abaixo das áreas de mineração e das usinas de beneficiamento, nota-se concentrações elevadas de Pb, Zn e Cu. O Pb e o Cd de acordo com as extrações sequenciais são os metais que estão mais associados com as frações trocáveis e carbonáticas, tal fato foi comprovado com as análises realizadas por Rodrigues et al. (2012) nos bivalves.

O Pb pode ser caracterizado como o metal com maior potencial de contaminação no estudo desenvolvido, pode-se identificar em outros estudos realizados na mesma área esta tendência. Rodrigues et al. (2012), a partir do uso dos moluscos bivalves como biomonitorios, observou-se que nos tecidos secos destes organismos foram detectados os metais Cd, Cr, Pb e Zn. Destaca-se nesse estudo as concentrações de Pb verificadas no ponto equivalente ao A5 do presente estudo, onde foi detectado concentração de 10,32 µg/g nos tecidos dos moluscos, sendo que na amostra de controle constatou concentração de 1,29 µg/g.

Rodrigues (2008), verifica a condição de contaminação de sedimentos por Chumbo e Arsênio na Bacia do Rio Ribeira de Iguape, por meio de extração sequencial. Nos estudo avaliam-se as frações 1 e 2, ou seja, as mais trocáveis. Nas áreas mais críticas observou-se concentração de Pb próxima a 160 mg/kg somente na fração 2 de extração, indicando o alto grau de disponibilidade deste metal, assim como identificado no presente estudo.

8. CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que em alguns pontos do rio Ribeira de Iguape as concentrações de alguns metais potencialmente tóxicos continuam elevadas. As análises realizadas para a obtenção da concentração total e o ensaio de extração sequencial indicaram que as amostras de sedimento de fundo coletadas na região de Iporanga-Eldorado (amostras A5 e A6) são as mais críticas. Tal fato ocorre, pois nesta porção do rio, ocorre a influência de todas as minas e das usinas de beneficiamento localizadas na região do Vale do Ribeira.

A realização da extração sequencial permitiu a averiguação da disponibilidade dos metais potencialmente tóxicos. Assim, foi possível notar que o Zn encontra-se ligado com a fração dos óxidos e hidróxidos e possivelmente com a fração residual, tornando-o o mesmo pouco disponível.

O Pb, em todos os pontos analisados apresentou concentrações elevadas nas etapas 1 e 2 da extração sequencial, indicando que parte do Pb encontra-se em uma forma disponível, potencializando os efeitos negativos da contaminação nesta bacia hidrográfica.

O Cu está ligado aos óxidos e hidróxidos e aos sulfetos/MO, além de estar na forma residual que não foi analisada nesta pesquisa. Isso indica baixa disponibilidade do Cu para o meio.

O Cr e Ni apresentaram larga distribuição, nas 4 frações da extração sequencial. Ambos os elementos apresentam-se, em concentrações moderadas, na fração residual.

Apesar das baixas concentrações, o Cd apresenta alto potencial de contaminação em termos da disponibilidade, isso porque as maiores proporções desse metal estão associadas às primeiras etapas da extração sequencial em todos os sedimentos analisados.

Assim conclui-se que o rio Ribeira de Iguape sofre influência das atividades de mineração, pois no ponto de amostragem que está localizado abaixo das áreas de mineração e das usinas de beneficiamento, nota-se concentrações elevadas de Pb, Zn e Cu. O Pb e o Cd de acordo com as extrações sequenciais são os metais que estão mais associados com as frações trocáveis e carbonáticas.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BOURG, A. C. M. **Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility.** In: SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; MADER, P. (eds.) Heavy metals: problems and solutions. New York. Springer Verlag. p. 19-31. 1995.
- BOSCOV, M. E. G. **Geotecnia Ambiental.** Oficina de Textos. São Paulo. 248p. 2008.
- CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT – CCME. **Canadian sediment quality guidelines for protection of aquatic life.** 1995.
- CASSIANO, A. M. **Estudo da contaminação por metais na bacia do Rio Ribeira de Iguape (SP-PR): Estratégias para a remediação da área de disposição de rejeitos da mina do Rocha.** 2001. 159f. Tese (Doutorado em Ciências), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO (CETEC). **Situação dos recursos hídricos do Ribeira de Iguape e Litoral Sul.** São Paulo. CETEC. 1999. 213p.
- CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Avaliação dos níveis de contaminação por metais pesados e pesticidas organoclorados na água, ictiofauna e outros organismos aquáticos do complexo Estuarino – Lagunar de Iguape – Cananéia.** São Paulo: CETESB. 68p. 1986.
- COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DE IGUAPE E LITORAL SUL DOS RECURSOS HÍDRICOS DA UGRHI 11 (CBH-RB). **Relatório da situação dos recursos hídricos da UGRHI 11.** CBH-RB, 2013.
- CORSI, A. C. **Estudo da dispersão de metais pesados em águas e sedimentos de corrente a partir de mineralizações de chumbo-zinco-prata: o exemplo das jazidas Canoas, Perau e Barrinha (Vale do Ribeira, PR).** Tese de Mestrado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 139p. 1999.
- 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 de Doutorado – Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 1996.

- GUIMARÃES, V. **Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécie biomonitora – rio Ribeira de Iguape – SP.** São Paulo, Brasil. 2007. 160p. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo. São Paulo.
- GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. **Deteção de contaminantes em espécie bioindicadora (*Corbicula flumínea*) – rio Ribeira de Iguape – SP.** Revista Química Nova. v.31(7), p. 1696-1698, 2008.
- HANKANSON, L.; JANSSON, M. **Principles of lake sedimentology.** Berlin. Springer-Verlag. Heidelberg. 316p. 1983.
- HLAVAY, J.; PROHASKA, T.; WEISZ, M.; WENZEL, W.; STINGEDER, J. **Determination of trace elements bound to soils and sediments fractions.** Pure and Applied Chemistry, 2006.
- HOWARD J.L., VANDENBRINK W.J. **Sequential extraction analysis of heavy metals in sediments of variable composition using nitrilotriacetic acid to counteract resorption.** 1999. Department of Geology, Wayne State University, Detroit, 1999.
- INSTITUTO SOCIOAMBIENTAL - ISA. **Agenda socioambiental de comunidades quilombolas do Vale do Ribeira.** 2008.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY – IUPAC. **Heavy metals – a meaningless term?.** IUPAC Technical Report. Pure Appl. Chem. v.74 (5), p.793-807. 2002.
- KERSTEN, M.; FORSTNER, U. **Trace element speciation: Analytical methods and problems.** Boca Raton. 1989.
- KRISHNAMURTI, G.S.R; NAIDU, R. **Solid-solution speciation and phytoavailability of copper and zinc in soils.** Environmental Science and Technology, Easton. v. 135, 2002.
- LÃ, O.R. **Extratores sequenciais de metais pesados em solos.** Dissertação de Mestrado: UFRRJ, 161 p, 1998.
- LOPES, Jr. I. **Atlas geoquímico do Vale do Ribeira: Geoquímica dos sedimentos ativos de corrente.** São Paulo: CPRM, 77p. 2005.
- MA, Y.B.; UREN, N.C. **Transformations of heavy metals added to soil application of a new sequential extraction procedure.** 1998.

- MARTYN, K. **Mining and the freshwater environment**. Elsevier Science Publishers. England. 1988.
- McBRIDE, M. B. **Reactions controlling heavy metal solubility in soils** *Advances in Soil Science*, 56p. 1989.
- MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals in natural waters**. First Edition. NewYork. Springer Verlag. 267p. 1984.
- MORAES, R. P. **Transporte de chumbo e metais associados no rio Ribeira de Iguape, São Paulo**. Tese de Mestrado – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 94p. 1997.
- NOGUEIROL, R. C. **Extração sequencial e especiação de metais pesados, e emissão de gases do efeito estufa em Neossolo Litólico contaminado com resíduo rico em Ba, Cu, Ni, Pb e Zn**. Tese de Mestrado – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, USP, Piracicaba, 2008.
- RODRIGUES, L. C. V.; **Estudo da disponibilidade química de chumbo e arsênio em sedimentos de corrente e colunas de sedimentos no Vale do Ribeira – SP**. Tese de Doutorado – Universidade Federal Fluminense, UFF, Niterói, 2008.
- RODRIGUES, V. G. S.; FUJIKAWA, A.; ABESSA, D. M.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; SÍGOLO, J. B. **Uso do bivalve límico *Anodontites tenebricosus* (LEA, 1834) no biomonitoramento de metais do rio Ribeira de Iguape**. *Química Nova*. V. 35 (3). 454-459. 2012.
- ROON, V. M. **Availability, toxicity and uptake of heavy metal by marine invertebrates**. 1999. Department of Planning Working paper series. Auckland, New Zealand.
- SALOMONS, W. **Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention**. *Journal of Geochemical Exploration*, Elsevier Science, 52. p. 5-23. 1995.
- SALOMONS, W., FORSTNER, U., MADER, P. **Heavy metals: problems end solutions**. Berlim: Springer-Vergala, 1995.
- SAMPAIO, L. F. **Avaliação da liberação e toxicidade de metais em escória de fundição: o caso da Plumbum S/A de Adrianópolis (PR)**. Trabalho de graduação. EESC-USP, Instituto de Geotenia. São Carlos, 60p. 2011.

- SILVEIRA, L. M. A.; **Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em latossolos tratados com biossólidos**. Tese de doutorado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, USP. Piracicaba. 181p. 2012.
- SILVEIRA, M. L. A.; ALLEONI, L. R. F.; O'CONNOR, G. A.; CHANG, A.C. **Heavy metal sequential extraction methods: a modification for tropical soils**. Oxford. 2006.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals**. Analytical Chemistry. v.51. p.844-851. 1979.
- TESSLER, M.G. **Taxas de sedimentação holocênica na plataforma continental sul do estado de São Paulo**. Tese de Livre-Docência – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- THEODOROVICZ, A.; THEODOROVICZ, A. M. de G. **Atlas geoambiental: Subsídios ao planejamento territorial e à gestão ambiental da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape**. São Paulo, Brasil. 2007. CPRM. 2ª ed.rev. 91p.
- ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática – Princípios e aplicações**. RIMA. São Carlos. 2006. 478p.