

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
ENGENHARIA AMBIENTAL

GABRIEL DE OLIVEIRA RAMOS

ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO E BIODISPONIBILIDADE DE METAIS  
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SEDIMENTOS ALUVIONARES – RIO RIBEIRA  
DE IGUAPE

São Carlos

2018



GABRIEL DE OLIVEIRA RAMOS

ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO E BIODISPONIBILIDADE DE METAIS  
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SEDIMENTOS ALUVIONARES – RIO RIBEIRA  
DE IGUAPE

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

Orientadora: Prof. Dra. Valéria  
Guimarães Silvestre Rodrigues

São Carlos  
2018

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

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da  
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

R165a      Ramos, Gabriel de Oliveira  
             ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO E BIODISPONIBILIDADE DE  
METALIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SEDIMENTOS ALUVIONARES  
□ RIO RIBEIRA DE IGUAPE / Gabriel de Oliveira Ramos;  
orientadora Profa Dra Valéria Guimarães Silvestre  
Rodrigues. São Carlos, 2018.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --  
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de  
São Paulo, 2018.

1. Chumbo. 2. Zinco . 3. Extração Sequencial. 4.  
Índice de geoacumulação. 5. Fator de risco ecológico.  
6. Código de avaliação de risco. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

# FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Gabriel de Oliveira Ramos**

Data da Defesa: 28/05/2018

Comissão Julgadora:

Resultado:

**Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues (Orientador(a))**

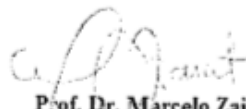
Aprovado

**Mariana Consiglio Kasemodel**

Aprovado

**Jacqueline Zanin Lima**

Aprovado



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



## AGRADECIMENTOS

Início meus agradecimentos destacando o papel central que meus pais, Cesar e Márcia, tiveram e têm em minha formação intelectual, moral e espiritual. Cada qual com suas potencialidades, souberam fazer de mim o melhor que eu poderia ser e, por isso, serei grato por toda a minha existência.

Aos meus irmãos, Rafael e Otávio, por sempre serem meu Norte, meus conselheiros, meus tutores, meus exemplos de vida, obrigado. Sei que enquanto olharmos uns aos outros com o carinho de um irmão, nossa família será sólida.

À minha companheira Luísa, por, ao longo destes 6 anos, ter sido meu refúgio, meu porto seguro, meu ombro amigo e ter encarado a meu lado etapas tão importantes da minha vida, meu carinho e sincero agradecimento. Que venham novas etapas e novos desafios, juntos.

Aos meus amigos Alexandre, Cunha e Gui, que têm sido, desde sempre e até quando Deus quiser, meus grandes amigos, verdadeiros irmãos que veem em minha família seus semelhantes, obrigado pela amizade e pelos momentos, os que já foram e que ainda estão por vir. Juntos seremos sempre mais fortes.

À nata da Ambiental 013: Alonsera, Bibi, Costela, Gari, Mensalão, Paródia, Prenha, Prego, Shot e Zé, obrigado por serem minha família em São Carlos, por darem sentido a tudo isso e pela amizade que sei que teremos por toda essa vida.

À República Open Beach, que me ensinou muito sobre a vida, obrigado pelo acolhimento, pelos ensinamentos, pela Julie, pelos churrascos, pelo lar e pelos amigos feitos.

À Prof. Dr. Valéria Guimarães, agradeço imensamente por, desde 2014, ter sido paciente, atenciosa, gentil e profissional na condução das disciplinas e na tutoria desta pesquisa. Obrigado pelo conhecimento transmitido e parabéns pelo exemplo de profissional da educação.

Por fim, gostaria de agradecer aos Profs. Drs. Marcelo Zaiat, Davi Gasparini, Wiclef Dymurgo, Victor Ranieri e Marcelo Montañó pela parceria, liderança e preocupação com as questões relacionadas ao aprendizado dos alunos e ao curso de Engenharia Ambiental da EESC-USP. Certamente vocês são alguns dos grandes responsáveis por estudarmos em um curso de excelência, em uma universidade espetacular.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de estudo (Processo: 2014/20153-9).





## RESUMO

RAMOS, G. O. **Análise da Contaminação e Biodisponibilidade de Metais Potencialmente Tóxicos em Sedimentos Aluvionares – Rio Ribeira de Iguape**. 2018. 89p. Monografia – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

O rio Ribeira de Iguape recebeu (principalmente entre os anos de 1945 e 1991) resíduos de mineração (rejeitos do beneficiamento e escória de fundição) enriquecidos em metais potencialmente tóxicos, nos estados do Paraná e São Paulo. Estudos realizados nas décadas de 1980 e início de 1990, indicaram altas concentrações de chumbo (Pb) nas águas e sedimentos do rio Ribeira de Iguape, em seus afluentes e no sistema estuarino lagunar Iguape-Cananéia. Com o passar dos anos, os níveis de contaminação no rio Ribeira de Iguape diminuíram consideravelmente, tanto nos sedimentos como na coluna d'água. Mesmo tendo ocorrido essa diminuição, no ano de 2012 foi constatada a incorporação de Pb por moluscos filtradores (*Corbicula fluminea* e *Anodonta tenebrosus*), bem como foram detectadas concentrações acima do Valor Orientador Canadense (TEL/PEL) para os sedimentos aluvionares coletados na porção entre Iporanga e Eldorado Paulista. Neste contexto, a finalidade da presente pesquisa foi de avaliar a contaminação por metais potencialmente tóxicos (Pb, zinco - Zn, cádmio - Cd, cromo - Cr, cobre - Cu e níquel - Ni) nos sedimentos aluvionares coletados entre Iporanga e Eldorado Paulista (em 7 pontos de amostragem: IE01, IE02, IE03, IE04, IE05, IE09 e ESB02), a partir do emprego do Índice de Geoacumulação ( $I_{geo}$ ), Fator de Risco Ecológico ( $E^i_r$ ) e Código de Avaliação de Risco (RAC). A biodisponibilidade foi determinada pelo emprego de extração sequencial (método de Tessier). Dos metais analisados, o Pb e Zn foram os que apresentaram maior concentração. O Cd ultrapassou os valores normatizados TEL/PEL, sendo esses próximos ao valor de *background*. O Pb ultrapassou os valores TEL/PEL e o de *background* para todos os pontos de amostragem, com exceção da amostra IE04 (valor próximo do limite PEL). O Cu e o Cr não ultrapassaram os valores orientadores TEL/PEL. O Zn só ultrapassou o valor TEL na amostra IE05. Desta forma, notou-se que os pontos mais comprometidos, no segmento Iporanga-Eldorado são, o IE05 por apresentar maior concentração total e o IE03 por apresentar o maior valor de RAC. Além disso, verificou-se que a forma predominante, tanto para o Pb como para o Zn, foi a ligada aos óxidos e hidróxidos de ferro (média mobilidade) e que, segundo a classificação  $I_{geo}$ , para a maioria das amostras, o Pb foi classificado como “poluição de moderada a forte” e o Zn como “poluição entre nula e moderada”. Segundo a classificação  $E^i_r$ , o Pb foi considerado, para algumas amostras analisadas, como “de moderado risco ecológico” e o Zn foi considerado como “de baixo risco ecológico”. Já quando se empregou o RAC, o Pb foi classificado como “de médio risco” e o Zn “de baixo risco”, o RAC considera as duas frações mais móveis obtidas no procedimento de extração sequencial. Portanto, conclui-se, que dos metais detectados no rio Ribeira de Iguape, no segmento entre Iporanga e Eldorado Paulista, o Pb é o metal mais disponível para a biota.

**Palavras-chave:** Chumbo, Zinco, Extração Sequencial, Índice de Geoacumulação, Fator de Risco Ecológico, Código de Avaliação de Risco.



## ABSTRACT

RAMOS, G. O. **Analysis of Contamination and Bioavailability of Potentially Toxic Metals in Alluvial Sediments – Ribeira de Iguape River**. 2018. 89p. Monografia – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

The Ribeira de Iguape River received (mainly between the years of 1945 and 1991) mining waste (beneficiation tailings and slag) enriched in potentially toxic metals. Studies conducted in the 1980s and early 1990s indicated high concentrations of lead (Pb) in the waters and sediments of the Ribeira de Iguape River, its tributaries, and the Iguape-Cananéia estuarine lagoon system. Over the years, the levels of contamination in the Ribeira de Iguape River have decreased considerably, both in sediments and in the water column. In spite of this decrease, in 2012 the incorporation of Pb by filtering molluscs (*Corbicula flumínea* and *Anodonta tenebriosus*) was verified, as well as concentrations above the Canadian Guidance Value (TEL/PEL) were detected for the alluvial sediments collected in the portion between Iporanga and Eldorado Paulista. In this context, the purpose of the present study was to evaluate the contamination by potentially toxic metals (Pb, zinc - Zn, cadmium - Cd, chrome - Cr, copper - Cu e nickel - Ni) in the alluvial sediments collected between Iporanga and Eldorado Paulista (at seven sampling points: IE01, IE02, IE03, IE04, IE05, IE09 and ESB02), from employment of the Geoaccumulation Index ( $I_{geo}$ ), Ecological Risk Factor ( $E^i_r$ ) and Risk Assessment Code (RAC). Bioavailability was determined by the use of sequential extraction (Tessier's method). Of the analyzed metals, Pb and Zn presented the highest concentration. Cd exceeded TEL/PEL standards, which are close to the background value. Pb exceeded the TEL/PEL and background values for all sampling points, except for sample IE04 (value close to the PEL limit). Cu and Cr did not exceed the TEL/PEL guideline values. Zn only exceeded the TEL value in sample IE05. In this way, it was noticed that the most compromised points, in the segment Iporanga-Eldorado are, IE05 because it presents higher total concentration and IE03 because it presents the highest value of RAC. In addition, it was found that the predominant form for both Pb and Zn was that attached to iron oxides and hydroxides (average mobility) and that, according to the  $I_{geo}$  classification, for most of the samples, Pb was classified as "pollution from moderate to strong" and Zn as "pollution between zero and moderate". According to the  $E^i_r$  classification, the Pb was considered, for some samples analyzed, as "of moderate ecological risk" and Zn was considered "of low ecological risk". Already when the RAC was used, the Pb was classified as "medium risk" and the "low risk" Zn, the RAC considers the two most mobile fractions obtained in the sequential extraction procedure. Therefore, it is concluded that of the metals detected in the Ribeira de Iguape River, in the segment between Iporanga and Eldorado Paulista, Pb is the most available metal for biota.

**Keywords:** Lead, Zinc, Sequential Extraction, Geoaccumulation Index, Potential Ecological Risk, Risk Assessment Code.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de localização da bacia do rio Ribeira de Iguape .....	23
Figura 2 - Efeito dos metais potencialmente tóxicos nos organismos devido à deficiência ou excesso de metais essenciais e não essenciais, respectivamente. ....	26
Figura 3 - Solubilidade dos metais potencialmente tóxicos em relação ao pH e Eh. ....	29
Figura 4 – Gráfico com distribuição de metais potencialmente tóxicos em várias fases da extração sequencial realizada em sedimentos. ....	39
Figura 5 - Mapa de localização dos pontos de coleta de sedimentos. ....	44
Figura 6 - Mesa agitadora NovaTécnica.....	45
Figura 7 – Centrífuga.....	46
Figura 8 - Extração sequencial – etapa 3 (aquecimento da mistura sedimento/solução em chapa aquecedora). ....	47
Figura 9 - Extratos obtidos na etapa 3 da extração sequencial. ....	47
Figura 10 - Gráfico da concentração de Cd nas amostras de sedimento aluvionares do rio Ribeira de Iguape.....	58
Figura 11 - Gráfico da concentração de Pb nas amostras de sedimento aluvionares do rio Ribeira de Iguape.....	59
Figura 12 - Gráfico da concentração de Cu nas amostras de sedimento aluvionar do rio Ribeira de Iguape.....	60
Figura 13 - Gráfico da concentração de Cr nas amostras de sedimento aluvionar do rio Ribeira de Iguape.....	60
Figura 14 - Gráfico da concentração de Ni nas amostras de sedimento aluvionar do rio Ribeira de Iguape.....	61
Figura 15 - Gráfico da concentração de Zn nas amostras de sedimento aluvionar do rio Ribeira de Iguape.....	62
Figura 16 - Gráfico da concentração de Cd em cada etapa da extração. ....	63
Figura 17 - Gráfico da concentração de Pb em cada etapa da extração sequencial. ....	64
Figura 18 - Gráfico da concentração de Cu em cada etapa da extração sequencial. ....	65
Figura 19 - Gráfico da concentração de Cr em cada etapa da extração sequencial.....	66
Figura 20 - Gráfico da concentração de Ni em cada etapa da extração sequencial.....	67

Figura 21 - Gráfico da concentração de Zn em cada etapa da extração sequencial. ....	68
Figura 22 - Gráfico da distribuição de Pb e Zn no sedimento do rio Ribeira de Iguape .....	69
Figura 23 - Gráfico do RAC das amostras estudadas para os metais Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn. .....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes, temperatura e tempo de reação utilizados nos métodos de extração sequencial de Tessier et al. (1979), Keller e Vedy (1994) e Miller et al. (1986). ....	34
Tabela 2 - Condições de operação para os métodos de extração sequencial: Tessier (1979), BCR (1993), Galán (1999) e Maiz-Short (2000).....	35
Tabela 3 - Fator de resposta à toxicidade de cada elemento estudado. ....	41
Tabela 4 - Classificação do Risco Ecológico Potencial ( $E_r^i$ ).....	41
Tabela 5 - Classificação do Índice de Geoacumulação ( $I_{geo}$ ). ....	42
Tabela 6 - Escala de risco gerado, conforme RAC.....	43
Tabela 7 - Valores de concentração de referência (background) para os metais estudados no sedimento do rio Ribeira de Iguape. ....	49
Tabela 8 - Resultado da etapa 1 da extração sequencial (concentração de metais potencialmente tóxicos na fração trocável). ....	50
Tabela 9 - Resultado da etapa 2 da extração sequencial (concentração de metais potencialmente tóxicos na fração ligada aos carbonatos).....	51
Tabela 10 - Resultado da etapa 3 da extração sequencial (concentração de metais potencialmente tóxicos na fração ligada aos óxidos e hidróxidos). ....	52
Tabela 11 - Resultado da etapa 4 da extração sequencial (concentração de metais potencialmente tóxicos na fração ligada à matéria orgânica e aos sulfetos). ....	54
Tabela 12 - Resultado da etapa 5 da extração sequencial (concentração de metais potencialmente tóxicos na fração residual). ....	55
Tabela 13 - Concentração dos metais potencialmente tóxicos nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape e Valores Orientados TEL/PEL para sedimentos.....	57
Tabela 14 - Valores de RAC para Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn. ....	70
Tabela 15 - Valores de $I_{geo}$ e $E_r^i$ calculados para Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn. ....	72

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Características dos principais extratores utilizados no método de Tessier et al. (1979) .....	37
--	----

## LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

<b>Ag</b>	Prata
<b>ANVISA</b>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<b>As</b>	Arsênio
<b>ATP</b>	Adenosina trifosfato
<b>Au</b>	Ouro
<b>Ba</b>	Bário
<b>BCR</b>	Community Bureau of Reference
<b>Ca</b>	Cálcio
<b>CCME</b>	Canadian Council of Ministers of the Environment
<b>Cd</b>	Cádmio
<b>CETESB</b>	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
<b>Cr</b>	Cromo
<b>Cu</b>	Cobre
<b>DAEE</b>	Departamento de Águas e Energia Elétrica
<b>DAM</b>	Drenagem Ácida de Mina
<b>Eh</b>	Potencial de oxi-redução
<b>E<sub>i</sub><sup>r</sup></b>	Fator de Risco Ecológico
<b>Fe</b>	Ferro
<b>Hg</b>	Mercurio
<b>IBRAM</b>	Instituto Brasileiro de Mineração
<b>I<sub>geo</sub></b>	Índice de Geoacumulação
<b>K</b>	Potássio
<b>Mn</b>	Manganês
<b>Mo</b>	Molibdênio
<b>Ni</b>	Níquel
<b>Pb</b>	Chumbo
<b>PEL</b>	Probable Effect Levels
<b>pH</b>	Potencial Hidrogeniônico
<b>RAC</b>	Código de Avaliação de Risco



<b>Sr</b>	Estrôncio
<b>TEL</b>	Threshold Effect Levels
<b>Z</b>	Número atômico
<b>Zn</b>	Zinco

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	20
2. JUSTIFICATIVA .....	22
3. OBJETIVOS .....	22
4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA.....	23
5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	25
5.1 METAL POTENCIALMENTE TÓXICO .....	25
5.2 METAL POTENCIALMENTE TÓXICO EM SISTEMAS AQUÁTICOS .....	27
5.3 MINERAÇÃO NA REGIÃO DO VALE DO RIBEIRA – CONTAMINAÇÃO NA BACIA DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE.....	30
5.4 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL .....	32
5.4.1 MÉTODO PROPOSTO POR TESSIER.....	36
5.5 AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO: $E^I_r$ , $I_{GEO}$ E RAC .....	40
6. MATERIAIS E MÉTODOS .....	43
6.1 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL .....	45
6.2 CÁLCULO DOS ÍNDICES.....	48
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
8. CONCLUSÕES.....	76
REFERÊNCIAS .....	78



## 1. INTRODUÇÃO

A atividade de mineração compreende as etapas de lavra e beneficiamento do minério (BOSCOV, 2008). A lavra corresponde ao processo de retirada do minério da jazida. Já o beneficiamento equivale ao tratamento visando preparar granulometricamente, concentrar ou purificar minérios por métodos físicos e/ou químicos (IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração, 2012). Neste contexto, os rejeitos do beneficiamento e o estéril são os resíduos sólidos mais importantes e característicos gerados durante a atividade de mineração (DIAS, 2001).

Denomina-se estéril todo o material sem valor econômico, extraído para permitir a execução da etapa de lavra (BOSCOV, 2008), normalmente esses materiais recobrem o corpo mineralizado e são removidos visando permitir a extração do minério. Já os rejeitos são os resíduos provenientes das operações de tratamento do minério (beneficiamento), geralmente realizados por via úmida.

Dependendo do tipo de minério extraído e tratado (minerais metálicos não ferrosos), pode vir a ocorrer à contaminação do meio, por exemplo, devido à disposição inadequada dos resíduos de mineração. Assim, as atividades de mineração e de processamento de minérios podem perturbar ou alterar os ciclos naturais dos elementos químicos no ambiente, ocasionando a acumulação de metais potencialmente tóxicos nas águas superficiais e subterrâneas, nos sedimentos, nos solos, na atmosfera e, conseqüentemente nos seres vivos (CUNHA, 2003).

Um exemplo da contaminação por metais potencialmente tóxicos gerada por resíduos de mineração de minérios metálicos não ferrosos em um sistema fluvial é o que ocorreu no rio Ribeira de Iguape. Esse sistema fluvial recebeu resíduos de mineração contendo concentrações elevadas de metais potencialmente tóxicos (em especial, Pb e Zn), principalmente entre os anos de 1945 e 1991 (GUIMARÃES, 2007). Pesquisas realizadas no rio Ribeira de Iguape durante o período de lançamento dos resíduos (década de 80) indicaram que a contaminação se estendeu desde a área de mineração (Alto Vale do Ribeira) até a sua foz, no complexo estuarino de Iguape-Cananéia, onde se observou elevada contaminação por Pb (CUNHA, 2003). Além do Pb, foram encontrados outros elementos químicos, tais como: arsênio (As), bário (Ba), Cd, Cu, Cr e Zn em elevadas concentrações e em diferentes compartimentos do rio (sedimento de fundo, material particulado em suspensão, biota e água).

Segundo Dinelli e Tateo (2001), os processos fluviais desempenham um papel fundamental no transporte e redistribuição de metais potencialmente tóxicos, seja em formas dissolvidas ou suspensas. Assim, os metais potencialmente tóxicos adicionados em um sistema fluvial por fontes naturais ou antrópicas, são transportados e redistribuídos entre as fases: aquosa, sedimentos aluvionares, sedimentos de corrente e material particulado em suspensão. Esses metais podem estar na forma particulada (suspensos ou sedimentados), coloidal ou dissolvida (JAIN; RAM, 1997).

Quando as águas fluviais se encontram em condições naturais, a carga suspensa e os sedimentos têm a importante função de reduzir a concentração de metais na água, principalmente por adsorção ou precipitação (JAIN; RAM, 1997). Assim, para uma avaliação histórica da contaminação em um sistema fluvial, emprega-se o sedimento aluvionar, pois esse representa diferentes épocas de deposição (GUIMARÃES, 2007).

Segundo o “Canadian Council of Ministers of the Environment” (CCME, 1995), os parâmetros PEL/TEL são utilizados para avaliar concentrações químicas a respeito de seus efeitos biológicos e são individualmente definidos como: TEL (Threshold effect levels) - apresenta o maior valor admissível antes de se causar danos ao ambiente e PEL (Probable effect levels) – apresenta o menor valor em que se gera interferências severas sobre o meio. Nos estudos realizados por Guimarães (2007) no rio Ribeira de Iguape, foi possível notar que o Pb e Zn estavam acima do *background*<sup>1</sup> regional nos sedimentos aluvionares coletados entre Iporanga e Eldorado Paulista (região com influência de todas as minas e da usina de beneficiamento), e que esses metais ultrapassaram os valores orientadores Canadense (TEL/PEL) para sedimentos, indicando enriquecimento antrópico, devido ao lançamento dos resíduos de mineração e das pilhas de rejeito e escórias depositadas nas margens do rio.

O emprego da concentração total para avaliar os efeitos potenciais da contaminação, implica que todas as formas do metal têm o mesmo impacto sobre o meio ambiente. A análise desta concentração apenas fornece uma indicação de sua significância ecotoxicológica, mas não informa sobre a sua disponibilidade para os organismos vivos (IAVAZZO et al., 2012). Segundo Salomons e Förstner (1995), a chave para o entendimento do fluxo dos metais nos ambientes aquáticos e terrestres, relacionado com sua toxicidade, é o fracionamento químico

---

<sup>1</sup> Amostra de *background* é a amostra coletada a montante da área contaminada e que apresenta, de uma certa forma, os valores naturais dos elementos ali presentes.

(extração sequencial). A extração sequencial, de forma indireta, fornece dados referentes a mobilidade e biodisponibilidade dos metais.

Desta forma, a presente pesquisa teve por finalidade determinar as formas químicas do Pb e Zn (como também do Cd, Ni, Cu e Cr) nos sedimentos aluvionares empregados na pesquisa realizada por Guimarães (2007). Para avaliar a contaminação, foi empregado Índice de Geoacumulação ( $I_{geo}$ ), Fator de Risco Ecológico ( $E_r^i$ ) e Código de Avaliação de Risco (RAC). Esses índices são muito utilizados na contaminação de metais em sedimentos (MÜLLER, 1969; HAKANSON, 1980; ISHIKAWA et al., 2009; PASSOS et al., 2011; NOWROUZI; POURKHABBAZ, 2014; ZHANG; LV, 2015; DARTEY; SARPONG, 2016; LIN et al., 2016; FERNANDES; POLETO, 2017).

## **2. JUSTIFICATIVA**

Vários trabalhos foram desenvolvidos na bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, contudo não houve abordagem detalhada referente ao fracionamento químico dos metais potencialmente tóxicos nos sedimentos aluvionares, bem como o emprego de índices para avaliar a contaminação desses sedimentos, justificando assim a presente pesquisa. Guimarães (2007) avaliou a concentração total dos metais potencialmente tóxicos nos sedimentos aluvionares do rio Ribeira de Iguape. Trabalhos como os de Moraes (1997), Sousa (2011), Guimarães (2012), avaliaram a concentração total dos metais nos sedimentos de corrente, sendo que nestes trabalhos não foi possível avaliar a disponibilidade destes metais para à biota. Os sedimentos aluvionares, também conhecidos na literatura como “*overbank*”, representam em parte, os depósitos mais antigos de sedimentação fluvial, e desta forma podem conter dados históricos da deposição dos resíduos lançados no rio Ribeira de Iguape, justificando assim, a escolha deste tipo de sedimento e do tipo de análise empregada nesta pesquisa.

## **3. OBJETIVOS**

O objetivo principal desta pesquisa foi de determinar as formas químicas dos metais potencialmente tóxicos (Pb, Zn, Cd, Cu, Cr e Ni), a partir do método de extração sequencial (Tessier et al., 1979), nos sedimentos aluvionares do rio Ribeira de Iguape, visando

determinar o grau de disponibilidade destes metais para a biota, bem como avaliar a contaminação a partir do emprego do Índice de Geoacumulação ( $I_{geo}$ ), Fator de Risco Ecológico ( $E^i_r$ ) e Código de Avaliação de Risco (RAC).

#### 4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

A bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, segundo Lopes Jr. (2005), localiza-se na região sudeste do Brasil, mais especificamente no sudeste de São Paulo e extremo nordeste do Paraná, ocupando uma área de aproximadamente 28.000 km<sup>2</sup> (Figura 1). A área de estudo está situada entre as latitudes 24 00'S e 24 45'S e longitudes 47 30'W e 49 30'W. O rio Ribeira de Iguape, conforme Guimarães (2007) possui uma extensão de aproximadamente 470 km, delimitado por sua nascente na vertente leste da Serra de Paranapiacaba (Paraná) e por sua foz no Oceano Atlântico (São Paulo).

Figura 1 - Mapa de localização da bacia do rio Ribeira de Iguape



Fonte: Portal EcoDebate (2013)

O clima da região, segundo Cunha (2003), pode ser classificado como subtropical úmido, o que favorece a ocorrência de chuvas do tipo frontal, de grande intensidade e duração, produzindo grandes volumes de deflúvio. Assim, essas características somadas às características morfológicas da bacia favorecem a ocorrência de grandes cheias. Segundo Departamento de Águas e Energia Elétrica - DAEE (1999), as cheias no rio Ribeira de Iguape são fenômenos naturais que ocorrem devido ao extravasamento da calha do rio em direção às suas várzeas, onde estão situados os bairros rurais, as cidades sedes dos municípios e a área mais produtiva da região.

Em termos litológicos, a bacia do rio Ribeira de Iguape é predominantemente estruturada por terrenos cristalinos antigos, apresentando ampla variedade de materiais geológicos, que podem ser agrupadas em três grandes domínios: A) rochas metamórficas pré-cambrianas; B) rochas cataclásticas predominantes na região, sobretudo em áreas acidentadas; C) rochas magmáticas representadas por corpos intrusivos graníticos, básicos e alcalinos e coberturas sedimentares cenozóicas que constituem os sedimentos inconsolidados e as rochas brandas (GUIMARÃES, 2012). De acordo com Campanha e Sadowski (1998) apud Cassiano (2001), a região do Vale do Ribeira é composta por rochas vulcanosedimentares e sedimentares oriundas do período Paleozóico e Mesoproterozóico. Por ser uma província metalogenética, há uma ampla variedade de minerais metálicos nessa região, desde ferrosos, metálicos não ferrosos e preciosos, como Pb, Zn, Ag (prata), Cu e Au (ouro), até minerais não metálicos industriais diversos, tais como calcário, granito, caulim, fosfato dolomítico, talco, feldspato, barita, fluorita, mica, mármore, areia e argila (COMPANHIA BRASILEIRA DE ALUMÍNIO - CBA, 2005 apud SECRETARIA DO ESTADO DA SAÚDE DO PARANÁ - SESA, 2008).

Quanto a pedologia, de acordo com Marques (2014), a região do Vale do Ribeira apresenta latossolos, cambissolos, podzólicos e litólicos. Na região de Eldorado Paulista, há a predominância de latossolos vermelho-amarelo álico, podzólico vermelho-amarelo, cambissolos e solos litólicos álicos.



## 5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

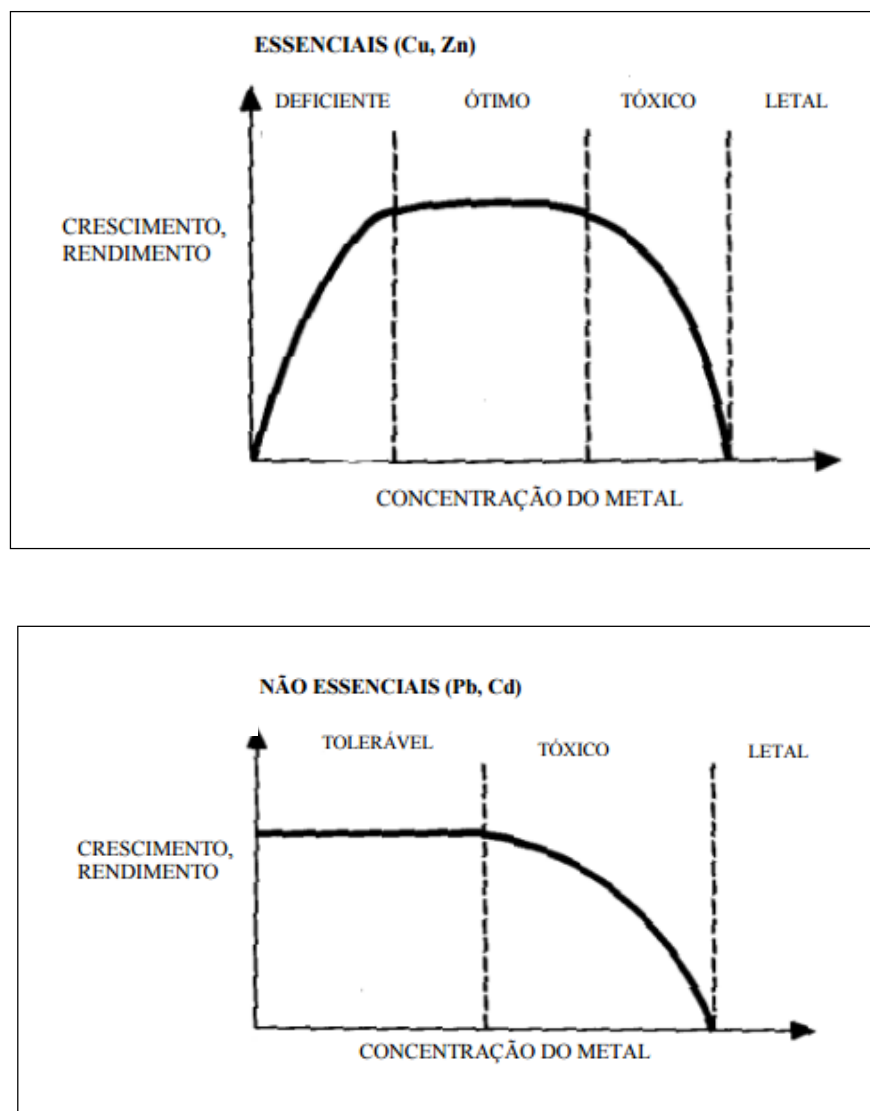
### 5.1 METAL POTENCIALMENTE TÓXICO

Segundo Yong e Mulligan (2003), os elementos que apresentam número atômico maior do que o do estrôncio (Sr) ( $Z=38$ ), são classificados como “metais pesados” e os mais comumente associados a atividades antropogênicas, como disposição de resíduos no solo e geração de resíduo químico lixiviado, são: Cu, Ni, Pb, Cr, Cd, mercúrio (Hg) e Zn. De acordo com Adriano (1986), o termo “metal pesado” é comumente associado aos elementos com densidade superior a  $5,0 \text{ g cm}^{-3}$ . Nos últimos anos, o termo “metal pesado” vem sendo substituído por “elemento traço” ou “metal potencialmente tóxico” ou “elemento potencialmente tóxico”.

Conforme Adriano (1986), os elementos traços, os quais eventualmente podem surgir como sinônimos de “metais pesados” ou “metais traços”, são classificados como elementos que ocorrem em sistemas naturais e perturbados em pequenas quantidades e que, quando presentes em concentrações suficientes, são tóxicos para os organismos vivos. Segundo Kabata-Pendias e Pendias (1984), o termo “elemento traço” não é claramente definido e faz referência aos elementos em que se verifica baixa abundância terrestre, normalmente abaixo de 0,1% ( $1.000 \text{ mg kg}^{-1}$ ), e que ocorre na matéria viva apenas em quantidades mínimas. Nessa definição não há uma delimitação conforme a densidade do elemento, e sim da baixa abundância terrestre, em se tratando dessa categoria de metais.

A definição de “elemento traço”, de forma geral, mesmo sendo mais apropriada que “metal pesado”, ainda não era totalmente aceita pela comunidade científica, para definir elementos como Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Ni, entre outros. Assim, mais recentemente, vem sendo adotado o termo “metal potencialmente tóxico”, que inclui metais essenciais e não essenciais à biota. Esses metais dependendo da concentração e da forma química, podem vir a causar danos ecológicos. Neste contexto, incluem-se os metais: Pb, Cd, Cr, Cu, Hg, (As), Ni, Zn, entre outros. A Figura 2 exhibe os efeitos à biota dos metais potencialmente tóxicos essenciais e não essenciais (FORSTNER; WITTMAN, 1983 apud MARTINS, 2012).

Figura 2 - Efeito dos metais potencialmente tóxicos nos organismos devido à deficiência ou excesso de metais essenciais e não essenciais, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Förstner e Wittman (1983) apud Martins (2012).

Os metais potencialmente tóxicos diferenciam-se dos demais elementos devido a sua tendência em formar ligações reversíveis com grande número de compostos e por não serem biodegradáveis. Assim, esses metais persistem no meio por um longo período de tempo, podendo ser transportados através da atmosfera, solos e água (LINDE et al, 1996 apud TOMAZELLI, 2003).

Os metais potencialmente tóxicos representam risco aos organismos, quando estão nas formas mais móveis, sendo assim, mais biodisponíveis e tóxicos para a biota (YONG;

MULLIGAN, 2003). Cada metal pode apresentar um efeito toxicológico específico sobre determinado ser vivo, sendo que isso depende da concentração e da forma química do elemento (VALLS; LORENZO, 2002). Segundo Costa et al. (2008), dentre os efeitos bioquímicos e fisiológicos provocados pelos agentes tóxicos (metais potencialmente tóxicos), destacam-se as modificações na permeabilidade das membranas celulares; interferência na produção de Adenosina Trifosfato (ATP); inibição reversível ou irreversível de enzima, entre outros. Ainda segundo esses autores, os contaminantes absorvidos podem ser retidos nos organismos, provocando efeitos deletérios, quando níveis elevados são atingidos. Esses efeitos deletérios, provocados pela ação dos contaminantes nos organismos, podem vir a se propagar pelos demais componentes dos ecossistemas.

Nem todo contaminante inorgânico está na forma móvel e disponível, de forma que a biodisponibilidade está associada, principalmente as seguintes questões: hidrogeologia do meio, mudanças na acidez do sistema, mudanças de força iônica no sistema, alterações no potencial de oxi-redução e formação de complexos (YONG; MULLIGAN, 2003).

## **5.2 METAL POTENCIALMENTE TÓXICO EM SISTEMAS AQUÁTICOS**

Os metais potencialmente tóxicos são introduzidos em sistemas aquáticos através de processos naturais, como intemperismo, erosão das rochas e erupções vulcânicas ou por fontes antrópicas (efluentes industriais, resíduos de mineração, entre outros) (FOSTER; CHARLESWORTH, 1996). A partir disso, os processos que afetam o destino dos poluentes neste sistema são divididos em 4 categorias: transporte (advecção, sedimentação, precipitação e dissolução), transformação (biomodificação), especiação química (equilíbrio ácido-base e sorção) e bioacumulação (SALOMONS; FORSTNER, 1995).

Os metais potencialmente tóxicos, depois de incorporados ao sistema aquático, segundo Guimarães (2007), podem ser transportados de duas maneiras: como espécies dissolvidas na água ou associados às partículas sólidas transportadas pelo rio (em suspensão ou arrastados como parte da carga do leito do rio).

Segundo Salomons e Forstner (1995), os metais potencialmente tóxicos podem ser encontrados em ambientes aquáticos não impactados e, em quantidades adequadas, muitos deles são nutrientes necessários para a vida aquática e saúde humana. Ainda segundo esses autores, alguns desses metais são encontrados em quantidades excedentes aos limites de

toxicidade, sendo isso associado às atividades antrópicas. Assim, tais autores concluem que deve ser feita uma distinção entre causas naturais e culturais (antrópicas) para contaminação por metais potencialmente tóxicos em sistemas aquáticos.

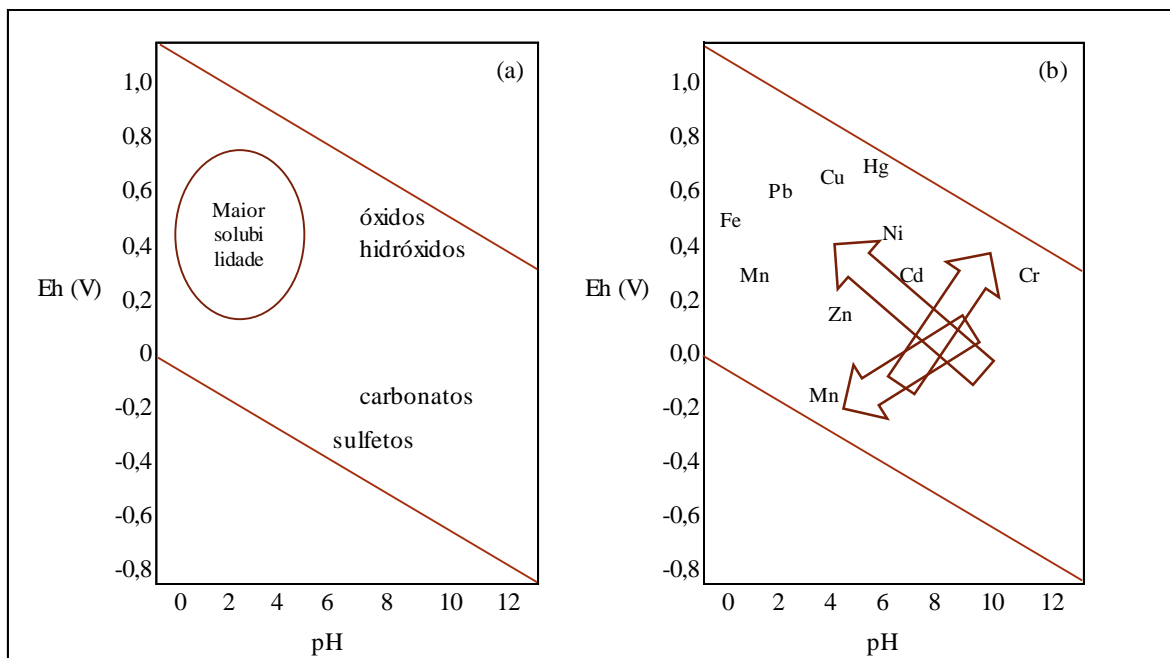
Kabata-Pendias e Pendias (1984) afirmam que os metais potencialmente tóxicos estão naturalmente presentes em ambientes aquáticos e suas fontes estão associadas tanto a processos naturais (intemperismo químico e erosão/transporte) como a atividades humanas (mineração de carvão e minérios e água residual de abastecimento público e industrial), de forma que o estudo da poluição aquática por tais elementos é um importante fator da saúde do meio ambiente.

Os metais potencialmente tóxicos, nos sistemas aquáticos, podem ser encontrados em diferentes formas químicas, conforme Förstner e Wittman (1983). Tais formas químicas dependem diretamente das condições do sedimento e da coluna d'água, bem como da interação entre estes dois compartimentos. Assim, os metais podem ser encontrados nas seguintes formas: fase trocável; associados com a superfície dos argilominerais; ligados aos óxidos de ferro (Fe) e manganês (Mn) e matéria orgânica; absorvidos na interface sólido/líquido mediante forças intermoleculares relativamente fracas; na fase oxidável, entre outras (TESSIER et al. 1979; FÖRSTNER; WITTMAN 1983).

A concentração e biodisponibilidade dos metais potencialmente tóxicos nos sedimentos dependem de diversos processos (BRYAN; LANGSTON, 1992), sendo exemplos de tais processos: a mobilização de metais na água intersticial (volume de água que ocupa espaços porosos, localizados entre as partículas de sedimentos) e sua especiação química; competitividade entre os metais existentes nos sedimentos (por exemplo, Cu e Ag; Zn e Cd) para locais de captação nos organismos e a influência da bioturbação (revolvimento e alteração de características do sedimento por animais e plantas), salinidade, potencial de oxi-redução e o pH.

Segundo Salomons e Stigliani (1995) apud Guimarães (2012), em linhas gerais a solubilidade de metais aumenta conforme a redução do pH, implicando que em meios ácidos a mobilidade destes metais será maior. A partir disso, os metais tornam-se mais biodisponíveis já que migram do sedimento para a coluna d'água, mediante diminuição do pH. A Figura 3, exibe a tendência de solubilidade de metais em função do pH e Eh (potencial de oxi-redução).

Figura 3 - Solubilidade dos metais potencialmente tóxicos em relação ao pH e Eh.



Fonte: adaptado de Forstner (1987) apud Salomons e Forstner (1995)

A maioria dos metais potencialmente tóxicos não existe em formas solúveis por muito tempo em ambientes aquáticos, de forma que estão presentes, principalmente, como coloides suspensos ou fixados por substâncias orgânicas e minerais (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984). Dessa forma, segundo os autores, sua concentração em sedimentos de fundo é um indicativo da poluição destes ambientes por tais metais.

Analogamente, segundo Dauvalter e Rognerud (2001), em um sistema aquático, os metais potencialmente tóxicos são rapidamente transferidos da coluna d'água para os sedimentos de fundo, de maneira que os sedimentos têm registrados em si o nível de contaminação causada ao longo de certo período de tempo. Segundo esses autores, áreas de deposição de sedimentos aluvionares são consideradas um banco de informações ambientais para o entendimento da contaminação, tornando os sedimentos uma fonte valiosa de informações ecotoxicológicas, por serem sedimentos antigos.

### **5.3 MINERAÇÃO NA REGIÃO DO VALE DO RIBEIRA – CONTAMINAÇÃO NA BACIA DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE**

A área de estudo corresponde ao rio Ribeira de Iguape, o qual está inserido na bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape. Segundo o Instituto Socioambiental (2008), tal bacia possui uma área de aproximadamente 28.306 km<sup>2</sup>, dos quais 39,5% correspondem ao Estado do Paraná e 60,5% ao Estado de São Paulo, abrigando uma população de 480 mil habitantes (PROJETO BRASIL DAS ÁGUAS - 7 RIOS, 2007).

O rio Ribeira de Iguape nasce no Estado do Paraná e possui sua foz no Estado de São Paulo, com aproximadamente 470 km de extensão. Os municípios pelos quais o rio passa são: Rio Branco do Sul, Cerro Azul, Doutor Ulysses, Adrianópolis, no Estado do Paraná; Itapirapuã Paulista, Ribeira, Itaóca, Iporanga, Eldorado, Sete Barras, Registro, Iguape, no Estado de São Paulo (PROJETO BRASIL DAS ÁGUAS - 7 RIOS, 2007). Segundo o projeto Cílios do Ribeira (2011), os municípios citados apresentam os piores indicadores socioeconômicos da região e possuem elevada dependência do rio Ribeira de Iguape, por exemplo, através da irrigação na agricultura e pesca, justificando a importância de estudos que analisem as condições das águas e do sedimento desse rio, de forma a prever possíveis impactos negativos sobre a população e o meio local e regional.

Entre os anos de 1918 e 1995, a produção mineral na região do Vale do Ribeira, principalmente Pb, foi de aproximadamente três milhões de toneladas, oriundas de nove minas de exploração distribuídas entre os Estados do Paraná (Panelas, Rocha, Barrinha, Perau, Canoas e Paqueiro) e São Paulo (Furnas, Lajeado e Espírito Santo) (CORSI; LANDIM, 2003). O primeiro registro formal de exploração econômica mineral na região advém da mina de Furnas, a qual foi responsável por produzir um minério composto por galena argentífera para a Espanha durante a Primeira Guerra Mundial (ROCHA, 1973 apud MARTINS, 2012).

Em 1945, entrou em operação, na área da mina Panelas, a empresa Plumbum S/A Indústria Brasileira de Mineração, a qual foi responsável pelo refino e fundição de todo minério de Pb produzido no Vale do Ribeira entre o período de 1945 a 1995 (GUIMARÃES, 2007). Tal empresa foi fundamental no entendimento do cenário de degradação ambiental do rio Ribeira de Iguape e de seu entorno, haja visto que, por aproximadamente 40 anos, a

empresa lançou diretamente no rio os resíduos provenientes do tratamento do minério, o que engloba escória de alto forno e rejeito do beneficiamento (GUIMARÃES, 2007).

A partir de 1991, os resíduos de mineração foram dispostos diretamente sobre o solo em uma área pertencente a empresa Plumbum, à 50 m do rio Ribeira de Iguape, no município de Adrianópolis (PR). A paralisação do lançamento destes resíduos no rio, a partir de 1991, se deu em virtude do surgimento de leis ambientais mais rigorosas (GUIMARÃES, 2007).

Segundo Raimondi (2014), atualmente, os resíduos de mineração encontram-se cobertos por uma fina camada não compactada de solo residual, de forma que, em algumas localidades, esse material ainda está exposto, ficando sujeito ao transporte mecânico e contato com fauna local, sendo o transporte agravado em períodos chuvosos. Recentemente, Kasemodel et al. (2016) estudaram a contaminação por metais potencialmente tóxicos nas porções superficiais do solo que ficou em contato direto com as escórias de fundição. Segundo as autoras, as camadas de solo em contato com a escória e as camadas que cobrem os resíduos de mineração apresentaram elevadas concentrações de Pb, Zn e Cd. Ainda, segundo essas autoras a área analisada apresenta risco para as pessoas e para os animais, principalmente no que diz respeito ao Cd, o qual excedeu os limites de concentração para quaisquer padrões de referências utilizados.

Assim, em consequência da má gestão e gerenciamento de resíduos de mineração no Vale do Ribeira, verifica-se uma série de estudos que evidenciaram o acúmulo de metais potencialmente tóxicos nos sedimentos do rio Ribeira de Iguape e porções de solo da região (CUNHA, 2003; CORSI; LANDIM, 2003; GUIMARÃES, 2007; RODRIGUES et al. 2012; RAIMONDI, 2014; KASEMODEL, 2016; BONNAIL, 2017). Corsi e Landim (2003) afirmam que em praticamente todas as áreas de mineração, em especial relacionada ao Pb na região do Vale do Ribeira, foi detectado um aporte descontrolado de metais potencialmente tóxicos (Pb, Zn, Cd, As, Cu, entre outros) nos sistemas de drenagem local e regional, com destaque para as minas Furnas, Rocha (EYSINK et al., 1991 apud CORSI; LANDIM, 2003), Perau, Canoas e Barrinha (MACEDO, 1993 apud CORSI; LANDIM, 2003).

Alguns trabalhos, indicaram que a contaminação no rio Ribeira de Iguape pela atividade de mineração atingiu o complexo estuarino lagunar Iguape-Cananeia (TESSLER et al., 1987; TESSLER et al., 2006; MAHIQUES et al., 2009; TRAMONTE et al., 2016; BONNAIL et al., 2017). Segundo Bonnail et al. (2017), ainda se verifica considerável

concentração de metais potencialmente tóxicos fortemente associados às fases móveis da matriz geoquímica, especialmente nas áreas mais próximas ao oceano, observando-se um deslocamento dos efeitos de contaminação à jusante, próximo do sistema estuarino Cananeia-Iguape.

## **5.4 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL**

Extração sequencial ou fracionamento químico é uma técnica que tem sido utilizada para definir a proporção do metal associado a cada componente da fase sólida do solo ou do sedimento (FERREIRA; SANTANA, 2012). Tal método consiste na separação química dos metais presentes no sedimento e/ou solo, baseado no princípio de que os metais contidos em um material sólido podem ser fracionados em formas químicas específicas e assim podem ser seletivamente extraídos pelo uso de reagentes apropriados, sendo esses geralmente eletrólitos inertes, ácidos fracos, agentes redutores, agentes oxidantes e ácidos minerais fortes (TESSIER et al., 1979; BACON; DAVIDSON, 2008).

A extração sequencial é realizada a partir da aplicação de uma série de extratores com aumento gradativo de força de extração, de forma que os metais sejam determinados em frações separadas, geralmente começando do reagente menos agressivo para o mais agressivo (DOMINGUES, 2009).

Na literatura estão disponíveis alguns procedimentos de extração sequencial, os quais possuem o desafio de vencer alguns problemas comuns relacionados ao próprio método, tais como: a seleção de reagentes que sejam efetivos e seletivos em solubilizar uma forma específica do elemento ou metal no sedimento; evitar e prever a (re)adsorção dos metais extraídos em outras fases, principalmente nas últimas extrações, as quais utilizam reagentes mais fortes; escolha correta da sequência de aplicação dos reagentes, entre outros (LA et al., 2003).

O método da extração sequencial proposto por Tessier et al. (1979) é o mais citado e utilizado na literatura entre todos os métodos de extração. Foi elaborado visando à determinação de metais potencialmente tóxicos em sedimentos, embora atualmente também seja utilizado para determinação do fracionamento químico de metais no solo. As frações a serem determinadas em tal método seguem a seguinte ordem: a) trocável; b) ligada aos



carbonatos; c) ligada aos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês; d) ligada à matéria orgânica e aos sulfetos; e) ligada a fase residual.

O método de extração sequencial proposto por Keller e Vedy (KELLER; VEDY, 1994) foi desenvolvido com base nos métodos de Tessier et al. (1979) e Shuman (1985). O aspecto que diferencia positivamente esse método dos demais é que esse subdivide a fração dos metais associados aos óxidos em dois tipos: os ligados aos óxidos de manganês e os ligados aos óxidos de ferro (LA et al., 2003).

O método Community Bureau of Reference (BCR) é bastante similar ao proposto por Tessier et al. (1979), diferenciando-se deste na primeira fração do método, em que ao invés de avaliar a fase trocável e a ligada aos carbonatos separadamente, ele o faz em conjunto na primeira fase (URE et al., 1993 apud ZIMMERMAN; WEINDORF, 2010). Esse método vem sendo empregado tanto para solo como para sedimento. Segundo Filgueiras (2002), o método BCR tenta reduzir o impacto de readsorção e da relação sólido-solução, já que existe a necessidade de melhoria na separação entre as fases sólido-líquido no fim da extração.

O método citado em Galán et al. (1999) possui similaridades com os procedimentos adotados em Tessier et al. (1979) e no BCR, embora tenha sido usado especificamente em solos e sedimentos severamente afetados por Drenagem Ácida de Mina (DAM) na Espanha, como no caso do rio Tinto. O uso inicial deste método apresentou maior precisão na extração de metais nos sedimentos e solos se comparado às técnicas de Tessier et al. (1979) e BCR (ZIMMERMAN; WEINDORF, 2010).

O método de “Short extraction” proposto por Maiz et al. (2000) foi comparado com o método de Tessier et al. (1979), esses autores concluíram que existe elevada correlação de dados para diferentes metais testados entre estes dois métodos (ZIMMERMAN; WEINDORF, 2010). Outro método derivado do Tessier et al. (1979) é a extração sequencial desenvolvida por Silveira et al. (2006). Silveira et al. (2006) propuseram uma técnica de extração sequencial para solos tropicais visando principalmente a extração dos óxidos de Mn, óxidos de Fe pouco cristalinos e óxidos de Fe cristalinos, uma vez que a maioria dos métodos propoem a extração dos óxidos de Fe e Mn em uma única etapa. Solos tropicais são ricos em óxidos de Fe e Mn.

As Tabelas 1 e 2 exibem os principais reagentes, pH, temperatura, tempo de reação e razão (solo:extrator) utilizados nas metodologias citadas.

Tabela 1 - Reagentes, temperatura e tempo de reação utilizados nos métodos de extração sequencial de Tessier et al. (1979), Keller e Vedy (1994) e Miller et al. (1986).

Método de extração	Código fração	Extrator principal	Reagente acompanhante	pH	T (°C)	t (h)	Solo: Extrator	Usado para a fração	Obs.
TESSIER	T1	MgCl <sub>2</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	-	7	ambiente	1	1:8	Solúvel	
	T2	CH <sub>3</sub> COOH 1 mol L <sup>-1</sup> + CH <sub>3</sub> COONa 1 mol L <sup>-1</sup>	-	5	ambiente	5	1:8	Trocável + adsorvida	
	T3	NH <sub>2</sub> OH.HCl 0.04 mol L <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> COOH 25% (v/v) + HNO <sub>3</sub> 0,02 mol L <sup>-1</sup>	2	96	6	1:20	Óxidos de ferro e manganês	
	T4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (m/v)	HNO <sub>3</sub> 20% (m/v) + CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> 3,2 mol L <sup>-1</sup>	2	85	5	1:16	Fração Orgânica	
	K1	H <sub>2</sub> O	-	7	ambiente	1	1:10	Solúvel em água	
KELLER	K2	NaNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	-	7	ambiente	1,25	1:10	Trocável em sal neutro	
	K3	NH <sub>2</sub> OH.HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	HNO <sub>3</sub> 0,01 mol L <sup>-1</sup>	2	ambiente	2	1:20	Óxido de manganês	
	K4	NH <sub>2</sub> OH.HCl 1 mol L <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> COOH 25% (v/v)	2	ambiente	4	1:20	Óxido de ferro	*
	K5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (m/v)	HNO <sub>3</sub> 0,02 mol L <sup>-1</sup>	<2	85	±7	1:13	Fração Orgânica	
MILLER	M1	H <sub>2</sub> O	-	7	ambiente	16	1:40	Solúvel em água	
	M2	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup>	-	7	ambiente	16	1:40	Trocável em sal neutro	
	M3	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,05 mol L <sup>-1</sup>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	<7	ambiente	16	1:40	Trocável específico	
	M4	CH <sub>3</sub> COOH 0,44 mol L <sup>-1</sup> +	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	2,5	ambiente	8	1:40	Ácido solúvel	
	M5	NH <sub>2</sub> OH.HCl 0,01 mol L <sup>-1</sup>	HNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	1	ambiente	0,5	1:40	Óxido de manganês	
	M6	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	-	±11	ambiente	24	1:40	Fração Orgânica	
	M7	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,175 mol L <sup>-1</sup> +	-	3,5	ambiente	4	1:40	Óxidos de ferro amorfo	Escuro
	M8	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,175 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	-	3,5	85	3	1:40	Óxido de ferro cristalino	Em presença de luz ultravioleta

T - temperatura; t - tempo; \* solos com mais ferro, mais reagente.

Fonte: adaptado de LA et al. (2003)

Tabela 2 - Condições de operação para os métodos de extração sequencial: Tessier (1979), BCR (1993), Galán (1999) e Maiz-Short (2000).

	Tempo	Temperatura	Quantidade	Tessier	Tempo	Temperatura	Quantidade	BCR
				1g 1 mol MgCl <sub>2</sub> pH 7 ou 1 mol NaOAc pH 8.2				1g
Trocável	1 h	agitação contínua	8 mL		16 h	22 °C ± 5° c/agitação constante	40 mL	0,11 mol CH <sub>3</sub> COOH
Ligada a Carbonatos	5 h	agitação contínua	8 mL	1 mol NaOAc pH 5 c/ácido acético				
Ligada a Óxidos de Ferro e Manganês	6 h		20 mL	0,3 mol Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0,175 mol citrato de Na + 0,025 mol citrato de H	16 h	22 °C ± 5° c/agitação constante	40 mL	0,1 mol NH <sub>2</sub> OH.HCl pH 2 com HNO <sub>3</sub>
		96°C ± 3 agitação ocasional	20 mL	0,04 mol NH <sub>2</sub> OH.HCl em 25% (v/v) HOAc				
Ligada a Matéria Orgânica	2 h	85°C ± 2 agitação ocasional	3 mL	0,02 mol HNO <sub>3</sub>	1 h	temperatura ambiente c/ agitação	10 mL	8,8 mol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pH 2-3
		85°C ± 2 agitação intermitente	5 mL	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pH 2 com HNO <sub>3</sub>				
	30 min	agitação contínua	3 mL	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pH 2 com HNO <sub>3</sub>	1 h	85 °C	10 mL	vol. reduzido para menos que 3 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pH 2-3 vol. reduzido para 1 mL
			5 mL	3,2 mol NH <sub>4</sub> OAc em 20% (v/v) HNO <sub>3</sub> diluído para 20 mL				
					16 h	22 °C ± 5° c/agitação constante	50 mL	1 mol NH <sub>4</sub> OAc pH 2w/HNO <sub>3</sub>
Residual			1 mL	HF-HClO <sub>4</sub> 5:1 HF-HClO <sub>4</sub> 10:1 HClO <sub>4</sub> 12N.HCl				HF.HNO <sub>3</sub> HClO <sub>4</sub>
	Tempo	Temperatura	Quantidade	Maiz-Shot	Tempo	Temperatura	Quantidade	Galán
				3 g 0,01 mol CaCl <sub>2</sub>				0,5 g
Trocável	2 h	Temp. ambiente suspender sob agitação	10 mL		1 h	20 °C c/agitação contínua	35 mL	1 M NH <sub>4</sub> OAc pH 5
Ligada a carbonatos	4 h			0,005 mol DTPA				
Ligada a óxidos de Ferro e Manganês		Temp. ambiente		0,01 mol CaCl <sub>2</sub> +	6 h	96 °C agitação manual a cada 30 min	20 mL	0,4 M NH <sub>2</sub> OH.HCl em CH <sub>3</sub> COOH 25%
			2 mL	0,1 mol TEA pH 7,3				
Ligada a matéria orgânica					2 h	85 °C c/ agitação manual a cada 30 min	3 mL	0,2 M HNO <sub>3</sub>
					3 h		5 mL	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 2
					30 min	agitação contínua	3 mL	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Residual				água regia- ácido HF	2 h		5 mL	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
							10 mL	HF, HNO <sub>3</sub> , HCl 10:3:1

Fonte: adaptado de Zimmerman e Weindorf (2010).

Segundo Arain et al. (2008), o problema dos métodos de extração sequencial é que eles se dão mediante consumo considerável de tempo, de forma que eles têm sido menos utilizados em análises rotineiras. Nesse sentido, verifica-se o desenvolvimento de

procedimentos alternativos aos convencionais, a exemplo do procedimento BCR (composto por 3 etapas), em que foram desenvolvidos processos como agitação ultrassônica (US) e aquecimento em micro-ondas (MW) (ARAIN et al., 2008).

Conforme Tessier et al. (1979), o processo de extração sequencial, embora consuma mais tempo, acaba fornecendo informações detalhadas sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e físico-química, mobilização e transporte dos metais potencialmente tóxicos.

Contudo, segundo Filgueiras et al. (2002), um problema considerável nesta técnica é que cada um dos extratores utilizados nos métodos afeta os componentes do solo e/ou sedimento de uma forma diferente, variando a partir do tipo e ordem de uso do extrator, a duração do processo, a relação sólido/líquido e procedimentos de preparo e conservação de amostras. Por conta disso, alguns autores têm recomendado o uso de outras técnicas para identificação da associação de metais potencialmente tóxicos às parcelas do solo e/ou sedimento (BEESLEYE; MARMIROLI, 2011 apud ARENAS-LAGO et al., 2014; CERQUEIRA et al., 2011, 2012 apud ARENAS-LAGO et al., 2014).

#### **5.4.1 MÉTODO PROPOSTO POR TESSIER**

Na fase trocável, tem-se a ocorrência de metais fracamente adsorvidos retidos na superfície sólida por interações eletrostáticas relativamente fracas e metais que podem ser liberados através de processos de troca iônica. Sais neutros como  $MgCl_2$ ,  $KNO_3$  ou mesmo  $NH_4OAc$ , são comumente utilizados para extrair os metais nesta etapa do procedimento de extração sequencial, por deslocamento dos sítios de adsorção (URE; DAVIDSON, 2001 apud FERREIRA; SANTANA, 2012).

Na fração ligada aos carbonatos, os metais são precipitados ou co-precipitados com carbonatos, os quais são um importante adsorvente para muitos metais quando a matéria orgânica e os óxidos de ferro e manganês são menos abundantes no sistema aquático (LI et al., 2001).

Na terceira fração, os óxidos e hidróxidos de manganês e ferro são extraídos juntos. A extração desses óxidos, presentes como camada superficial de minerais ou como partículas, pode ocorrer pelos seguintes mecanismos, ou pela combinação dos mesmos: co-precipitação;

adsorção; formação de complexo superficial; troca iônica; e penetração no retículo cristalino (HALL et al., 1996).

Na fração ligada a matéria orgânica, os oxidantes mais comuns são peróxido de hidrogênio em ácido moderado, NaOCl em pH = 9,5; Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em pH = 9,5; e K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Em geral, o peróxido de hidrogênio aquecido é o reagente mais usado para dissolver a matéria orgânica, pois promove um ataque efetivo e produz uma alteração mínima nos silicatos (HOWARD; VANDENBRINK, 1999 apud FERREIRA; SANTANA, 2012).

A última fase (residual) é constituída por minerais primários e secundários contendo metais no retículo cristalino. Sua extração é alcançada através de digestão com ácidos fortes, tais como HF, HClO<sub>4</sub>, HCl e HNO<sub>3</sub>. Conforme abordado em Kasemodel (2017), na maioria dos laboratórios não é mais permitido o uso de HF para a extração da fase residual, nesse caso, atualmente é empregado o reagente água régia (mistura de ácido nítrico com ácido clorídrico).

A partir de tais informações e com base em Stewart (1989), no Quadro 1 são apresentadas informações a respeito dos principais reagentes utilizados nas etapas de extração sequencial, para o método proposto por Tessier et al. (1979).

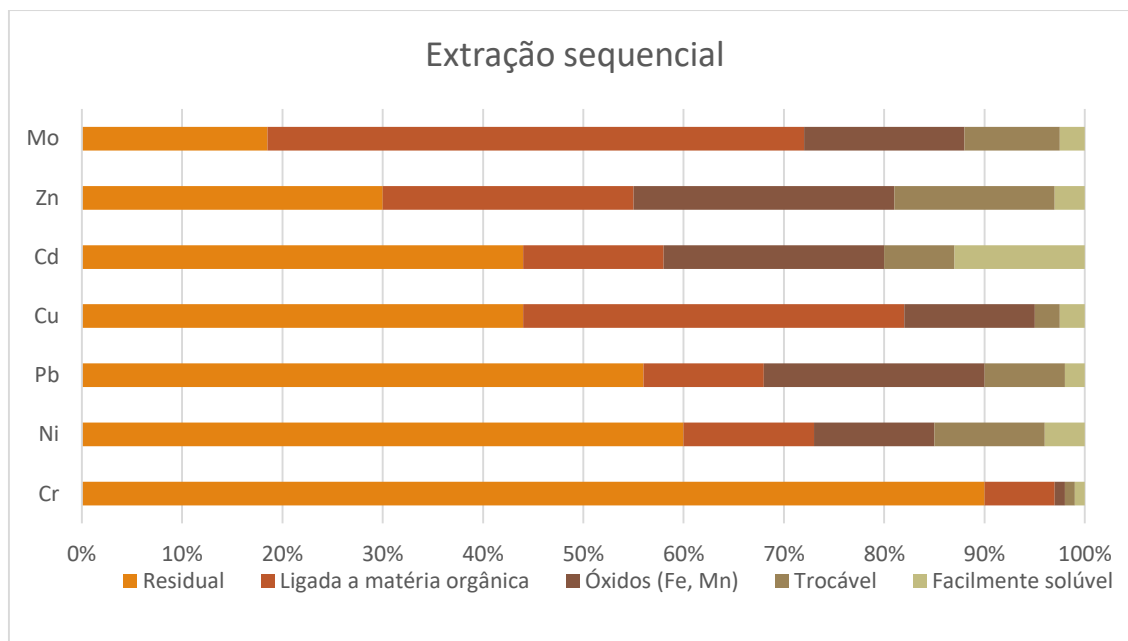
Quadro 1 - Características dos principais extratores utilizados no método de Tessier et al. (1979).

Fase	Extrator e suas características
1	MgCl <sub>2</sub>
	Os reagentes associados a sais simples agem como fontes de cátions para deslocar metais potencialmente tóxicos associados a compostos orgânicos ou inorgânicos.
2	Acetatos (NaOAc e NH <sub>4</sub> OAc)
	Os acetatos têm sido usados para medir a capacidade de troca catiônica do solo ou sedimento, de forma que se verifique a capacidade de troca de íons de metais potencialmente tóxicos em outros materiais.
3	NH <sub>2</sub> OH.HCl
	O cloreto de hidroxilamônio, entre pH 1 e 2, é um agente redutor moderado comumente utilizado para imobilizar metais potencialmente tóxicos adsorvidos. Sua eficiência aumenta com temperatura e acidez.
4	HNO <sub>3</sub>
	Além de ser um ácido, este composto é um agente oxidante. Quando utilizado no processo de extração sequencial, normalmente consta nas últimas etapas, para dissolver os grupos de compostos resistente aos extratores precedentes.
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
5	O peróxido de hidrogênio é comumente utilizado em condições de baixo pH e tem como objetivo destruir matéria orgânica e consequentemente liberar os metais potencialmente tóxicos retidos por esses compostos.
	HCl
5	Tem sido utilizado para extrair cátions trocáveis e tem-se verificado o deslocamento de Cd, Co e Zn adsorvidos em óxidos de ferro e manganês, carbonatos ou matéria orgânica em decomposição.

Fonte: Adaptado de Stewart (1989)

Na Figura 4, é possível identificar a distribuição dos metais potencialmente tóxicos nas diferentes etapas do processo de extração sequencial em solos, conforme Salomons et al. (1995). Essa distribuição, segundo Salomons e Forstner (1980) apud Salomons et al. (1995) é similar a encontrada para sedimentos.

Figura 4 – Gráfico com distribuição de metais potencialmente tóxicos em várias fases da extração sequencial realizada em solos. Distribuição similar a essa tem sido achada para sedimento.



Fonte: adaptado de Salomons et al. (1995).

Conforme Figura 4, nota-se que cada metal apresenta uma forma química predominante. No caso do molibdênio (Mo), nota-se predominância deste elemento na fração ligada à matéria orgânica, (4ª fase da extração sequencial). Para o Zn, nota-se predominância nas frações 5, 4 e 3 da extração sequencial as quais, segundo a metodologia utilizada, são classificadas como: residual, ligada a matéria orgânica e ligada aos óxidos de Fe e Mn, respectivamente. Para o Cd, observa-se predominância da fração residual (fase 5) e ligada a óxidos de Fe e Mn (fase 3), além de, ao contrário dos outros metais, apresentar, dentre todos os metais, a maior parcela ligada a fração facilmente solúvel em água (fase 1). O Cu está ligado à fração residual (5) e a fração ligada à matéria orgânica (4). O Pb está ligado a fração residual (5) e a fração ligada aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (3). O Ni está ligado predominantemente à fração residual (5), embora apresente parcelas aproximadamente iguais ligadas a matéria orgânica (4), óxidos de Fe e Mn (3) e fração trocável (2). O Cr apresenta-se predominantemente ligado a fração residual.

Com base em tais informações, identifica-se o método de extração sequencial como ferramenta de grande importância no tratamento de análises de contaminação de solo e sedimentos por metais potencialmente tóxicos, já que possibilita o entendimento das relações

entre as formas químicas e os diferentes compartimentos do solo (THOMASI et al., 2014). Ainda, segundo o autor, como a mobilidade de tais metais em solos e sedimentos depende da forma físico-química da associação metal/sólido, torna-se fundamental conhecê-las, a fim de se prognosticar e simular eventos futuros em determinados locais.

Embora o método de extração sequencial seja fundamental pois permite o cálculo dos valores de concentração de metais potencialmente tóxicos para formas químicas específicas (BACON; DAVIDSON, 2008), ressalta-se a necessidade de se analisar o comportamento de bioindicadores frente a essas concentrações, já que, segundo Tomazelli (2003), a utilização destes é de fundamental importância como complemento em análises de água e sedimento, de forma que seja a única maneira de se determinar a biodisponibilidade de poluentes. Assim, é imprescindível que seja feita correlação entre características dos poluentes, o ambiente em que se inserem e a biota local.

## 5.5 AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO: $E^i_R$ , $I_{GEO}$ E RAC

Com o objetivo de desenvolver uma ferramenta de diagnóstico visando controle de poluição, Hakanson (1980) desenvolveu o conceito de Risco Ecológico Potencial ( $E^i_r$ ), a partir do qual pode-se estimar o risco ecológico associado a contaminações em sedimentos pelos metais mercúrio (Hg), Cd, Pb, As, Cr, Cu e Zn.

Segundo o autor Hakanson (1980),  $E^i_r$  pode ser representado pela equação 1:

$$E^i_r = T^i_r \frac{C^i_{o-1}}{C^i_n} \quad [\text{Eq. 1}]$$

Onde,

$C^i_n$  representa o valor de referência,  $C^i_{o-1}$  a média da concentração da substância (i) e  $T^i_r$  o fator de resposta à toxicidade da substância (i), conforme Tabela 3.



Tabela 3 - Fator de resposta à toxicidade de cada elemento estudado.

<b>Metal</b>	<b>Tr</b>
Cd	30
Pb	5
Cu	5
Cr	2
Ni	5
Zn	1

Fonte: Hakanson (1980)

Em seu cálculo, esse índice leva em consideração a concentração de dada substância e a toxicidade da mesma, e tem sido utilizado em inúmeros estudos de avaliação de risco de metais potencialmente tóxicos para a biota, em solos e sedimentos (QIU, 2010; ZHU et al., 2010; JIANG et al., 2014; KASEMODEL et al., 2016; YANG et al., 2016).

Segundo Hakanson (1980), o risco ecológico potencial pode ser classificado de acordo com a Tabela 4:

Tabela 4 - Classificação do Risco Ecológico Potencial ( $E_r^i$ ).

<b><math>E_r^i</math></b>	<b>Descrição do índice <math>E_r^i</math></b>
$E_r^i < 40$	Baixo
$40 \leq E_r^i < 80$	Moderado
$80 \leq E_r^i < 160$	Considerável
$160 \leq E_r^i < 320$	Alto
$E_r^i > 320$	Muito alto

Fonte: Hakanson (1980)

Outro conceito amplamente utilizado em estudos de contaminação por metais potencialmente tóxicos é o Índice de Geoacumulação ( $I_{geo}$ ), desenvolvido por Müller (1969) para avaliar contaminação em sedimentos. Em seu cálculo, é considerada a razão entre a concentração de determinada substância ou elemento e um valor de referência, de forma a se

mensurar a variação entre ambos. Segundo Müller (1969), o cálculo pode ser representado pela Equação 2:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{Cn}{1,5 Bn} \quad [\text{Eq. 2}]$$

Onde,

Cn é a concentração de metal na amostra, Bn o valor de *background* no solo e/ou sedimento.

A respeito do valor de *background*, segundo Loska et al. (2013), este é aumentado em 1,5 vezes (fator de correção adicionado na Equação 2), a fim de se evitar interferência nos cálculos do  $I_{geo}$  devido, principalmente, a variações naturais de concentração ou influência antropogênica de baixa expressividade.

Segundo Muller (1969), o  $I_{geo}$  pode ser classificado de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5 - Classificação do Índice de Geoacumulação ( $I_{geo}$ ).

$I_{geo}$	Classe	Descrição das classes de $I_{geo}$
0	0	Não poluído
0 – 1	1	Não poluído a moderadamente poluído
1 – 2	2	Moderadamente poluído
2 – 3	3	De moderadamente a fortemente poluído
3 – 4	4	Fortemente poluído
4 – 5	5	De fortemente a muito fortemente poluído
>5	6	Muito fortemente poluído

Fonte: Muller (1969)

Embora inicialmente tenha sido proposto por Müller (1969) para análise de contaminação por metais potencialmente tóxicos em sedimento, segundo Loska et al. (2013), o  $I_{geo}$  mostrou-se assertivo também na análise de contaminação em solo, justificando sua grande difusão em estudos nesta temática (ZHU et al., 2010; LOSKA et al., 2013; ZHANG e LV, 2015; KASEMODEL et al., 2016; YANG et al., 2016).

O Código de Avaliação de Risco (RAC), proposto por Perin et al. (1986), mede o risco usando a porcentagem do metal potencialmente tóxico associado com o solo e/ou sedimentos nas frações trocável e carbonática (obtidas nos ensaios de extração sequencial), de forma a se avaliar o risco ecológico potencial considerando-se as frações móveis, e portanto, mais biodisponíveis (KASEMODEL et al., 2016). Além disso, segundo Passos et al. (2010), nestas fases os metais são fracamente ligados aos sedimentos, apresentando elevado risco ambiental, já que se mostram mais disponíveis aos sistemas aquáticos.

Na Tabela 6, segue classificação RAC extraída de Lu et al. (2015) apud Kasemodel et al. (2016).

Tabela 6 - Escala de risco gerado, conforme RAC.

RAC	
%	Risco
<1%	Nenhum
1-10%	Baixo
11-30%	Médio
31-50%	Alto
>50%	Muito alto

Fonte: Fonte: Lu et al. (2015) apud Kasemodel et al. (2016)

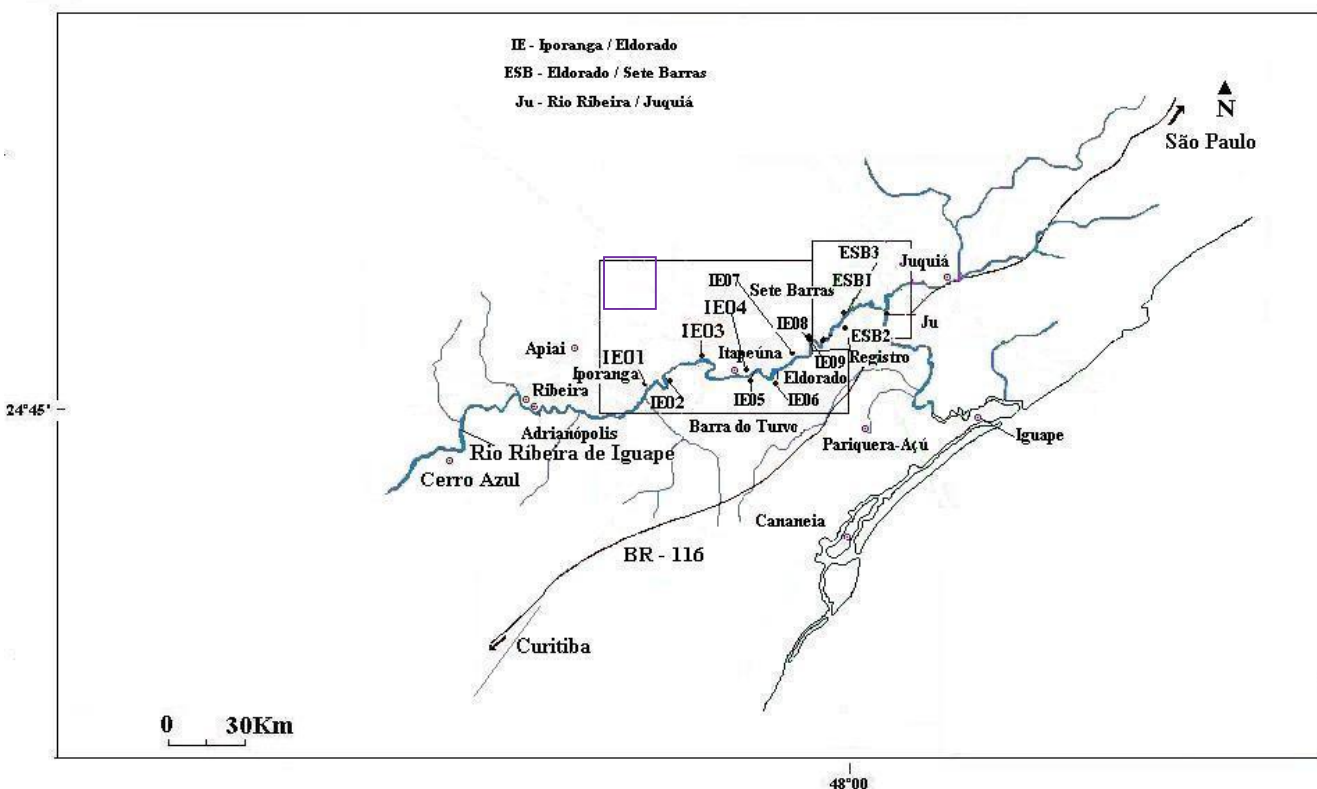
## 6. MATERIAIS E MÉTODOS

A campanha de campo envolvendo a coleta de sedimento aluvionar foi realizada no Médio Vale do Ribeira, no ano de 2003, compreendendo os municípios de Iporanga, Eldorado Paulista e Sete Barras. Essas amostras foram empregadas na pesquisa realizada por Guimarães (2007).

Esses sedimentos foram amostrados em dois segmentos do rio Ribeira de Iguape (Iporanga-Eldorado IE e Eldorado-Sete Barras ESB). Estes segmentos foram escolhidos em decorrência da facilidade no acesso e também, por se tratar de uma região com menor gradiente hidráulico o que possibilita a deposição de materiais proveniente do Alto e Médio curso do rio Ribeira de Iguape (GUIMARÃES, 2007).

A coleta foi realizada com tubo de PVC de aproximadamente 1,0 m de comprimento, tampa de PVC e marreta de borracha. O perfil gerado em cada ponto de amostragem foi sub-amostrado no campo em topo, meio e base (GUIMARÃES, 2007). A Figura 5 exibe o mapa de localização dos pontos de amostragem.

Figura 5 - Mapa de localização dos pontos de coleta dos sedimentos aluvionares.



Fonte: Guimarães (2007)

Para a presente pesquisa, foram empregados os sedimentos aluvionares coletados nos pontos de amostragem IE01, IE02, IE03, IE04, IE05, IE09 e ESB02 (amostras de topo). Estas amostras foram submetidas à secagem a 40°C até massa constante, homogeneização e quarteamento.

Nas amostras acima listadas foram realizadas extrações sequenciais de acordo com a metodologia de Tessier et al. (1979). Com os valores de concentração total dos metais potencialmente tóxicos, calculados a partir da soma dos valores das etapas da extração sequencial, foram calculados o  $I_{geo}$ ,  $E_r^i$  e o RAC.

## 6.1 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

A extração sequencial baseia-se no particionamento das espécies químicas dos metais, extraídas sequencialmente, com a utilização de reagentes apropriados. De acordo com o método de Tessier et al. (1979), a massa de amostra utilizada foi de aproximadamente 1,0 g (massa seca), e os procedimentos empregados para a separação de cada etapa foram:

**Etapa 1** (Fase Trocável): As amostras de sedimentos aluvionares foram extraída com  $\text{MgCl}_2$  (pH 7 e concentração 0,5M) durante uma hora, em agitação constante (Figura 6) e temperatura ambiente. Após 1 hora de agitação, os tubos foram retirados do agitador e foram colocados em uma centrífuga Quimis (Figura 7), por cerca de 10 minutos. Retirando-se os tubos da centrífuga, a fase líquida de cada tubo foi removida via pipeta e adicionada em uma proveta. Foi adicionado 8 mL de água deionizada, na solução final. Desta forma, o volume final de cada solução nesta etapa da extração foi de 16 mL.

Figura 6 - Mesa agitadora NovaTécnica.



Fonte: Autor

Figura 7 – Centrífuga.



Fonte: Autor

**Etapa 2** (Fase Ligada aos Carbonatos): O resíduo da fase anterior foi lavado com água deionizada. Após este procedimento o mesmo foi agitado continuamente, durante 5 horas, à temperatura ambiente, juntamente com 1M NaOAc (pH ajustado para 5,0 com HOAc). Em seguida, analogamente à etapa 1 da extração sequencial, os tubos foram colocados na centrífuga e lá deixados por mais 10 minutos. Retirando-se os tubos da centrífuga, a fase líquida de cada tubo foi retirada via pipeta e adicionada em uma proveta. Foi adicionado 8 mL de água deionizada, na solução final. Desta forma, o volume final de cada solução nesta etapa da extração foi de 16 mL.

**Etapa 3** (Fase Ligada aos Óxidos e Hidróxidos): O resíduo da fase anterior foi lavado com água deionizada. Foi adicionado 0,04M de  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  [em 25% (v/v) de HOAc] ao resíduo obtido na etapa 2 da extração sequencial. Esse procedimento foi realizado à  $96^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$  em chapa aquecedora (Figura 8) com agitação ocasional (Figura 6). Este procedimento teve duração de 6 horas. As amostras foram centrifugadas por 10 minutos. O sobrenadante foi retirado e colocado em frascos de polietileno. Essa solução foi completada com água deionizada até o volume de 40 mL (Figura 9).

Figura 8 - Extração sequencial – etapa 3 (aquecimento da mistura sedimento/solução em chapa aquecedora).



Fonte: Autor

Figura 9 - Extratos obtidos na etapa 3 da extração sequencial.



Fonte: Autor

**Etapa 4** (Fase Ligada a Matéria Orgânica e aos Sulfetos): O resíduo da fase anterior foi lavado com água destilada. Ao resíduo da etapa anterior (lavado) foram adicionados 0,02M de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (com pH 2) e então esses foram aquecidos (chapa aquecedora) progressivamente a  $85^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  durante 2 horas, com agitação ocasional. Posteriormente, uma segunda alíquota de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (com pH 2) foi adicionada, essa mistura foi novamente

aquecida a  $85 \pm 2^{\circ}\text{C}$ , com agitação intermitente, por 3 horas. Após o esfriamento, foi adicionada 3,2M de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  [em 20% (v/v) de  $\text{HNO}_3$ ], seguido por diluição até um volume final de 40 mL com água deionizada. Esta mistura foi então agitada continuamente por 30 minutos. Segundo Tessier et al. (1979), a adição de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  deve ser realizada visando evitar a adsorção de metais extraídos para o resíduo oxidado.

A agitação das amostras foi realizada em mesa agitadora Novatécnica® (15 rpm). Todos os procedimentos empregados neste ensaio foram realizados no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC – USP.

**Etapa 5** (Fase residual): O resíduo resultante da etapa anterior foi lavado com água deionizada e encaminhado ao Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP. Nesta etapa foram utilizados os ácidos clorídrico e nítrico. Ressalta-se que, diferentemente do proposto pela metodologia Tessier et al. (1979), a qual foi utilizada nas outras etapas da extração, não foi utilizado o ácido fluorídrico para a realização da etapa 5, tendo em vista que este não se adequa às normas do laboratório onde foram realizadas as análises. Dessa forma, foram utilizados os reagentes que compõem a água régia (ácido nítrico e ácido clorídrico).

As soluções resultantes dos ensaios de extração sequencial foram analisadas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida Varian modelo 240FS, conforme método 3111B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998). Este ensaio foi realizado no Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP.

## 6.2 CÁLCULO DOS ÍNDICES

Finalizado o procedimento de extração sequencial, de acordo com os dados presentes no item 5.5 “Avaliação de contaminação:  $E_r^i$ ,  $I_{geo}$  e RAC”, foi possível calcular o Código de Avaliação de Risco (RAC), proposto por Perin et al. (1986), a partir da soma das frações trocável e carbonática. Além disso, foi calculada a porcentagem entre as concentrações RAC e as concentrações totais de forma a classificar o RAC utilizando a escala presente na Tabela 6.



Em seguida, a partir da Equação 1, item 5.5 “Avaliação de contaminação:  $E_r^i$ ,  $I_{geo}$  e RAC”, foi calculado o Risco Ecológico Potencial ( $E_r^i$ ), em que  $C_n$  representa a concentração do metal na amostra e pode ser extraído da Tabela 13  $C_n^i$  o valor de referência, extraído de Guimarães (2012) e presente na Tabela 7;  $C_{o-1}^i$  a média da concentração da substância (i) nas amostras, extraído a partir dos dados da Tabela 13 e  $T_r^i$  o fator de resposta à toxicidade da substância (i), obtido de Hakanson (1980) e presente na Tabela 3.

Tabela 7 - Valores de concentração de referência (*background*) para os metais estudados no sedimento do rio Ribeira de Iguape.

Metal	Unidade	$C_n^i$ ou $B_n$
Cd	mg/kg	4,20
Pb	mg/kg	20,00
Cu	mg/kg	10,30
Cr	mg/kg	21,13
Ni	mg/kg	25,00
Zn	mg/kg	37,40

Fonte: Guimarães (2012)

A respeito dos valores de *background* extraídos de Guimarães (2012), sua utilização é justificada por tal estudo ter medido a contaminação do sedimento de fundo por metais potencialmente tóxicos também no Rio Ribeira de Iguape, com pontos de coleta próximos aos municípios de Iporanga, Eldorado Paulista e Sete Barras. O *background* empregado por Guimarães (2012), foi coletado a montante da área contaminada na porção Paranaense do Vale do Ribeira.

Por último, foi realizado o cálculo do Índice de Geoacumulação ( $I_{geo}$ ), em que  $C_n$  é a concentração de metal na amostra (Tabela 13) e  $B_n$  o valor de *background* no sedimento da área de estudo e igual a  $C_n^i$ .

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos extratos obtidos na etapa 1 da extração sequencial (realizada com os sedimentos aluvionares coletados no rio Ribeira de Iguape) foram detectados Cd, Pb, Cr, Ni e Zn (Tabela 8). O Cu não foi detectado nessa etapa da extração sequencial.

Tabela 8 - Resultado da etapa 1 da extração sequencial (concentração de metais potencialmente tóxicos na fração trocável).

Etapa 1		Amostra Analisada						
Metal	Unidade	IE01	IE02	IE03	IE04	IE05	IE09	ESB02
Cd	mg/kg	1,10	1,07	0,98	1,26	1,23	1,25	1,18
Pb	mg/kg	9,60	6,88	8,96	9,28	9,92	8,96	10,56
Cu	mg/kg	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cr	mg/kg	1,07	0,86	0,91	0,86	0,98	0,90	0,85
Ni	mg/kg	2,72	2,90	2,78	2,50	2,59	2,43	2,54
Zn	mg/kg	3,39	3,33	4,03	3,70	3,76	4,08	4,24

Fonte: Autor

< 0,05 – abaixo do limite de quantificação do equipamento

De acordo com a Tabela 8, os valores mais elevados de Cd foram obtidos nas amostras IE04 e IE05, e o mais baixo foi obtido na amostra IE03. O valor médio de Cd na fração trocável foi de 1,15 mg/kg.

Na fração trocável, a concentração mais elevada de Pb foi obtida na amostra ESB02 (Tabela 8), por outro lado, o valor mais baixo foi determinado na amostra IE02. O valor médio de Pb na fração trocável foi de 9,20 mg/kg.

Em todas as amostras, o Cu estava abaixo do limite de quantificação do aparelho (Tabela 8). Isso indica que esse metal não está na forma móvel (trocável) nos sedimentos analisados.

O valor médio de Cr obtido na fração trocável foi de 0,92 mg/kg, sendo que as amostras IE01 e IE05 foram as que apresentaram maiores concentrações para esse metal nesta fração. As amostras IE02 e ESB02 apresentaram as menores concentrações de Cr.

A maior concentração de Ni foi obtida na amostra IE02 e a menor concentração foi obtida na amostra IE09 (Tabela 8). A concentração média de Ni na fração trocável foi de 2,63 mg/kg.

A concentração média de Zn na fração trocável foi de 3,79 mg/kg. Assim como o Pb, a concentração mais elevada de Zn foi obtida na amostra ESB02 (Tabela 8) e a menor nas amostras IE02 e IE01. O Zn e Pb apresentam a mesma tendência nos sedimentos aluvionares na fase trocável da extração sequencial, exibindo valores mais elevados e/ou mais baixos nas mesmas amostras.

A Tabela 9 exhibe os resultados da etapa 2 da extração sequencial (fração ligada aos carbonatos).

Tabela 9 - Resultado da etapa 2 da extração sequencial (concentração de metais potencialmente tóxicos na fração ligada aos carbonatos).

Etapa 2		Amostra Analisada						
Metal	Unidade	IE01	IE02	IE03	IE04	IE05	IE09	ESB02
Cd	mg/kg	2,29	2,14	2,34	2,11	2,13	2,35	2,00
Pb	mg/kg	8,64	11,2	9,44	5,28	7,36	8,16	7,36
Cu	mg/kg	0,59	0,88	0,75	0,50	0,50	0,60	0,53
Cr	mg/kg	1,22	1,06	1,01	0,94	0,70	1,07	0,90
Ni	mg/kg	4,70	4,50	4,69	4,21	4,43	4,11	4,08
Zn	mg/kg	3,82	2,98	3,74	4,14	4,66	10,6	2,67

Fonte: Autor

Na fração ligada aos carbonatos, nota-se que o valor mais elevado de Cd foi obtido nas amostras IE09 e IE03 e o mais baixo foi obtido na amostra ESB02 (Tabela 9). O valor médio de Cd na fração ligada aos carbonatos foi de 2,20 mg/kg. Nota-se, que de modo geral, a concentração de Cd é maior na fração ligada aos carbonatos se comparado com a fração trocável (Tabelas 8 e 9).

Na fração ligada aos carbonatos, a concentração mais elevada de Pb foi obtida na amostra IE02 (Tabela 9). O valor mais baixo de Pb na fração ligada aos carbonatos foi obtido na amostra IE04. O valor médio de Pb na fração ligada aos carbonatos foi de 8,21 mg/kg. No caso do Pb, o valor médio foi mais elevado na fração trocável (Tabelas 8 e 9), quando comparada com a fração ligada aos carbonatos.

O valor médio de Cu na fração ligada aos carbonatos foi de 0,62 mg/kg. Esse metal não foi detectado na fração trocável. Isso indica que esse metal provavelmente está na forma menos disponível. O valor mais elevado de Cu na fração ligada aos carbonatos foi observado na amostra IE02 e o mais baixo foi notado nas amostras IE04, IE05 e ESB02 (Tabela 9).

O valor médio de Cr obtido na fração ligada aos carbonatos foi de 0,98 mg/kg. Esse valor médio foi similar ao encontrado na fração trocável (Tabelas 8 e 9). Indicando baixa mobilidade/disponibilidade deste metal. O valor mais elevado de Cr nessa fração foi observado na amostra IE01 e o mais baixo na amostra IE05 (Tabela 9).

A concentração média de Ni na fração ligada aos carbonatos foi de 4,38 mg/kg. Essa concentração média é bem mais elevada que a detectada na fração trocável (Tabelas 8 e 9). Os valores mais altos de Ni na fração ligada aos carbonatos foram detectados nas amostras IE01 e IE03, já o valor mais baixo foi encontrado na amostra ESB02 (Tabela 9).

A concentração média de Zn na fração ligada aos carbonatos foi de 4,66 mg/kg. A concentração mais elevada de Zn foi obtida na amostra IE09 (Tabela 9) e a menor na amostra ESB02 (fração ligada aos carbonatos).

A Tabela 10 exibe os resultados da etapa 3 da extração sequencial (fração ligada aos óxidos e hidróxidos).

Tabela 10 - Resultado da etapa 3 da extração sequencial (concentração de metais potencialmente tóxicos na fração ligada aos óxidos e hidróxidos).

Etapa 3		Amostra Analisada						
Metal	Unidade	IE01	IE02	IE03	IE04	IE05	IE09	ESB02
Cd	mg/kg	0,52	0,52	0,72	0,44	0,24	0,60	0,48
Pb	mg/kg	62,80	78,00	62,80	61,60	114,00	98,00	76,40
Cu	mg/kg	4,16	4,64	4,32	6,68	7,12	7,20	5,16
Cr	mg/kg	0,80	1,08	1,32	1,84	2,24	1,88	1,16
Ni	mg/kg	2,48	4,16	4,96	5,96	4,68	3,56	4,92
Zn	mg/kg	31,36	37,68	35,48	45,40	69,40	49,28	35,84

Fonte: Autor

Observa-se que para a fração 3 (ligado aos óxidos e hidróxidos), o maior valor de Cd foi detectado na amostra IE03 e o menor na amostra IE05 (Tabela 10). O valor médio para este metal nesta fração foi de 0,50 mg/kg. Verifica-se que, em comparação aos dados da Tabela 9, ocorre uma diminuição das concentrações obtidas, indicando que, para o Cd, as concentrações associadas à fase 1 e principalmente à 2 são mais significativas que as da fase 3 (Tabelas 8, 9 e 10).

A maior concentração de Pb, na fração 3 da extração sequencial, foi de 114,00 mg/kg (amostra IE05). As menores concentrações de Pb na fração ligada aos óxidos e

hidróxidos foram obtidas nas amostras IE04, IE03 e IE01. O valor médio verificado para esse metal nessa fração foi de 79,10 mg/kg. Comparando os valores médios obtidos para o Pb nas 3 primeiras frações da extração sequencial (Tabelas 8, 9 e 10), verifica-se que o maior valor médio foi obtido na etapa 3 da extração sequencial (ligado aos óxidos e hidróxidos de Fe).

O valor médio para o Cu foi de 5,61 mg/kg para a fração 3, apresentando como valores máximos 7,12 mg/kg (amostra IE05) e 7,20 mg/kg (amostra IE09) e valor mínimo 4,16 mg/kg (amostra IE01). Comparando-se os valores médios de Cu entre as frações 1, 2 e 3 da extração sequencial (Tabelas 8, 9 e 10), verifica-se que o maior valor se mantém na fração 3 (ligado aos óxidos e hidróxidos de Fe).

O Cr, metal considerado de baixa mobilidade, apresentou valor máximo de 2,24 mg/kg para a amostra IE05, e mínimo de 0,80 mg/kg para a amostra IE01 (Tabela 10). A média entre os valores foi de 1,47 mg/kg, valor superior às médias obtidas para as frações 1 e 2 (Tabelas 8 e 9).

Para o Ni, verificou-se maior concentração na amostra IE04 (5,96 mg/kg) e menor para IE01 (2,48 mg/kg). Além disso, foi observado valor médio de 4,39 mg/kg (fração 3 da extração sequencial), valor próximo da média de Ni verificada na fração 2 (4,38 mg/kg) mas consideravelmente maior que o da média para fração 1 (2,63 mg/kg), indicando, dentre as fases analisadas até o momento, maior concentração nas fases 2 e 3 da extração sequencial (Tabelas 8, 9 e 10).

O valor médio da concentração de Zn obtido na fração 3 da extração sequencial foi de 43,49 mg/kg. O valor máximo de Zn na fração 3 da extração sequencial foi detectado na amostra IE05 e o mínimo na amostra IE01.

A Tabela 11 exibe os resultados da etapa 4 da extração sequencial (fração ligada à matéria orgânica e aos sulfetos).

Tabela 11 - Resultado da etapa 4 da extração sequencial (concentração de metais potencialmente tóxicos na fração ligada à matéria orgânica e aos sulfetos).

Etapa 4		Amostra Analisada						
Metal	Unidade	IE01	IE02	IE03	IE04	IE05	IE09	ESB02
Cd	mg/kg	0,96	0,52	0,92	1,04	0,88	0,76	0,96
Pb	mg/kg	50,80	12,00	11,60	13,20	16,00	34,00	17,20
Cu	mg/kg	8,80	3,56	2,68	2,84	3,08	4,16	4,44
Cr	mg/kg	0,88	1,72	1,12	0,40	1,56	1,68	1,24
Ni	mg/kg	3,56	2,60	2,64	3,88	2,32	3,08	2,20
Zn	mg/kg	36,56	12,60	12,96	12,56	13,64	13,00	12,68

Fonte: Autor

Para esta fração da extração sequencial, verifica-se que o Cd apresentou concentração média de 0,86 mg/kg. A maior concentração de Cd na fração 4 foi detectada na amostra IE04 (1,04 mg/kg) e a menor na amostra IE02 (0,52 mg/kg) (Tabela 11). Comparando com as outras frações de Cd, é possível observar que as frações 1 e 2 tiveram maior concentrações deste metal, apresentando valores médios de 1,15 mg/kg e 2,19 mg/kg, bastante diferente do que foi verificado na fase 3, a qual traz um valor médio de 0,50 mg/kg. Assim, até este momento, verifica-se maior concentração nas fases 1 e 2 da extração sequencial para esse metal, que somadas representam, em média, 3,34 mg/kg de Cd.

O Pb apresentou sua maior concentração na amostra IE01 e as menores nas amostras IE03 e IE02, havendo um valor médio de 22,11 mg/kg (fração 4 da extração sequencial). Comparando-se com a etapa 3 (fração ligada aos óxidos e hidróxidos de Fe), verifica-se uma expressiva redução do valor médio de Pb, em torno de 72%, indicando que este metal está ligado a fração 3, até o presente momento.

O Cu apresentou na fração 1 valores de concentração inferiores ao limite de detecção do equipamento. Na fração 2 a concentração média do Cu foi de 0,62 mg/kg. Na fração 3 a concentração média do Cu foi de 5,61 mg/kg. Na fração 4, o valor médio de Cu foi de 4,22 mg/kg, evidenciando que esse metal se encontra ligado nas frações 3 e 4, até o momento. A maior concentração de Cu, na fração 4, foi observada na amostra IE01 e a menor na amostra IE03 (Tabela 11). Segundo a Figura 4, as frações de menor expressividade para Cu são 1 e 2, representando, cada uma, aproximadamente 2,5% da concentração total. Além disso, verifica-se que as frações 3 e 4 possuem grande representatividade (Figura 4), já que juntas

representam 52% da concentração total, o que é condizente com os resultados até então apresentados.

Confirmando a tendência observada anteriormente, nas outras frações da extração sequencial, o Cr continua apresentando baixas concentrações. O valor médio de Cr obtido na fração 4 da extração sequencial foi de 1,23 mg/kg, sendo que o maior valor foi obtido na amostra IE02 e o menor na amostra IE04 (Tabela 11). Comparando tais informações com as contidas a Figura 4, pode-se observar que o Cr apresenta concentrações baixas para as fases 1, 2 e 3 da extração sequencial, equivalentes a aproximadamente 1% cada. Além disso, para a fase 4, também se verifica baixa representatividade (aproximadamente 7%), resultando em uma grande expressividade da fase 5, a qual representa aproximadamente 90% da concentração total de Cr em sedimentos (Figura 4).

O maior valor encontrado para o Ni na fração 4 foi de 3,88 mg/kg (amostra IE04) e o menor foi de 2,20 mg/kg (ESB02). O valor médio de Ni nesta fração foi de 2,90 mg/kg.

Para o Zn, o menor valor foi encontrado nas amostras IE04, IE02 e ESB02, e o maior na amostra IE01 (Tabela 11). O valor médio de Zn nesta fração foi de 16,29 mg/kg. Comparando estes resultados com as outras frações, a que apresenta os maiores valores é a fração 3, com média de 43,5 mg/kg de Zn; as frações 1 e 2 da extração sequencial apresentaram valores médios mais uniformes e bastante inferiores aos da fração 3, sendo 3,71 mg/kg e 4,65 mg/kg, respectivamente.

A Tabela 12 exibe os resultados da etapa 5 da extração sequencial (fração residual).

Tabela 12 - Resultado da etapa 5 da extração sequencial (concentração de metais potencialmente tóxicos na fração residual).

Etapa 5		Amostra Analisada						
Metal	Unidade	IE01	IE02	IE03	IE04	IE05	IE09	ESB02
Cd	mg/kg	1,90	1,90	1,90	1,90	5,04	4,90	1,80
Pb	mg/kg	6,00	14,00	10,00	1,20	26,30	35,20	14,00
Cu	mg/kg	6,90	7,90	4,90	9,60	7,82	9,30	6,80
Cr	mg/kg	12,4	12,40	9,70	17,90	12,07	13,85	11,40
Ni	mg/kg	12,8	13,10	12,30	15,60	30,63	30,50	13,10
Zn	mg/kg	22,00	28,00	22,20	31,10	38,84	31,63	25,10

Fonte: Autor

O menor valor de Cd foi encontrado na amostra ESB2 e os maiores foram determinados nas amostras IE05 e IE09 (Tabela 12). Deve-se observar que os valores encontrados para as amostras IE01, IE02, IE03, IE04 foram iguais (1,90 mg/kg). O valor médio para concentração de Cd na fração residual foi de 2,76 mg/kg. Dentre os valores observados, o Cd apresentou o valor médio menor para a fase 3 (0,50 mg/kg) e maior para a fase 5 (2,76 mg/kg). Para concentração total (Tabela 13), esse metal apresentou valor médio de 7,48 mg/kg, do qual 3,34 mg/kg advém das fases trocável e carbonática.

A concentração média de Pb na fração 5 foi de 15,24 mg/kg. Nesta fração, verifica-se que o valor máximo de Pb foi de 35,20 mg/kg (amostra IE09) e o valor mínimo foi de 1,20 mg/kg (amostra IE04). A partir das Tabelas 8 a 12, observou-se que o Pb apresentou o menor valor médio para a fase 2 (8,20 mg/kg) e o maior para a fase 3 (79,08 mg/kg). Acerca da concentração total (Tabela 13), esse metal apresentou valor de médio de 133,81 mg/kg, do qual 17,36 mg/kg advém das fases 1 e 2 da extração sequencial.

O valor médio para Cu nesta fração foi de 7,60 mg/kg, sendo este o maior valor médio verificado dentre todas as frações para este metal, indicando que tal metal possui baixa mobilidade. O maior valor para o Cu na fração 5 foi encontrado na amostra IE09 e o menor na amostra IE03. Com base na Figura 4, observou-se que, para Cu, a fração 5 é a de maior representação, com aproximadamente 44% do metal, tendência similar a obtida nesse estudo.

Na fração 5 (residual), o Cr apresentou valor médio de 12,82 mg/kg, valor superior a todos os valores médios obtidos nas outras quatro frações, indicando que este metal predomina na fração residual e assim encontra-se na forma química de menor mobilidade. O maior valor de Cr foi de 17,9 mg/kg (amostra IE04) e o menor foi de 9,7 mg/kg (amostra IE03).

As maiores concentrações de Ni na fração 5 da extração sequencial foram determinadas nas amostras IE05 e IE09 (30,60 mg/kg e 30,50 mg/kg, respectivamente) e o menor valor na amostra IE03 (12,3 mg/kg). O valor médio de Ni na fração 5 foi de 18,29 mg/kg, indicando que esse metal predomina na fase residual. Com base na Figura 4, é observado que, para o Ni, a fração residual é a de maior representação, com aproximadamente 60% da concentração desse metal, coincidindo com os dados apresentados anteriormente.

Para Zn, verificou-se valor médio de 28,41 mg/kg, valor superior ao detectado nas frações 1, 2 e 4 e inferior ao encontrado na fração 3 (fração ligada aos óxidos e hidróxidos



de Fe). O maior valor para essa fração foi de 38,84 mg/kg (amostra IE05) e o menor foi de 22 mg/kg (IE01).

A partir dos resultados apresentados anteriormente, é importante a comparação das concentrações de metais no sedimento aluvionar do rio Ribeira de Iguape com valores orientadores (TEL/TEL). Guimarães (2012) realizou tais comparações com os parâmetros PEL e TEL, advindos do “Canadian Council of Ministers of the Environment”. Assim, a Tabela 13 exibe as concentrações (soma das 5 frações) de todos os metais potencialmente tóxicos para todas as amostras e os valores de referência TEL/PEL.

Tabela 13 - Concentração dos metais potencialmente tóxicos nos sedimentos aluvionares do rio Ribeira de Iguape e Valores Orientados TEL/PEL.

Amostra	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Zn (mg/kg)
IE01	6,77	137,84	20,45	16,37	26,26	97,14
IE02	6,16	122,08	16,98	17,12	27,25	84,58
IE03	6,85	102,80	12,65	14,06	27,36	78,42
IE04	6,76	90,56	19,62	21,95	32,14	96,90
IE05	9,52	173,58	18,52	17,55	44,65	130,30
IE09	9,86	184,32	21,25	19,38	43,68	108,58
ESB02	6,42	125,52	16,93	15,54	26,84	80,52
TEL	0,60	35,00	35,70	37,30	-	123,00
PEL	3,50	91,30	197,00	90,00	-	315,00

- Não consta na norma

-As cores correspondem à ultrapassagem dos limites TEL e PEL nas amostras.

Fonte: Autor

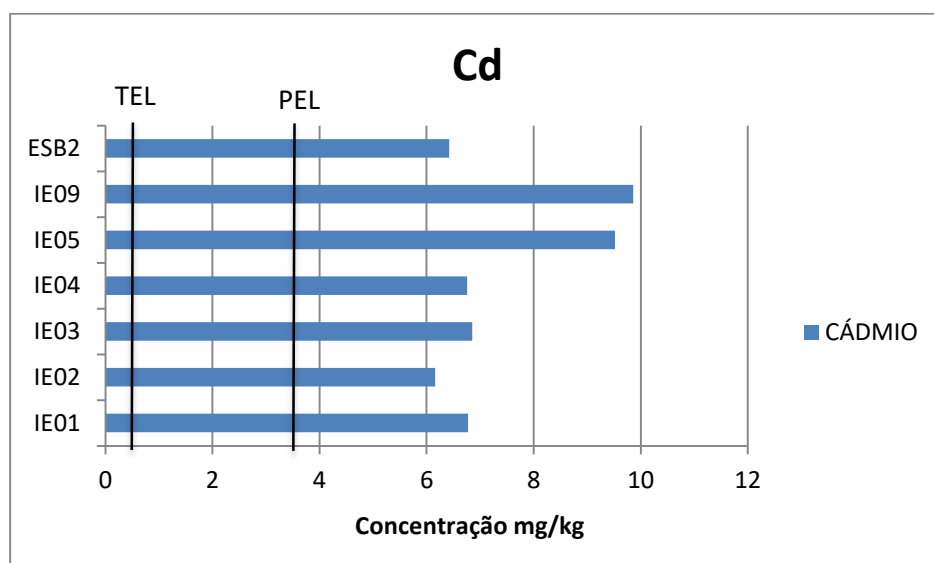
Comparando os valores de concentração obtidos com os valores de referência TEL/PEL, verifica-se que, para o Cd, todos os valores obtidos estão acima dos dois parâmetros (Tabela 13). Para o Cu e Cr, todos os valores determinados nas amostras de sedimento aluvionares estão abaixo de ambos os parâmetros (Tabela 13). Para o Zn, verifica-se que a amostra IE05 está acima do valor de referência TEL (Tabela 13), sendo que para todas as amostras as concentrações de Zn estavam abaixo do valor de referência PEL e TEL. Para o Pb, nota-se que todas as amostras estão acima dos valores de referência TEL e PEL, sendo que apenas a amostra IE04 está abaixo do valor de referência PEL.

Comparando os dados acima com Guimarães (2007), para o Pb, as amostras IE01, IE02, IE04 e IE09 ultrapassaram os limites TEL e PEL, assim como verificado neste estudo com exceção de IE04 (as restantes, ultrapassaram somente TEL, conforme todas as amostras acima analisadas). Para Zn, nenhuma das amostras ultrapassou PEL, conforme este estudo; as amostras IE02, IE04 e ESB02 ultrapassaram TEL. Para Cr, todos os pontos de amostragem ultrapassaram os parâmetros TEL/PEL, sendo indicativo tanto de alerta como de intervenção, o que não foi observado neste estudo.

Segundo Guimarães (2007), valores de concentração acima de PEL indicam que são necessárias análises mais detalhadas nos pontos para verificar possível disponibilidade do metal para o meio e, valores acima de TEL, indicam um valor de alerta, de forma que seja necessário contínuo monitoramento do local.

Utilizando os valores da Tabela 13, foram gerados os gráficos presentes nas Figuras 10, 11, 12, 13, 14 e 15.

Figura 10 - Gráfico da concentração de Cd nas amostras de sedimento aluvionares do rio Ribeira de Iguape.

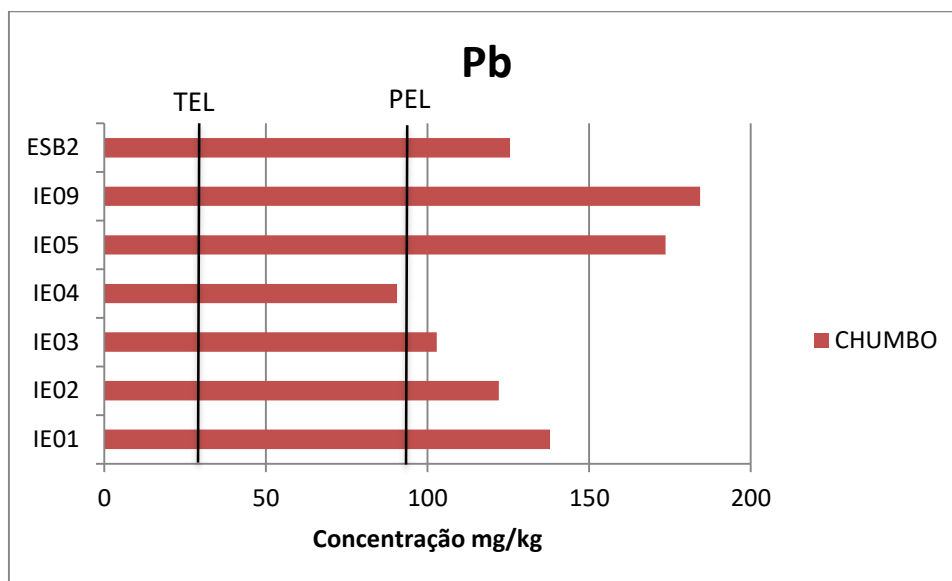


Fonte: Autor

Analisando-se a Figura 10, pode-se perceber que os maiores valores de Cd foram obtidos nas amostras IE09 e IE05, e o menor na amostra IE02. Além disso, conforme já comentado, todos os valores de Cd obtidos nos sedimentos aluvionares estão acima dos níveis mínimos e máximos recomendados pelo CCME (1995).

A Figura 11 exibe as concentrações de Pb nos sedimentos aluvionares do rio Ribeira de Iguape.

Figura 11 - Gráfico da concentração de Pb nas amostras de sedimento aluvionares do rio Ribeira de Iguape.

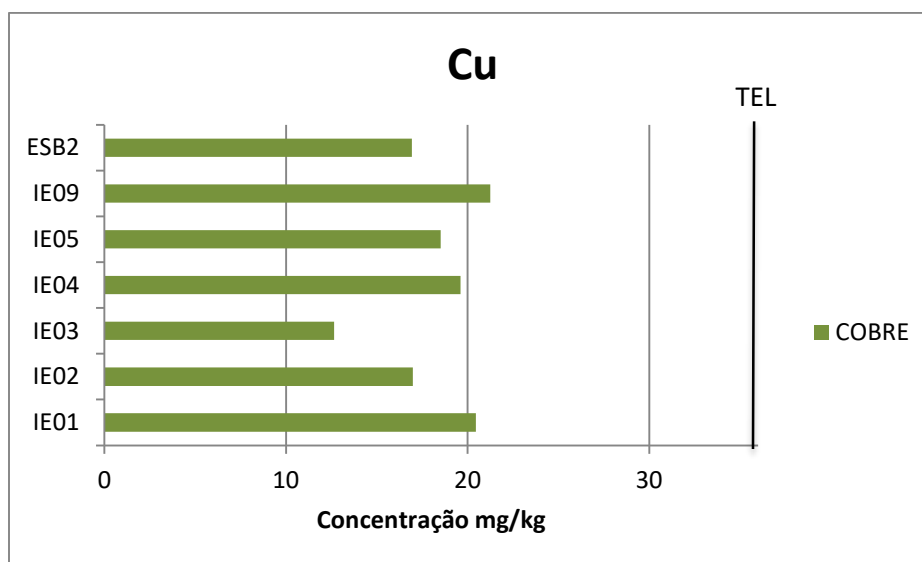


Fonte: Autor

O Pb, nos sedimentos aluvionares, apresenta similariedade ao Cd, ou seja, todos os seus valores (com exceção do ponto IE04) estão acima dos dois parâmetros de comparação (TEL e PEL), além das concentrações máximas terem sido detectadas nas amostras IE09 e IE05. O valor mínimo de Pb foi detectado na amostra IE04 (Figura 11).

A Figura 12 exibe as concentrações de Cu nos sedimentos aluvionares do rio Ribeira de Iguape.

Figura 12 - Gráfico da concentração de Cu nas amostras de sedimento aluvionar do rio Ribeira de Iguape.

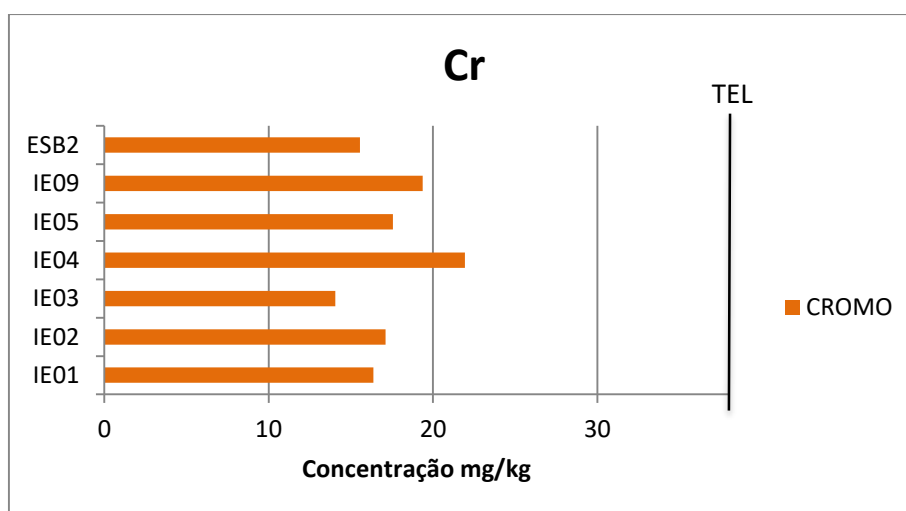


Fonte: Autor

Na Figura 12, verifica-se os maiores valores de Cu nas amostras IE09 e IE01, e o menor valor na amostra IE03. Observa-se também que todos os valores estão abaixo dos valores de referência TEL e PEL.

A Figura 13 exhibe as concentrações de Cr nos sedimentos aluvionares do rio Ribeira de Iguape.

Figura 13 - Gráfico da concentração de Cr nas amostras de sedimento aluvionar do rio Ribeira de Iguape.

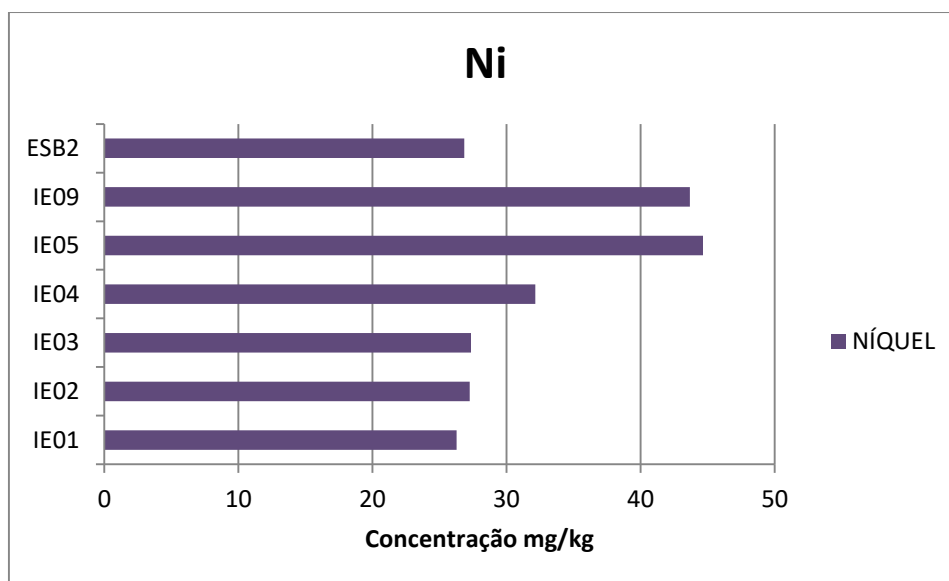


Fonte: Autor

O Cr apresentou comportamento similar ao Cu. Todos os valores obtidos para esse metal no sedimento aluvionar encontram-se abaixo dos valores de referência TEL e PEL. A menor concentração de Cr foi obtida na amostra IE03 e a maior na amostra IE04 (Figura 13).

A Figura 14 exibe as concentrações de Ni nos sedimentos aluvionares do rio Ribeira de Iguape.

Figura 14 - Gráfico da concentração de Ni nas amostras de sedimento aluvionar do rio Ribeira de Iguape.

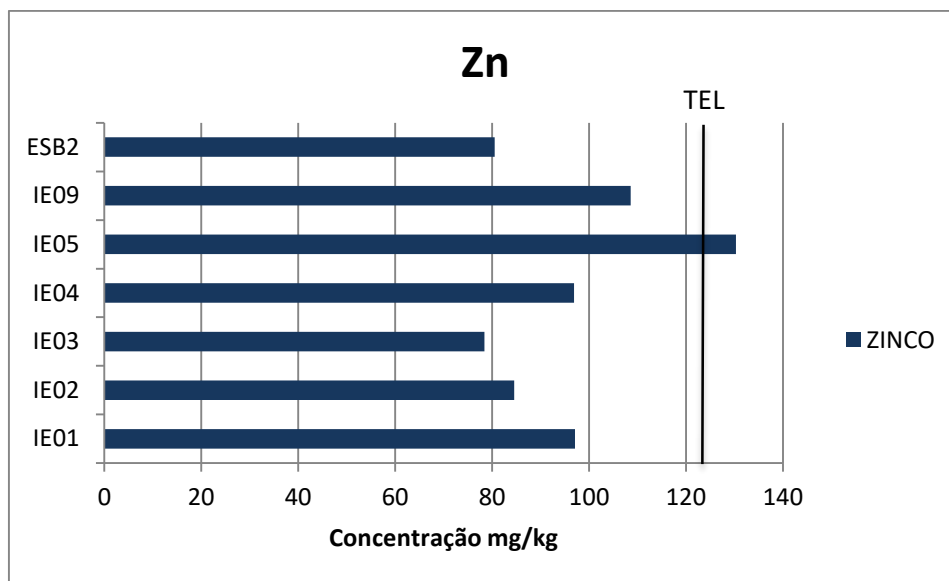


Fonte: Autor

As maiores concentrações de Ni foram obtidas nas amostras IE05 e IE09, e a menor na amostra IE01, sendo esse valor próximo ao detectado nas amostras IE02, IE03 e ESB02 (Figura 14).

A Figura 15 exibe as concentrações de Zn nos sedimentos aluvionares do rio Ribeira de Iguape.

Figura 15 - Gráfico da concentração de Zn nas amostras de sedimento aluvionar do rio Ribeira de Iguape.



Fonte: Autor

As maiores concentrações de Zn foram detectadas nas amostras IE05 e IE09 (Figura 15). O menor valor de Zn foi detectado na amostra IE03, apenas a amostra IE05 apresentou concentração de Zn acima do valor de referência TEL.

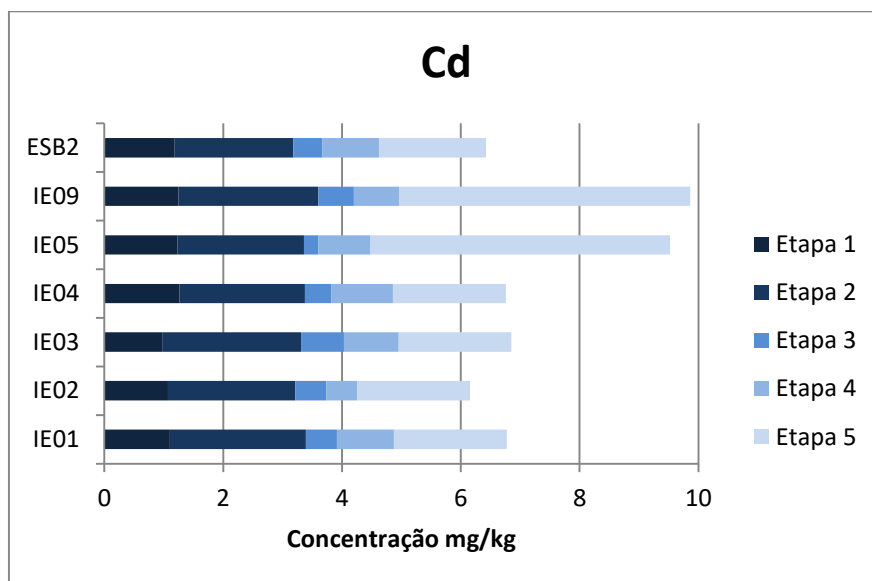
Como análise geral, verificou-se que os metais que apresentaram valores mais elevados de concentração foram Pb e Zn. Além disso, os pontos correspondentes as amostras IE09 e IE05 foram os que apresentaram os maiores valores e os pontos IE03 e IE02 foram os que apresentaram os menores valores para as concentrações dos metais.

Embora esta análise seja importante, pois ilustra numericamente as concentrações dos metais potencialmente tóxicos e quais deles estão mais presentes no meio, também é fundamental que haja uma verificação da disponibilidade dos metais para o meio no qual estão inseridos, a qual pode ser feita pelo método da extração sequencial.

A análise a ser feita é de qual a proporção da concentração do metal em cada uma das frações da extração, de forma que, quanto maiores as concentrações nas fases iniciais da extração, maior a disponibilidade do metal para a biota e, quanto maiores as concentrações nas fases finais, maior a adesão do metal à estrutura dos mineiras, e assim menor será a disponibilidade do mesmo. Esse procedimento foi realizado para todos os metais e para todas as amostras. A partir dos dados das Tabelas de 9 a 13, foram gerados os gráficos abaixo,

presentes nas Figuras 16, 17, 18, 19, 20 e 21, os quais mostram a proporção dos metais, em cada ponto de amostragem, para cada etapa da extração sequencial.

Figura 16 - Gráfico da concentração de Cd em cada etapa da extração.

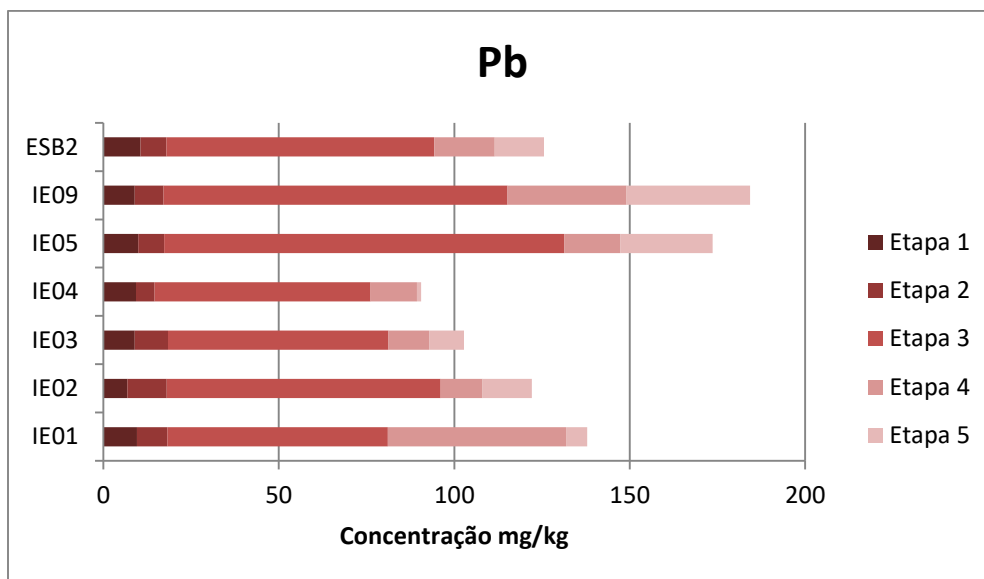


Fonte: Autor

O Cd (Figura 16) apresentou, de forma geral, baixos valores de concentração para todas as amostras (todas abaixo de 10 mg/kg) mas ressalta-se que todos os valores superaram os limites TEL e PEL. Além disso, é possível verificar que, para a maioria das amostras (IE01, IE02, IE03, IE04 e ESB02) a parcela do metal associada às frações 1 e 2 da extração sequencial é próxima de 45%, de forma que o metal possua elevada biodisponibilidade. Isso, é confirmado pela Figura 4, o qual mostra proporções consideráveis de Cd com as frações iniciais da extração sequencial. Segundo Kasemodel (2017) (solos coletados na antiga área de disposição de escória, na região do Vale do Ribeira), em seus resultados, o Cd também apresentou maior concentração na fase residual e, para as fases 1 e 2, teve representação de 26,4% da concentração total, em comparação a 44,65% obtido neste estudo. Além disso, para Jain (2003), as fases 1 e 2 foram responsáveis por mais de 50% da concentração total de sedimentos do rio Yamuna, corroborando para a afirmação de alta biodisponibilidade deste metal.

A Figura 17 exibe a concentração de Pb em cada etapa da extração sequencial.

Figura 17 - Gráfico da concentração de Pb em cada etapa da extração sequencial.



Fonte: Autor

Em contrapartida, para o Pb (Figura 17), verifica-se uma situação diferente. Embora seja um dos metais que esteja em maior concentração dentre os analisados nos pontos de amostragem, seus maiores índices de concentração encontram-se principalmente na fase 3 da extração (fração ligada a óxidos e hidróxidos). Além disso, possui valores significativos nas etapas 1 e 2, o que, em conjunto, faz com que o metal apresente média mobilidade no ambiente em que se insere.

Comparando tais informações com as contidas a Figura 4, pode-se observar que, especificamente para o Pb, segundo Salomons et al. (1995), com exceção da fração 5, a que apresenta as maiores concentrações de Pb é a fração 3, correspondendo a aproximadamente 22% da concentração total deste metal.

Segundo Jain (2003), o Pb também apresentou baixas concentrações para a fase 2, na ordem de 5%, porém, apresentou os maiores valores para as fases 1 e 5, em média próximos de 30%, cada.

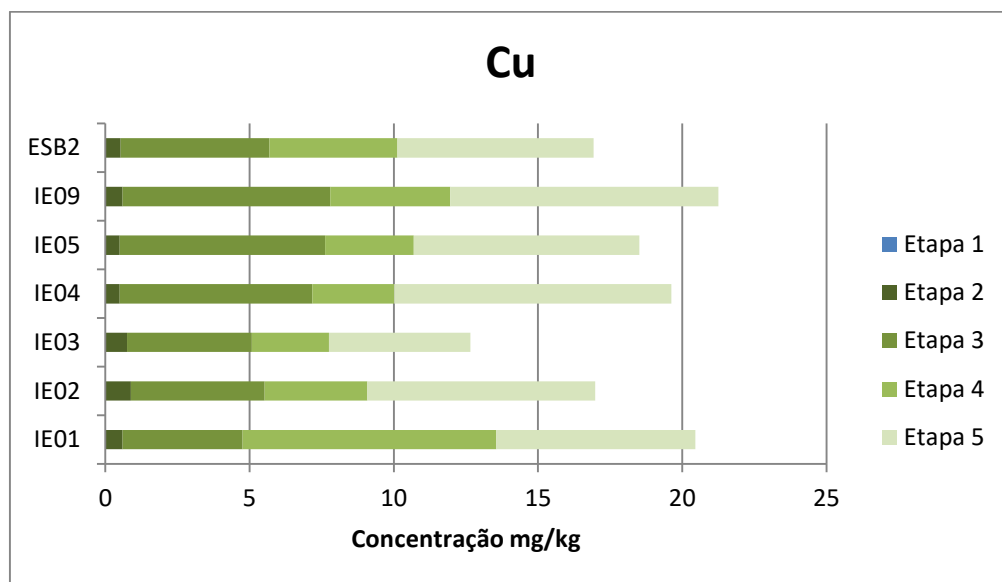
No que se refere à biodisponibilidade do Pb, Guimarães (2007) estudou a concentração deste metal e de outros metais no tecido de bivalves (*Corbiculas fluminea*). Esse bivalve é considerado um organismo biomonitor e excelente filtrador. O estudo realizado por Guimarães (2007), foi desenvolvido no rio Ribeira de Iguape. Neste estudo a autora verificou que as concentrações presentes, em especial deste metal, no tecido dos



biomonitores foram superiores aos limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos em peixes e produtos de pesca, segundo a legislação brasileira (ANVISA, 1998), o que sugere possível contaminação por Pb.

O Figura 18 exibe a concentração de Cu em cada etapa da extração sequencial.

Figura 18 - Gráfico da concentração de Cu em cada etapa da extração sequencial.



Fonte: Autor

Para o Cu (Figura 18), primeiramente, identifica-se que este apresentou baixas concentrações (valor médio em torno de 18 mg/kg) se comparados aos limites TEL e PEL. Além disso, esse metal não apresentou concentrações significativas na fração 1 da extração, de forma que não haja representação para esta fase (Figura 18). Em adição, a fração 2 apresenta valores baixos de concentração se comparados ao total (em média menores que 1 mg/kg), de forma que a maior parte do metal esteja associado às outras fases do processo, principalmente a fração residual (etapa 5), sendo este classificado como pouco biodisponível.

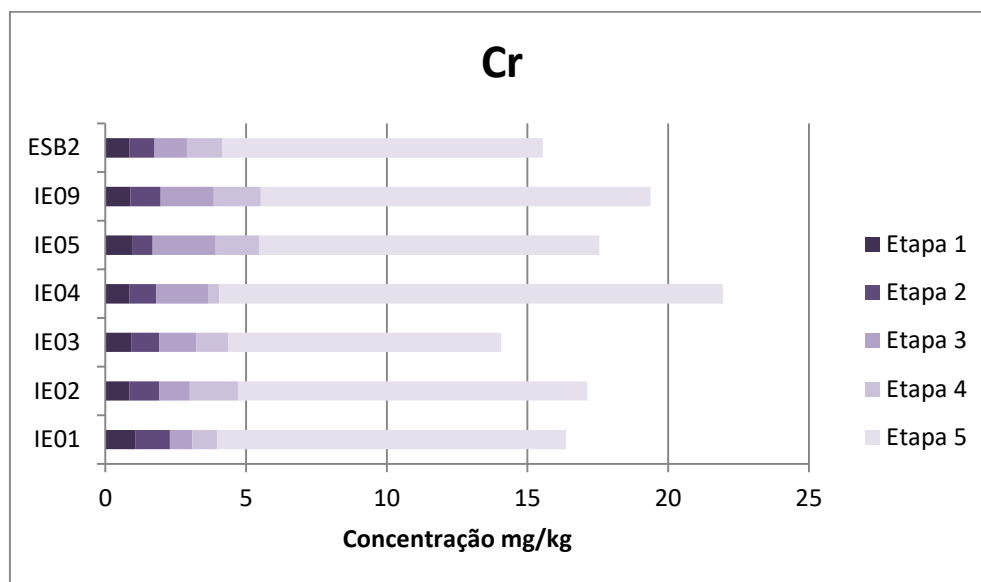
Conforme Guimarães (2007), a concentração total do Cu nos sedimentos de corrente do rio Ribeira de Iguape foi da ordem de 12,73 mg/kg. Ainda, conforme Jain (2003), a fase residual é uma das de maior representatividade dentre as etapas de extração sequencial para as amostras de sedimento analisadas, com valores médios próximos de 40%.

Comparando com a Figura 4, observa-se que a fração residual é bastante representativa para o Cu, em torno de 44% da concentração total, e que a fração 2 possui a

menor representação (aproximadamente 2,5%). Além disso, Kasemodel (2017) também obteve maior representatividade na fase residual, com representação média de 40,80%, sendo a obtida neste estudo 42,10%.

A Figura 19 exibe a concentração de Cr em cada etapa da extração sequencial.

Figura 19 - Gráfico da concentração de Cr em cada etapa da extração sequencial.



Fonte: Autor

De forma bastante similar ao Cu, o Cr (Figura 19) também apresenta baixos valores de concentração quando comparados aos valores reguladores Canadense (valor médio em torno de 17,4 mg/kg). Contudo, verifica-se que, em comparação ao Cu, os valores encontrados nas etapas 1 e 2 são maiores. Ainda, verifica-se que a maior parte da concentração do Cu está associada à etapa 5 da extração, fazendo com que este apresente baixa mobilidade. Ressalta-se que o comportamento do Cu foi bastante parecido com o previsto por Salomons (1995), retratado na Figura 4 deste documento.

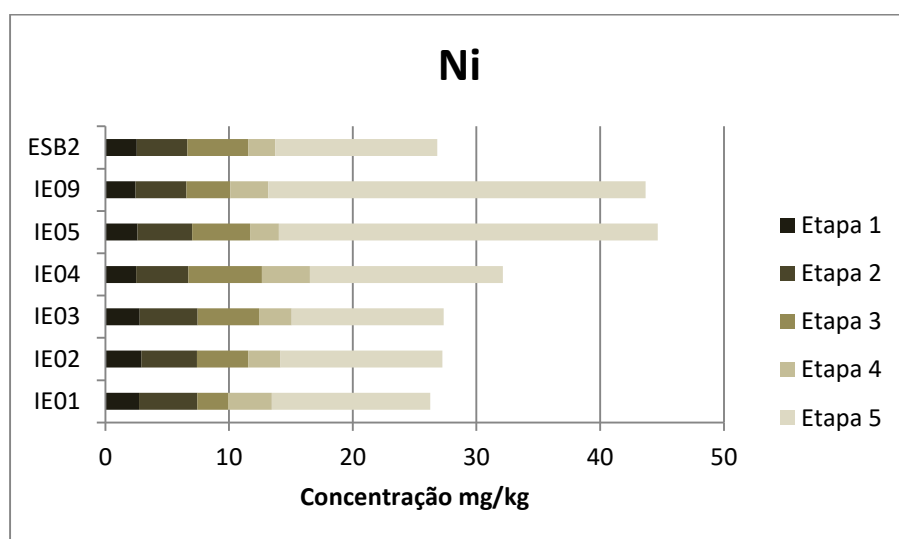
Segundo Guimarães (2007), os valores de concentração total para Cr foram de aproximadamente 350 mg/kg para IE01 e IE05, 400 mg/kg para IE02 e IE04, 450 mg/kg para ESB02, 550 mg/kg para IE03 e 750 mg/kg para IE09, apresentando concentração total média de 460 mg/kg. Em comparação aos dados do estudo, pode-se verificar uma tendência ao comportamento das concentrações, já que se observou diminuição de IE03 para IE04,

diminuição de IE04 e IE05, aumento de IE05 para IE09 e diminuição de IE09 para ESB02. Segundo Guimarães (2007) o Cr, nos sedimentos do rio Ribeira de Iguape, é geogênico.

A partir da Figura 4, evidencia que o Cr possui a fração 5 como a mais representativa, com aproximadamente 90% do metal. Além disso, conforme Kasemodel (2017), a fase residual foi verificada como a fração de maior representatividade em suas amostras para esse metal, com 87,2% da concentração total para este metal, em comparação aos 73,55% obtidos.

A Figura 20 exhibe a concentração de Ni em cada etapa da extração sequencial.

Figura 20 - Gráfico da concentração de Ni em cada etapa da extração sequencial.



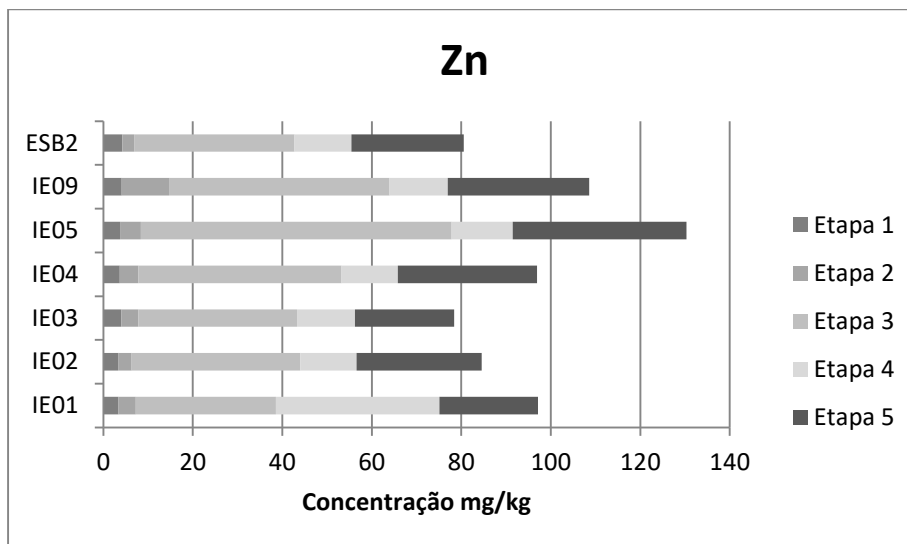
Fonte: Autor

Na Figura 20, pode-se observar a concentração de Ni em cada etapa da extração. Verifica-se que a maior parte do metal está associada à fase 5 da extração (fração residual), assim como Cu e Cr. Contudo, verifica-se que aproximadamente 26% da concentração está associada às fases 2 e 3. Comparando com a Figura 4, verifica-se que a fração de maior representatividade para Ni é a residual (fração 5), com aproximadamente 60% da concentração total, conforme acima observado. Além disso, com base na Figura 4, pode-se observar as fases 2 e 3 representam, juntas, aproximadamente 23% da concentração total, o que vai de encontro com o acima observado.

Além disso, conforme Kasemodel (2017), a fase residual correspondeu a aproximadamente 59,60% da concentração de Ni.

A Figura 21 exibe a concentração de Zn em cada etapa da extração sequencial.

Figura 21 - Gráfico da concentração de Zn em cada etapa da extração sequencial.



Fonte: Autor

O metal Zn, em conjunto com Pb, apresenta alguns dos maiores valores de concentração. Contudo, diferentemente do Pb, verificou-se que tais valores não excedem o limite máximo PEL. Além disso, conforme o Figura 21, verifica-se que os valores de concentração encontram-se distribuídos principalmente entre as etapas 3, 4 e 5, em especial 3 (associada a óxidos e hidróxidos) e 5 (residual). Além disso, verifica-se que em comparação ao Pb, as etapas 1 e 2 estão proporcionalmente menores quando comparadas à concentração total. Dessa forma, infere-se que o Zn apresenta menor mobilidade que o Pb no meio em que se insere.

Comparando os dados acima com a Figura 4, foi possível observar que as concentrações acima de Zn seguem, com exceção da fase 3, a representação proposta por Salomons et al. (1995), indicando concentrações expressivas nas fases 3, 4 e 5, e mais reduzidas para 2 e por último 1. Contudo, Salomons et al. (1995) indica que as fases 3 e 4 possuem representação praticamente igual, próximas de 25%, o que não é observado neste trabalho, já que o valor médio para a fase 3 é 43,49 mg/kg e para a fase 4 16,29 mg/kg.

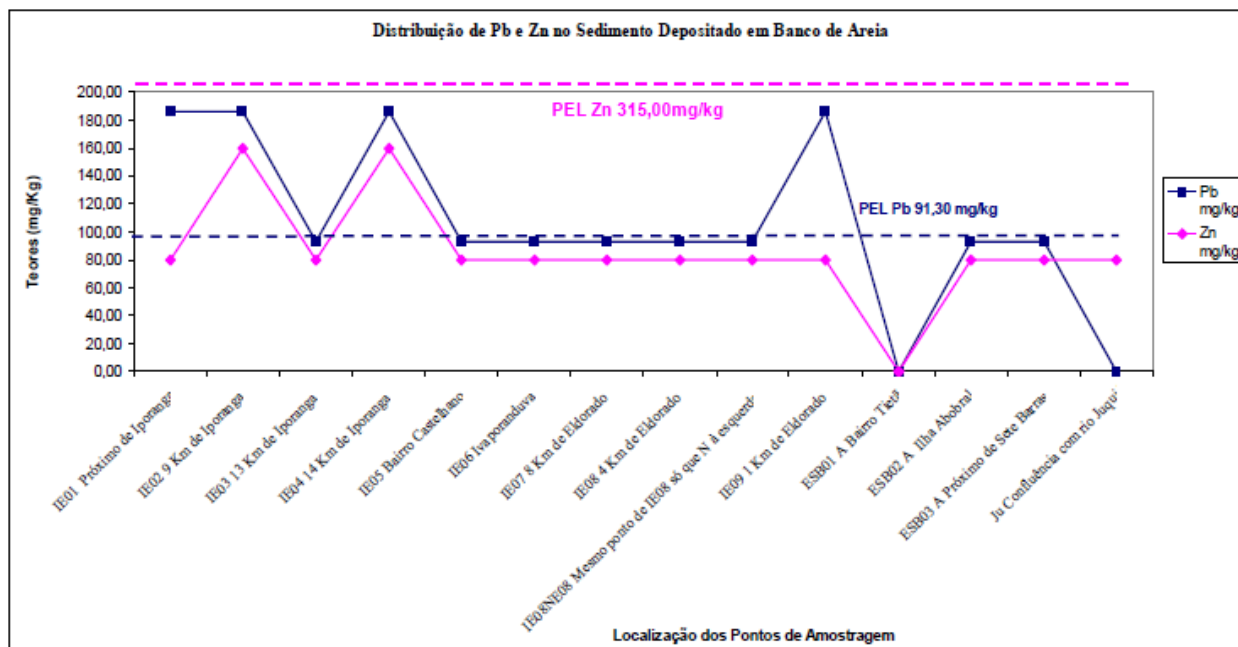
Comparando-se com Guimarães (2007), observou-se que as amostras IE01, IE03, IE05, IE09 e ESB02 apresentaram concentração total de, aproximadamente, 80 mg/kg e IE02

e IE04, 160 mg/kg. A partir destes dados, verifica-se similaridade no comportamento somente de IE03 para IE04, havendo aumento entre elas.

Com base nas informações presentes em Kasemodel (2017), a fração ligada a óxidos de Fe e Mn é uma das mais representativas em seus resultados para Zn (38,70%), sendo somente menor que fração 5 (39,80%). Ainda, segundo a Figura 4, a fração 3 corresponde a aproximadamente 25% da concentração total, enquanto a fase 5 a 30%.

Embora tenham apresentado algumas diferenças nos resultados do procedimento de extração sequencial, Pb e Zn demonstram comportamento geoquímico semelhantes, o que pode ser verificado, neste estudo, pelo comportamento parecido principalmente quanto às frações 3 e 4 da extração sequencial (Figuras 17 e 21). Guimarães (2007) estudou o comportamento dos dois metais em amostras de sedimento ao longo do rio Ribeira de Iguape e verificou que estes possuem assinatura geoquímica bastante semelhante, comprovada visualmente pelo comportamento do gráfico da concentração dos metais ao longo do rio, em direção a sua foz (Figura 22).

Figura 22 - Gráfico da distribuição de Pb e Zn no sedimento do rio Ribeira de Iguape



Fonte: Guimarães (2007).

A partir das informações contidas nas Tabelas 9 e 10, foi calculado o RAC (Tabela 14 e Figura 23):

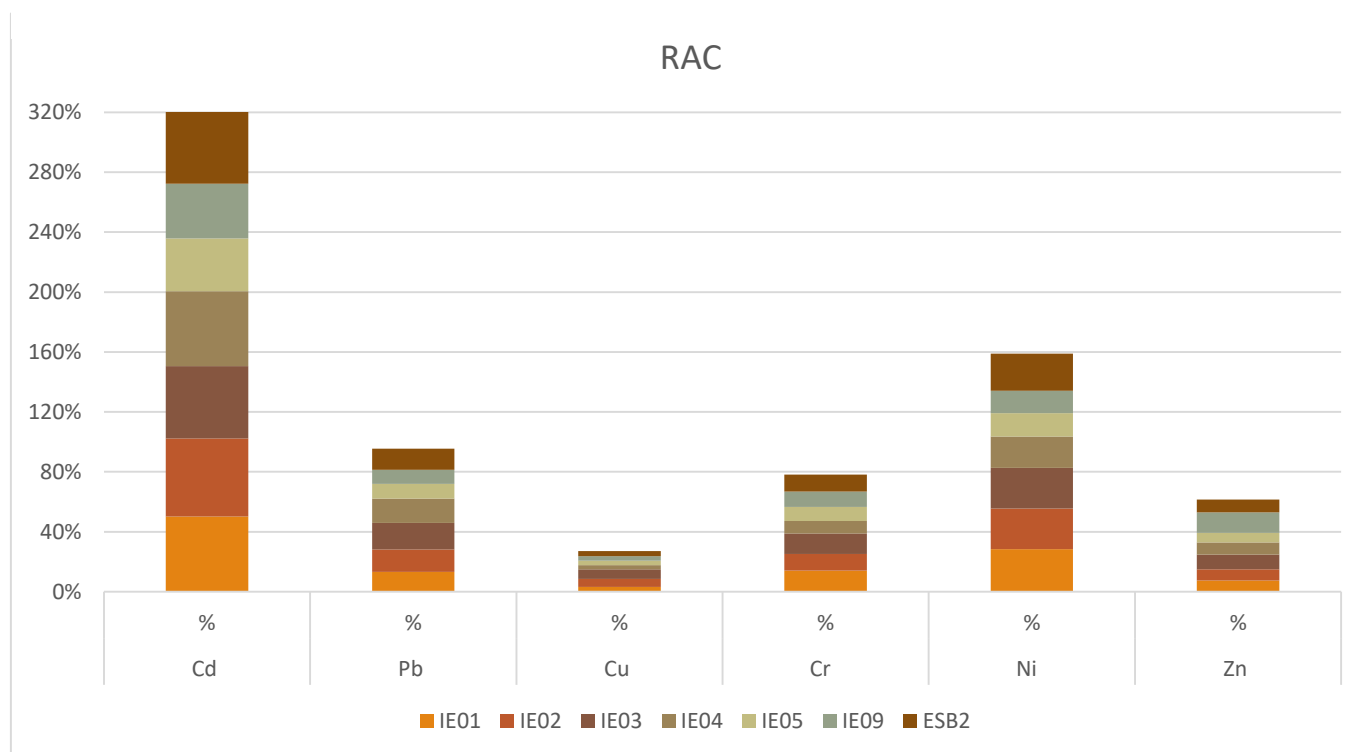
Tabela 14 - Valores de RAC para Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn.

Amostra	Cd		Pb		Cu		Cr		Ni		Zn		Total RAC
	F1+F2 (mg/kg)	RAC	F1+F2 (mg/kg)	RAC	F1+F2 (mg/kg)	RAC	F1+F2 (mg/kg)	RAC	F1+F2 (mg/kg)	RAC	F1+F2 (mg/kg)	RAC	
IE01	3,39	50%	18,24	13%	0,64	3%	2,29	14%	7,42	28%	7,22	7%	116%
IE02	3,22	52%	18,08	15%	0,93	5%	1,92	11%	7,39	27%	6,30	7%	118%
IE03	3,31	48%	18,40	18%	0,80	6%	1,92	14%	7,46	27%	7,78	10%	123%
IE04	3,38	50%	14,56	16%	0,54	3%	1,81	8%	6,70	21%	7,84	8%	106%
IE05	3,36	35%	17,28	10%	0,54	3%	1,68	10%	7,02	16%	8,42	6%	80%
IE09	3,60	37%	17,12	9%	0,64	3%	1,97	10%	6,54	15%	14,67	14%	87%
ESB02	3,18	50%	17,92	14%	0,58	3%	1,74	11%	6,62	25%	6,90	9%	112%

- F1 e F2: Frações 1 e 2 da extração sequencial

Fonte: Autor

Figura 23 - Gráfico do RAC das amostras estudadas para os metais Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn.



Fonte: Autor

Com base na Tabela 14 pode-se concluir que os metais estudados, para as diferentes amostras, comportam-se com bastante heterogeneidade em sua representação nas primeiras fases da extração sequencial, já que se verifica porcentagens que vão de 3% (Cu IE04) até 52% (Cd IE02).

Verifica-se também que, segundo a Tabela 14, as amostras IE01, IE02, IE03 e ESB02 são as que apresentam maiores concentrações dos metais com maior disponibilidade para o meio. Assim, embora para as concentrações totais as amostras de maior representatividade sejam as IE09 e IE05, conforme dito anteriormente, é pertinente ressaltar que IE01, IE02, IE03 e ESB02 são as que apresentam maior risco.

Além disso, com base na Figura 23 e considerando que os elementos com maiores taxas de RAC são os que apresentam maior risco de contaminação, pois concentram-se nas fases de maior disponibilidade, pode-se inferir que Cd e Ni são os metais de maior risco, enquadrando-se preponderantemente nas categorias de “Alto Risco” (RAC entre 30 e 50%) e “Médio Risco” (RAC entre 10 e 30%), respectivamente. Ainda, Cu e Zn são os de menor risco, pois, com exceção da amostra IE09 (Zn), são classificados como “Baixo Risco” (RAC entre 1 e 10%).

A respeito do Cd, foi observado que a média de RAC das amostras é de 46%, o que as classifica como “Alto Risco”. Além disso, verifica-se valores mais elevados nas amostras IE01, IE02, IE04 e ESB02 e com destaque para IE02 que foi diagnosticada como “Risco Muito Alto”, e redução nas amostras IE05 e IE09. Ainda, ressalta-se que os altos níveis de RAC recorrentes nas outras amostras combinado à ultrapassagem dos parâmetros TEL e PEL, resulta em indicativo de alta contaminação por este metal.

O Pb apresenta as maiores concentrações em IE03 e IE04 e, assim como o Cd, as menores em IE05 e IE09, classificadas como “Alto Risco”. Verifica-se que tal metal, em comparação aos outros presentes, apresenta RAC baixos, mas significativos, o que, associado à sua representatividade preponderante na fase 3 da extração, reforça a afirmação de que apresenta média disponibilidade. Segundo a escala RAC proposta, para este metal, as amostras IE01, IE02, IE03, IE04 e ESB02 são classificadas como “Médio Risco” e IE05 e IE09 como “Baixo Risco”.

Prontamente verifica-se que o Cu apresenta RAC consideravelmente inferior aos demais metais, já que apresentou concentrações baixas nas primeiras fases da extração

sequencial. Ainda, conforme Figura 18, pode-se observar elevada representatividade na fase 5 da extração sequencial, o que, associado ao fato deste metal não ter apresentado níveis acima de TEL e PEL, sugere baixa disponibilidade e risco de contaminação. Segundo a escala RAC proposta, para este metal, todas as amostras são classificadas como “Baixo Risco”.

Cr apresenta seus maiores valores de RAC nas amostras IE01, IE02, IE03 e ESB2 e menor em IE04. Verifica-se um valor RAC médio de aproximadamente 11%, bastante próximos dos 9% verificados para o Zn, o qual apresenta seu maior RAC em IE09 e menor IE05. Segundo a escala RAC proposta, para o Cr, as amostras IE01, IE02, IE03 e ESB02 são classificadas como “Médio Risco” e IE04, IE05 e IE09 como “Baixo Risco”.

O Ni é o metal que apresentou a segunda maior taxa de RAC para as amostras estudadas, com taxa média de 23%, reiterando as afirmações feitas com base na Figura 20. Verifica-se os maiores valores para as amostras IE01, IE02 e IE03 e os menores para IE05 e IE09. Segundo a escala RAC proposta, para este metal, todas as amostras são classificadas como “Médio Risco”.

A partir das informações contidas nas Tabelas 7, 8 e 13, foram calculados os índices  $I_{geo}$  e  $E_r^i$  para cada uma das amostras analisadas (Tabela 15).

Tabela 15 - Valores de  $I_{geo}$  e  $E_r^i$  calculados para Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn.

Amostra	Cd		Pb		Cu		Cr		Ni		Zn	
	$I_{geo}$	$E_r^i$	$I_{geo}$	$E_r^i$	$I_{geo}$	$E_r^i$	$I_{geo}$	$E_r^i$	$I_{geo}$	$E_r^i$	$I_{geo}$	$E_r^i$
<b>IE01</b>	0,10	48,36	2,20	34,46	0,40	9,93	-0,95	1,55	-0,51	5,25	0,79	2,60
<b>IE02</b>	-0,03	44,00	2,02	30,52	0,14	8,24	-0,89	1,62	-0,46	5,45	0,59	2,26
<b>IE03</b>	0,12	48,93	1,78	25,70	-0,29	6,14	-1,17	1,33	-0,45	5,47	0,48	2,10
<b>IE04</b>	0,10	48,29	1,59	22,64	0,34	9,52	-0,53	2,08	-0,22	6,43	0,79	2,59
<b>IE05</b>	0,60	68,00	2,53	43,40	0,26	8,99	-0,85	1,66	0,25	8,93	1,22	3,48
<b>IE09</b>	0,65	70,43	2,62	46,08	0,46	10,32	-0,71	1,83	0,22	8,74	0,95	2,90
<b>ESB02</b>	0,03	45,86	2,06	31,38	0,13	8,22	-1,03	1,47	-0,48	5,37	0,52	2,15

Fonte: Autor

Primeiramente, deve-se observar que  $I_{geo}$  e  $E_r^i$  são índices calculados a partir das concentrações totais (soma de todas as fases da extração sequencial) e que, a partir disso, espera-se resultados que se complementem aos explicitados.



A respeito do  $I_{geo}$ , verifica-se que para a maioria das amostras os metais Cr e Ni, apresentaram valores menores que 0, indicando que não há poluição para esses metais no sedimento. Tal fato pode ser explicado, conforme explicitado nas Figuras 13 e 14, pela ocorrência de baixas concentrações destes metais se comparados os valores de *background* (Tabela 7), inclusive abaixo dos padrões TEL e PEL, evidenciando baixa concentração.

A partir da Tabela 16, pode-se verificar que os maiores valores de  $I_{geo}$  são verificados para o Pb, com destaque para as amostras IE05 e IE09 que apresentam valores maiores que 2, sendo classificadas como “poluição de moderada a forte”. Observa-se que isto vai de encontro com a tendência anteriormente demonstrada de que os maiores valores de concentração total estão presentes justamente nestas amostras. Além disso, com exceção da amostra IE04, os valores de concentração ultrapassaram os limites TEL e PEL, o que evidência, em conjunto aos resultados de  $I_{geo}$ , considerável contaminação.

Comparando tais resultados com os obtidos por Kasemodel (2017), verifica-se que o Pb foi o segundo metal de maior expressividade para  $I_{geo}$ , apresentando valores que variaram de 1,21 a 11,39, a depender da profundidade da camada de solo analisada. Para camadas de solo mais profundas, foram verificados valores de  $I_{geo}$  entre 2 e 3, assim como verificado nas amostras IE01, IE02, IE05, IE09 e ESB02.

A respeito do Cd, observa-se que, embora as concentrações medidas sejam superiores aos limites TEL e PEL, indicando elevado grau de contaminação, é também verificado que os valores de  $I_{geo}$  são menores que 1, evidenciando “poluição entre nula e moderada”. Supõe-se que tal divergência ocorra pelo fato da concentração de *background* da área de estudo ser elevada (4,2 mg/kg) se comparada à concentração total, o que gera um  $I_{geo}$  baixo, mas, ainda assim, ser elevada se comparada aos limites TEL e PEL, evidenciando níveis naturalmente elevados desta substância no meio estudado.

A partir dos resultados de Kasemodel (2017), observou-se valores de  $I_{geo}$  para Cd superior a 3 em todas as amostras e valores com menor variação dentre as camadas se comparado ao observado com o Pb. Conforme mencionado acima, acredita-se que a expressiva diferença entre os valores de  $I_{geo}$  deste estudo e de Kasemodel (2017) também sejam associados aos valores de *background* utilizados no cálculo do índice, o qual é diferente para solos.

Cu e Zn apresentam  $I_{geo}$  dentro do mesmo intervalo de variação (entre 0 e 1), sendo classificados como “poluição entre nula e moderada”. Comparando-se com as Figuras 12 e 15, verifica-se que, com exceção da amostra IE05, tais metais de fato apresentam concentrações totais inferiores aos padrões TEL e PEL e que apresentam baixos valores de RAC, indicando baixo risco de contaminação.

Contrariamente ao acima verificado para Zn, Kasemodel (2017) apresentou em seus resultados os maiores valores de  $I_{geo}$  dentre os metais que analisou, caracterizando algumas amostras como “Solo fortemente poluído”, com  $I_{geo}$  maior que 13 para algumas amostras, mas também entre 2 e 3 para outras. Além disso, o estudo apontou que o Zn teve comportamento bastante similar ao Pb, concentrando-se principalmente nas camadas superiores do solo analisado.

A respeito do  $E_r^i$ , inicialmente ressalta-se que este índice leva em consideração não somente os parâmetros utilizados no cálculo de  $I_{geo}$ , mas o Fator de resposta à toxicidade (Tr), o qual confere um peso aos metais conforme seu potencial tóxico ao meio.

A partir disso, verifica-se que o Cd apresenta os maiores valores de  $E_r^i$ , os quais variam de 44 (IE02) a 70,43 (IE09), classificando tal metal como “Moderado risco ecológico”. Tais resultados são explicados pelo expressivo potencial tóxico deste metal (Tr=30), o qual é 6 vezes maior que dos metais Pb, Cu e Ni (Tr=5). Sendo assim, com base nas informações anteriores e no resultado de  $E_r^i$ , infere-se que o Cd apresenta elevado risco de contaminação e ecológico.

Segundo Kasemodel (2017), Cd também apresentou em seus resultados valores bastante elevados, sendo classificado, para todas as amostras, como risco ecológico “Muito alto”. Além disso, embora para as amostras de solo mais superficiais apresentou valores inferiores aos obtidos para Zn e Pb, para amostras mais profundas tem-se o Cd como o elemento de maior  $E_r^i$  para algumas amostras.

Como segundo metal de maior  $E_r^i$ , o Pb apresenta valores que o classificam como “Risco baixo” e “Risco moderado”, apresentando como maior valor 46,08 (IE09) e menor 22,64 (IE04). Considerando que o Pb apresentou valores superiores aos limites TEL e PEL, valores consideráveis de RAC, os maiores valores de  $I_{geo}$  e estes resultados para  $E_r^i$ , conclui-se que apresenta considerável risco de contaminação e ecológico.

Para o Pb, Kasemodel (2017) obteve valores bastante elevados de  $E_r^i$ , os quais variaram de 17,32 a 20.130,28, sendo classificado como risco ecológico “Muito elevado” para a maioria das amostras, principalmente nas porções mais superficiais de solo. O Pb foi classificado como segundo elemento de maior risco ecológico potencial, sendo menor somente que Zn.

Embora Cu e Zn apresentassem valores bastante semelhantes para  $I_{geo}$ , verifica-se para  $E_r^i$  valores médios de 8,77 e 2,58, respectivamente. Tal diferença é explicada por Tr, o qual é 5 para Cu e 1 para Zn. Assim, embora a partir das informações acima tenha-se o indicativo de que ambos possuem baixo risco de contaminação, verifica-se que o Cu apresenta maior risco ecológico que Zn.

Diferentemente do que é verificado acima, Kasemodel (2017) obteve, para Zn em solo, valores bastante elevados de  $E_r^i$ , os quais variaram de 0,73 a 22.126,22, estes últimos verificados em local utilizado como depósito de escória. Tais resultados permitiram que o Zn fosse classificado como o metal com maior risco ecológico potencial dentre os analisados. Ainda, conforme verificado para Pb, observou-se que os valores mais expressivos se concentram nas camadas mais superficiais de solo, de forma que as mais profundas apresentem valores para Zn variando de 0,73 a 15,87, sendo estes valores mais condizentes com os obtidos neste estudo.

Ni e Cr apresentam o mesmo comportamento acima citado, já que dão indicativos de baixo risco de contaminação, mas distinguem-se no risco ecológico graças a seus valores de Tr, sendo 5 e 2, respectivamente. Assim, verifica-se que Ni apresenta maior risco ecológico que Cr. Conforme verificado em Kasemodel (2017), os valores de  $E_r^i$  para Ni também foram maiores que para Cr, sendo este o metal que apresentou os menores valores para este índice.

De maneira geral, considerando as informações acima, verifica-se que os índices geoquímicos embora possibilitem a verificação de excesso de metal no solo, não considera a mobilidade dos metais no solo e pode ser contestado a partir do valor de referência utilizado no solo (KASEMODEL, 2017). Assim, torna-se fundamental que sejam usados mais de um índice em análise por contaminação por metais potencialmente tóxicos.

Ainda, de acordo com Kasemodel (2017) verificou considerável diferença nos resultados apresentados quando foram aplicados aos índices valores de referência, por

exemplo o Valor de Prevenção CONAMA (2009), e os valores de *background*. Aqueles apresentaram resultados consideravelmente mais brandos de contaminação, o que pode trazer interpretações otimistas da contaminação das áreas de estudo.

A partir das informações da extração sequencial e de RAC, tem-se a seguinte ordem de mobilidade:  $Cd > Ni > Pb > Cr > Zn > Cu$ . Já a partir das informações de  $I_{geo}$  e  $E_r^i$ , tem-se a seguinte ordem de geoacumulação e risco:  $Pb > Cd > Cu > Zn > Ni > Cr$ .

## 8. CONCLUSÕES

De acordo com o exposto no item dos resultados, conclui-se que:

- a. Os metais que apresentaram os maiores valores de concentração total foram Pb e Zn, nesta ordem.
- b. Com relação aos limites TEL e PEL, Cd e Pb apresentaram resultados mais críticos, excedendo os limites máximos quase que em 100% das amostras, indicando, que possivelmente está ocorrendo a contaminação por estes metais. Cu e Cr não excederam nem o limite inferior, devidos às baixas concentrações apresentadas ao fim da extração sequencial. Zn ultrapassou somente o limite mínimo e em somente uma amostra (IE05) e, para Ni, não pôde ser feita essa análise devido à inexistência na norma utilizada de valores de referência para esse metal;
- c. Os pontos IE09 e IE05 apresentaram os maiores valores de concentração total para a maioria dos metais analisados. Os pontos IE02 e IE03 apresentaram os menores valores de concentração total;
- d. Apesar da afirmação anterior, observa-se que as amostras IE01, IE02 e IE03 foram as que apresentaram maiores concentrações de metais associados às fases 1 e 2 da extração sequencial, portanto com maior risco de contaminação (maior mobilidade e disponibilidade do metal);
- e. Todos os metais, exceto o Cu, foram liberados na etapa 1 da extração sequencial, em concentrações distintas;
- f. Todos os metais foram liberados nas etapas 2, 3, 4 e 5 da extração sequencial;

g. O Cd é o metal mais biodisponível, tendo em vista que, além de exceder os limites TEL e PEL em todas as amostras e apresentar os maiores índices de concentração dentro das etapas 1 e 2 da extração sequencial, o que é explicitado pelo elevado RAC, observa-se os valores mais elevados para o fator de risco ecológico potencial ( $E_r^i$ );

h. Embora Cd seja o mais biodisponível, o valor de  $I_{geo}$  verificado para este metal é baixo, pois os valores de background registrados são muito elevados, superiores inclusive aos limites TEL e PEL.

i. O Pb apresenta certa biodisponibilidade, mediante cinco fatores: apresenta elevada concentração quando comparado aos outros metais, encontra-se predominantemente na fase 3 da extração sequencial, a qual apresenta média mobilidade, possui acúmulo em bioindicadores, apresenta os índices mais elevados para Índice de Geoacumulação ( $I_{geo}$ ), especialmente para as amostras IE05 e IE09 e indicou o segundo maior valor para o fator de Risco Ecológico Potencial ( $E_r^i$ ).

j. As concentrações de Cu, Cr e Zn nas frações trocável e carbonática não são muito elevadas, já que apresentam, para todas as amostras, RAC inferior a 14%.

k. Dos metais analisados, o Cu e o Cr apresentaram baixas concentrações nas frações trocável e carbonática, e concentrações elevadas na fase residual, indicando baixa mobilidade. Além disso, verificou-se que as concentrações totais medidas foram próximas aos valores de *background* registrados, ocasionando baixo Índice de Geoacumulação ( $I_{geo}$ ), chegando quando a zero.

l. Embora com níveis próximos de  $I_{geo}$ , Cu e Zn apresentam níveis distintos de  $E_r^i$  devido ao Tr, de forma que o Risco Ecológico Potencial de Cu seja maior que o Zn. O mesmo vale para Ni e Cr, em que  $E_r^{Ni} > E_r^{Cr}$ .

m. A ordem de mobilidade obtida foi:  $Cd > Ni > Pb > Cr > Zn > Cu$ . A ordem de risco obtida foi:  $Pb > Cd > Cu > Zn > Ni > Cr$ .

n. Desta forma, conclui-se que a realização da extração sequencial é importante, pois define a distribuição do metal conforme os ligantes, para etapas que informam o grau de mobilidade do metal e assim quão disponíveis para a biota local eles estão.

o. Os índices para avaliação da contaminação são ferramentas interessantes nesse tipo de análise, sendo utilizados com frequência na comunidade científica. Contudo,

verifica-se a necessidade de se atentar para o número de índices e os dados de entrada utilizados nos cálculos, a fim de se ter resultados mais realistas e representativos.

## REFERÊNCIAS

ADRIANO, D.C. Trace elements in the terrestrial environment. Biochemical Ecology Division, University of Georgia, 1986.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Portaria nº685/98. Princípios gerais para o estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos. Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos. 1998. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. Disponível em: <[http://www.univates.br/unianalises/media/imagens/Anexo\\_XI\\_61948\\_11.pdf](http://www.univates.br/unianalises/media/imagens/Anexo_XI_61948_11.pdf)> Acesso em 10 Abril. 2018.

APHA – American Public Health Association. Standard methods of the examination of water and wastewater. 20<sup>th</sup> Edition. Washington, D.C.: American Public Health Association, 1998.

ARAIN, M.B.; KAZI, T.G; JAMALI, M.K.; JALBANI, N.; ALFRIDI, H.I.; BAIG, J.A. Speciation of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: A comparison with modified sequential extraction procedure. University of Sindh, Jamshoro, Pakistan. Journal of Hazardous Materials. p.998-1006, 2008.

ARENAS-LAGO, D.; ANDRADE, M.L.; LAGO-VILA, M.; RODRÍGUEZ-SEIJO, A.; VEGA, F.A. Sequential extraction of heavy metals in soils from a copper mine: Distribution in geochemical fractions. Department of Plant and Soil Science, University of Vigo. p.108-118, 2014.

BACON, J. R.; DAVIDSON, C. M. Is there a future for sequential chemical extraction? Analyst, v. 133, p. 25 – 46, 2008.

BONNAIL, E.; BURUAEM, L.M., MORAIS, L.G. et. Metal contamination and fractionation in sediments from lower basin of the Vale do Ribeira (SE, Brazil). Environ Monit Assess, p. 189-245, 2017.

BRYAN, G. W.; LANGSTON, W. J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*. Ed 76. p. 89-131. 1992.

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. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 159p. 2001.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. (2009). n. 420/2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>> Acesso em: 15 Abril 2018.

CORSI, A. C., LANDIM, P. M. B. Chumbo, Zinco e Cobre em sedimentos de corrente nos Ribeirões Grande, Perau e Canoas, e Córrego Barrinha no município de Adrianópolis (Vale do Ribeira, PR). *Geociências*. 2003. v. 22, p49-61, 2003.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPÍNDOLA, E. L. G. A. Toxicidade em Ambientes Aquáticos: Discussão e Métodos de Avaliação. *Química Nova*, Vol. 31, Nº 7, 1820-1830, 2008.

CUNHA, F. G. Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, 2003.

DAEE – DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. Plano de ação para o controle das inundações e diretrizes para o desenvolvimento do Vale. *Revista Água e Energia*, São Paulo. 1999. Disponível em: <[http://www.daee.sp.gov.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=714:bacia-do-ribeira-de-iguape-daee-prepara-plano-de-macrodrenagem-&catid=48:noticias&Itemid=53](http://www.daee.sp.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=714:bacia-do-ribeira-de-iguape-daee-prepara-plano-de-macrodrenagem-&catid=48:noticias&Itemid=53)>. Acesso em: 15 Fev. 2018.

DARTEY, E.; SARPONG, K. Assessment of levels of trace elements in sediment and water in some artisanal and small-scale mining sites at Tarkwa-Nsuaem municipality in the western region of Ghana. *Journal of Environmental Science and Pollution Research*. 2 (4). 129-133p. 2016.

DAUVALTER, V.; ROGNERUD, S. Heavy metal pollution in sediments of the Pasvik River drainage. *Chemosphere*, ed 42. p. 9-18. 2001.

DIAS, E. G. C. S. Avaliação de impacto ambiental de projetos de mineração no estado de São Paulo: A etapa de acompanhamento. Tese de doutorado – Departamento de Engenharia de Minas, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 283p. 2001.

DINELLI, E.; TATEO, F. Factors controlling heavy-metal dispersion in mining áreas: the case of Vigonzano (northern Italy), a Fe-Cu sulfide deposit associated with ophiolitic rocks. *Environmental Geology*. 40 : 1138-1150. 2001.

DOMINGUES, T. C. Teor de metais pesados em solo contaminado com resíduo de sucata metálica, em função de sua acidificação. Campinas, 75 fls. 2009.

FERNANDES, F.; POLETO, C. Concentrations and enrichment of metals in sediment cores: Geochemistry and correlations with geoaccumulation index. *Acta Scientiarum*. v. 39. 349-356p. 2017.

FERREIRA, P.R.G.; SANTANA, G.P. Avaliação ambiental de sedimento de fundo da sub-bacia do Igarapé Educandos (Manaus-AM) usando uma técnica de extração sequencial. 2012. 63p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2012.

FILGUEIRAS A. V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* v.4, p. 823-857. 2002.

FORSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Is ted. Heidelberg Springer-Verlag, Berlim, 486p. 1983.

FOSTER, I.D.L.; CHARLESWORTH, S.M. Heavy metals in the hydrological cycle: trends and explanation. *Hydrological Processes*, v.10, p.227-261, 1996.



GALÁN, E.; GÓMEZ ARIZA, J. L.; GONZÁLEZ, I.; FERNÁNDEZ CALIANI, J. C.; MORALES, E.; GIRÁLDEZ, I. “Utilidad de las técnicas de extracción secuencial en la mejora de la caracterización mineralógica por DRX de suelos y sedimentos con altos contenidos de óxidos de hierro,” in Libro de Conferencias y Resúmenes de la XV Reunión Científica de la Sociedad Española de Arcillas, vol. 15, pp. 68–69, 1999.

GUIMARÃES, E. P. C. Avaliação da Disponibilidade e Toxicidade de Metais no Rio Ribeira de Iguape: Comparação entre dois períodos pluviométricos. 2012. 93p. Monografia. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

GUIMARÃES, V. Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécie biomonitora rio Ribeira de Iguape – SP. Tese de Doutorado – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 160p. 2007.

HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. Water Research v.14, p.975–1001, 1980.

HALL, G. E. M.; GAUTHIER, G.; PELCHAT, J. C.; PELCHAT, P.; VAIVE, J. E. Application of a sequential extraction scheme to ten geological certified reference materials for the determination of 20 elements. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.11, p.787 – 796, 1996.

IAVAZZO, P.; ADAMO, P.; BONI, M.; HILLIER, S.; ZAMPELLA, M. Mineralogy and chemical forms of lead and zinc in abandoned mine wastes and soils: An example from Morocco. 2012. Journal of Geochemical Exploration. 113 (2012) 56-67. 2012.

IBRAM - INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. Departamento Nacional de Produção Mineral. Portaria nº 237/2001. Normas Reguladoras de Mineração (NRM). 2012. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/700/784/00000806.pdf>. Acesso em: 15/08/14.

INSTITUTO SOCIOAMBIENTAL – ISA -. Agenda socioambiental de comunidades quilombolas do Vale do Ribeira. 2008.

ISHIKAWA, D. N.; NOALE, R. Z.; OHE, T. H. K.; DE SOUZA, E. B. R.; SCARMÍNIO, I. S.; BARRETO, W. J.; BARRETO, S. R. G. Avaliação do risco ambiental em sedimento dos

lagos do riacho Cambé, em Londrina, pela distribuição de metais. *Química Nova*, v. 32 (7), 1744-1749p. 2009.

JAIN, C.K. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India. *National Institute of Hydrology, Wat. Rev. Elsevier Science*. v.38, p. 569-578, 2003.

JAIN, C.K.; RAM, D. Adsorption of lead and zinc on bed sediments of the river Kali. *Water Research*, v. 31, p. 154-162, 1997.

JIANG, X.; LU, W. X.; ZHAO, H.Q.; YANG, Q.C.; YANG, Z.P. Potential ecological risk assessment and prediction of soil heavy-metal pollution around coal gangue dump. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, v.14, n.6, p.1599-1610, 2014.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 1 st Edn, Boca Raton: CRC Press, 1984. 315p.

KASEMODEL, M.C. Avaliação integrada da contaminação por metais potencialmente tóxicos em área de disposição de resíduo de mineração de chumbo – Adrianópolis (PR). Tese apresentada ao programa de pós-graduação e área de concentração em geotécnica – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

KASEMODEL, M.C.; LIMA, J.Z.; SAKAMOTO, I.K.; VARESCHE, M.B.A.; TROFINO, J.C.; RODRIGUES, V.G.S. Soil contamination assessment for Pb, Zn and Cd in a slag disposal area using the integration of geochemical and microbiological data. *Environmental Monitoring and Assessment*, v188, n.12, p.628, 2016.

KELLER, C.; VEDY, J.C. Distribution of cadmium fractions in two forest soils. *Journal of Environmental Quality*, v.23, p.987-999, 1994.

LA, O. R. et al. Avaliação dos métodos de extração sequencial de Tessier, Keller e Miller na determinação de ferro nativo em três tipos de solos. *Química Nova*, São Paulo, v. 26, n.3, p. 323-330. 2003.

LI, X.; SHEN, Z.; WAI, O. W. H.; LI, Y. S. Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River Estuary. *Marine Pollution Bulletin*, v.42, p. 215-223, 2001.

LIN, Y.; MENG, F.; DU, Y.; TAN, Y. Distribution, speciation, and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Jiaozhou Bay, China. *Human and Ecological Risk Assessment*. v. 22 (5), 1253-1267p. 2016.

LOPES, I. Jr. Atlas geoquímico do Vale do Ribeira: geoquímica dos sedimentos ativos de corrente. São Paulo: CPRM, 77p. 2005.

LOSKA, K. et al. Assessment of arsenic enrichment of cultivated soils in Southern Poland. *Polish Journal of Environment Studies*, v.12, n.2, p.187-192, 2013.

MACEDO, A.B. Poluição por mineração na bacia do Ribeirão Grande, Vale do Ribeira, PR. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, Sociedade Brasileira de Geologia, v.5, p. 70-71, 1993.

MAHIQUES, M. M.; BURONE, L.; FIGUEIRA, R. C. L.; LAVENERE-WANDERLEY, A.; CAPELLARI, B.; ROGACHESKI, C.; PIANCA BARROSO, C.; Leonardo Samaritano dos SANTOS, L. A. S.; CORDERO, L. M.; CUSSIOLI, M. Anthropogenic influences in a lagoonal environment: A multiproxy approach at the Valo Grande mouth, Cananéia-Iguape system (SE Brazil). v.57, p. 325-337, 2009.

MAIZ, I.; ARAMBARRI, I.; GARCIA, R.; MILLÁN, E. "Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis" *Environmental Pollution*, vol. 110, no. 1, p. 3–9, 2000.

MARTINS, L. P. M. Valores de referência para metais potencialmente tóxicos em sedimentos e em moluscos filtradores do rio Ribeira de Iguape. 2012. 103p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência Ambiental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

MILLER, W. P.; MARTENS, D. C.; ZELAZNY, L. W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Science Society of America Journal*. v. 50. p. 598-601, 1986.

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, Campinas, 94p. 1997.

MÜLLER, G. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *GeoJournal* v.2, n.3, p.108-118, 1969.

NOWROUZI, M.; POURKHABBAZ, A. Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Hara Biosphere Reserve, Iran. *Chemical Speciation and Bioavailability*, v. 26 (2). 99-105p. 2014.

PASSOS, E. A.; ALVES, J.C; SANTOS, I.S; ALVES, J.P.H; GARCIA, C.A.B.; COSTA, A.C.S. Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Laboratório de química analítica ambiental, Universidade Federal de Sergipe*, 2010.

PASSOS, E. A.; ALVES, J. P. H.; GARCIA, C. A. B.; COSTA, A. C. S. Metal fractionation in sediments of the Sergipe River, Northeast, Brazil. *Journal Brazilian Chemistry Society*. v. 22 (5), 828-835p. 2011.

PERIN, G.; DOTTA, L.; CRABOLLEDDA, L. X-ray diffraction technique for the determination of the heavy metal speciation in the sediments. *Proc. 3rd. Conf. “Applicazioni Industriali delle Tecniche a Raggi X: Diffrazione e Fluorescenza” – Padua University-Bressanone*, 20–36, 1986

PORTAL ECODEBATE - Transposição e hidrelétricas: o desconhecido Vale do Ribeira (PR-SP), por A. Oswaldo Sevá Filho e Luciana Maria Kalinowski. Disponível em: <https://www.ecodebate.com.br/2013/08/16/transposicao-e-hidreletricas-o-desconhecido-vale-do-ribeira-pr-sp-por-a-oswaldo-seva-filho-e-luciana-maria-kalinowski/>. Acesso em 24 Maio. 2018.

PROJETO BRASIL DAS ÁGUAS – SETE RIOS: Revelando o azul do verde e amarelo. Gérard Moss e Margi Moss. 2007. Disponível em: <http://brasildasaguas.com.br/projetos/sete-rios-2006-2007/ribeira/>. Acesso em: 01 Fev. 2018.

PROJETO CÍLIOS DO RIBEIRA – Disponível em: <http://www.ciliosdoribeira.org.br/vale-ribeira/patrimonio>. Acesso em 01 Fev. 2018.

QIU, H. Studies on potential ecological risk and homology correlation of heavy metal in the surface soil. *Journal of Agriculture Science*, v.2, n.2, p.194, 2010.

RAIMONDI, I. M. Geological and geotechnical study and characterization in tailing: Adrianópolis (PR). Graduate thesis. São Paulo: University of São Paulo, 2014.

ROCHA, A. J. D. Perfil analítico do Chumbo. Rio de Janeiro: DNPM, 76p. 1973.

RODRIGUES, V.G.S. FUJIKAWA, A.; ABESSA, D. M. S.; HORTELLANI, M.A.; SARKIS, J. E. S.; SIGOLO, J.B. Uso do Bivalve Límico *Anodontites tenebricosus* (Lea, 1834) no biomonitoramento de metais do Rio Ribeira de Iguape. *Quimica Nova* (Inpresso), v.35, p.454-460, 2012.

SALOMONS, W.; STIGLIANI, W. M. Biogeodynamis of pollutants in soils and sediments. Berlin. Springer-Verlag. Heidelberg. p. 1-7, 87-100. 1995.

SALOMONS, W; FORSTNER, U.; MADER, P. Heavy Metals: problems and solutions. Berlin: Springer-Vergala, 1995.

SESA – SECRETARIA DO ESTADO DA SAÚDE DO PARANÁ. Avaliação de risco à saúde humana por exposição aos resíduos da PLUMBUM no município de Adrianópolis – PR. Paraná. 2008. Ministério da Saúde e Secretaria do Estado de Curitiba. Disponível em: <<https://am37.files.wordpress.com/2015/09/avaliac3a7ao-de-risco-em-andrinc3b3polis-paranc3a1.pdf>>. Acesso em: 14 Maio. 2018.

SHUMAN, L. M.; Fractionation Method for Soil Microelements. *Soil Science*. v.140, 1985.

SOUSA, K. V. C. Avaliação de metais tóxicos no sedimento de fundo e em suspensão do rio Ribeira de Iguape. Tese de especialização – Campus Experimental do Litoral Paulista, Universidade Estadual Paulista, São Vicente, 2011.

STEWART, B.A. Advances in soil science. Spring-Verlag New York Inc. v.9, 1989.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M.; Analytical Chemistry. v. 51, n. 7, p. 844-850, 1979.

TESSLER, G.M.; SUGUIO, K.; ROBILOTTA, P.R., 1987. Teores de alguns elementos traço metálicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região Lagunar Cananéia-Iguape. Simpósio Sobre Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira, Cananéia, v.2, São Paulo, 255-263, 1987.

TESSLER, M. G.; FIGUEIRA, R. C. L.; MAHIQUES, M. M.; FUKUMOTO, M. M.; CIAPINA, E. M. P. 2006. Sedimentation rates and contamination levels by heavy metals at the shallow sedimentary columns from Santos estuary and bay, SP, Brazil. *Journal of Coastal Research*, SI 39 (Proceedings of the 8th International Coastal Symposium), 713 - 717. Itajaí, SC, Brazil, 2006.

THOMASI, S.S; FERNANDES, R.B.A; FONTES, R.L.F; JORDÃO, C.P. Sequential extraction of copper, nickel, zinc, lead and cadmium from Brazilian Oxysols: metal leaching and metal distribution in soil fractions. *International Journal of Environmental Studies*, 2014.

TOMAZELLI, A. C. Estudo comparativo das concentrações de Cd, Pb e Hg em seis bacias hidrográficas do estado de São Paulo. 2003. 124p. Tese de Doutorado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2003.

TRAMONTE, K.; FIGUEIRA, R.; FERREIRA, P.; RIBEIRO, A.; FERNANDA BATISTA, M.; MAHIQUES, M. Environmental availability of potentially toxic elements in estuarine sediments of the Cananéia-Iguape coastal system, Southeastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 103, 2016.

VALLS, M.; LORENZO, V. Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for the remediation of heavy metal pollution. *Microbiology Reviews*, Elsevier. Centro Nacional de Biotecnología CSIC, Campus de Cantoblanco, Madrid, Spain. 2002.

YANG, Z.; WU, D.; XIANG, Z.; KANG, C.; WANG, F.; HUANG, Z.; ZHANG, L. Evaluation on potential ecological risk of heavy metals in soil from Penglai Fairyland Park. *Asian Agriculture Research*, v.8, n.6, p. 75-79, 2016.

YONG, R. N.; MULLIGAN, C.N.; Natural attenuation of contaminants in soils. Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, Environment international, 2003.

ZHANG, L.; LV, J. Ecological risk assessment of the metallic pollution in the soil and sediment in Tingjiang basin. *Environmental Earth Sciences*, v.73, n.4, p.1799-1803, 2015.

ZHU, J. Ecological risk assessment of heavy metals in urban area soil. In: *International Conference on IEEE Bioinformatics and Biomedical Engineering*, 4., 2010, Preceedings... Palo Alto: IEEE, 2010.

ZIMMERMAN, A. J.; WEINDORF, D.C. Heavy metal and trace metal analysis in soil be sequential extraction: a review of procedures. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2010.