

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

ESTELLA DE PAULA COSTA GUIMARÃES

**Avaliação da Disponibilidade e Toxicidade de Metais no Rio Ribeira de Iguape:  
Comparação entre Dois Períodos Pluviométricos.**

São Carlos, SP  
2012



ESTELLA DE PAULA COSTA GUIMARÃES

**Avaliação da Disponibilidade e Toxicidade de Metais no Rio Ribeira de Iguape:  
Comparação entre Dois Períodos Pluviométricos.**

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

Orientadora: Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Valéria  
Guimarães Silvestre Rodrigues

São Carlos, SP.  
2012

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.

D963a de Paula Costa Guimarães, Estella  
Avaliação da Disponibilidade e Toxicidade de Metais  
no Rio Ribeira de Iguape: Comparação entre Dois  
Períodos Pluviométricos Distintos.. / Estella de Paula  
Costa Guimarães; orientadora Valéria Guimarães  
Silvestre Rodrigues. São Carlos, 2012.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --  
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de  
São Paulo, 2012.


1. Sedimentos de fundo. 2. Rio Ribeira de Iguape.  
3. Metais potencialmente tóxicos. 4. Disponibilidade de  
metais. 5. Toxicidade. 6. Contaminação. 7. Resíduos de  
mineração. I. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

---

Candidato(a): Estella de Paula Costa Guimarães

Monografia defendida e aprovada em: 23/10/2012 pela Comissão Julgadora:



Prof.a. Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues



Prof. Dr. Evaldo Luiz Gaeta Espindola



Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

*Dedico esse trabalho à minha família,  
por todo colo, amor e amparo durante  
a minha jornada.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pela vida, pois sem Ele jamais estaria aqui.

À minha querida orientadora e amiga Prof<sup>a</sup>. Valéria, a qual tenho dificuldades em expressar com palavras o quão grata sou pela excepcional orientação, dedicação, amizade, disposição, afeto, torcida, risadas, abraços e conselhos. Muito obrigada!

Ao Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo, do Instituto de Geociências da USP, pelos ensinamentos e ajuda na pesquisa e trabalhos em campo. Aos funcionários do Departamento de Geotecnia da EESC (em especial o Sr. Antônio, Zé e Décio), pelo auxílio, instrução e ajuda no desenvolvimento dos ensaios da pesquisa.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP – Processo nº 2011/13567-3), pela concessão da bolsa de estudo.

Aos técnicos de laboratório Julio (Laboratório de Saneamento – SHS - EESC), Márcio (Centro de Análises Químicas e Instrumentais – IQSC) e Amândio (Laboratório de Ecotoxicologia – CRHEA) pela disponibilização de tempo e equipamentos, além da ajuda com os resultados dos experimentos dessa pesquisa.

Ao professor Dr. Evaldo (CRHEA – USP) por participar da banca julgadora desse trabalho e toda a amizade e afeição conquistadas por mim e toda a minha turma de Engenharia Ambiental 08.

Ao professor Dr. Luiz Daniel (SHS – USP) por participar da banca julgadora e disciplina inquestionável.

Agradeço ao meu pai, Jorge, por toda a dedicação, amor, paciência e apoio desde os momentos de cursinho. Agradeço à minha mãe, Angela, pelo amor e belas palavras de conforto, apoio e esperança durante a minha jornada. Ao meu padrasto e madrasta, César e Eliane, agradeço por somarem amor fraterno, companheirismo e tornar-me filha também. À minha amada Vó Isaura, pelos cuidados iniciais até aos de amanhã, sempre tão puros, sinceros e cheios de amor. Às minhas irmãs Ariane e Ana Alice, que a cada momento partilhado dividimos experiências em prol do nosso crescimento.

Às meninas da MiMiMi (Mari, Susy, Fanta, Ju e Pati) e ao Tamar, por todos os momentos de descontração, conselhos, carinho, participação e simplesmente pela companhia nesses 5 anos, como uma família em São Carlos.

À minha amiga Laura, pelo companheirismo nos momentos difíceis, tornando-os amenos e felizes. Às amigas e companheiras de trabalho Chris, Aline, Fer, Dani e Débora, pelos ensinamentos e momentos de descontração.

À toda turma de Engenharia Ambiental 08, por partilharmos de momentos alegres, tristes, fáceis e difíceis, mas sempre juntos.

Por fim, agradeço a todos os funcionários e docentes da USP, por trabalharem diariamente pela excelência da Universidade e do conhecimento.





“Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Não importa quais sejam os obstáculos e as dificuldades. Se estivermos possuídos de uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho.”

**Dalai Lama**



## RESUMO

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.

A região do Vale do Ribeira, localizada no extremo nordeste do Estado do Paraná e sudeste do Estado de São Paulo, foi, por aproximadamente 40 anos, marcada pela intensa atividade de mineração, tendo sido exploradas nove minas, cujo foco de interesse era a obtenção de Pb, e subsidiariamente, Ag e Zn. Nesse período, os resíduos provenientes do tratamento do minério, contendo As, Cd, Pb, Cu e Zn, foram lançados no rio Ribeira de Iguape, contaminando o mesmo. Neste contexto, esta pesquisa teve por finalidade verificar se os metais potencialmente tóxicos, encontram-se ainda disponíveis e se os mesmos são tóxicos para a biota. Para tanto, foram coletados sedimentos de fundo em dois períodos distintos, outubro de 2009 e outubro de 2011, antes e após período pluviométrico mais intenso. Nas amostras de sedimento foram realizadas caracterizações química e geoquímica e ensaios de solubilização. Nos extratos solubilizados e na água coletada em 2011 foram realizados ensaios de toxicidade com *Daphnia similis* (ABNT-NBR 12.713). Os resultados das análises químicas totais mostraram que os sedimentos coletados em 2009, nas proximidades de Iporanga, apresentaram elevadas concentrações de Cu, Pb e Zn (107,30 ; 291,30 e 1.098,7 mg/kg, respectivamente), sendo esta porção do rio influenciada por todas as minas e pela usina de beneficiamento Plumbum. A toxicidade foi comprovada pela mortalidade de mais de 20% dos crustáceos em água e 75% no extrato solubilizado obtido para os sedimentos coletados em 2009. Desta forma, foi possível notar que as amostras coletadas antes do período de elevada pluviosidade apresentaram concentrações de metais potencialmente tóxicos maiores do que no período após tal evento, e que estes metais estavam disponíveis, sendo considerados tóxicos para a biota. Na água do rio, mesmo em concentrações baixas, os metais potencialmente tóxicos causaram efeito nos neonatos empregados nos ensaios de toxicidade, nas amostras coletadas em 2011. Com isso, conclui-se que até hoje o rio Ribeira de Iguape sofre influência das atividades de mineração.

**Palavras-chave:** Sedimentos, Metais, Contaminação e Vale do Ribeira.

## ABSTRACT

GUIMARÃES, E. P. C. **Availability and toxicity of metals in Ribeira de Iguape River: Comparison Between Two Different Rainfall Periods.** São Carlos. 2012. 93p. Monografia. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

The Ribeira Valley region, located in the extreme northeast state of Paraná and southeastern São Paulo State, was, for about 40 years, was marked by intense mining activity, where nine mines having been exploited, whose focus of interest was to obtain Pb, alternatively, Ag and Zn. During this period, the waste from the treatment of ore containing As, Cd, Pb, Cu and Zn were launched in Ribeira Valley, contaminating it. In this context, this study aimed to verify whether the potentially toxic metals, even today, are available and whether they are toxic to biota. For this purpose, bottom sediments were collected in two different periods, October 2009 and October 2011, before and after extreme rainfall period. In the samples of sediment were performed chemical and geochemical characterizations and test solubilization. In the solubilized extracts and in the water collected in 2011, toxicity tests were conducted with *Daphnia spp* (ABNT-NBR 12713). The results of chemical analysis showed that the total sediment collected in 2009 near Iporanga revealed high concentrations Cu, Pb and Zn (107.30, 291.30 and 1098.7 mg / kg, respectively), and that this portion of the river is influenced by all the mines and processing plant Plumbum. Toxicity was demonstrated with a mortality of over 20% of crustaceans in water and 75% water solubilized sediment collected in 2009. Thus, it was noticeable that the samples collected before the period of extreme rainfall showed concentrations of potentially toxic metals higher than in the period after such an event, and that these metals were available, and are considered toxic to biota. In river water, even at low concentrations, metals potentially toxic effect caused in neonates employed in toxicity testing. Thus, we conclude that until today the Ribeira Valley suffers influence of mining activities.

**Keywords:** Sediment, Metals, Contamination and Ribeira Valley.

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1</i> - Localização da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape. ....	26
<i>Figura 2</i> - Mapa geológico da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape e Litoral Sul. ....	1
<i>Figura 3</i> - Precipitações médias para o ano de 2009 na cidade de Iguape (SP). ....	31
<i>Figura 4</i> - Precipitações médias para o ano de 2010 na cidade de Iguape. ....	31
<i>Figura 5</i> - Precipitações médias para o ano de 2011 na cidade de Iguape. ....	32
<i>Figura 6</i> - Tendências na solubilidade dos metais potencialmente tóxicos em relação ao pH e ao Eh (na ausência de matéria orgânica sólida ou dissolvida) .....	37
<i>Figura 7</i> - Rio Ribeira de Iguape, coleta realizada em outubro de 2009. ....	42
<i>Figura 8</i> - Rio Ribeira de Iguape, coleta realizada em outubro de 2011. ....	42
<i>Figura 9</i> - Localização dos pontos de amostragem. ....	44
<i>Figura 10</i> - Obtenção do pH com pHmetro portátil. ....	49
<i>Figura 11</i> - Imagem em MEV da amostra A7 PSE. ....	53
<i>Figura 12</i> - Imagem em MEV da amostra A5 SI. ....	55
<i>Figura 13</i> - Imagem em MEV da amostra A3 PT. ....	56
<i>Figura 14</i> - Imagem em MEV da amostra A7 PSE. ....	57

## LISTA DE GRÁFICOS

<i>Gráfico 1</i> – Variação granulométrica dos sedimentos de fundo ao longo do rio Ribeira de Iguape (amostra coletada em 2009).....	<b>51</b>
<i>Gráfico 2</i> – Valores de pH obtidos nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape (amostras de 2009).....	<b>58</b>
<i>Gráfico 3</i> – Valores de Eh e CE obtidos nas amostras de sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape (amostra de 2009).....	<b>59</b>
<i>Gráfico 4</i> – Variação da concentração de Pb no sedimento de fundo do rio Ribeira de Iguape e valor natural de Pb (amostra de 2009).....	<b>61</b>
<i>Gráfico 5</i> – Variação da concentração de Zn nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape e valor natural de Zn (amostra de 2009).....	<b>62</b>
<i>Gráfico 6</i> – Assinatura geoquímica de Pb e Zn nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape (amostra de 2009).....	<b>62</b>
<i>Gráfico 7</i> – Variação da concentração de Cd nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape e valor de Cd natural (amostra de 2009).....	<b>63</b>
<i>Gráfico 8</i> – Variação da concentração de Ni no sedimento de fundo do rio Ribeira de Iguape e valor de Ni natural (amostra de 2009).....	<b>63</b>
<i>Gráfico 9</i> – Variação da concentração de Cu nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape e valor natural de Cu (amostra de 2009).....	<b>64</b>
<i>Gráfico 10</i> – Variação da concentração de Cr nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape e valor natural de Cr (amostra de 2009).....	<b>64</b>
<i>Gráfico 12</i> – Variação granulométrica dos sedimentos de fundo ao longo do rio Ribeira de Iguape (amostra coletada em 2011).....	<b>68</b>
<i>Gráfico 13</i> – Comparação do pH nas amostras de sedimento em 2009 e 2011, juntamente com o pH da amostra de referência (A1-CR).....	<b>73</b>
<i>Gráfico 14</i> – Comparação do Eh nas amostras de sedimento em 2009 e 2011, juntamente com o Eh da amostra de referência (A1-CR).....	<b>74</b>
<i>Gráfico 15</i> – Comparação da Condutividade ( $\mu$ S) nas amostras de sedimento em 2009 e 2011, juntamente com o CE da amostra de referência (A1-CR).....	<b>74</b>
<i>Gráfico 16</i> – Resultados de pH para as amostras de água coletadas no rio Ribeira de Iguape em 2011.....	<b>78</b>

<i>Gráfico 17</i> – Resultados de Eh e CE para as amostras de água coletadas no rio Ribeira de Iguape em 2011.....	<b>79</b>
<i>Gráfico 18</i> – Variação da concentração de metais potencialmente tóxicos nas amostras de água coletadas no Rio Ribeira de Iguape em 2011.....	<b>80</b>



## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1</i> – Conteúdo médio natural de metais potencialmente tóxicos associados com o tipo de rocha de origem.....	<b>34</b>
<i>Tabela 2</i> – Descrição da localização dos pontos de amostragem de sedimento de fundo no rio Ribeira de Iguape, nos anos de 2009 e 2011. ....	<b>43</b>
<i>Tabela 3</i> – Análises realizadas nos sedimentos de fundo em 2009 e 2011 - Rio Ribeira de Iguape.....	<b>45</b>
<i>Tabela 4</i> – Descrição da localização dos pontos de amostragem de água no rio Ribeira de Iguape (coleta de 2011).....	<b>49</b>
<i>Tabela 5</i> – Porcentagem de materiais granulares para cada amostra coletada no rio Ribeira de Iguape em 2009.....	<b>50</b>
<i>Tabela 6</i> – Composição dos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape (coleta de 2009). FRX - % em óxidos.....	<b>52</b>
<i>Tabela 7</i> – Parâmetros físico-químicos determinados nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape em 2009. ....	<b>58</b>
<i>Tabela 8</i> – Concentração de metais potencialmente tóxicos nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape (mg/kg) – AA. Amostra de 2009.....	<b>60</b>
<i>Tabela 9</i> – Concentrações de metais potencialmente tóxicos nos extratos solubilizados, obtidos nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape (mg/L) – AA – amostra de 2009. ....	<b>65</b>
<i>Tabela 10</i> – Ensaio de toxicidade aguda nos extratos solubilizados – amostras de sedimento do rio Ribeira de Iguape (2009).....	<b>66</b>
<i>Tabela 11</i> – Porcentagem de materiais granulares para cada amostra coletada no rio Ribeira de Iguape em 2011. ....	<b>68</b>
<i>Tabela 12</i> – Parâmetros físico-químicos determinados nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape em 2011. ....	<b>68</b>
<i>Tabela 13</i> – Concentração de metais potencialmente tóxicos nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape (mg/kg) – AA- amostra de 2011.....	<b>69</b>
<i>Tabela 14</i> – Concentrações de metais potencialmente tóxicos nos extratos solubilizados, obtidos nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape (amostra de 2011).....	<b>70</b>
<i>Tabela 15</i> – Ensaio de toxicidade aguda nos extratos solubilizados – amostra A4 IP coletada no rio Ribeira de Iguape em 2011 - com diluição. ....	<b>70</b>

<i>Tabela 16</i> – Ensaio de toxicidade aguda nos extratos solubilizados – amostra A5 SI coletada no rio Ribeira de Iguape em 2011 – amostra ambiental (sem diluição). .....	<b>71</b>
<i>Tabela 17</i> – Ensaio de toxicidade aguda nos extratos solubilizados – amostra A6 SS coletada no rio Ribeira de Iguape em 2011 – com diluição.....	<b>71</b>
<i>Tabela 18</i> – Comparação da granulometria nas amostras de sedimento do Rio Ribeira de Iguape em 2009 e 2011. ....	<b>72</b>
<i>Tabela 19</i> – Resultados de pH, Eh e CE para os sedimentos em 2009 e 2011. ....	<b>73</b>
<i>Tabela 20</i> – Concentração dos metais potencialmente tóxicos nos sedimentos de fundo coletados em 2009 e 2011 no rio Ribeira de Iguape – mg/kg - AA. ....	<b>75</b>
<i>Tabela 21</i> – Concentração de metais potencialmente tóxicos nas amostras de extrato solubilizado (2009 e 2011). mg/L - AA. ....	<b>77</b>
<i>Tabela 22</i> – Ensaio de toxicidade aguda nos extratos solubilizados (amostras de 2009 e 2011). .....	<b>77</b>
<i>Tabela 23</i> – Resultados dos parâmetros físico-químicos das amostras de águas coletadas no rio Ribeira de Iguape em 2011. ....	<b>78</b>
<i>Tabela 24</i> – Resultado das concentrações de metais potencialmente tóxicos nas amostras de água coletadas no rio Ribeira de Iguape em 2011. ....	<b>79</b>
<i>Tabela 25</i> – Ensaio de toxicidade aguda na Água – amostra ambiental – coletadas no rio Ribeira de Iguape em 2011.....	<b>80</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ABNT</b>	<b>Associação Brasileira de Normas Técnicas</b>
<b>CETESB</b>	<b>Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental</b>
<b>CONAMA</b>	<b>Conselho Nacional de Meio Ambiente</b>
<b>DRX</b>	<b>Difratometria de Raios X</b>
<b>EESC</b>	<b>Escola de Engenharia de São Carlos</b>
<b>USP</b>	<b>Universidade de São Paulo</b>
<b>CRHEA</b>	<b>Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada</b>

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>cm</b>	<b>Centímetros</b>
<b>Eh</b>	<b>Potencial de oxido-redução</b>
<b>g</b>	<b>Gramas</b>
<b>mL</b>	<b>Mililitros</b>
<b>mm</b>	<b>Milímetros</b>
<b>pH</b>	<b>Potencial hidrogeniônico</b>
<b>CE</b>	<b>Condutividade elétrica</b>
<b>Pb</b>	<b>chumbo</b>
<b>Zn</b>	<b>zinco</b>
<b>Cd</b>	<b>cádmio</b>
<b>Cr</b>	<b>cromo</b>
<b>Cu</b>	<b>cobre</b>
<b>Ni</b>	<b>níquel</b>
<b>Ppm</b>	<b>partes por milhão</b>



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>24</b>
<b>3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA .....</b>	<b>25</b>
3.1 <i>Localização</i> .....	25
3.2 <i>Geologia</i> .....	27
3.3 <i>Hidrologia</i> .....	29
3.4 <i>Clima</i> .....	30
<b>4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>32</b>
4.1 <i>Metais Potencialmente Tóxicos</i> .....	32
4.1.1 <i>Metais e Mineração</i> .....	34
4.1.2 <i>Metais Potencialmente Tóxicos em Sistemas Aquáticos</i> .....	35
4.2 <i>Toxicidade</i> .....	38
4.3 <i>Contaminação no Rio Ribeira de Iguape</i> .....	40
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>42</b>
5.1 <i>Sedimento de Fundo</i> .....	43
5.1.1 <i>Caracterização Geoquímica</i> .....	45
ii. <i>Fluorescência de raios-X (FRX)</i> .....	46
5.1.2 <i>Solubilização e Toxicidade</i> .....	48
5.2 <i>Água</i> .....	48
<b>6. RESULTADOS .....</b>	<b>50</b>
6.1 <i>Sedimentos de Fundo</i> .....	50
6.1.1 <i>Caracterização Geoquímica das Amostras de 2009</i> .....	50
6.1.2 <i>Caracterização Química das Amostras de 2009</i> .....	59
6.1.3 <i>Solubilização e Toxicidade – Amostras de 2009</i> .....	65
6.1.4 <i>Caracterização Geoquímica das Amostras de 2011</i> .....	67
6.1.5 <i>Caracterização Química das Amostras de 2011</i> .....	69
6.1.6 <i>Solubilização e Toxicidade – Amostras de 2011</i> .....	70
6.2 <i>Comparação dos resultados das amostras de sedimentos coletados em 2009 e 2011</i> .....	72

6.2.1 Caracterização Geoquímica das Amostras.....	72
6.2.3 Caracterização Química das Amostras .....	75
6.2.4 Solubilização e Toxicidade.....	76
6.3 <i>Água coletada em 2011</i> .....	78
6.3.1 Caracterização Físico-Química.....	78
6.3.2 Caracterização Química das Amostras .....	79
6.3.3 Toxicidade .....	80
<b>7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>81</b>
<b>8. CONCLUSÃO .....</b>	<b>85</b>
<b>11. RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>86</b>
<b>12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>87</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Com o avanço da Revolução Industrial ocorreu intenso aumento das atividades industriais e minerais. Tal aumento, se por um lado contribuiu para o desenvolvimento tecnológico e econômico, por outro causou problemas de degradação do meio ambiente.

Várias são as atividades potencialmente capazes de degradar o meio ambiente e dentre elas destaca-se a mineração. Do ponto de vista químico-ambiental, a mineração de minerais metálicos conduz a um desequilíbrio geoquímico, uma vez que o material retirado é rico em metais potencialmente tóxicos (SALOMONS, 1995).

Os metais potencialmente tóxicos, em geral, estão associados à poluição e/ou contaminação do meio em razão de sua toxicidade (propriedade de acumulação em organismos e persistência no meio ambiente). Segundo Nurberg (1984) apud Molisani et al. (1999), tais metais são introduzidos no sistema aquático através da deposição atmosférica, intemperismo e erosão das rochas ou por fontes antrópicas (efluentes industriais, resíduos de mineração e outros). Os metais adicionados nos sistemas fluviais, por fontes naturais ou antrópicas, podem ser transportados como espécies dissolvidas na água ou associados às partículas sólidas transportadas pelo rio, sejam estas em suspensão ou arrastadas como parte da carga do leito do rio.

Na água, os metais podem estar presentes nas formas particulada (em suspensão ou sedimento de fundo), coloidal e dissolvida, sendo constantemente redistribuídos entre estas fases durante o transporte e, dependendo de sua forma química, podem ser acumulados pelos organismos vivos (SHI et al., 1998).

Os sedimentos são importantes tanto no transporte como na acumulação de contaminantes e frequentemente são empregados na determinação de fontes e formas de dispersão destes elementos em sistemas aquáticos (RULE, 1986 apud SANTOS et al., 2002).

O rio Ribeira de Iguape, compreendido nos estados de São Paulo e Paraná, é um ecossistema que foi contaminado pelo lançamento direto de resíduos da mineração (rejeito do concentrado e escória de fundição) contendo Pb, Zn, Cd, Cu, Cr e As, por aproximadamente 40 anos (Guimarães, 2007).

Em estudos realizados durante o período das atividades de mineração e de beneficiamento do minério, década de 80 e início da década de 90, foram constatadas altas concentrações de Pb nas águas e sedimentos do rio Ribeira de Iguape, em seus afluentes e no sistema estuarino lagunar Iguape-Cananéia. Como exemplo, tem-se o caso do ribeirão do Rocha,

que chegou a apresentar concentrações de Pb superiores a 730 vezes ao limite máximo recomendado para a prevenção da vida aquática, além de concentrações de 2.560 mg/kg desse mesmo metal no sedimento de fundo (CETESB, 1986).

Análises isotópicas realizadas nos sedimentos coletados no rio Ribeira de Iguape e no sistema estuarino lagunar Iguape-Cananéia, comprovaram que as fontes de contaminação neste sistema aquático estavam associadas aos resíduos da mineração produzidos no Alto Vale do Ribeira (MORAES, 1997; MAGALHÃES et. al., 2010).

Com o passar dos anos, as concentrações de Pb, detectadas nos diferentes tipos de sedimentos e na água, diminuíram consideravelmente, como comprovado pelo mapeamento geoquímico de baixa densidade realizado desde as cabeceiras do rio até o município de Registro (LOPES Jr., 2005). Segundo Guimarães e Sígolo (2008); Moreira (2011) e Rodrigues et al. (2012), mesmo tendo ocorrido diminuição das concentrações de metais nos sedimentos do rio Ribeira, recentemente foi constatada a incorporação de elementos tóxicos por moluscos filtradores das espécies *Corbicula fluminea* e *Anodontites tenebricosus*.

Neste contexto, esta pesquisa teve por objetivo avaliar a disponibilidade e toxicidade de metais potencialmente tóxicos nos sedimentos de fundo coletados nos mesmos pontos de coleta e na mesma época que os moluscos bivalves estudados por Moreira (2011) e Rodrigues et al. (2012), além de verificar a disponibilidade e toxicidade atual nesta bacia, após evento pluviométrico extremo ocorrido em 2010.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar a disponibilidade e toxicidade de metais potencialmente tóxicos (Pb, Cd, Cr, Zn e Cu) em alguns pontos do rio Ribeira de Iguape, antes e após elevado período pluviométrico.



### **3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA**

#### **3.1 Localização**

A bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape engloba uma área de 17.056,40 km<sup>2</sup> e está situada no litoral sul do estado de São Paulo e litoral norte do estado do Paraná (Figura 1).

A área de estudo está localizada entre as latitudes 24°00'S e 24°45'S e longitudes 47°30'W e 49°30'W. O acesso a esta porção da bacia hidrográfica é realizado pela rodovia federal BR-116 (Regis Bittencourt), saindo de São Paulo em direção à Curitiba, e pelas rodovias estaduais SP-165, SP-222 e SP-250.

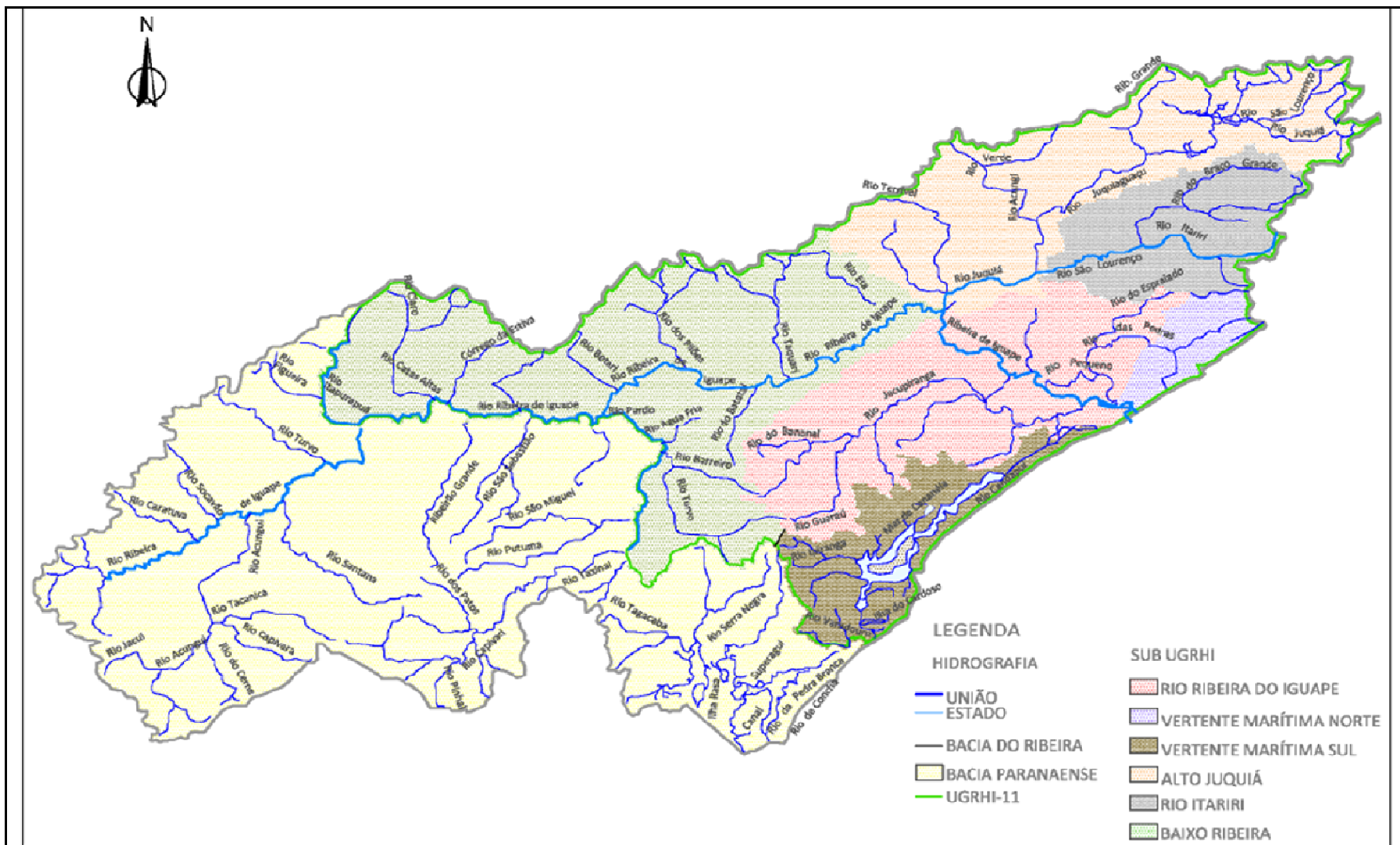


Figura 1 - Localização da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape. Extraído de Prefeitura de Toledo (PR) (2010).

### 3.2 Geologia

A região do Vale do Ribeira está inserida na Faixa de Dobramento Ribeira, caracterizada por grande número de falhas longitudinais subverticais que representam zonas de cisalhamento (DAITX, 1996). Esta região é sustentada por ampla variedade de rochas com distintas idades, origens e composição químico-mineral. A Figura 2 exibe tal variedade, indicando as principais classes geológicas presentes na bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape e no Litoral Sul do Estado de São Paulo.

Conforme CETEC (1999), a região do Vale do Ribeira exibe três grandes domínios geológicos: A) Rochas metamórficas pré-cambrianas; B) Rochas magmáticas e C) Coberturas sedimentares cenozóicas. Regionalmente predominam gnaisses e migmatitos de idade arqueana, conhecidos como Complexo ou Embasamento Cristalino.

A região do Vale do Ribeira é caracterizada como uma província metalogenética. A partir disso, verifica-se a intensa presença de minerais metálicos, como Pb, Zn, Ag, Cu e Au, este último aparecendo também em aluviões. Além disso, também foram encontrados os minerais não-metálicos, amplamente utilizados na indústria, incluindo calcário, granito, caulim, fosfato dolomítico, talco, feldspato, barita, vermiculita, fluorita, mica, mármore, areia, argila e saibro (CBA, 2005 apud RÚBIO, 2008).

### Classes Geológicas

-  Fora da Bacia
  -  aluviões
  -  QF
  -  lamas
  -  carbonatitos
  -  ijilites
  -  jacupiranguitos
  -  nefelina sienitos
  -  peridotitos
  -  alcalinas indiscriminadas
  -  gabros e diabásios
  -  meta-arenito
  -  meta-ritinito, ardósias e filitos
  -  granito quartzo sienito
  -  granito quartzo diorítico e gnaisses
  -  hornfels
  -  meta-básicas, anfíbólitos
  -  carbonato-xistos
  -  filitos
  -  filitos e xistos finos
  -  mármore
  -  mármore dolomítico e micaxistos
  -  quartzito
  -  metabrechas
  -  melassilitos
  -  micaxistos
  -  carbonato filitos
  -  xistos migmatizados
  -  migmatitos
  -  migmatitos estromatolíticos
  -  ortognaisses
  -  granulitos gnaissicos
  -  milonitos e cataclásitos
  -  Diques
  -  Falhas
- 24°30'0"S
- 25°0'0"S
-  Áreas Urbanas
  -  Limites Municipais

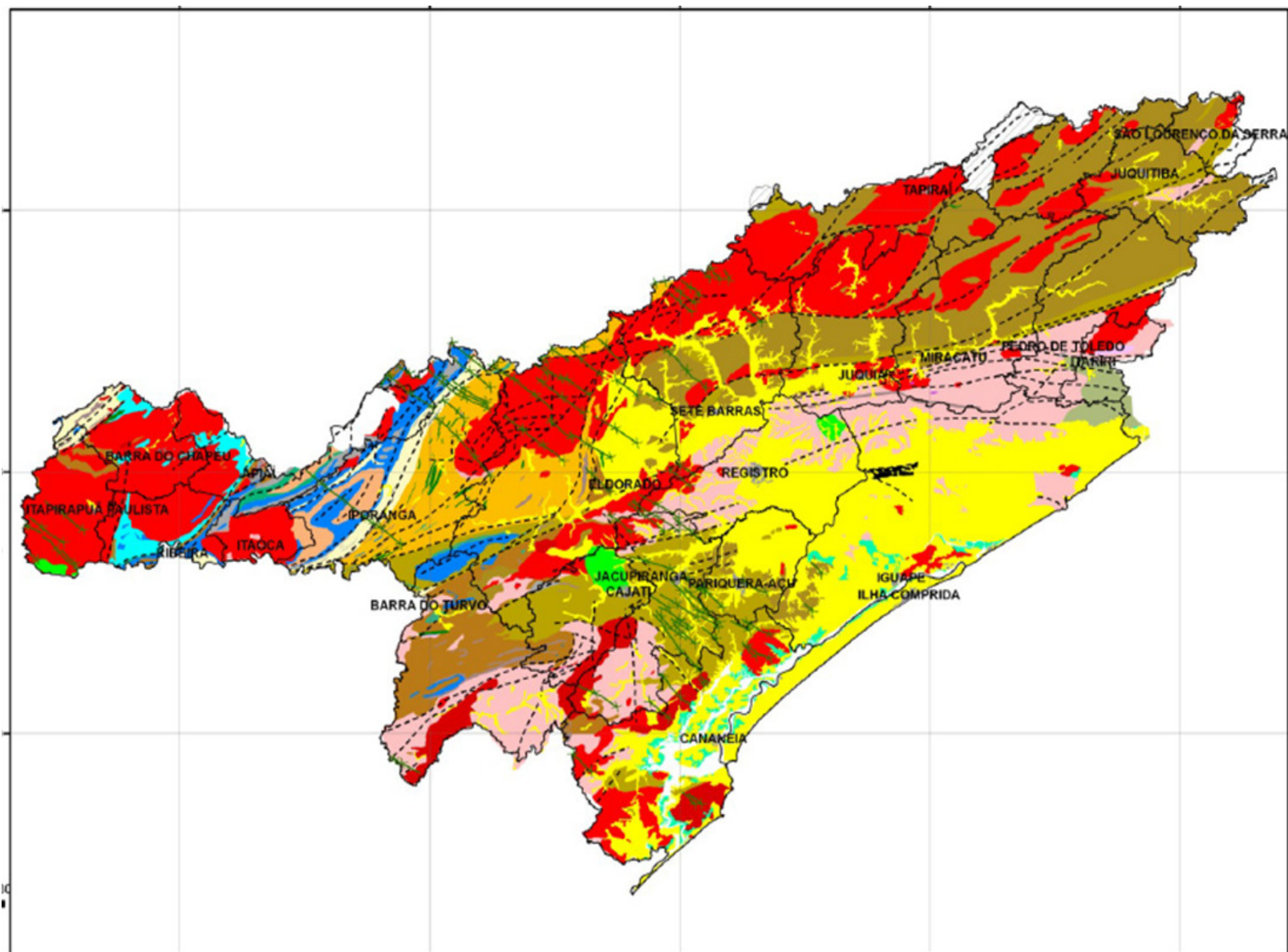


Figura 2 - Mapa geológico da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape e Litoral Sul. Fonte: DALMAS (2008)

### 3.3 Hidrologia

A bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape situa-se na região sudeste do Brasil, confrontando-se com as bacias dos rios Tietê ao norte, Paranapanema a oeste, Iguçu ao sul e pequenos cursos d'água da vertente atlântica a leste, sendo sua foz no Oceano Atlântico. Apresenta feição semelhante a uma “grande ferradura”, emoldurada pela Serra do Taquari ao sul, Serra do Itatins ao nordeste e Serra de Paranapiacaba ou do Mar ao nordeste, oeste e sudeste distantes até 20 km da atual linha de costa (MORAES, 1997 apud TESSLER, 2001).

A extensão do rio Ribeira de Iguape é de 470 km, entre sua nascente localizada na vertente leste da Serra de Paranapiacaba (Paraná) e sua foz no Oceano Atlântico (São Paulo), nas proximidades da cidade de Iguape.

O rio Ribeira de Iguape é considerado um sistema fluvial de regime subtropical, com cheias pronunciadas no verão e estiagem no inverno sendo que seu regime fluvial acompanha de perto o regime pluvial (GUIMARÃES, 2007).

As condições climáticas da região do Vale do Ribeira (altamente favoráveis à ocorrência de chuvas do tipo frontal, de grande intensidade e duração), tendem a produzir grandes volumes de deflúvio superficial, as quais, somadas com as características morfológicas da bacia, favorecem a ocorrência de grandes cheias.

As cheias do rio Ribeira de Iguape são fenômenos físicos naturais, caracterizadas pela ocorrência de extravasamento das águas da calha natural em direção às várzeas, onde se situam as cidades sede dos municípios, bairros rurais e a porção de área que se apresenta mais produtiva para as atividades agrícolas tradicionalmente praticadas na região (DAEE, 1999).

As maiores vazões são verificadas em janeiro e fevereiro, período de maior pluviosidade. A partir de abril, quando se inicia o período menos chuvoso, o nível fluviométrico reduz, sendo o mês de agosto o de menor vazão.

Segundo Theodorovicz e Theodorovicz (2007), devido ao fato do escoamento superficial ser muito rápido, nos momentos de chuva grande parcela das águas escoam rapidamente pelos cursos d'água, representando alto potencial de transporte de sedimentos. Isso significa que, caso um poluente esteja em contato com o corpo receptor, o mesmo poderá ser transportado por longas distâncias.

O rio Ribeira de Iguape está inserido na Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos nº11 (Ribeira de Iguape e Litoral Sul), apresentando uma malha hidrográfica extensa. Dentre esses, os rios Itapirapuã, Pardo e Ribeira de Iguape são de domínio da União e os demais são de domínio do Estado.

### 3.4 Clima

Melo et al. (2011) caracterizam o clima da região como subtropical úmido e mesotérmico, com verões quentes e elevado índice pluviométrico.

De acordo com a classificação dos tipos climáticos de Köppen, 5% da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape é do tipo tropical úmido sem estação seca, 50% é do tipo subtropical úmido com verão quente e o restante é considerado como sendo do tipo subtropical úmido com verão fresco (GUIMARÃES, 2007).

A precipitação média da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape e Litoral Sul oscila entre 1.400 e 1.900 mm/ano, com variações entre a parte superior e inferior da região (MARTINS, 2012).

As características marcantes do clima na região são os períodos chuvosos que ocorrem entre setembro e março, com picos no mês de janeiro e baixas chuvosas entre os meses de abril e agosto. Afetando a pluviosidade e clima da região, têm-se as massas de ar que atingem o litoral. Em especial está a massa de ar Tropical Atlântica, controlada por anticlone subtropical semipermanente do Atlântico Sul. Ademais, a região sofre influência da massa de ar Polar Atlântica, resultado da circulação meridiana. A colisão entre as massas de ar citadas proporciona intensas precipitações na Serra do Mar (CETEC, 2002).

As Figuras 3, 4 e 5 representam as precipitações médias para a cidade de Iguape, nos anos de 2009, 2010 e 2011, respectivamente. A partir das mesmas, notam-se precipitações mais elevadas no ano de 2010, registrando desta forma o evento de extrema precipitação pluviométrica que ocorreu na bacia do rio Ribeira de Iguape (Figura 4).

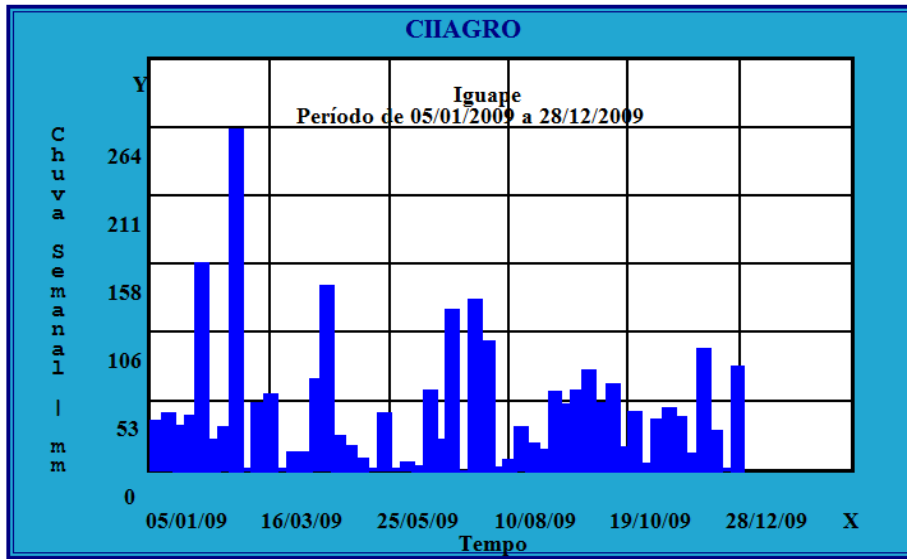


Figura 3 - Precipitações médias para o ano de 2009 na cidade de Iguape (SP). Fonte: CIIAGRO (2012)

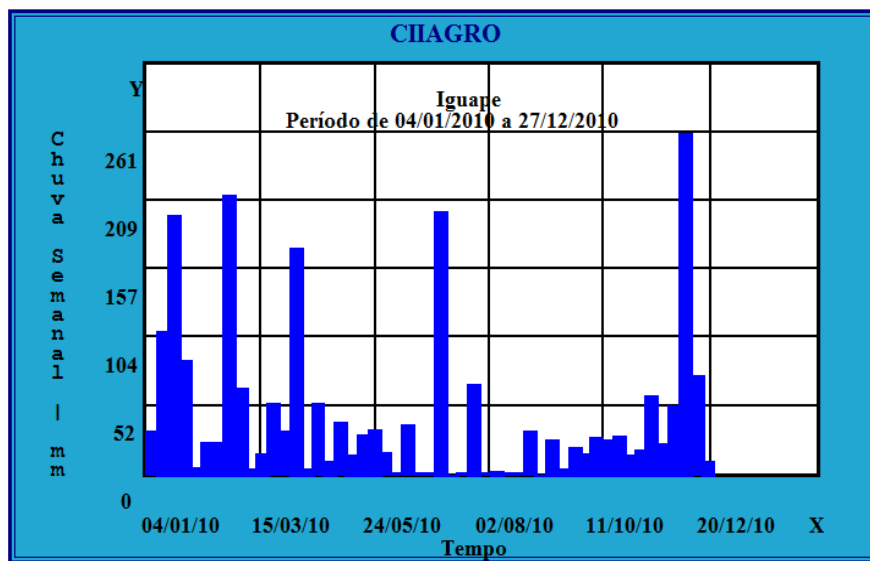


Figura 4 - Precipitações médias para o ano de 2010 na cidade de Iguape (SP). Fonte: CIIAGRO (2012)

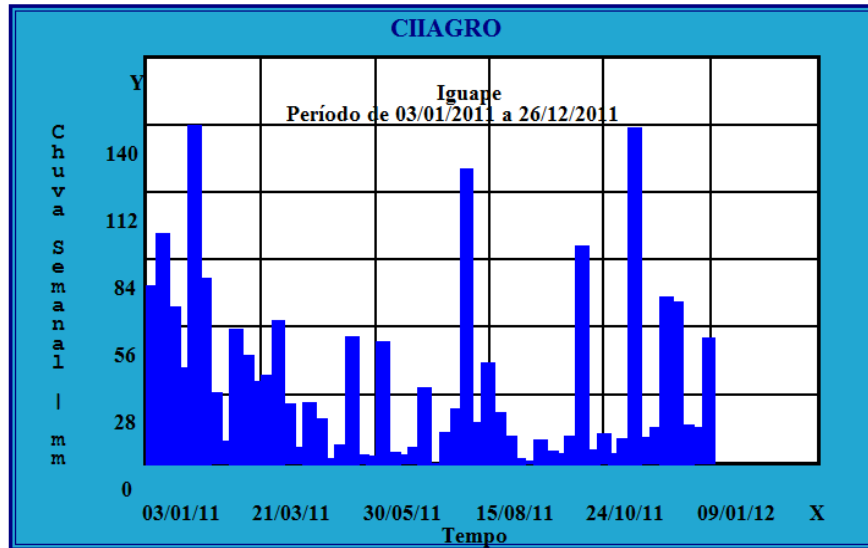


Figura 5 - Precipitações médias para o ano de 2011 na cidade de Iguape (SP). Fonte: CIIAGRO (2012)

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Metais Potencialmente Tóxicos

A partir do Relatório Técnico da International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC (2002) são apresentados e discutidos os conceitos de metal, metal tóxico e outros. Assim, os metais podem ser definidos a partir de suas propriedades físicas, da capacidade de perder elétrons, conduzir calor e eletricidade, mas principalmente pelas suas propriedades químicas, específicas de cada elemento.

Avançando para o conceito de metal tóxico, a IUPAC (2002) acredita que se trata de um termo impreciso, pois considera que todas as substâncias, incluindo carbono e derivados, são elementos tóxicos, dada uma dose suficientemente elevada. Logo, o grau de toxicidade dos metais varia de acordo com o meio e os organismos presentes, e tal grau deve ser definido com referência a uma curva de dose-resposta para as espécies em questão.

O termo metal potencialmente tóxico vem sendo empregado com frequência, substituindo os termos metais pesados, metais tóxicos e elementos traços. Este termo é empregado para elementos como Pb, Cd, Cr, Cu, Hg, As, Ni, Zn, entre outros. A toxicidade destes metais depende muito de sua concentração e biodisponibilidade, sendo esta última fortemente ligada à forma química deste composto no ambiente.

Segundo Alloway e Ayers (1996), os metais essenciais às plantas e animais são Cu, Fe, Mn e Zn; tais elementos, em excesso, causam toxicidade ao meio que estão inseridos. Composto o grupo dos metais não essenciais ou “elementos tóxicos”, tem-se As, Cd, Hg, Pb, entre outros.



Os metais não essenciais, quando em baixas concentrações, não causam efeitos deletérios às plantas e animais.

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, participando do ciclo geobiológico global no qual a água tem papel principal (TOMAZELLI, 2003). Estes elementos podem gerar alterações nas interações entre parâmetros físicos, químicos e biológicos de um determinado ecossistema, devido as suas propriedades de persistência no ambiente e bioacumulação na cadeia trófica, causando sérios problemas toxicológicos para os organismos vivos.

Segundo Costa et al. (2008), dentre os efeitos bioquímicos e fisiológicos provocados pelos agentes tóxicos, destacam-se as modificações na permeabilidade das membranas celulares; interferência na produção de ATP; inibição reversível ou irreversível de enzima, entre outros. Contaminantes absorvidos podem ser retidos nos organismos e provocar efeitos deletérios quando níveis elevados são atingidos. Além disso, os efeitos deletérios provocados pela ação dos contaminantes nos organismos se propagam pelos demais componentes dos ecossistemas.

Segundo Nogueirol (2008), a fonte de metais nos solos pode ser de dois tipos: litogênicas, ou seja, provenientes de fontes geológicas; e antropogênicas, adicionadas ao solo através de atividade humana. De forma natural, os metais são liberados das rochas por processos de intemperismo, fazendo parte dos ciclos geoquímicos das rochas. Os níveis naturais de metais no solo são variados e dependem da composição mineral do material responsável por sua geração, conforme é observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Conteúdo médio natural de metais potencialmente tóxicos associados com o tipo de rocha de origem.

Elementos	Crosta		Rochas Ígneas			Rochas Sedimentares		
	Terrestre	<i>Ultramáficas</i>	<i>Máficas</i>	<i>Graníticas</i>	<i>Carbonatos</i>	<i>Arenitos</i>	<i>Folhelhos</i>	
		mg/kg						
<i>As</i>	1,5	1,0	1,5	1,5	1	1	13	
<i>Cd</i>	0,1	0,12	0,13	0,009	0,028	0,05	0,22	
<i>Co</i>	20	110,0	35	1	0,1	0,3	19	
<i>Cr</i>	100	2980	200	4	11	35	90	
<i>Cu</i>	50	42	90	13	5,5	30	39	
<i>Hg</i>	0,05	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18	
<i>Ni</i>	80	2000	150	0,5	7	9	68	
<i>Pb</i>	14	14	3	24	5,7	10	23	
<i>Se</i>	0,05	0,05	0,13	0,05	0,03	0,01	0,5	
<i>Zn</i>	75	58	100	53	20	30	120	

Fonte: Nogueirol (2008), adaptado de Soares (2004), Wolt (1994) e Alloway (1990).

#### 4.1.1 Metais e Mineração

Várias são as atividades potencialmente capazes de degradar o meio ambiente. Dentre elas merece destaque a mineração. Segundo Boscov (2008), a mineração é o conjunto de processos, atividades e indústrias que permitem a obtenção de minerais. Compreende as etapas de lavra (retirada do minério da jazida) e de beneficiamento (concentração ou purificação de minérios a fim de se obter o mineral de interesse econômico). Ambas as etapas geram grande quantidade de resíduos que, em termos volumétricos, são classificados em estéreis e rejeitos. Os estéreis (materiais escavados e retirados para atingir os veios do minério, não têm valor econômico e geralmente são depositados em pilhas) são resultantes das atividades de lavra; os rejeitos resultam do processo de beneficiamento do minério e são compostos por partículas de rochas, água e outras substâncias envolvidas durante essa etapa.

A mineração de minerais metálicos conduz a um desequilíbrio geoquímico, uma vez que o material retirado é rico em metais potencialmente tóxicos (SALOMONS et al., 1995). Os metais, em geral, estão associados à poluição e/ou contaminação do meio em razão de sua toxicidade (propriedade de acumulação em organismos e persistência no meio ambiente).

Ainda, as atividades de mineração e processamento do minério causam problemas, geralmente irreversíveis, nos sistemas terrestres e aquáticos, tais como: a) mudanças em sistemas hidrológicos; b) transformações ocorrentes nos solos e nos corpos de água superficiais; c)

contaminação dos solos e reservatórios de água superficiais; d) poluição atmosférica (RYBICKA, 1996).

Os depósitos de rejeitos e pilhas de estéril são um dos principais responsáveis pela dispersão dos metais para o meio ambiente, por ficarem expostos à ação de agentes intempéricos e por conterem tais elementos.

#### 4.1.2 Metais Potencialmente Tóxicos em Sistemas Aquáticos

Segundo Nurberg (1984) apud Molisani et al. (1999), os metais potencialmente tóxicos são introduzidos no sistema aquático através da deposição atmosférica, intemperismo e erosão das rochas ou por fontes antrópicas (efluentes industriais, resíduos de mineração e outros). Os metais adicionados nos sistemas fluviais, por fontes naturais ou antrópicas, podem ser transportados de duas maneiras: como espécies dissolvidas na água ou associados às partículas sólidas transportadas pelo rio, sejam estas em suspensão ou arrastadas como parte da carga do leito do rio.

Na água, os metais podem estar presentes nas formas particulada (em suspensão ou sedimento de fundo), coloidal e dissolvida, sendo constantemente redistribuídos entre estas fases durante o transporte (SHI et al., 1998), e dependendo de sua forma química, podem ser acumulados pelos organismos vivos.

Os sedimentos de fundo e em suspensão têm importante papel na quantidade de metais dissolvidos na coluna d'água, pois estes materiais podem capturar tais metais a partir de processos como: precipitação química, adsorção e reações de complexação.

O termo sorção é empregado para fenômenos de absorção (assimilação no volume), adsorção (assimilação física, eletrostática ou química na superfície) e co-precipitação ou solução sólida, que nem sempre são facilmente distinguidos (MOORE e RAMAMOORTHY, 1984). O fenômeno de adsorção ocorre quando uma espécie (íon, átomo ou molécula sólida, líquida ou gasosa) é atraída e capturada pela superfície externa de uma partícula sólida através de forças físico-químicas. Essa captura promove a acumulação de materiais amorfos na superfície das partículas adsorventes, principalmente quando essas partículas possuem carga superficial negativa e elevada superfície específica, como os minerais de argila e matéria orgânica.

A complexação e precipitação dos metais nos sedimentos ocorrem a partir dos seguintes fatores: a) oxidação de componentes reduzidos tais como ferro, manganês e sulfetos; b) redução de metais de alta valência pela interação com a matéria orgânica (selênio e prata); c) redução de sulfato para sulfeto (Fe, Cu, Ag, Zn, Hg, Ni, As e Se, precipitam-se como sulfetos); d) reações

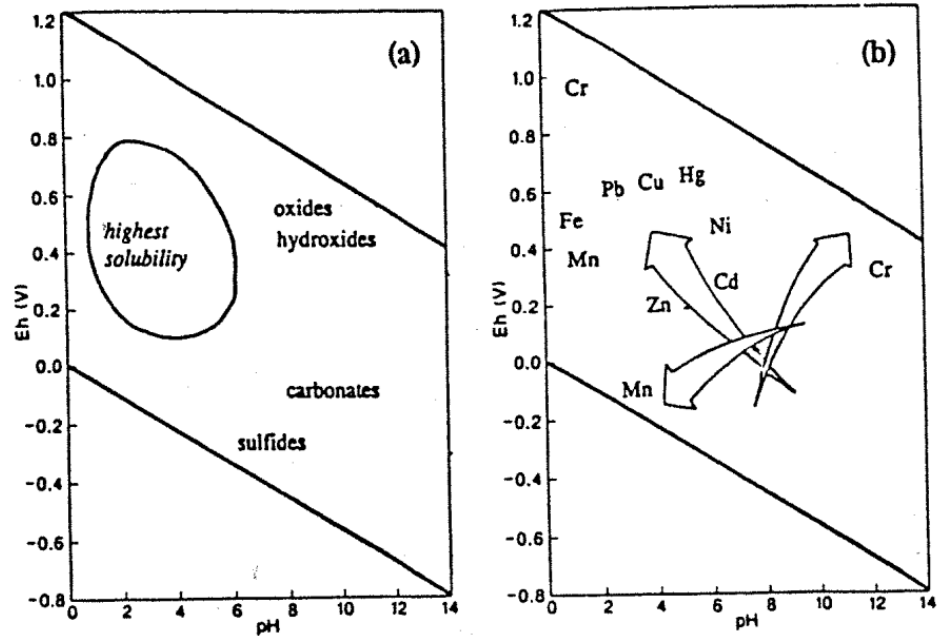
tipo alcalina (Sr, Mn, Fe, Zn, Cd e outros elementos são precipitados pelo aumento de pH usualmente causado pela interação com rochas alcalinas e sedimentos ou pela mistura com águas alcalinas); e) adsorção ou co-precipitação de íons metálicos com óxidos de Fe e Mn, argilas e particulados de matéria orgânica (BOURG, 1995).

Fatores que a complexação e precipitação são dependentes podem ser citados: a) pH; b) conteúdo de hidróxidos e óxidos de ferro e manganês; c) potencial de oxi-redução (Eh); d) propriedades superficiais; e) natureza e concentração de constituintes na fase aquosa; f) quantidade e razão de fluxo de solução com mudança direta do sistema aquático ou terrestre (SALOMONS & STIGLIANI, 1995).

Segundo Hakanson e Jansson (1983), a forma de distribuição desses metais potencialmente tóxicos no ambiente aquático é muito importante para efeito da toxicidade. Esses metais podem ser mais ou menos móveis nestes sistemas, dependendo da razão entre a fração dissolvida e precipitada. Conforme Baudo et al. (1990) e Salomons e Stigliani (1995), o metal na forma dissolvida é considerado mais móvel e mais biodisponível para os organismos que a forma particulada.

O modo como o metal está presente na água é chamado de espécie química e o processo que estabelece essa forma é conhecido como especiação química, sendo esta dependente de fatores físico-químicos da água como salinidade, pH, Eh, concentrações e características dos ligantes (complexos aniônicos).

De um modo geral, a solubilidade de muitos metais aumenta com o decréscimo do pH, havendo relação direta entre este e a solubilidade, ou seja, quanto mais ácido for o meio, maior será a mobilidade destes elementos. Com isso, metais retidos nos sedimentos migram para a coluna d'água em decorrência da diminuição do pH, tornando-se assim mais reativos e conseqüentemente mais tóxicos para os organismos da coluna d'água (SALOMONS e STIGLIANI, 1995). A Figura 6 exibe a tendência de solubilidade de metais em função do pH e Eh do meio.



**Figura 6** – Tendências na solubilidade dos metais potencialmente tóxicos em relação ao pH e ao Eh (na ausência de matéria orgânica sólida ou dissolvida) (a) principais minerais que controlam a solubilidade dos metais potencialmente tóxicos; (b) tendências de aumento da solubilidade. Fonte: Förstner (1987) apud Salomons & Förstner (1995)

O comportamento dos metais nos sistemas aquáticos é bastante complexo devido ao grande número de interações com componentes dissolvidos e particulados, bem como condições de não equilíbrio no meio. A deposição completa dos metais pode ocorrer a partir das mudanças do meio, como pH, potencial de redução, ou aumento e mudança de concentração de outras substâncias (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

Segundo Martins (2012), os sedimentos representam um importante componente do ecossistema aquático, em que estão presentes grandes quantidades de organismos bentônicos e epibentônicos. Assim, pelo fato de os metais potencialmente tóxicos se depositarem nos sedimentos por um período de tempo elevado, isso pode provocar riscos à saúde, quer seja nesses organismos citados, como na cadeia trófica e saúde humana, a partir das propriedades de bioacumulação.

Para maior conhecimento da interação metais e sedimentos, sabe-se que a composição granulométrica é essencial. As frações granulométricas (grossa a fina) são diferenciadas pelas suas propriedades minerais, morfológicas, físico-químicas e mecânicas. Dessa forma, são esperadas maiores concentrações de metais nas frações mais finas dos sedimentos (silte a argila), por possuírem maiores áreas de contato em sua superfície (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

## 4.2 Toxicidade

Rand & Petrocelli (1985) definem toxicidade como uma propriedade relacionada à substância química, a qual pode apresentar potencial em causar danos aos organismos vivos.

Costa et al. (2008) definem toxicologia como sendo o estudo dos efeitos nocivos provocados por substâncias químicas em organismos vivos.

A concentração, transporte, transformação e disposição final de um contaminante introduzido no ambiente aquático dependem, principalmente, das propriedades do ambiente e das características do contaminante. Assim, uma vez no ambiente, os contaminantes podem estar sujeitos a uma combinação de processos que podem afetar o seu destino e comportamento. As substâncias potencialmente tóxicas podem ser degradadas por processos abióticos e bióticos que ocorrem na natureza. No entanto, algumas delas resistem aos processos de degradação e por isso são capazes de persistirem no ambiente por longos períodos de tempo. O descarte contínuo no ambiente de uma substância persistente pode levar a sua acumulação em níveis ambientais suficientes para resultar em toxicidade (COSTA et al., 2008).

Ainda conforme Costa et al. (2008), em relação aos metais, a toxicidade depende da forma química que assumem no ambiente aquático. Há evidências de que processos capazes de reduzir a concentração dos íons metálicos livres como, por exemplo, reações de complexação, podem diminuir significativamente sua toxicidade. No ambiente aquático, metais podem se complexar com a matéria orgânica dissolvida, principalmente com substâncias húmicas.

Desta forma, a toxicologia pode ser classificada como ambiental, ou seja, aquela associada com os agentes químicos de origem antropogênica e sua influência sobre a saúde e o bem estar dos seres humanos, animais e plantas.

Nesses organismos vivos, faz-se uso de Métodos Biológicos ou Bioensaios, que são testes para se obter informações sobre o desenvolvimento e as transformações, o efeito agudo ou crônico que uma determinada substância química possa exercer sobre a matéria viva. Esses métodos podem ser divididos em microbiológicos (detecção de microrganismos patogênicos), limnológicos (fornecem informações sobre o desenvolvimento e as transformações em longo prazo da biocenose nos ecossistemas aquáticos) e ecotoxicológicos (revelam efeitos agudos ou crônicos ocasionados por compostos de substâncias químicas em organismos vivos) (RUBINGER, 2009).

A escolha pelo ensaio de toxicidade aguda é defendida pelos resultados que o teste proporciona, ou seja, os efeitos (em geral severos e rápidos) sofridos pelos organismos expostos aos agentes químicos presentes no meio, em curto período de tempo, 1 a 4 dias (ZAGATTO & BERTOLETTI, 2006).

A utilização dos testes ecotoxicológicos é uma avaliação qualitativa do material a ser estudado e integra os conceitos da ecologia, no que diz respeito à diversidade e representatividade dos organismos e seu significado ecológico nos ecossistemas e da toxicologia, em relação aos efeitos adversos dos poluentes sobre as comunidades biológicas (PLAA, 1982 apud RUBINGER, 2009).

Costa et al. (2008) comentam que os testes ecotoxicológicos não permitem obter uma resposta absoluta sobre o risco que uma determinada amostra apresenta para a população humana, uma vez que é muito difícil extrapolar para os seres humanos os resultados de toxicidade obtidos para organismos em laboratório e até mesmo correlacionar os resultados de toxicidade entre organismos de diferentes espécies. Ainda, os testes de toxicidade não substituem as análises químicas tradicionais. Enquanto as análises químicas identificam e quantificam as concentrações das substâncias tóxicas, os testes de toxicidade avaliam o efeito dessas substâncias sobre sistemas biológicos, ou seja, ambos se completam a fim de se obter o diagnóstico da situação analisada.

Zagatto e Bertolotti (2006) explicam que os ensaios ecotoxicológicos são realizados com organismos representativos da coluna d'água ou dos sedimentos de ambientes de água doce, estuarina ou marinha, o que proporciona avaliar o impacto momentâneo que os poluentes causam à biota dos corpos hídricos.

Segundo Costa et al. (2008), em princípio, qualquer espécie aquática pode ser utilizada em testes de toxicidade. Entretanto, as espécies utilizadas nesses testes devem apresentar as seguintes características: seletividade constante e elevada aos contaminantes, elevadas disponibilidade e abundância, uniformidade e estabilidade genética nas populações, representatividade de seu nível trófico, significado ambiental em relação à área de estudo, ampla distribuição e importância comercial e facilidade de cultivo e de adaptação às condições de laboratório. Além disso, devem ser utilizadas espécies cuja fisiologia, genética e comportamento sejam bem conhecidos, o que pode facilitar a interpretação dos resultados.

Desse modo, dentre os organismos utilizados em testes de toxicidade destacam-se: algas, crustáceos e peixes, além das bactérias. Os crustáceos de água doce da ordem Cladocera e do gênero *Daphnia*, os quais são conhecidos como pulgas d'água, são bastante utilizados em testes de toxicidade porque são amplamente distribuídos nos corpos d'água doce, são importantes em muitas cadeias alimentares e são fonte significativa de alimento para peixes (COSTA et al., 2008).

Os dafinídeos compõem o zooplâncton como consumidores primários e secundários, sendo que os microcrustáceos fazem a ligação entre níveis inferiores e superiores da cadeia

alimentar. São facilmente encontrados em lagos e represas de águas continentais (FRELLO, 1998 apud RODRIGUES, 2005). Também possuem um ciclo de vida relativamente curto, são facilmente cultivados em laboratório, são sensíveis a vários contaminantes do ambiente aquático e porque, devido ao seu pequeno tamanho, necessitam de menores volumes de amostras-teste de água de diluição do que os testes realizados com algas e peixes.

Segundo Costa et al., (2008), a reprodução assexuada de *Daphnia*, por partenogênese, garante a produção de organismos geneticamente idênticos permitindo, assim, a obtenção de organismos-teste com sensibilidade constante.

#### 4.3 Contaminação no Rio Ribeira de Iguape

A região do Vale do Ribeira foi marcada, do ponto de vista histórico, por intensa atividade de mineração. Tal atividade não foi controlada ambientalmente, ocasionando impactos ambientais gerados na fase extrativa. Em especial, a empresa Plumbum S/A Indústria Brasileira de Mineração, lançou diretamente no rio Ribeira de Iguape, por aproximadamente 40 anos, os resíduos oriundos do tratamento do minério, ou seja, rejeito do concentrado e escória de alto forno (GUIMARÃES, 2007).

Desde o início de sua operação, em 1945, todos os resíduos sólidos da Plumbum eram lançados diretamente no rio Ribeira de Iguape, sem nenhum tratamento, correspondendo a uma quantia de 5,5 toneladas por ano de vários elementos tóxicos, como As, Cd, Pb, Cu, Cr e Zn (CASSIANO, 2001).

Isso se deu por meio das condições técnicas em que as atividades minerais se desenvolveram ao longo dos anos, ou seja, quase sempre rudimentares e raramente com controle dos impactos ambientais provenientes das mesmas. (FRANCHI, 2004)

Devido a este histórico, trabalhos como os de Cetesb (1986); Tessler et al. (1987); Eysink et al. (1988); Moraes (1997); Corsi (1999); Cassiano (2001); Tessler (2001); Bosso e Enzweiler (2003); Cunha (2003); Sigolo et al. (2003); Franchi (2004); Moraes et al. (2004); Cotta et al. (2005); Figueiredo (2005); Lopes Jr. (2005); Guimarães e Sigolo (2005); Guimarães (2007), Guimarães e Sigolo (2008a, b); Rúbio et al. (2008); Jesus (2010); Moreira (2011); Sousa (2011); Martins (2012); Melo et al. (2012) e Rodrigues et al. (2012), foram desenvolvidos na bacia do rio Ribeira de Iguape, com o intuito de avaliar os efeitos tóxicos gerados nesse sistema aquático.

Em estudos realizados durante o período das atividades de mineração e de beneficiamento do minério, década de 80 e início da década de 90, foram constatadas altas concentrações de Pb nas águas e sedimentos do rio Ribeira de Iguape, em seus afluentes e no



sistema estuarino lagunar Iguape-Cananéia. Como exemplo, tem-se o caso do ribeirão do Rocha, que chegou a apresentar concentrações de Pb superiores a 730 vezes ao limite máximo recomendado para a prevenção da vida aquática, além de concentrações de 2.560 mg/kg desse mesmo metal no sedimento de fundo (CETESB, 1986).

Com o passar dos anos, essas concentrações, principalmente de Pb, diminuíram consideravelmente, tanto nos sedimentos ativos de corrente como na coluna d'água, como comprovado pelo mapeamento geoquímico de baixa densidade realizado desde as cabeceiras do rio até o município de Registro (LOPES, Jr., 2005). Cunha (2003) e Cunha et al. (2003), também constataram que a água do rio Ribeira de Iguape, atualmente, não é considerada fonte de risco para a população pelo consumo direto, pois as concentrações dos metais estão abaixo dos limites legais.

Mesmo tendo ocorrido diminuição das concentrações de metais potencialmente tóxicos nos sedimentos e na água, ficou comprovado, em estudos recentes (GUIMARÃES, 2007; MOREIRA, 2011; RODRIGUES et al., 2012), que esse sistema fluvial encontra-se fragilizado pela carga recebida de resíduos de mineração em seu corpo d'água, contrariamente a postulações e teses de que essa drenagem encontra-se em processo natural de depuração. Ainda de acordo com essas pesquisas, foi observado que os metais estão sofrendo mobilidade ao longo do curso da drenagem e nesse processo estão sendo biodisponibilizados, principalmente, a escória que é cominuída ao longo do rio e incorporada ao sedimento em suspensão, sendo assim assimilada pelos moluscos filtradores das espécies *Corbicula flumínea* e *Anodontites tenebricosus* (GUIMARÃES e SÍGOLO, 2008b; RODRIGUES et al., 2012).

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizadas duas expedições de campo na região do Vale do Ribeira visando à coleta de amostras de sedimento de fundo e água em diferentes porções do rio, em dois períodos distintos, um em outubro de 2009 (antes do período pluviométrico extremo que ocorreu na bacia) e outro em maio de 2011 (após período de elevada precipitação pluviométrica). As Figuras 7 e 8 exibem o rio Ribeira de Iguape em 2009 e 2011, respectivamente.



Figura 7 - Rio Ribeira de Iguape, campanha de amostragem realizada em outubro de 2009.



Figura 8 - Rio Ribeira de Iguape, campanha de amostragem realizada em outubro de 2011.

No trabalho de campo realizado em outubro de 2009 foram coletadas apenas amostras de sedimento de fundo, em uma área não contaminada (amostra controle) e em áreas com influência da atividade de mineração. Esta campanha de amostragem foi realizada antes do início desta pesquisa.

A expedição realizada em 2011 ocorreu após a obtenção dos resultados das amostras de 2009, sendo este realizado em outubro. Na campanha de 2011 foram coletadas amostras de água e sedimento, nos locais onde foram detectadas concentrações elevadas de metais (região de Iporanga) e na porção mais meandrante do rio.

### 5.1 Sedimento de Fundo

A coleta do sedimento de fundo, nos dois períodos, foi realizada manualmente e as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos de polietileno fechados a vácuo. A Tabela 2 exibe a identificação destas amostras e a Figura 9 indica os pontos de amostragem ao longo do rio Ribeira de Iguape.

Tabela 2 - Descrição da localização dos pontos de amostragem de sedimento de fundo no rio Ribeira de Iguape, nos anos de 2009 e 2011.

<b>Amostra e Período de Coleta</b>	<b>Localização</b>
<b>A1 CR (coleta de 2009)</b>	Amostra de referência (controle), área sem influência da mineração (branco da amostra)
<b>A2 IR (coleta de 2009)</b>	Amostra com influência da mina do Rocha
<b>A3 PT (coleta de 2009)</b>	Amostra com influência da mina do Rocha e da usina de beneficiamento do Rocha
<b>A4 IP (coletas de 2009 e de 2011)</b>	Amostra com influência de todas as minas e da usina de beneficiamento Plumbum
<b>A5 SI (coletas de 2009 e de 2011)</b>	Amostra com influência de todas as minas e da usina de beneficiamento Plumbum
<b>A6 SS (coletas de 2009 e de 2011)</b>	Amostra coletada na porção mais meandrante do rio, pouca influência das minas e da usina de beneficiamento
<b>A7 PSE (coleta 2009)</b>	Amostra coletada na porção mais meandrante do rio, pouca influência das minas e da usina de beneficiamento

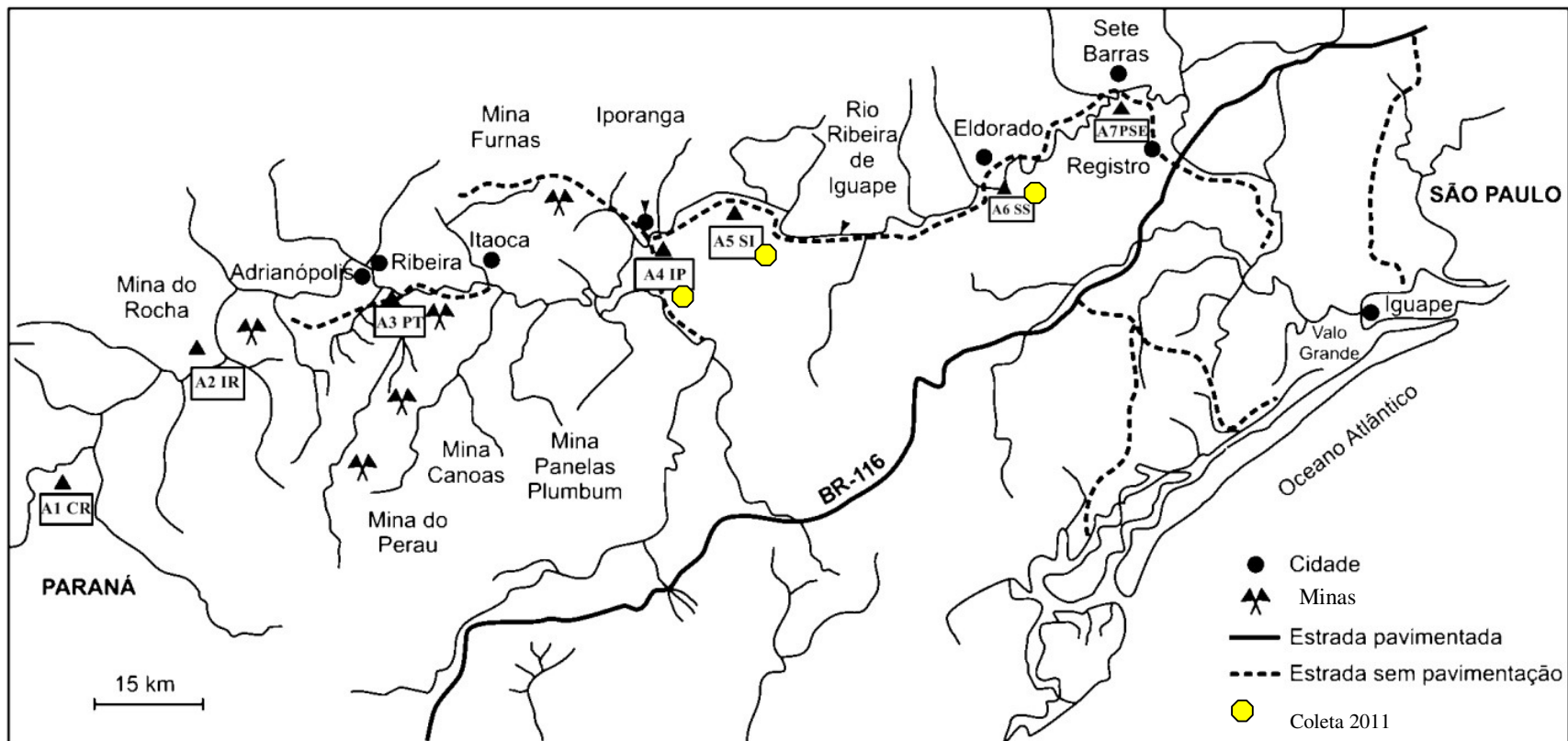


Figura 9 - Localização dos pontos de amostragem - coleta de 2009 (triângulo preto) e coleta de 2011 (círculo amarelo). Modificado de Moraes (1997)

Após coleta, as amostras de sedimento de fundo foram submetidas à secagem em estufa a 40°C por aproximadamente uma semana. Após obterem peso constante foram destorroadas, homogeneizadas e quarteadas (pelo método de pilhas alongadas) para fornecimento de alíquotas necessárias às diversas caracterizações e análises laboratoriais. As amostras de 2009 foram armazenadas de forma segura, sem comprometer a qualidade química e física das mesmas, até a realização das análises.

Nas amostras quarteadas e homogeneizadas foram realizadas caracterizações geoquímicas e ensaios de solubilização e toxicidade. As análises realizadas nos sedimentos de fundo estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Análises realizadas nos sedimentos de fundo em 2009 e 2011 - Rio Ribeira de Iguape.

Análises	Período	
	2009	2011
Análise Granulométrica	X	X
Fluorescência de raios X (FRX)	X	
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	X	
Parâmetros físico-químicos (pH, Eh e Condutividade Elétrica)	X	X
Matéria Orgânica	X	
Análise Química Total (AA)	X	X
Solubilização	X	X
Toxicidade	X	X

### 5.1.1 Caracterização Geoquímica

#### i. Análise Granulométrica

O ensaio de granulometria foi realizado segundo as recomendações da norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) – MB 32 (NBR7181). Devido à característica das amostras, este ensaio sofreu algumas modificações, sendo que só foi realizado o ensaio de peneiramento. O mesmo foi realizado no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da USP.

ii. Fluorescência de raios-X (FRX)

A determinação química por FRX foi realizada conforme método empregado por Guimarães (2007). Para essa análise, foi separada por peneiramento a fração menor que 2,00 mm. Tal fração foi encaminhada para o Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) – Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo – POLI – USP. As amostras foram preparadas em pastilhas, sendo essas, posteriormente, analisadas em Espectrômetro de Fluorescência de Raios X (FRX) modelo *Axios Advantage da Panalytical*.

iii. Análise em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Este ensaio foi realizado conforme a metodologia adotada por Guimarães (2007). As amostras de sedimento foram preparadas em “stubs” e foram recobertas com carbono em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC Liechtenstein). As fotomicrografias foram obtidas em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD, operando com feixes de elétrons de 20kV.

A análise com EDS foi realizada em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL (Isis System Series 200), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Windows), de resolução de 133eV à 5,9keV, acoplado a um Microscópio Eletrônico. Este ensaio foi realizado na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP).

iv. Matéria Orgânica

A dosagem do conteúdo de matéria orgânica foi realizada no Laboratório de Geotecnia Ambiental da EESC – USP, a partir do ataque do sedimento, aproximadamente 5 g de amostra, por água oxigenada “Peróxido de Hidrogênio” (a 100 volumes e 30%) a quente (chapa com temperatura de 40 a 50° C), conforme procedimento descrito em Guimarães (2007).

v. Parâmetros Físico-Químicos

O pH foi obtido com pHmetro Digimed DH 21. Para a obtenção deste parâmetro foi empregado 20 g de sedimento e 50 mL de água destilada. Este material ficou em agitação por 30 minutos e em repouso por 1 hora. A seguir, com o emprego do eletrodo de vidro foi determinado o pH do sedimento.

A condutividade elétrica (CE) e o potencial de oxi-redução (Eh) foram determinados na mesma solução que foi usada para o pH. A condutividade foi obtida com condutivímetro Analyser 650 e célula condutimétrica Analyser 7A04. O Eh foi obtido a partir de um eletrodo de anel de platina conectado em um pHmetro Micronal B374, sendo o eletrodo de referência combinado Ag/ClAg.

Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC - USP.

vi. Análise Química Total

Primeiramente, foi separada a fração menor que 2,00 mm dos sedimentos. Essa fração sofreu digestão total e foi posteriormente analisada em Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida Varian modelo 240FS, conforme método 3111B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater*. As amostras de sedimento foram digeridas conforme método 3030F do *Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater*, sendo que tal digestão foi realizada com HNO<sub>3</sub> e HCl 50% (relação 3:1). Esses procedimentos foram realizados no Laboratório de Saneamento e Hidráulica do Departamento de Hidráulica da EESC – USP.

Os metais analisados foram Zn, Pb, Cd, Cu e Cr, sendo apresentados a seguir os limites de detecção de cada um dos metais: Zn (0,002 mg/L); Pb (0,1 mg/L); Cd (0,0006 mg/L); Cu (0,003 mg/L) e Cr (0,005 mg/L). A determinação dos metais foi realizada em triplicatas.

### 5.1.2 Solubilização e Toxicidade

#### i. Ensaio de Solubilização

Para a obtenção do extrato solubilizado nos sedimentos (fração inferior a 2,00 mm), foram empregados os procedimentos contidos na norma da ABNT – NBR10006 (modificado). O presente ensaio foi realizado no Laboratório de Geotecnia da EESC-USP. A solução resultante da solubilização foi analisada em Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida. Os metais e os limites de detecção são os mesmos que foram descritos anteriormente.

#### ii. Ensaio de Toxicidade

Para a determinação da toxicidade, foi utilizada a solução resultante do ensaio de solubilização. Esta solução foi encaminhada ao Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Recursos Hídricos e Ecologia (CRHEA) da EESC-USP. O presente ensaio foi realizado conforme a norma técnica da ABNT – NBR 12713, análise da toxicidade aguda a partir do método de ensaio com *Daphnia ssp.*

### 5.2 Água

As amostras de água foram coletadas em 3 pontos ao longo do rio, mesmos locais de coleta do sedimento de fundo realizado na campanha de 2011 (Tabela 4).

No campo foram obtidos parâmetros físico-químicos (pH e Eh) da água com pHmetro portátil DIGIMED (Figura 10). Para a amostragem da água foram empregados frascos de polietileno, os quais foram armazenados no campo em caixa de isopor com gelo e no laboratório foram transferidas para um refrigerador a 4°C.





Figura 10 - Obtenção do pH com pHmetro portátil.

Tabela 4 - Descrição da localização dos pontos de amostragem de água no rio Ribeira de Iguape (coleta de 2011).

Amostra e Período de Coleta	Localização
A4 IP (coleta de 2011)	Amostra com influência de todas as minas e da usina de beneficiamento Plumbum
A5 SI (coleta de 2011)	Amostra com influência de todas as minas e da usina de beneficiamento Plumbum
A6 SS (coleta de 2011)	Amostra coletada na porção mais meandrante do rio, pouca influência das minas e da usina de beneficiamento

Nas amostras de água foram realizadas as seguintes análises: a) análise química total (AA) e b) ensaio de toxicidade.

#### i. Análise Química Total

A análise química total da água foi realizada em Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida Varian modelo 240FS, conforme método 3111B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater*. Esse procedimento foi realizado no Laboratório de Saneamento e Hidráulica do Departamento de Hidráulica da EESC – USP.

Os metais analisados foram Zn, Pb, Cd, Cu e Cr, sendo apresentados a seguir os limites de detecção de cada um dos metais: Zn (0,002 mg/L); Pb (0,1 mg/L); Cd (0,0006 mg/L); Cu (0,003 mg/L) e Cr (0,005 mg/L).

ii. Ensaio de Toxicidade

A água do rio Ribeira de Iguape foi encaminhada ao Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Recursos Hídricos e Ecologia (CRHEA) da EESC-USP. O presente ensaio foi realizado conforme a norma técnica da ABNT – NBR 12713, análise da toxicidade aguda a partir do método de ensaio com *Daphnia similis*.

## 6. RESULTADOS

### 6.1 Sedimentos de Fundo

#### 6.1.1 Caracterização Geoquímica das Amostras de 2009

Primeiramente, foram realizados ensaios granulométricos nos sedimentos de fundo, visando determinar a variação da granulometria em algumas porções do rio Ribeira de Iguape. Conforme Tabela 5, nota-se que os sedimentos coletados nos pontos A1 CR, A2 IR, A4 IP, A5 SI, A6 SS e A7 PSE são compostos predominantemente por areia (variando entre areia média e fina). Já a amostra A3 PT apresenta granulometria mais grossa (pedregulho, areia grossa e areia média).

Tabela 5 – Porcentagem de materiais granulares para cada amostra coletada no rio Ribeira de Iguape em 2009.

Classificação	Porcentagem de Ocorrência (%)						
	A1 CR	A2 IR	A3 PT	A4 IP	A5 SI	A6 SS	A7 PSE
Pedregulho	0,00	1,26	43,94	1,85	1,05	0,46	2,57
Areia grossa	2,76	6,91	22,80	10,41	10,29	2,23	9,44
Areia média	23,13	72,28	26,57	66,83	80,06	23,75	62,46
Areia fina	69,31	19,21	5,86	20,72	8,35	73,23	24,24
Silte e Argila	4,80	0,34	0,83	0,19	0,25	0,33	1,28
<b>Total (%)</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

O Gráfico 1 exibe a variação granulométrica dos sedimentos de fundo ao longo do rio Ribeira de Iguape.

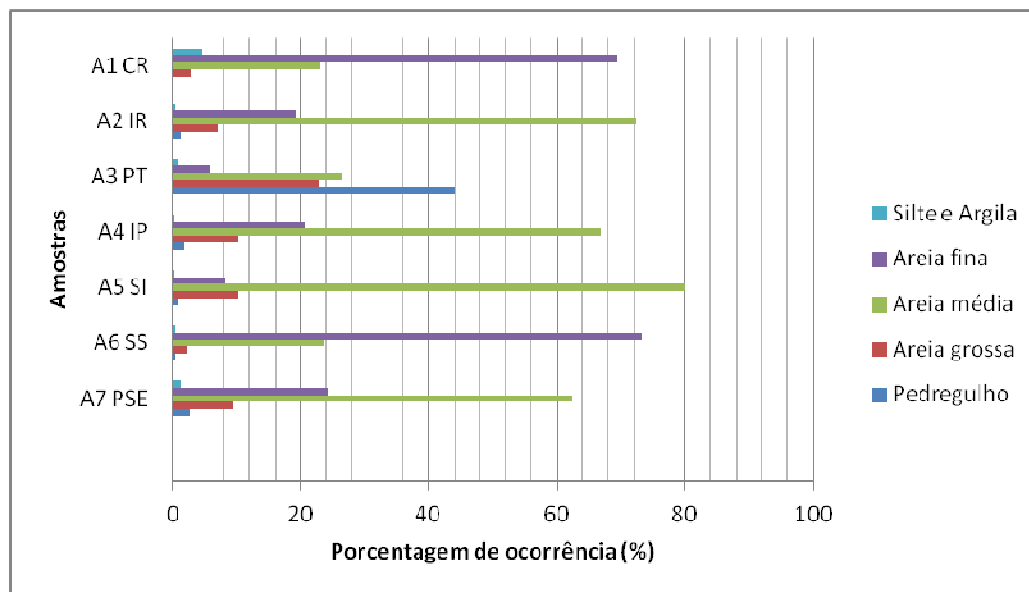


Gráfico 1 – Variação granulométrica dos sedimentos de fundo ao longo do rio Ribeira de Iguape (amostra coletada em 2009).

Conforme Gráfico 1, observa-se que a amostra controle “A1CR” e a amostra “A6 SS” apresentaram granulometria mais fina que o restante, sendo compostas principalmente por areia fina (69,31% e 73,23%, respectivamente) e areia média (23,23% e 23,75%, respectivamente).

A amostra A3 PT, área com influência da mina do Rocha e da usina de beneficiamento do Rocha, é mais grossa que o restante, variando entre pedregulho (43,94%), areia grossa (22,80%) e areia média (26,57%) (Tabela 5 e Gráfico 1).

O restante das amostras (A2 IR, A4 IP, A5 SI e A7 PSE) apresentaram granulometria com predomínio de areia média (Gráfico 1), sendo a média desta fração da ordem de 70,41%.

Após as análises granulométricas foram realizadas determinações do teor de matéria orgânica presente nos sedimentos. Este teor é muito baixo nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape, sendo que o teor médio foi de 0,50%, com pequenas variações entre os pontos amostrados.

Para determinar a composição dos sedimentos foram realizadas análises de FRX e MEV/EDS. A FRX indicou que os sedimentos de fundo coletados ao longo do rio Ribeira são compostos principalmente por SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>O. Secundariamente, estes sedimentos são compostos por: SO<sub>3</sub>, CaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, NiO, CuO, ZnO, BaO e PbO (Tabela 6).

Tabela 6 – Composição dos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape (coleta de 2009). FRX - % em óxidos.

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

Conforme Tabela 6, o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou maior porcentagem em óxidos na amostra de referência “A1 CR” (9,78 %) e a menor porcentagem na amostra A7 PSE (5,57 %), localizada na porção mais meandrante do rio. O SiO<sub>2</sub> exibiu comportamento contrário ao Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentando maior porcentagem em óxidos na amostra A7 PSE (87,10 %) e menor porcentagem na amostra A1 CR (73,10 %).

Ainda conforme Tabela 6, a maior porcentagem em óxidos para o K<sub>2</sub>O foi detectada na amostra A2 IR (3,09 %) e a menor porcentagem na amostra A6 SS (2,69 %). A maior porcentagem de CaO foi detectada na amostra A1 CR (1,23 %) e a menor porcentagem na amostra A7 PSE (0,32 %), caracterizando comportamento similar ao do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Repetindo o mesmo comportamento, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta maior porcentagem na amostra A1 CR (5,03%) e menor porcentagem na amostra A7 PSE (1,91%).

Quanto ao SO<sub>3</sub> a maior porcentagem em óxidos foi verificada na amostra A4 IP (0,060 %) e a menor na amostra A7 PSE (0,010 %), conforme observado na Tabela 6.

Na FRX também foi possível detectar a presença dos metais potencialmente tóxicos de interesse (Cr, Cu, Zn e Pb), ocorrendo em baixas porcentagens (Tabela 6). Neste tipo de análise não foi possível detectar o Cd. Por outro lado, o Cu e Pb não foram detectados na amostra A7 PSE, área com pouca influência das atividades de mineração (Tabela 6).

Os pontos de amostragem que apresentaram porcentagens em óxidos mais elevadas para o Pb e Zn estão localizados no município de Iporanga (amostras A4 IP e A5 SI), local com influência de todas as minas e da usina de beneficiamento Plumbum (Tabela 6).

Além da FRX, foram realizadas análises em MEV/EDS. Nestas análises não foi possível detectar os metais potencialmente tóxicos, mas foi possível confirmar a composição dos sedimentos, além da detecção de outros elementos não identificados na FRX.

O espectro EDS 1, obtido pontualmente na imagem da Figura 11 (ponto 3), exibe a composição geral (grande parte dos espectros EDSs indicaram tal composição) dos sedimentos de fundo, os quais são compostos principalmente por O, Si, Al e Na.

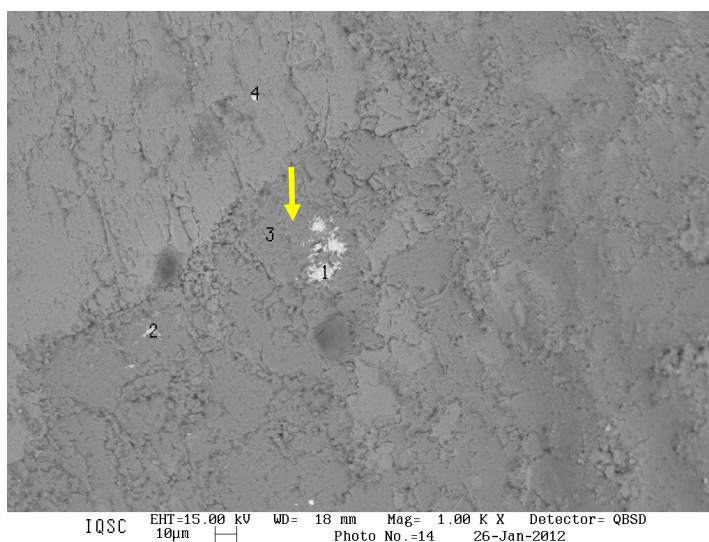
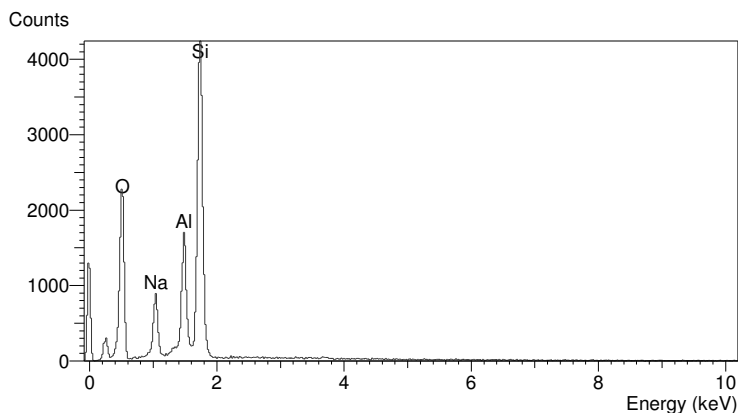


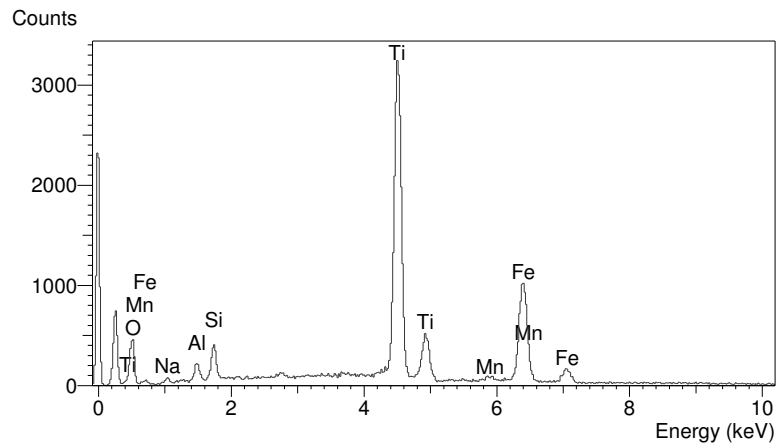
Figura 11 – Imagem em MEV da amostra A7 PSE. Nessa imagem foram selecionados 4 pontos, foram realizadas análises pontuais com EDS.



EDS 1: Espectro EDS do ponto 3 da Figura 11. Grão composto por O, Na, Al e Si, composição predominante nos sedimentos analisados.

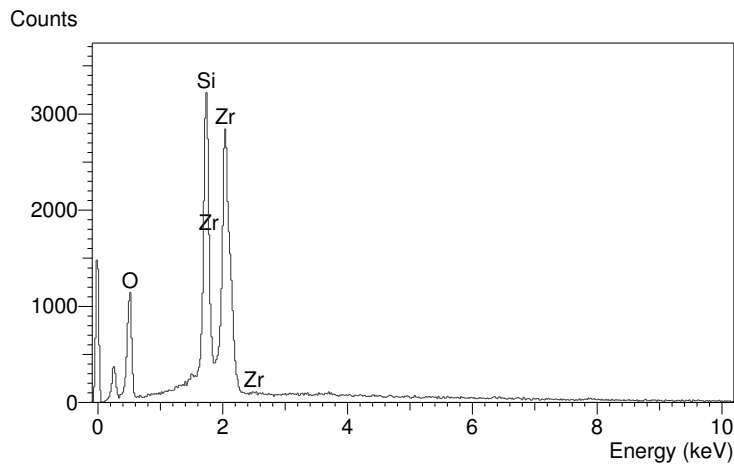
Além desta composição geral, foi possível identificar em alguns espectros EDSs a presença de Zr, Au, Ag, Ti, carbonatos, sulfetos, elementos terras raras e óxidos de Fe. Algumas rochas da região do Vale do Ribeira apresentam estes elementos em sua constituição, sendo portanto, tal composição reflexo da litologia local.

O ponto 1 da Figura 11 é composto por Fe, Mn, Ti, Al e Si, conforme exibe o espectro EDS 2. Esta composição foi detectada em vários grãos de diferentes amostras coletadas ao longo do rio Ribeira de Iguape.



EDS 2 – Espectro do ponto 1 da Figura 11. Grão composto por O, Ti, Mn, Fe, Al e Si.

O espectro EDS do ponto 4, localizado na Figura 11, indicou a presença de Zr (Espectro EDS 3). Este elemento foi detectado em outros pontos nesta mesma amostra (A7 PSE) e em outras amostras ao longo do rio.



EDS 3 – Espectro do ponto 4 da Figura 11. Grão composto por O, Si e Zr.

Na amostra A5 SI foi possível detectar, em vários grãos, a presença de Ag, sendo que este elemento também foi observado em outras amostras de sedimento coletadas no rio Ribeira de Iguape. O ponto 1 da Figura 12 é composto por Fe, Al, Si, O e Ag, conforme exibe o espectro EDS 4.

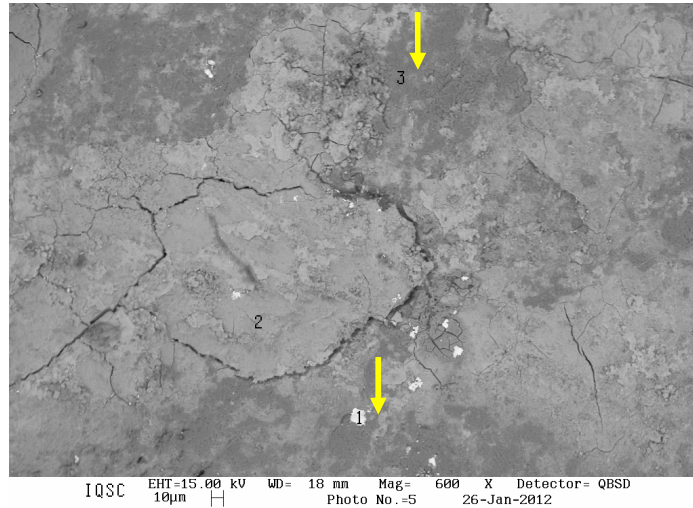
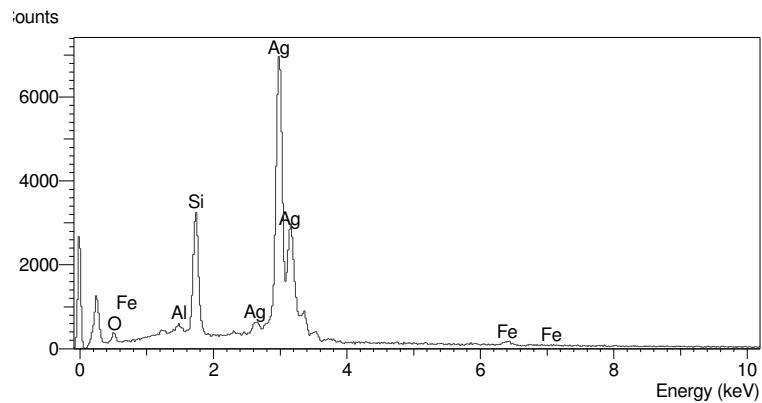
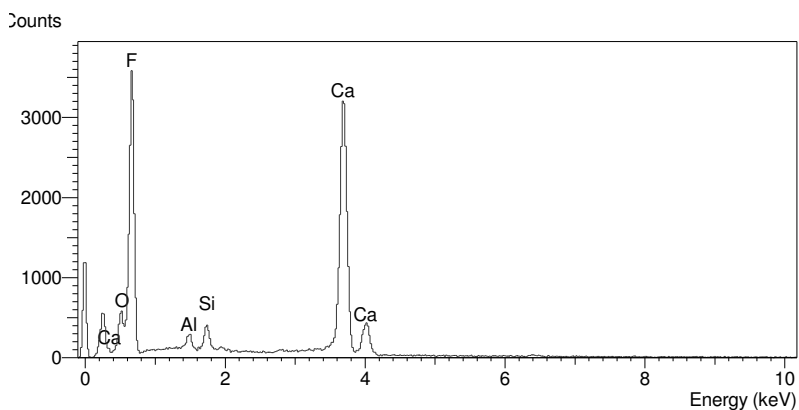


Figura 12: Imagem em MEV da amostra A5 SI. Nessa imagem foram selecionados 3 pontos, onde foram realizadas análises pontuais.



EDS 4 – Espectro do ponto 1 da Figura 12. Grão composto por O, Fe, Al, Si e Ag.

O espectro EDS 5 (correspondente ao ponto 3 da Figura 12) indicou a presença de Ca, Si, Al, F e O. A presença de Ca está ligada aos carbonatos (carbonato de cálcio), que são frequentes na região do Vale do Ribeira.



EDS 5 – Espectro do ponto 3 da Figura 12. Grão composto por O, Al, Si, Ca e F.

Na amostra A3 PT também foi encontrado Au, que pode ser verificado e comprovado pela Figura 13 (parte mais clara, correspondente ao ponto 4) e EDS 6.

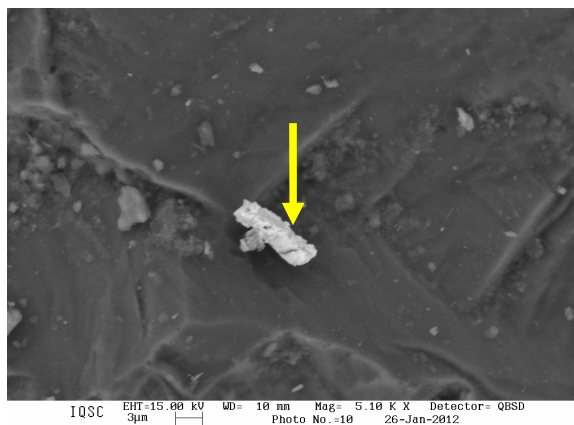
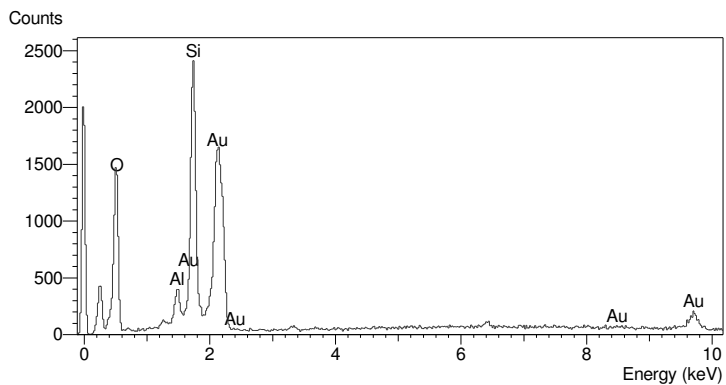


Figura 13 – Imagem em MEV da amostra A3 PT. Nessa imagem foram seleccionados 4 pontos, onde foram realizadas análises pontuais. O ponto marcado pela seta indica o grão onde foi detectado Au.



EDS 6 – Composição do ponto 4 (parte mais clara) da Figura 13. Grão composto por O, Au e Si.

Na amostra A7 PSE foram detectados alguns elementos terras raras, tais como: Ce, La, Th e Nd, ponto 1 da Figura 14 e espectro EDS 7.



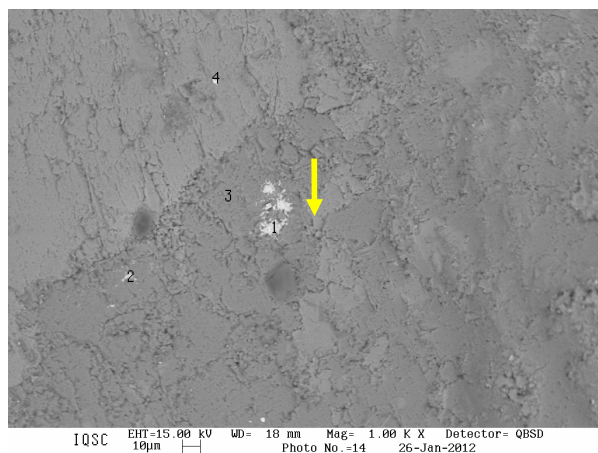
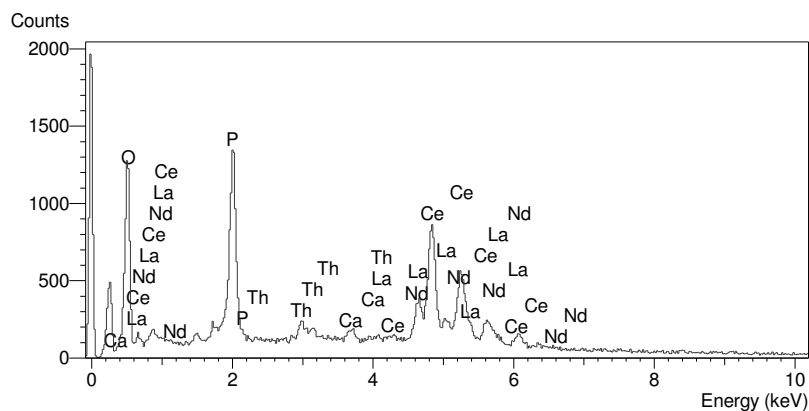


Figura 14 – Imagem em MEV da amostra A7 PSE. Nessa imagem foram selecionados 4 pontos, onde foram realizadas análises pontuais. O ponto 1 é composto por elementos terras raras.



EDS 7: Espectro do ponto 1 da Figura 14 (elementos terras raras). Grão composto por O, Ca, Ce, La, Nd, Th e P.

A presença destes elementos também reflete a litologia da região do Vale do Ribeira, que é composta por diversos tipos de rochas (tendo a presença de Ag, Au, Zr, terras raras, metais potencialmente tóxicos, carbonatos, sulfetos, entre outros), com o predomínio das rochas carbonáticas, principalmente na região do Alto Vale do Ribeira.

Além destes ensaios foram determinados os parâmetros físico-químicos nos sedimentos de fundo. Os parâmetros físico-químicos analisados foram pH, Eh e condutividade elétrica, conforme exhibe Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros físico-químicos determinados nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape em 2009.

<b>Amostras</b>	<b>pH</b>	<b>Eh (mV)</b>	<b>Condutividade (µS)</b>
<i>A1 CR</i>	7,86	199,00	213,00
<i>A2 IR</i>	7,63	285,00	34,90
<i>A3 PT</i>	7,63	347,00	59,60
<i>A4 IP</i>	7,68	253,00	36,20
<i>A5 SI</i>	7,62	263,00	35,20
<i>A6 SS</i>	7,80	271,00	81,00
<i>A7 PSE</i>	7,60	274,00	38,30

Conforme Tabela 7, observa-se que o pH obtido nas amostras de sedimento de fundo variou de 7,60 a 7,86, sendo que o maior valor foi obtido para a amostra de referência (A1 CR) e o menor para a amostra A7 PSE (Gráfico 2).

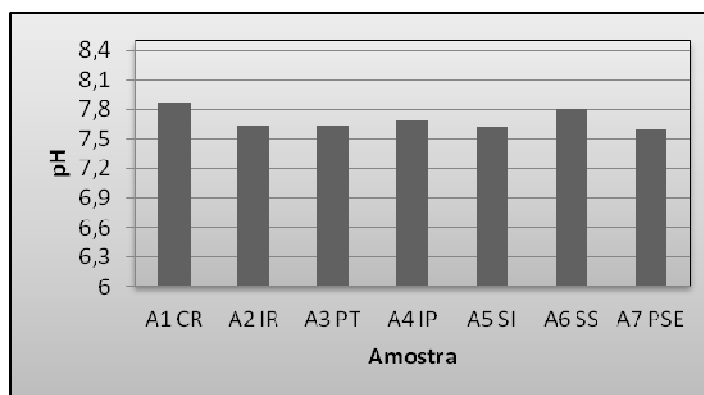


Gráfico 2 – Valores de pH obtidos nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape (amostras de 2009).

Conforme Gráfico 2, observa-se que há pequena variação do pH ao longo do rio, sendo este considerado neutro a alcalino. Estes valores elevados de pH são reflexos da litologia da região, onde ocorre predomínio de rochas carbonáticas, principalmente no ponto de referência (A1 CR).

Os demais parâmetros físico-químicos, Eh e condutividade elétrica (CE), apresentaram variações mais acentuadas ao longo do rio (Tabela 7).

Conforme Gráfico 3, nota-se que o maior valor de Eh foi obtido na amostra A3 PT, enquanto que o menor foi detectado na amostra de referência (A1 CR). O Eh ao longo do rio é considerado oxidante.

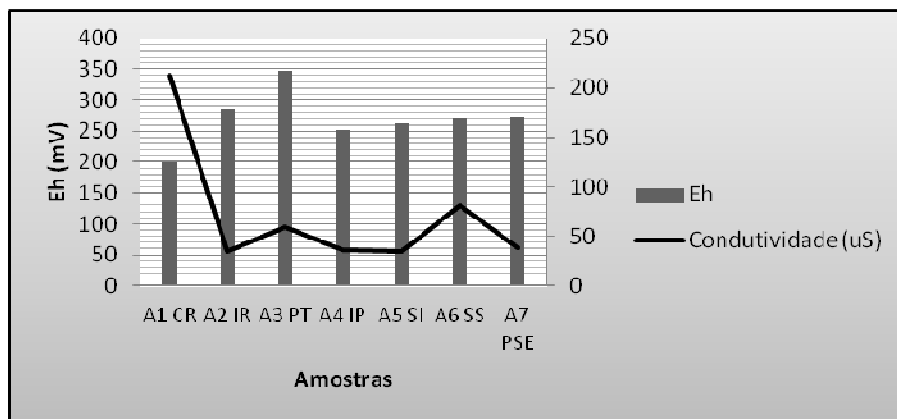


Gráfico 3 – Valores de Eh e CE obtidos nas amostras de sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape (amostra de 2009).

Para a condutividade elétrica, conforme Gráfico 3, observou-se um acentuado decréscimo em relação à amostra de referência (A1 CR), que foi o maior valor encontrado, seguida pelo menor valor na amostra 2 (A2 IR).

A partir da Tabela 7 e dos Gráficos 2 e 3, observa-se que a montante do rio o pH e CE são mais elevados (amostra A1 CR), e que a jusante estes valores são menores (amostra A7 PSE). No caso do Eh, o menor valor foi detectado a montante do rio (A1 CR) e o maior na porção intermediária (A3 PT).

#### 6.1.2 Caracterização Química das Amostras Coletadas em 2009

A partir da análise química total foi possível detectar a presença dos metais potencialmente tóxicos (Pb, Zn, Cd, Ni, Cu e Cr) nas amostras de sedimento coletadas ao longo do rio Ribeira de Iguape (Tabela 8).

Tabela 8 – Concentração de metais potencialmente tóxicos nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape (mg/kg) – AA. Amostra de 2009.

Amostras	Pb mg/kg	Zn mg/kg	Cd mg/kg	Ni mg/kg	Cu mg/kg	Cr mg/kg
A1 CR	20,00	37,40	4,20	25,00	10,30	21,13
A2 IR	23,33	22,00	3,10	15,77	2,53	25,03
A3 PT	26,03	27,53	3,37	17,87	4,37	14,77
A4 IP	<b>42,33</b>	<b>38,57</b>	4,90	16,93	7,87	8,47
A5 SI	<b>291,30</b>	<b>1098,70</b>	3,50	14,40	<b>107,30</b>	6,73
A6 SS	<b>93,23</b>	<b>159,83</b>	4,30	29,97	17,07	20,40
A7 PSE	28,00	21,40	3,57	11,63	1,80	3,57
<b>Valor Orientador TEL</b>	<i>35,00</i>	<i>123,00</i>	<i>0,60</i>	-	<i>35,70</i>	<i>37,30</i>
<b>Valor Orientador PEL</b>	<i>91,30</i>	<i>315,00</i>	<i>3,50</i>	-	<i>197,00</i>	<i>90,00</i>
<b>Média</b>	74,89	200,78	3,85	18,80	21,60	14,30
<b>Desvio Padrão</b>	98,73	398,98	0,64	6,42	38,15	8,22

\*Valores orientadores de qualidade para sedimento, TEL e PEL (CCME, 1995).

- Não têm valores orientadores para este elemento.

As concentrações médias dos metais potencialmente tóxicos obtidas nos sedimentos foram: Pb (74,89 mg/kg), Zn (200,78 mg/kg), Cd (3,85 mg/kg), Ni (18,80 mg/kg), Cu (21,60 mg/kg) e Cr (14,30 mg/kg), conforme Tabela 8.

De acordo com a Tabela 8, as concentrações naturais (amostra A1-CR), correspondente ao *background* natural, para cada um dos metais foram: Pb (20,00 mg/kg), Zn (37,40 mg/kg), Cd (4,20 mg/kg), Ni (25,00 mg/kg), Cu (10,30 mg/kg) e Cr (21,13 mg/kg). Comparando-se a amostra de referência com os sedimentos coletados ao longo do rio Ribeira, nota-se que nos pontos de coleta com influência de todas as minas e do beneficiamento do minério (amostras A4-IP e A5-SI), ocorre enriquecimento de Pb, Zn e Cu (Tabela 8).

Em comparação com os valores orientadores estabelecidos pelo “Canadian Council of Ministers of the Environment” (CCME, 1995), as amostras A4 SI, A5 IP e A6 SS apresentaram concentrações maiores que os dois parâmetros (PEL e TEL) para Pb e Zn. A concentração de Cu para a amostra A5 IP também ultrapassou o valor de referência TEL (35,70 mg/kg), conforme exibe Tabela 5. Os valores de referência TEL/PEL, são divididos em duas categorias de classificação: TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level). O parâmetro TEL consiste em uma concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre os organismos aquáticos, enquanto o PEL representa uma concentração

acima da qual são esperados efeitos adversos severos sobre os organismos aquáticos; tais parâmetros são empregados como indicativos de possível contaminação.

Comparando as concentrações de Pb obtidas ao longo do rio com a amostra de referência (A1 CR), localizada na cabeceira do rio, nota-se que ocorre enriquecimento deste metal nos pontos de deposição do rio, ou seja, da amostra A4 IP até a A6 SS, sendo que nesta porção do rio já ocorre a influência de todas as minas e da usina de beneficiamento Plumbum (Gráfico 4). A maior concentração de Pb foi detectada na amostra A5 SI (291,30 mg/kg), ponto com influência da mineração.

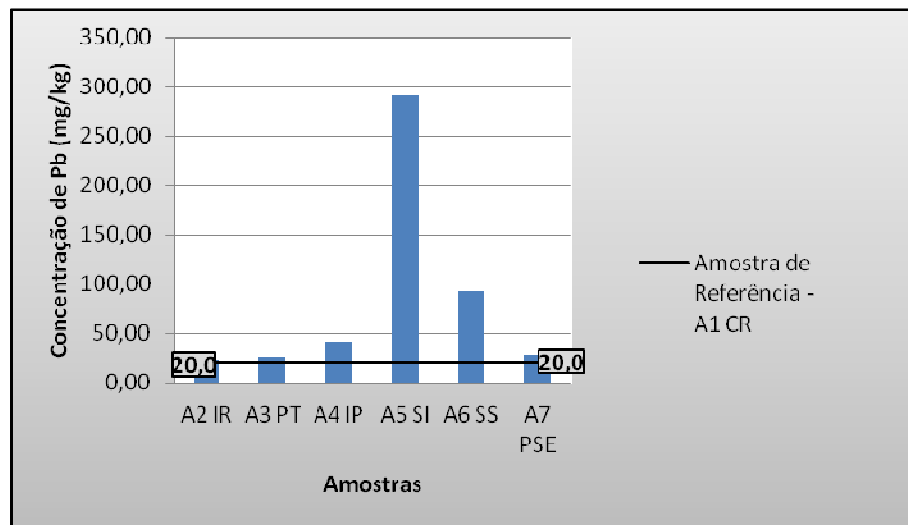


Gráfico 4 – Variação da concentração de Pb no sedimento de fundo do rio Ribeira de Iguape e valor natural de Pb (amostra de 2009).

Ao comparar os valores de Zn obtidos ao longo do rio com a amostra de referência (A1 CR), localizada na cabeceira do rio, observa-se que as concentrações deste metal inicialmente decrescem nas amostras A2 IR (22 mg/kg) e A3 PT (27,53 mg/kg), como exibe o Gráfico 5. Prosseguindo o caminho ao longo do rio (Gráfico 5), da montante a jusante, nota-se que ocorre aumento nas concentrações de Zn nos pontos de deposição do rio, ou seja, da amostra A4 IP até a A6 SS, sendo que a amostra A5 SI exibe a maior concentração (1098,70 mg/kg), comportamento semelhante ao do Pb.

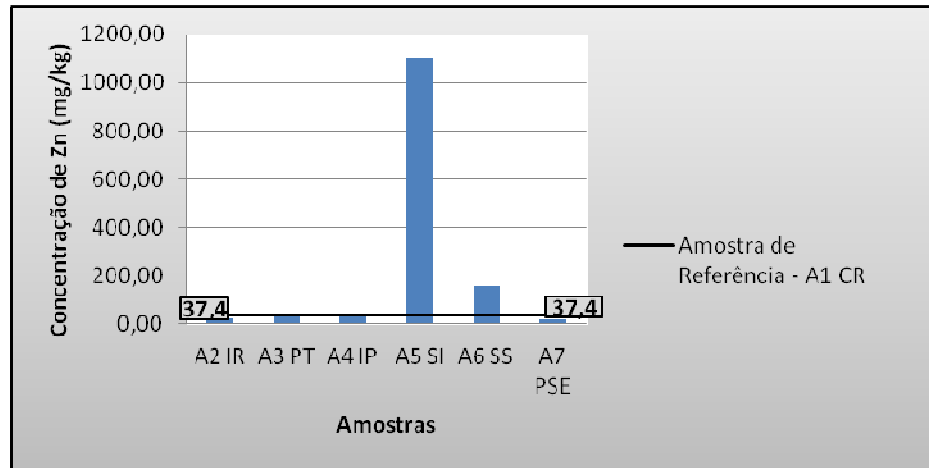


Gráfico 5 – Variação da concentração de Zn nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape e valor natural de Zn (amostra de 2009).

De acordo com o Gráfico 6, observa-se que o Pb e Zn apresentam a mesma assinatura geoquímica ao longo do rio, exibindo maiores concentrações na porção do rio com influência de todas as minas e usina de beneficiamento (A4 IP e A5 SI).

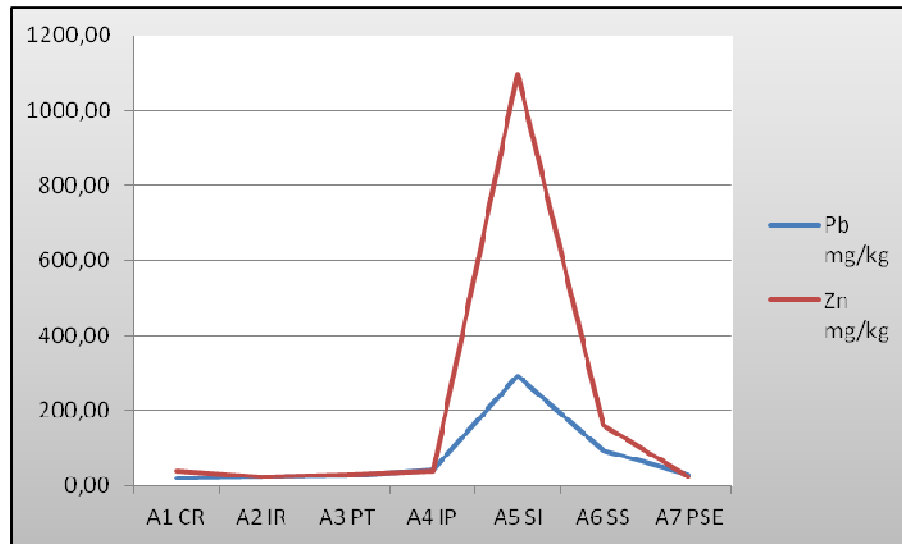


Gráfico 6 – Assinatura geoquímica de Pb e Zn nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape (amostra de 2009).

Com relação ao Cd não foram verificadas grandes variações nas concentrações ao longo do rio Ribeira de Iguape (Gráfico 7). A concentração detectada na amostra de referência (A1 CR) foi excedida apenas na amostra A4 IP (4,9 mg/kg), local de deposição do rio e com influência da mineração (Gráfico 7).

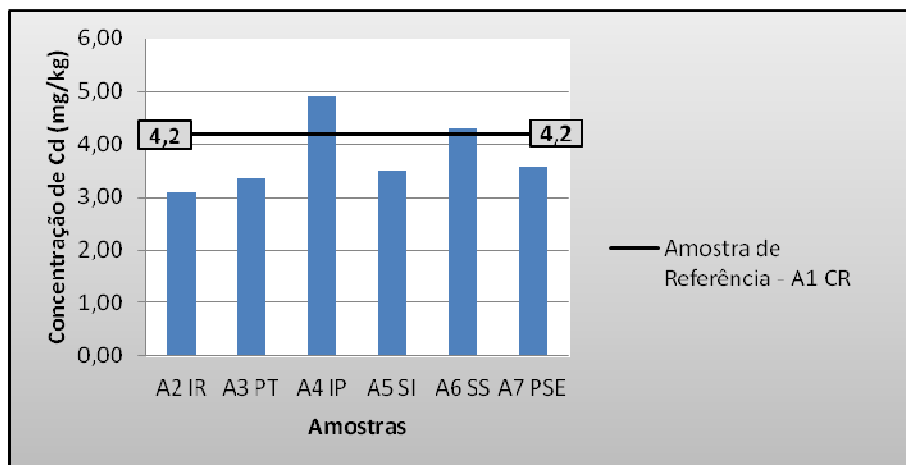


Gráfico 7 – Variação da concentração de Cd nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape e valor de Cd natural (amostra de 2009).

Quanto ao Ni nota-se que não ocorre variação da concentração ao longo do rio, exceto na amostra A6 SS que ultrapassou o valor natural (25 mg/kg), conforme exhibe Gráfico 8. De acordo com o Gráfico 8, nos pontos A5 SI e A7 PSE a concentração de Ni foi menor que a detectada na amostra de referência.

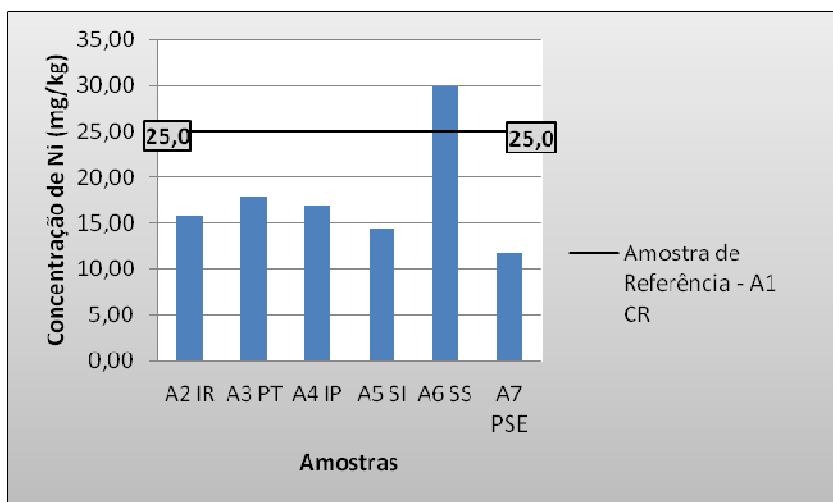


Gráfico 8 – Variação da concentração de Ni no sedimento de fundo do rio Ribeira de Iguape e valor de Ni natural (amostra de 2009).

Quanto ao Cu, pode-se verificar que, após o ponto da amostra de referência A1 CR (10,3 mg/kg), seguiu-se para um decaimento da concentração, o qual prosseguiu com um aumento que foi acentuado no ponto A5 SI (107,30 mg/kg), prosseguindo com uma redução, porém ainda superior à amostra de referência, no ponto A6 SS (17,07 mg/kg) e posterior redução na amostra A7 PSE (1,80 mg/kg), conforme exhibe Gráfico 9.

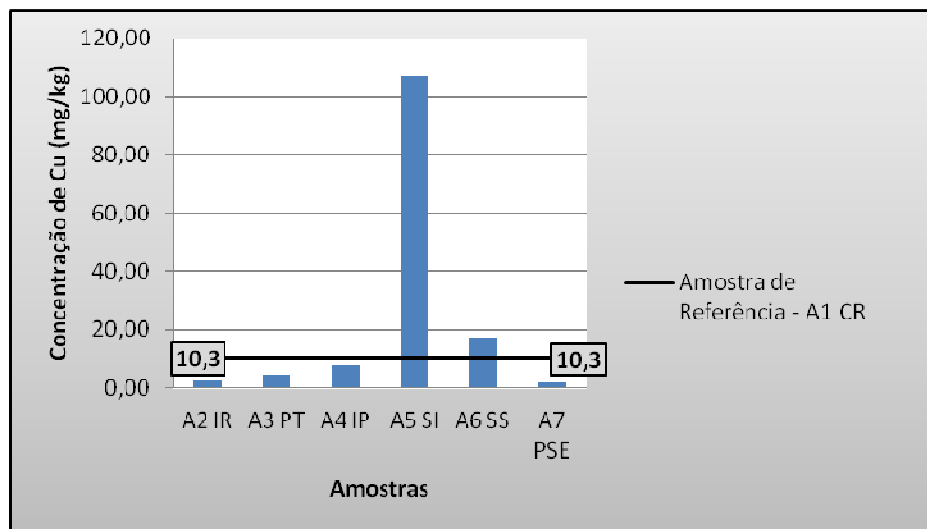


Gráfico 9 - Variação da concentração de Cu nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape e valor natural de Cu (amostra de 2009).

A partir do Gráfico 10, constata-se que a concentração de Cr aumentou após a amostra de referência A1 CR (21,13 mg/kg), em que a amostra A2 IR aponta concentração de 25,03 mg/kg. Após esse ponto, as concentrações ficam reduzidas para valores abaixo da amostra da referência, aumentando no ponto A6 SS (com 20,40 mg/kg), embora ainda superior à A1 CR.

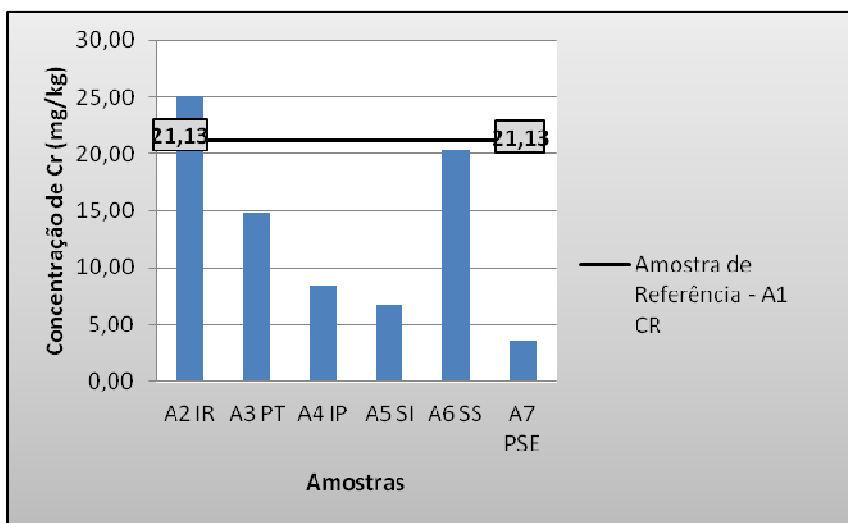


Gráfico 10 - Variação da concentração de Cr nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape e valor natural de Cr (amostra de 2009).

De maneira geral, o local de coleta mais comprometido no rio Ribeira de Iguape é o A5 SI, localizado em Iporanga, onde as concentrações de Pb, Zn e Cu foram as mais elevadas.



### 6.1.3 Solubilização e Toxicidade – Amostras Coletadas em 2009

O ensaio de solubilização foi realizado apenas nas amostras com potencial de contaminação (que apresentaram concentrações elevadas de metais nas análises químicas totais), bem como na amostra de referência A1 CR. Conforme Tabela 9, nota-se que com relação à solubilização dos metais, as 3 amostras potencialmente contaminadas (A4 IP, A5 SI e A6 SS) não apresentaram variações significativas quando comparadas com a amostra de referência (A1 CR).

Tabela 9 – Concentrações de metais potencialmente tóxicos nos extratos solubilizados, obtidos nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape (mg/L) – AA – amostra de 2009.

<b>Amostras</b>	<b>Pb mg/L</b>	<b>Zn mg/L</b>	<b>Cd mg/L</b>	<b>Ni mg/L</b>	<b>Cu mg/L</b>	<b>Cr mg/L</b>
<b>A1 CR</b>	0,18	0,07	0,08	0,11	< 0,003*	< 0,005*
<b>A4 IP</b>	0,20	0,07	0,08	0,12	< 0,003*	< 0,005*
<b>A5 SI</b>	0,23	0,07	0,08	0,12	<0,003*	< 0,005*
<b>A6 SS</b>	0,17	0,07	0,08	0,11	< 0,003*	< 0,005*

\*( $< 0,003$  e  $< 0,005$ ) – abaixo do limite de detecção do aparelho de medição.

De acordo com a Tabela 9, o Cu e Cr não estão sofrendo solubilização, uma vez que as concentrações destes metais estão abaixo do limite de detecção do aparelho. Quanto ao Zn, Cd e Ni, em todas as amostras, a concentração no extrato solubilizado é constante, sendo a mesma concentração da amostra de referência, ou muito próxima a esta, como no caso do Ni (Tabela 9).

O Pb foi o único metal que exibiu concentrações mais elevadas no extrato solubilizado ao longo do rio, principalmente nas amostras coletadas em Iporanga, mostrando que está ocorrendo solubilização deste metal. Os pontos com concentrações mais elevadas de Pb são os mesmos que apresentaram elevados valores destes metais na análise química total (Tabela 9).

O ensaio de toxicidade foi realizado na amostra de referência A1 CR, amostra controle (com água de cultivo) e nas amostras onde foram obtidos os extratos solubilizados (ensaio de solubilização), conforme exibe Tabela 10.

Tabela 10 – Ensaio de toxicidade aguda nos extratos solubilizados – amostras de sedimento do rio Ribeira de Iguape (2009).

Amostras	Número de organismos mortos/Total				Total de organismos mortos	Conclusão
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4		
<i>Controle</i>						
<i>Água do cultivo</i>	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	-
<i>A1 CR</i>	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	Não Tóxica
<i>A4 IP</i>	4/5	4/5	4/5	4/5	16/20	Tóxica
<i>A5 SI</i>	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	Não Tóxica

Na amostra controle não ocorreu à mortalidade de nenhum indivíduo, indicando que o ensaio estava dentro dos padrões, ou seja, que os microcrustáceos estavam adequados para o teste (Tabela 10).

Apenas na amostra A4 IP foi verificada a mortalidade da *Daphnia similis* em todas as repetições, sendo que ocorreram 75% de mortalidade, classificando esta amostra como tóxica. Esta amostra é a mesma que apresentou elevada concentração de Pb e Zn nas análises químicas, além de ter indicado a solubilização de Pb, indicando desta forma que os metais estão causando efeito na biota.

#### Principais aspectos levantados

Ao longo do rio Ribeira de Iguape, pelas análises realizadas, notou-se que a granulometria predominante é a areia média e fina. Nos pontos com maiores concentração de metais (A4 IP e A5 SI), as concentrações de areia média foram 66,83 e 80,06%, respectivamente.

De maneira geral, o pH no rio Ribeira de Iguape é considerado neutro a levemente alcalino, variando de 7,60 a 7,86. Essa faixa de valores é derivada da presença de rochas carbonáticas na região do Vale do Ribeira. Adjunto a isso, observou-se que a amostra mais fina (A1 CR) apresenta pH mais elevado, por estar localizada na região mais a montante do rio, local onde ocorre predomínio de rochas carbonáticas. Tais observações são confirmadas pelos resultados de FRX, em que as maiores concentrações de Ca e Mg foram detectadas nessa amostra de referência (A1 CR). A presença de Ca e Mg indica a existência de dolomita  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  e calcita  $\text{CaCO}_3$ .

A concentração de bário (Ba) detectada nos sedimentos de fundo é reflexo da litologia da região, onde ocorre presença de veios baritíferos. O mesmo ocorre para os elementos

“Terras raras”, zircão (Zr), ouro (Au), prata (Ag) e cromo (Cr), provenientes das rochas locais.

Dentre os metais potencialmente tóxicos, os que ocorreram em maior concentração foram o chumbo (Pb) e o zinco (Zn), sendo que o local mais problemático é o A5 SI, localizado próximo à cidade de Iporanga, ultrapassando os valores orientadores TEL e PEL e amostra controle (A1 CR). Ademais, a amostra A6 SS apresentou concentrações de chumbo (Pb) acima de ambos valores orientadores de referência, enquanto que, para os resultados de zinco (Zn), ultrapassou apenas o valor orientador TEL.

Ao analisar o local mais problemático em 2009, referente à amostra A5 SI, nota-se que as concentrações de Pb, Zn e Cu aumentaram, aproximadamente, 15, 29 e 10 vezes, respectivamente, quando comparadas à amostra de referência A1 CR.

No entanto, mesmo com os valores elevados, a porção do rio Ribeira de Iguape analisado não foi considerado tóxico, de acordo com o Ensaio de Ecotoxicidade Aguda realizado, exceto para o ponto A4 IP. Cabe ressaltar que o tipo de ensaio, da forma como foi realizado (com extrato solubilizado), não é usual, no entanto, o mesmo foi realizado para obtenção de informações quanto à liberação dos metais a partir de uma solubilização. O usual seria a realização direta na interface sedimento/água e na água recém coletados.

#### 6.1.4 Caracterização Geoquímica das Amostras Coletadas em 2011

A partir dos resultados obtidos nas amostras de sedimento coletadas em 2009, foram coletadas novas amostras em 2011 nos locais considerados mais críticos. Ressalta-se que, em 2011, período posterior ao evento pluviométrico intenso ocorrido na região do rio Ribeira de Iguape, foram esperados resultados diferentes na dinâmica do rio, hipótese a ser confirmada pelos resultados dos ensaios realizados.

O primeiro ensaio realizado, granulométrico (Tabela 11), apontou que as amostras analisadas A4 IP, A5 SI e A6 SS são compostas principalmente por areia fina (51,39%, 98,72% e 92,35%, respectivamente).

Tabela 11 – Porcentagem de materiais granulares para cada amostra coletada no rio Ribeira de Iguape em 2011.

Classificação	Quantidade de cada tipo de solo (%)		
	A6 SS	A5 SI	A4 IP
Pedregulho	0,00	0,00	0,00
Areia grossa	0,97	0,06	0,05
Areia média	44,84	0,58	0,40
Areia fina	51,39	98,72	92,35
Silte e Argila	2,79	0,64	7,20
Total (%)	100	100	100

O Gráfico 9 indica a variação granulométrica ao longo do rio Ribeira de Iguape, pontos mais críticos, nas amostras de sedimento de fundo coletadas em 2011.

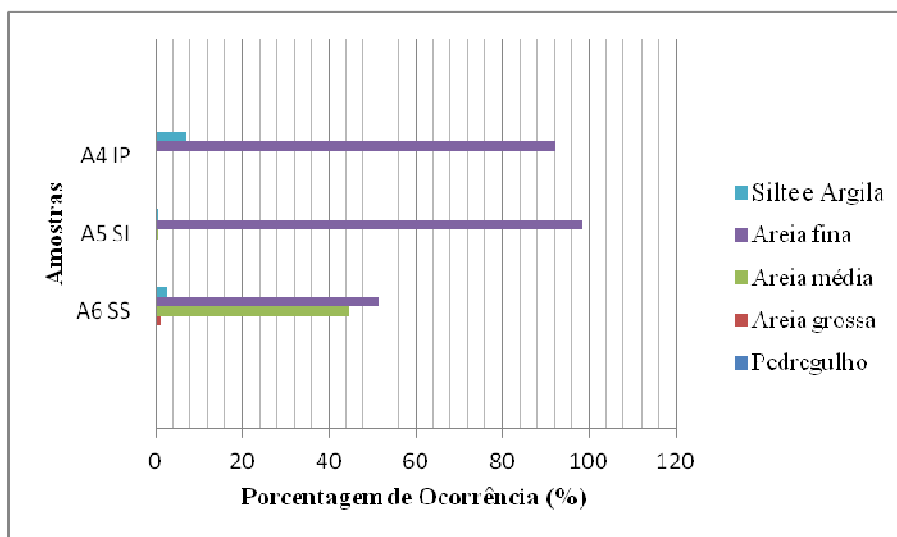


Gráfico 11 – Variação granulométrica dos sedimentos de fundo ao longo do rio Ribeira de Iguape (amostra coletada em 2011).

Os parâmetros físico-químicos analisados nas amostras de sedimento de fundo coletadas em 2011 foram pH, Eh e condutividade elétrica, conforme exhibe Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros físico-químicos determinados nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape em 2011.

Amostra	pH	Eh (mV)	Condutividade (µS)
A4 IP	7,52	269,00	96,80
A5 SI	7,81	286,00	100,80
A6 SS	7,20	300,00	84,70
Média	7,51	285,00	94,10

Conforme Tabela 12, observa-se que o pH obtido nas amostras de sedimento de fundo em 2011 variou de 7,20 a 7,81, sendo que o maior valor foi obtido para a amostra A5 SI e o menor para a amostra A6 SS, o que evidencia pequena variação de pH nessa porção do rio.

Ainda de acordo com a Tabela 12, o maior valor de Eh foi obtido na amostra A6 SS (300,00 mV), enquanto que o menor foi detectado na amostra A4 IP (269,00 mV). A condutividade elétrica oscilou entre 84,7  $\mu$ S (amostra A6 SS) e 100,8  $\mu$ S (amostra A5 SI).

### 6.1.5 Caracterização Química das Amostras Coletadas em 2011

A partir da análise química total foi possível detectar a presença dos metais potencialmente tóxicos (Pb, Zn, Cd, Ni, Cu e Cr) nas amostras de sedimento coletadas ao longo do rio Ribeira de Iguape (Tabela 13) no período de 2011.

Tabela 13 – Concentração de metais potencialmente tóxicos nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape (mg/kg) – AA- amostra de 2011.

Amostra	Pb mg/kg	Zn mg/kg	Cd mg/kg	Ni mg/kg	Cu mg/kg	Cr mg/kg
A4 IP	<b>83,00</b>	82,70	< 0,06**	19,00	24,70	18,40
A5 SI	<b>56,00</b>	83,30	< 0,06**	17,70	17,10	19,10
A6 SS	<b>53,00</b>	66,10	< 0,06**	12,90	11,80	10,20
Valor Orientador TEL*	35,00	123,00	0,60	-	35,70	37,30
Valor Orientador PEL*	91,30	315,00	3,50	-	197,00	90,00
Média	64,00	77,37	< 0,06	16,53	17,87	15,90
Desvio Padrão	16,52	9,76	-	3,21	6,48	4,95

\*Valores orientadores da qualidade do sedimento, TEL e PEL (CCME, 1995).

\*\*(< 0,06) – abaixo do limite de detecção do aparelho de medição.

- Não há valor orientador para esse metal.

As concentrações médias dos metais potencialmente tóxicos obtidas nos sedimentos de fundo coletados em 2011 foram: Pb (64,00 mg/kg), Zn (77,37 mg/kg), Cd (< 0,006 mg/kg), Ni (16,53 mg/kg), Cu (17,87 mg/kg) e Cr (15,90 mg/kg), conforme Tabela 13.

Em comparação com os valores orientadores TEL e PEL (CCME, 1995), apenas o composto chumbo (Pb) apresentou concentrações maiores em relação ao valor TEL (35 mg/kg), para as amostras A4 IP (83mg/kg), A5 SI (56mg/kg) e A6 SS (53mg/kg). Como já comentado, o parâmetro TEL consiste em uma concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre os organismos aquáticos.

### 6.1.6 Solubilização e Toxicidade – Amostras de 2011

A Tabela 14 exibe os resultados do ensaio de solubilização realizados nas amostras de sedimento de fundo coletadas em 2011.

Tabela 14 – Concentrações de metais potencialmente tóxicos nos extratos solubilizados, obtidos nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape (amostra de 2011).

Amostra	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Cd (mg/L)	Ni (mg/L)	Cu (mg/L)	Cr (mg/L)
A4 IP	0,26	0,10	0,09	0,13	< 0,003	< 0,005
A5 SI	0,31	0,08	0,12	0,12	< 0,003	< 0,005
A6 SS	0,25	0,08	0,09	0,13	< 0,003	< 0,005
<b>Média</b>	<b>0,27</b>	<b>0,09</b>	<b>0,10</b>	<b>0,13</b>	-	-
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,03</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	-	-

De acordo com a Tabela 14, o Cu e Cr não estão sofrendo solubilização, uma vez que as concentrações destes metais estão abaixo do limite de detecção do aparelho. Os demais compostos Pb, Zn, Cd e Ni, em todas as amostras, sofrem pequenas variações nas concentrações. Os valores médios obtidos nos extratos solubilizados para Pb, Zn, Cd e Ni foram: 0,27; 0,09; 0,10 e 0,13 mg/L, respectivamente.

O ensaio de toxicidade foi realizado nos extratos solubilizados obtidos nas amostras A4 IP, A5 SI e A6 SS, conforme exibe Tabela 15, 16 e 17. Estes ensaios foram realizados de duas maneiras, com diluições e com amostras ambientais (sem diluições).

Tabela 15 – Ensaio de toxicidade aguda nos extratos solubilizados – amostra A4 IP coletada no rio Ribeira de Iguape em 2011 - com diluição.

Amostras – A4-IP Diluições	Número de organismos mortos/Total				Total de organismos mortos	Conclusão
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4		
<i>Controle - Água do cultivo</i>	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	-
<i>100%</i>	0/5	0/5	1/5	0/5	1/20	Não Tóxica
<i>50%</i>	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	Não Tóxica
<i>25%</i>	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	Não Tóxica
<i>12,5%</i>	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	Não Tóxica
<i>6,2%</i>	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	Não Tóxica

Tabela 16 – Ensaio de toxicidade aguda nos extratos solubilizados – amostra A5 SI coletada no rio Ribeira de Iguape em 2011 – amostra ambiental (sem diluição).

Amostras A5-SI	Número de organismos mortos/Total				Total de organismos mortos	Conclusão
	<i>Réplica 1</i>	<i>Réplica 2</i>	<i>Réplica 3</i>	<i>Réplica 4</i>		
<i>Controle - Água do cultivo</i>	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	-
<i>A5 SI</i>	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	Não Tóxica

Tabela 17 – Ensaio de toxicidade aguda nos extratos solubilizados – amostra A6 SS coletada no rio Ribeira de Iguape em 2011 – com diluição.

Amostras – A6-SS Diluições	Número de organismos mortos/Total				Total de organismos mortos	Conclusão
	<i>Réplica 1</i>	<i>Réplica 2</i>	<i>Réplica 3</i>	<i>Réplica 4</i>		
<i>Controle - Água do cultivo</i>	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	-
<i>100%</i>	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	Não Tóxica
<i>50%</i>	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	Não Tóxica
<i>25%</i>	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	Não Tóxica
<i>12,5%</i>	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	Não Tóxica
<i>6,2%</i>	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	Não Tóxica

O início do ensaio de toxicidade se deu com a amostra A4 IP (Tabela 15), a qual, para todas as diluições realizadas, apresentou apenas 01 morte do bioindicador, o que não a classifica como tóxica. Para as demais amostras A5 SI (Tabela 16) e A6 SS (Tabela 17), não houve mortalidade.

#### Principais aspectos levantados

A granulometria dos sedimentos de fundo coletados em 2011, nos pontos mais críticos do rio, foi considerada como areia fina.

Estes sedimentos apresentaram pH neutro a levemente alcalino. No geral, as concentrações de metais potencialmente tóxicos, não ultrapassaram os valores orientadores (TEL/PEL), exceto o Pb, que estava acima do valor TEL. Em todos os pontos analisados, nas amostras coletadas em 2011, não foi verificada toxicidade.

## 6.2 Comparação dos resultados das amostras de sedimentos coletados em 2009 e 2011

Diante dos resultados apresentados no item 6.1, nos pontos de coleta em que as amostras de 2009 expuseram parâmetros e concentrações acima do esperado, novas coletas foram realizadas em 2011, ano após intensa chuva na região, a fim de verificar o comportamento dos parâmetros em escala temporal.

### 6.2.1 Caracterização Geoquímica das Amostras

Quanto à granulometria da amostra A4 IP, apresentada na Tabela 18, observou-se que a predominância de material passou de areia média (2009) para areia fina (2011), como também é verificado para a amostra A5 SI. Já a amostra A6 SS que, em 2009, tinha predominância de areia fina (73,23%), teve a porcentagem reduzida para 51,39% em 2011, aumentando a quantidade de areia média de 23,75 % (2009) para 44,84% (2011).

Tabela 18 – Comparação da granulometria nas amostras de sedimento do Rio Ribeira de Iguape em 2009 e 2011.

Classificação	Quantidade de cada tipo de solo (%)					
	A4 IP		A5 SI		A6 SS	
	2009	2011	2009	2011	2009	2011
Pedregulho	1,85	0,00	1,05	0,00	0,46	0,00
Areia grossa	10,41	0,05	10,29	0,06	2,23	0,97
Areia média	66,83	0,40	80,06	0,58	23,75	44,84
Areia fina	20,72	92,35	8,35	98,72	73,23	51,39
Silte e Argila	0,19	7,20	0,25	0,64	0,33	2,79
<b>Total (%)</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Os parâmetros físico-químico analisados nas amostras de sedimento de 2009 e 2011 foram pH, Eh e condutividade elétrica. A Tabela 19 apresenta os resultados destes parâmetros obtidos nas amostras dos 2 períodos (2009 e 2011), em caráter comparativo.



Tabela 19 – Resultados de pH, Eh e CE para os sedimentos em 2009 e 2011.

Amostras	Parâmetros					
	pH		Eh (mV)		Condutividade (µS)	
	2009	2011	2009	2011	2009	2011
A4 IP	7,52	7,68	253,00	269,00	36,20	96,80
A5 SI	7,814	7,64	263,00	286,00	35,20	100,80
A6 SS	7,20	7,80	271,00	300,00	81,00	84,70

Para o parâmetro pH (Gráfico 12), as amostras A4 IP e A5 SI apresentaram pouca variação de pH. Já a amostra A6 SS aumentou o caráter alcalino, pois o pH passou de 7,2 (2009) para 7,8 (2011). O pH no rio Ribeira de Iguape, nos dois períodos analisados foi considerado neutro a levemente alcalino. Todas as amostras, tanto de 2009 como de 2011, apresentam pH inferior ao da amostra de referência A1 CR, coletada em 2009 (Gráfico 12).

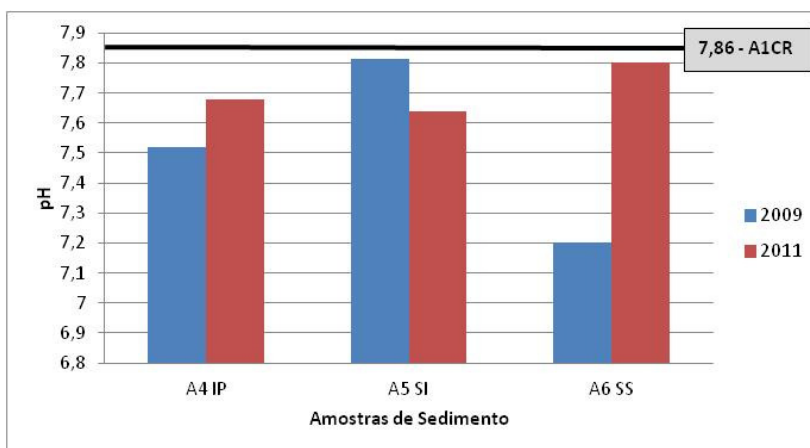


Gráfico 12 – Comparação do pH nas amostras de sedimento em 2009 e 2011, juntamente com o pH da amostra de referência (A1-CR).

O Eh sofreu poucas alterações entre os anos de 2009 e 2011 (Gráfico 13) para as três amostras analisadas (A4 IP, A5 SI e A6 SS). Estas sofreram um aumento de aproximadamente 7% entre os períodos analisados. Todos os parâmetros (2009 e 2011) apresentam Eh maior do que o da amostra de referência A1 CR (199,0 mV), coletada em 2009 (Gráfico 10). O Eh dos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape, nos dois períodos, foi considerado oxidante.

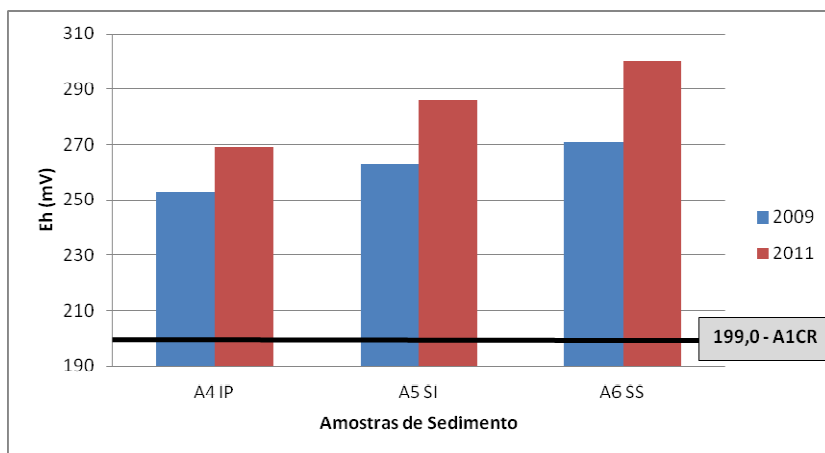


Gráfico 13 – Comparação do Eh nas amostras de sedimento em 2009 e 2011, juntamente com o Eh da amostra de referência (A1-CR).

A condutividade elétrica (CE) sofreu alterações significativas para as amostras A4 IP e A5 SI (Gráfico 14). A amostra A4 IP teve um aumento de CE de 36,2  $\mu\text{S}$  (2009) para 96,80  $\mu\text{S}$  (2011) e a amostra A5 SI passou de 35,2  $\mu\text{S}$  (2009) para 100,80  $\mu\text{S}$  (2011). Ambos os aumentos ultrapassaram a amostra de referência A1 CR que, em 2009, apresentou CE de 213  $\mu\text{S}$  (Gráfico 11). A amostra A6 SS sofreu pequenas alterações, na escala de 5%. Tais resultados indicam que em 2011, provavelmente devido ao evento pluviométrico extremo, ocorreu elevação da quantidade de sais dissolvidos.

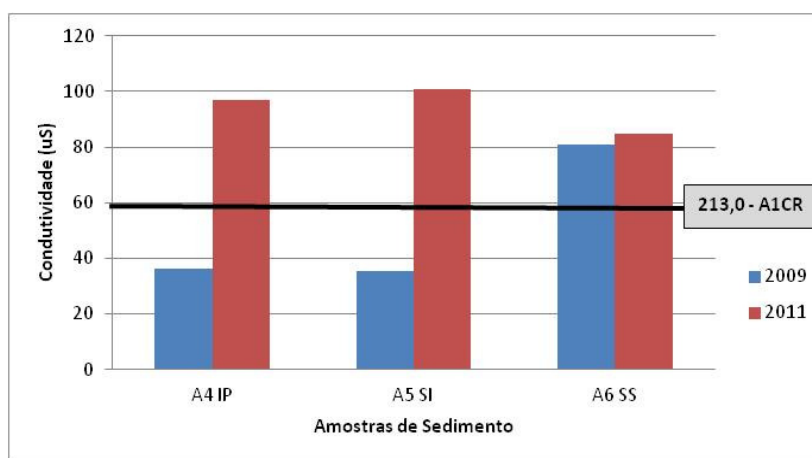


Gráfico 14 – Comparação da Condutividade ( $\mu\text{S}$ ) nas amostras de sedimento em 2009 e 2011, juntamente com o CE da amostra de referência (A1-CR).

De modo geral, nota-se que ocorreu alterações na dinâmica do rio Ribeira de Iguape, do período de 2009 para 2011, conforme resultados granulométricos e parâmetros físico-

químicos. Em 2011, os sedimentos de fundo apresentaram granulometria mais fina que em 2009, para os pontos investigados, enquanto que a condutividade elétrica também apresentou maiores valores em 2011, indicando maior concentração de sais dissolvidos.

### 6.2.3 Caracterização Química das Amostras

A Tabela 20 apresenta a comparação da análise química total dos metais Pb, Zn, Cd, Ni, Cu e Cr, para as amostras A4 IP, A5 SI e A6 SS, coletadas nos períodos de 2009 e 2011.

Tabela 20 – Concentração dos metais potencialmente tóxicos nos sedimentos de fundo coletados em 2009 e 2011 no rio Ribeira de Iguape – mg/kg - AA.

Amostra	Pb (mg/kg)		Zn mg/kg		Cd mg/kg		Ni mg/kg		Cu mg/kg		Cr mg/kg	
	2009	2011	2009	2011	2009	2011	2009	2011	2009	2011	2009	2011
A4 IP	42,33	83,00	38,57	82,70	4,90	< 0,06	16,93	19,00	7,87	24,70	8,47	18,40
A5 SI	291,30	56,00	1098,70	83,30	3,50	< 0,06	14,40	17,70	107,30	17,10	6,73	19,10
A6 SS	93,23	53,00	159,83	66,10	4,30	< 0,06	29,97	12,90	17,07	11,80	20,40	10,20
<b>Média</b>	<b>142,29</b>	<b>64,00</b>	<b>432,37</b>	<b>77,37</b>	<b>4,23</b>	<b>-</b>	<b>20,43</b>	<b>16,53</b>	<b>44,08</b>	<b>17,87</b>	<b>11,87</b>	<b>15,90</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>131,53</b>	<b>16,52</b>	<b>580,24</b>	<b>9,76</b>	<b>0,70</b>	<b>-</b>	<b>8,36</b>	<b>3,21</b>	<b>54,94</b>	<b>6,48</b>	<b>7,44</b>	<b>4,95</b>
<b>Amostra de referência A1 CR - 2009</b>	20,00		37,40		4,20		25,00		10,30		21,13	
<b>Valor Orientador TEL</b>	35,00		123,00		0,60		-		35,70		37,30	
<b>Valor Orientador TEL</b>	91,30		315,00		3,50		-		197,00		90,00	

\*Valores orientadores da qualidade do sedimento, TEL e PEL (CCME, 1995).

\*\*(< 0,06) – abaixo do limite de detecção do aparelho de medição.

- Não há valor orientador para o metal.

Nos dois períodos de análises, nota-se que para o Pb, na amostra A4 IP ocorreu aumento da concentração, enquanto que nas amostras A5 SI e A6 SS ocorreu decréscimo (Tabela 20). Em relação aos valores orientadores (TEL/PEL) e a amostra de referência A1 CR, todas as concentrações de Pb permanecem acima dos mesmos, no período de 2009, enquanto que nas amostras de 2011, as concentrações de Pb ultrapassaram apenas o valor TEL e o valor de referência.

Para o Zn, a única amostra com aumento de concentração entre 2009 e 2011 foi a A4 IP (38,57 em 2009 para 82,70mg/kg em 2011). As demais amostras apresentaram significativa redução, como a A5 SI, que passou de 1098,70 em 2009 a 83,30 mg/kg em 2011. Nesse último ano, todas as amostras analisadas estão abaixo dos valores de referência TEL e PEL, porém, acima da amostra de referência A1 CR (2009).

As concentrações de Cd apresentaram significativas reduções em 2011, quando comparadas ao ano de 2009, pois ficaram abaixo do limite de detecção do aparelho de medição. Ademais, estão abaixo dos valores orientadores (TEL/PEL) e do valor de referência (amostra controle A1 CR).

O Ni, em 2011, teve sua concentração aumentada para as amostras A4 IP (aumento de 16,93 para 19,00 mg/kg em 2011) e A5 SI (aumento de 14,40 para 17,70 mg/kg em 2011). Para a amostra A6 SS, houve redução de 29,97 para 12,90 mg/kg em 2011. Em comparação com a amostra de referência (A1 CR), todas as amostras de 2011 estão abaixo desta, que foi de 25,00 mg/kg em 2009.

O cobre (Cu) apresentou redução significativa de 2009 para 2011 na amostra A5 SI (107,30 a 17,10mg/kg) e para a amostra A6 SS (17,07 a 11,80mg/kg), enquanto que a amostra A4 IP apresentou aumento de 7,87 em 2009 para 24,70mg/kg em 2011. Todas as amostras em 2011 estão com concentração acima da amostra de referência A1 CR (2009), porém abaixo dos valores orientadores TEL e PEL.

Por fim, os resultados de cromo (Cr) em 2011 foram superiores ao de 2009 para as amostras A4 IP (aumento de 8,47 para 18,40mg/kg) e A5 SI (aumento de 6,73 para 19,10mg/kg), diferente da amostra A6 SS, que apresentou redução de 10,20 mg/kg em 2011 contra 20,40mg/kg em 2009. No entanto, todas as amostras de 2011 continuam abaixo do valor de referência A1 CR de 2009 e dos valores de TEL e PEL.

#### 6.2.4 Solubilização e Toxicidade

As variações de concentração do extrato solubilizado para as amostras A4 IP, A5 SI e A6 SS entre os anos de 2009 e 2011 constam na Tabela 21.

Tabela 21 – Concentração de metais potencialmente tóxicos nas amostras de extrato solubilizado (2009 e 2011).  
mg/L - AA.

Amostra	Pb mg/L		Zn mg/L		Cd mg/L		Ni mg/L		Cu mg/L		Cr mg/L	
	2009	2011	2009	2011	2009	2011	2009	2011	2009	2011	2009	2011
A4 IP	0,20	0,26	0,07	0,10	0,08	0,09	0,12	0,13	< 0,003	< 0,003	< 0,005	< 0,005
A5 SI	0,23	0,31	0,07	0,08	0,08	0,12	0,12	0,12	< 0,003	< 0,003	< 0,005	< 0,005
A6 SS	0,17	0,25	0,07	0,08	0,08	0,09	0,11	0,13	< 0,003	< 0,003	< 0,005	< 0,005
<b>Média</b>	0,20	0,27	0,07	0,09	0,08	0,10	0,12	0,13	-	-	-	-
<b>Desvio Padrão</b>	0,03	0,03	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	-	-	-	-

Para os metais Pb, Zn e Cd, todas as amostras apresentaram pequeno aumento de concentração entre os anos de 2009 e 2011, no extrato solubilizado. As concentrações de Ni sofreram pequeno aumento para as amostras A4 IP (aumento de 0,01mg/L) e A6 SS (aumento de 0,02mg/L), enquanto que para a amostra A5 SI não houve variação. O Cu e Cr, nos dois períodos analisados, não foram detectados nos extratos solubilizados (Tabela 21).

Nos extratos solubilizados foi realizado ensaio de toxicidade. Nestes ensaios, notou-se que as amostras coletadas em 2011 não são consideradas tóxicas, ao passo que as de 2009, amostra A4 IP, são consideradas tóxicas (Tabela 22).

Tabela 22 – Ensaio de toxicidade aguda nos extratos solubilizados (amostras de 2009 e 2011).

Amostras	Número de organismos mortos/Total		Classificação quanto à Toxicidade	
	2009	2011	2009	2011
A1 CR	0/20	-	Não Tóxica	-
A4 IP	15/20	01/20	Tóxica	Não Tóxica
A5 SI	0/20	0/20	Não Tóxica	Não Tóxica
A6 SS	-	0/20	-	Não Tóxica

### Principais aspectos levantados

Com as análises realizadas foi possível notar diferenças na granulometria, nos parâmetros físico-químicos, nas concentrações totais e na toxicidade das amostras coletadas antes e após evento de pluviosidade intensa no rio Ribeira de Iguape.

De modo geral, as amostras coletadas antes do período de elevada pluviosidade são consideradas mais críticas que as coletadas após tal período, uma vez que as concentrações de metais em 2009 ultrapassaram os valores orientadores e valor de referência, além de terem sido consideradas tóxicas para o ponto coletado em Iporanga.

### 6.3 Água coletada em 2011

#### 6.3.1 Caracterização Físico-Química

Os parâmetros físico-químicos analisados nas amostras de água coletadas em 2011 foram pH, Eh e condutividade elétrica, conforme apresentado na Tabela 23.

Tabela 23 – Resultados dos parâmetros físico-químicos das amostras de águas coletadas no rio Ribeira de Iguape em 2011.

<b>Amostra</b>	<b>pH</b>	<b>Eh (mV)</b>	<b>Condutividade (µS)</b>
<b>A4 IP</b>	7,65	239,00	79,40
<b>A5 SI</b>	7,71	245,00	85,70
<b>A6 SS</b>	7,59	233,00	66,30
<b>Média</b>	<b>7,65</b>	<b>239,00</b>	<b>77,13</b>

Conforme Tabela 23 e Gráfico 15, observa-se que o pH obtido nas amostras de água variou de 7,59 a 7,71, sendo que o maior valor foi obtido para a amostra A5 SI e o menor para a amostra A6 SS.

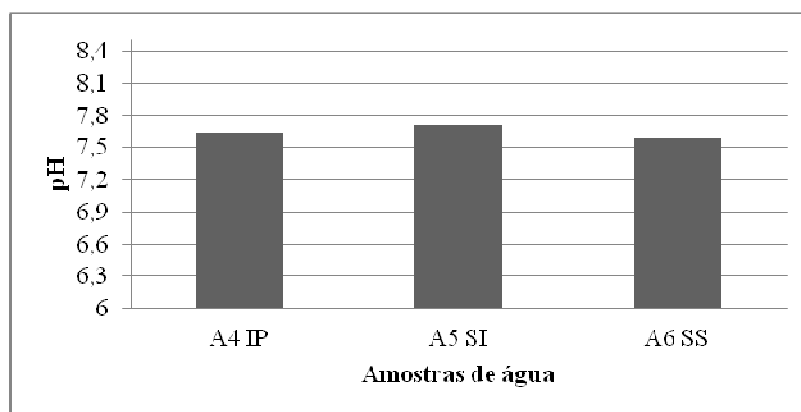


Gráfico 15 - Resultados de pH para as amostras de água coletadas no rio Ribeira de Iguape em 2011.

O Eh apresentou pouca variação ao longo do rio, sendo o valor médio da ordem de 239 mV. A condutividade elétrica (CE) foi mais elevada para a amostra coletada na porção mais comprometido do rio (amostra A5 SI). De acordo com a Tabela 23, os valores de CE variaram entre 66,30 µS (A6 SS) e 85,70 µS (A5 SI) (Gráfico 16).

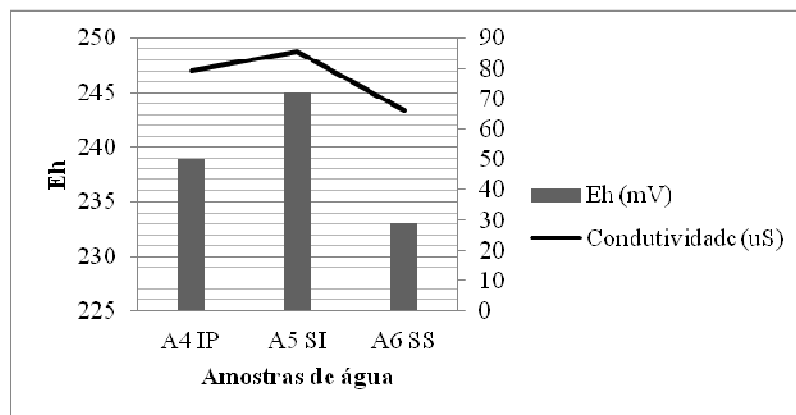


Gráfico 16 – Resultados de Eh e CE para as amostras de água coletadas no rio Ribeira de Iguape em 2011.

### 6.3.2 Caracterização Química das Amostras

A partir da análise química total foi possível detectar a presença dos metais potencialmente tóxicos (Pb, Zn, Cd, Ni, Cu e Cr) nas amostras de água coletadas ao longo do rio Ribeira de Iguape em outubro de 2011 (Tabela 24).

Tabela 24 - Resultado das concentrações de metais potencialmente tóxicos nas amostras de água coletadas no rio Ribeira de Iguape em 2011.

Amostra	Pb mg/L	Zn mg/L	Cd mg/L	Ni mg/L	Cu mg/L	Cr mg/L
A4 IP	0,275	0,075	0,096	0,131	< 0,003**	< 0,005**
A5 SI	0,270	0,077	0,087	0,123	< 0,003**	< 0,005**
A6 SS	0,260	0,074	0,095	0,106	< 0,003**	< 0,005**
<b>Parâmetro Resolução CONAMA 357/05*</b>	<i>0,01</i>	<i>0,18</i>	<i>0,001</i>	<i>0,025</i>	<i>0,009</i>	<i>0,05</i>
<b>Média</b>	<b>0,268</b>	<b>0,075</b>	<b>0,093</b>	<b>0,120</b>	-	-
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,008</b>	<b>0,002</b>	<b>0,005</b>	<b>0,013</b>	-	-

\*Valor máximo para rios de água doce, Classe 2.

\*\*Valores abaixo do limite de detecção do aparelho.

As concentrações médias dos metais potencialmente tóxicos obtidas nas amostras de água foram: Pb (0,268 mg/L), Zn (0,075 mg/L), Cd (0,093 mg/L), Ni (0,120 mg/L), Cu (< 0,003 mg/L) e Cr (<0,005 mg/L), conforme Tabela 24. As concentrações apresentam pouca variação ao longo do rio, para os pontos analisados (Gráfico 14).

A Resolução CONAMA 357/2005 estabelece os valores máximos que devem ser respeitados para os rios de acordo com sua classe (Rio Ribeira de Iguape – classe 2). Assim,

em comparação com os valores orientadores dessa Resolução, as concentrações de Pb, Cd e Ni estão acima do permitido para corpos d'água de classe 2 para as amostra A4 IP, A5 SI e A6 SS. Os demais parâmetros Zn, Cr e Cu estão abaixo do limite estipulado pela CONAMA, para todas as amostras de água analisadas (A4 IP, A5 SI e A6 SS).

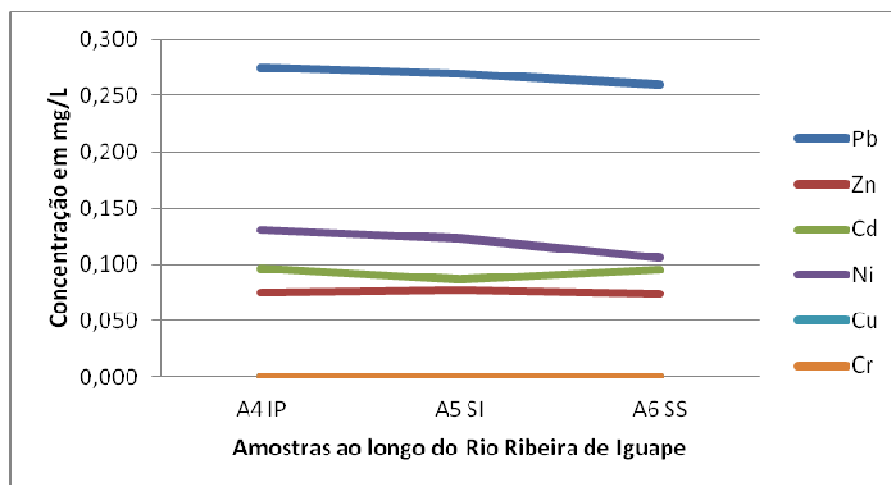


Gráfico 17 – Variação da concentração de metais potencialmente tóxicos nas amostras de água coletadas no Rio Ribeira de Iguape em 2011.

### 6.3.3 Toxicidade

A Tabela 25 exibe os resultados das análises de toxicidade realizadas nas amostras de água coletadas em 2011 no rio Ribeira de Iguape.

Tabela 25 - Ensaio de toxicidade aguda na Água – amostra ambiental – coletadas no rio Ribeira de Iguape em 2011.

Amostras	Número de organismos mortos/Total				Total de organismos mortos	Conclusão
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4		
<i>Controle Água do cultivo</i>	0/5	0/6	1/5	0/5	1/21	-
<i>A4 IP</i>	1/5	2/5	1/8	0/6	4/24	Não Tóxica
<i>A5 SI</i>	1/5	1/5	0/5	3/8	5/23	Não Tóxica
<i>A6 SS</i>	1/5	0/5	0/5	0/6	1/21	Não Tóxica
<i>A5 SI – não filtrado</i>	0/6	1/6	1/6	2/6	4/24	Não Tóxica



Todas as amostras analisadas apresentaram mortalidade da *Daphnia similis*. A amostra Controle apresentou mortalidade de 1 organismo em ¼ das réplicas, o que pode ser explicado por erro na manipulação do indivíduo durante processo experimental. A amostra A4 IP apresentou mortalidade em 3 das 4 repetições, totalizando 16% de organismos mortos. A amostra A5 SI também apresentou a mesma proporção de mortes nas repetições, com 22% de organismos mortos. A versão da amostra que não passou pelo processo de filtragem, também apresentou mortalidade em ¾ das réplicas, com 16% de mortalidade. Por fim, a amostra A6 SS foi a que apresentou menor mortalidade de organismos bioindicadores, apenas em ¼ das réplicas, o que representa mortalidade de aproximadamente 5%.

#### Principais aspectos levantados

O ponto onde foi observada maior concentração de Pb, Zn e Cu no sedimento (A5 SI) foi o que apresentou maiores valores de pH, Eh e Condutividade Elétrica na água e que esse mesmo ponto, no ensaio de toxicidade, exibiu mortalidade de indivíduos, não ultrapassando 50%, ou seja, não sendo então considerada tóxica, mas mostrando que há ainda influência dos contaminantes nesta porção do rio, o que melhor poderia ser confirmado com o ensaio de toxicologia crônica.

## **7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

A partir das análises de FRX realizadas nas amostras de sedimento de fundo coletadas em 2009, foi possível verificar a seguinte composição química média nos sedimentos de fundo do rio Ribeira de Iguape: SiO<sub>2</sub> (80,98%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7,41%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,51%), K<sub>2</sub>O (2,84%), CaO (0,82%), MgO (0,49%), BaO (0,13%), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,09%), MnO (0,08%), SO<sub>3</sub> (0,03%), ZnO (0,02%), PbO (0,01%), NiO (0,01%) e CuO (0,01%). A amostra de referência A1 CR apresentou maiores porcentagens em óxidos de MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes resultados são similares com os obtidos em Lopes Jr. (2005). Sousa (2011) também verificou a mesma tendência, maiores concentrações de Al, Si e Ca a montante do rio, sendo que a sílica é o elemento predominante na composição dos sedimentos.

Quanto aos metais, notou-se que as porcentagens em óxidos variaram ao longo do rio Ribeira de Iguape. As porcentagens em óxidos de Pb aumentaram significativamente do ponto de referência ao SI (de menos que 0,001% para 0,03%). Tal constatação já havia sido relatada

em Guimarães (2007), onde foi verificado que amostras de sedimento aluvionares apresentavam maiores concentrações de Pb em Iporanga.

A análise realizada em MEV/EDS nas amostras de sedimento de fundo coletadas em 2009 revelou que a maior parte das amostras é composta por O, Si, Al e Na. Além destes elementos foram detectados outros considerados essenciais, tais como: Fe, Ca, K e S. Neste tipo de análise não foi possível detectar os metais potencialmente tóxicos, mas foram encontrados outros elementos que não haviam sido detectados na FRX (Zr, Au, Ag, Ti e elementos terras raras), e que estão associados à composição das rochas da região.

Ainda de acordo com as amostras de 2009, o pH variou de 7,8 a 7,5 ao longo do rio, apresentando uma média de 7,68. O caráter mais básico do pH é reflexo da litologia, uma vez que na região do Vale do Ribeira ocorre o predomínio de rochas carbonáticas, como já havia sido verificado por Franchi (2004) e Guimarães (2007). Lopes Jr. (2005), em seu estudo na Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape analisou que a faixa de pH na região está, em sua maioria, entre os valores de 7,0 a 8,0, o que comprova que os valores encontrados nesse presente trabalho estão de acordo com o esperado. Ademais, isso foi comprovado pelos resultados das amostras de 2011, que apresentou pH médio de 7,51, próximo ao resultado de 2009.

Quanto aos outros parâmetros físico-químicos, nota-se que o Eh e a condutividade elétrica variaram ao longo do rio, sendo que o Eh foi considerado oxidante, para as amostras coletadas em ambos os períodos de 2009 e 2011. Os resultados dos parâmetros físico-químicos (pH e Eh) indicam que existe uma probabilidade maior dos metais potencialmente tóxicos estarem na forma precipitada, tal conclusão também foi comentada no trabalho de Guimarães (2007), com os sedimentos aluvionares e em suspensão. A condutividade elétrica, no entanto, em 2011 apresentou resultados mais elevados em relação às amostras de 2009, indicando maior presença de sais dissolvidos, ligado aos eventos pluviométricos intensos entre os períodos estudados.

As concentrações médias dos metais potencialmente tóxicos nas amostras coletadas em 2009 foram: Pb (74,89 mg/kg), Zn (200,78 mg/kg), Cd (3,85 mg/kg), Ni (18,80 mg/kg), Cu (21,60 mg/kg) e Cr (14,30 mg/kg). Para a amostra de referência A1 CR, a concentração de Pb foi de 20,00 mg/kg. Estudos realizados por Melo et al. (2012), em período de coleta semelhante ao desse trabalho, indicaram que a concentração natural de Pb na bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape é de 22,90 mg/kg, isso indica que ambos resultados são coerentes.

As maiores concentrações de Pb, Zn e Cu foram detectadas nas amostras coletadas em 2009 na região de Iporanga (amostra A5 SI), tendo influência de todas as minas e da usina de beneficiamento Plumbum. Guimarães (2007) obteve para os sedimentos aluvionares concentrações elevadas de Pb e Zn nas amostras coletadas em Iporanga (Pb -186,0 mg/kg e Zn -160,0 mg/kg). No estudo realizado por Rodrigues et al. (2012), nota-se a mesma tendência que foi observada neste trabalho, maiores concentrações de Pb nas amostras A4 IP e A5 SI, sendo que no caso do trabalho citado o compartimento investigado foi a biota (molusco da espécie *Anodontites tenebricosus*), mas os pontos de coleta foram os mesmos. Para Lopes Jr. (2005), as concentrações esperadas do *background* da Bacia do rio Ribeira de Iguape para o Pb é de 14,0 a 31,9mg/kg e Zn, 41,0 a 91,0mg/kg. Assim, a amostra de referência A1 CR está dentro do valor de concentração esperado.

Estudos de Silva et al. (2009) referenciaram que concentrações de Cr abaixo de 40 mg/kg não necessitam de intervenção. Conforme os resultados aqui apresentados (amostras de 2009) e os exibidos em Lopes Jr. (2005), Guimaraes (2007) e Martins (2012), conclui-se que a presença do Cr na bacia é geogênica, isto é, inerente à composição das rochas (ultramáficas), confirmado pela concentração elevada na amostra de referência (A1 CR). Assim, as amostras aqui analisadas, no que tange ao Cr, não causam riscos ao meio. Já as concentrações de Ni estão abaixo do valor de referência A1 CR (25,00 mg/kg), com exceção da amostra A6 SS (29,97mg/kg), o que também demonstra reflexo da composição litológica do local que está, de acordo com Lopes Jr (2005), entre o intervalo esperado para o *background* da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, de 11 a 31,9mg/kg.

Segundo dados de extrato de solubilização, não há elevada disponibilidade de metais potencialmente tóxicos nas amostras coletadas em 2009, quando comparados à amostra de referência A1 CR. O único metal que apresentou disponibilidade foi o Pb, nos pontos de coleta que apresentaram elevadas concentrações para este metal na análise química total (A4 IP e A5 SI).

Para englobar e justificar todas as análises realizadas, o ensaio de toxicidade com neonatos de *Daphnia similis* mostrou que a toxicidade da amostra A4 IP é justificada pela elevada concentração de Pb, e pela disponibilidade do mesmo, comprovada pela análise química realizada no extrato solubilizado. Na pesquisa realizada por Rodrigues et al. (2012), com espécie bioindicadora (*Anodontites tenebricosus*) coletada nos mesmos pontos dos sedimentos aqui analisados e na mesma época de amostragem (2009), notou-se que as amostras de tecido coletadas nos pontos A5 SI (10,32 µg/g) e A4 IP (3,80µg/g) estavam

enriquecidas em Pb, e que os valores detectados nestas amostras estavam acima do valor obtido na amostra de referência (1,29µg/g) e do valor de referência da ANVISA (2,00µg/g).

As concentrações médias dos metais potencialmente tóxicos nas amostras coletadas em 2011 foram: Pb ( 64,00mg/kg), Zn (77,37mg/kg), Cd (<0,006mg/kg), Ni (16,53mg/kg), Cu (17,87mg/kg) e Cr (15,90mg/kg). Para tais amostras, em geral, ocorreu diminuição da concentração de metais nas análises, o que provavelmente está sendo ocasionado pela solubilização ou redistribuição dos metais, com exceção da amostra A4 IP, que teve a concentração aumentada para Pb, Zn, Ni, Cu e Cr, possivelmente justificada por possíveis atividades antrópicas na região e/ou ressuspensão de metais no local.

Quanto ao ensaio de ecotoxicidade realizado nos sedimentos de fundo em 2011, apesar da mortalidade de organismos ter diminuído nesse meio, a análise de água confirmou que a porção do rio investigada ainda sofre com o problema de contaminação, ou seja, lançamentos de resíduos de mineração no meio por 40 anos, e os contaminantes ainda estão disponíveis para a biota.

Comparando o quadro atual em relação ao quão superior está a concentração de metais na água e sedimento em relação aos valores orientadores, para o local que apresentou maior concentração de Pb (A5 SI), a concentração na água (2011) está 2600% acima do valor máximo estabelecido para esse composto pela Resolução CONAMA 357, enquanto que a amostra de sedimento de fundo em 2009 está 732% acima do valor orientadores TEL e 219% acima do PEL. Outrora, a amostra de sedimento de fundo em 2011, para o mesmo ponto A5 SI, estava apenas 60% acima do valor orientadores TEL e não estava acima do PEL. Essas analogias confirmam que o evento pluviométrico elevado entre os dois períodos avaliado propiciou a ressuspensão e dissolução dos metais em água, colaborando para o aumento da toxicidade no meio aquático.

Pelos resultados das amostras nos dois períodos, 2009 e 2011, antes e após o evento pluviométrico extremo, nota-se que realmente há diferença nas características dos sedimentos e nas concentrações de metais nestes dois períodos de análise. A granulometria mudou, bem como os parâmetros físico-químicos (principalmente CE) e as concentrações de metais, em geral, diminuiram após esse evento, exceto na amostra A4 IP, o que pode ser resultado de atividade antrópica e da dinâmica do rio, que após a chuva pode ter ocorrido entrada de material ou ressuspensão, transporte e deposição.

Desta forma, é possível notar que ao longo do rio Ribeira de Iguape, o ponto mais comprometido é em Iporanga (amostra A5 SI), onde o Pb está em elevada concentração e biodisponível.

## **8. CONCLUSÃO**

A partir do que foi exposto, conclui-se que os sedimentos de fundo apresentam enriquecimento de metais potencialmente tóxicos que foram lançados no rio Ribeira de Iguape na forma de resíduo, e que as maiores concentrações estão na porção do rio com influência de todas as minas e da usina de beneficiamento Plumbum (Iporanga).

Pelas análises de concentração total nos sedimentos de 2009, as concentrações de Pb e Zn, principalmente, ultrapassaram os valores de referência e os valores orientadores (PEL e TEL). Na porção mais meandrante do rio, as concentrações de metais potencialmente tóxicos, quando presente, são baixas, geralmente abaixo do valor obtido na amostra de referência (A1 CR), ponto A7-PSE.

Nas análises de toxicidade realizadas com essas amostras de 2009, para o ponto de maior concentração de metais (A5 SI), foi observada toxicidade. Isso indica que no ponto de amostragem A5 SI, localizado na região de Iporanga, os metais estavam disponíveis e são tóxicos à biota. Adjunto a isso, o resultado do estudo realizado na água em 2011, também comprovou que as concentrações de Pb estavam acima dos valores de orientação da CONAMA 357 e, ocorrendo mortalidade de alguns organismos no teste de toxicidade, mostrou que trata-se de uma resposta da dose e tempo de exposição.

O local de amostragem A5 SI é um local que há influência de todas as atividades mineradoras da região, além de ser um local de quebra do gradiente hidráulico, o que contribui para maior sedimentação e conseqüente deposição de metais provenientes das áreas de mineração.

Nos outros pontos, as concentrações não estavam tão elevadas, e não foi observada a toxicidade. Ressalta-se que, em um estudo de contaminação em rio, é importante a localização dos pontos de amostragem, pois, dependendo do local de amostragem, podem ser obtidas respostas errôneas, ou seja, é importante conhecer os locais de transporte e deposição e os locais com influência das diversas fontes de contaminação.

A partir dos resultados apresentados nos períodos de 2009 e 2011, pôde-se concluir que há diferenças de concentração, toxicidade, propriedades físico-químicas de um período de coleta para o outro (antes e após o período de alta pluviosidade).

Após esse evento pluviométrico, foram observadas alterações na dinâmica do rio, levando a uma menor concentração dos metais nos pontos de coleta considerados mais críticos nos resultados obtidos nas amostras de 2009.

Mesmo tendo ocorrido diminuição nas concentrações, os ensaios realizados na água (que apresentaram concentrações baixas de metais), indicaram disponibilidade dos metais e efeitos à biota.

Pela caracterização físico-química das amostras também foi possível concluir que o meio é levemente alcalino (dado pela litologia local, com presença de carbonatos juntamente com minerais ferro-magnesianos) e o Eh oxidante favoreceram à precipitação dos metais potencialmente tóxicos.

Em suma, os resultados de ambos os períodos apresentados indicam que o ponto A5 SI é o mais crítico e apresenta problemas até hoje, representado pela disponibilidade e toxicidade dos metais.

Por fim, ressalta-se a importância dos ensaios para determinação da concentração total juntamente com a toxicidade. As concentrações totais, muitas vezes não indicam a toxicidade dos metais, podendo ser reflexo da litologia local, com isso análises químicas com as biológicas são ideais na conclusão da contaminação, disponibilidade e toxicidade dos metais.

## **11. RECOMENDAÇÕES**

A partir do trabalho aqui realizado, recomenda-se o estudo de toxicidade crônica, principalmente no ponto que deu mortalidade (não classificando como tóxica), para uma melhor avaliação de dose – efeito. Com relação aos pontos de amostragem, recomenda-se a coleta e estudo mais detalhado nas variadas porções, principalmente nos locais de deposição, que mostrem as diferenças da própria dinâmica e também em períodos climáticos.

## 12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR10006. **Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: 2004.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR12713. **Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda** – Método de ensaio com *Daphnia spp* (Cladocera, Crustacea). Rio de Janeiro: 2004.

ALLOWAY, B.J.; AYERS, D.C. **Chemical principles of environmental pollution**. 2 ed. CRC Press, 395p. 1996.

BAUDO, R.; GIESY, J. P.; MUNTAU, H. **Sediments: chemistry and toxicity of in place pollutants**. Lewis Publishers. Boston. Boca Raton. 405p. 1990.

BOROVEC, Z. **Evaluation of the concentrations of trace elements in stream sediments by factor and cluster analysis and the sequential extraction procedure**. The Science of the Total Environment. v. 177. p.237-250. 1996.

BOSCOV, M. E. G. **Geotecnia Ambiental**. Oficina de Textos. São Paulo. 248p. 2008.

BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J. **Avaliação da biodisponibilidade de chumbo em solos superficiais, minerais e rejeitos de minério do município de Adrianópolis (PR-Brasil)**. In: IX Congresso Brasileiro de Geoquímica – Belém. 2003. Livro Resumo. 2003.

BOURG, A. C. M. **Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility**. In: SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; MADER, P. (eds.) Heavy metals: problems and solutions. New York. Springer Verlag. p. 19-31. 1995.

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 76. p. 89-131. 1992.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT – CCME. **Canadian sediment quality guidelines for protection of aquatic life**. 1995. Disponível em: <[http://www.ccme.ca/publications/list\\_publications.html#link2](http://www.ccme.ca/publications/list_publications.html#link2)>. Acesso em: 10 de setembro de 2012.

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.

CBH-RB – COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DE IGUAPE E LITORAL SUL. **Relatório de situação dos recursos hídricos da UGRHI 11: Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul**. Registro. 2009. Disponível em: <http://www.sigrh.sp.gov.br/cgi->

bin/sigrh\_home\_colegiado.exe?TEMA=RELATORIO&COLEGIADO=CRH/CBH-RB&lwactw=189756. Acesso em: 13 de Julho de 2011.

CENTRO INTEGRADO DE INFORMAÇÕES AGROMETEREOLÓGICAS – CIIAGRO. **Monitoramento agrometeorológico e climático de Iguape**. 2012. Disponível em: <<http://www.ciiagro.sp.gov.br/>>. Acesso em: 15 de agosto de 2012.

CETEC – CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO. **Situação dos recursos hídricos do Ribeira de Iguape e Litoral Sul**. São Paulo: CETEC, 1999.

CETEC – CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO. **Relatório da situação dos recursos hídricos do Ribeira de Iguape e Litoral Sul (Relatório Zero)**. São Paulo: CETEC, 2002.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Avaliação dos níveis de contaminação por metais pesados e pesticidas organoclorados na água, ictiofauna e outros organismos aquáticos do complexo Estuarino – Lagunar de Iguape – Cananéia**. São Paulo: CETESB. 68p. 1986.

CHAN, L. S.; NG, S. L.; DAVIS, A. M.; YIM, W. W. S.; YEUNG, C. H. **Magnetic properties and heavy-metal contents of contaminated seabed sediments of Penny's Bay, Hong Kong**. Marine Pollution Bulletin. Elsevier Science. v. 42. n. 7. p. 569-583. 2001.

CORSI, A. C. **Estudo da dispersão de metais pesados em águas e sedimentos de corrente a partir de mineralizações de chumbo-zinco-prata: o exemplo das jazidas Canoas, Perau e Barrinha (Vale do Ribeira, PR)**. Tese de Mestrado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 139p. 1999.

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.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. **Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – Petar, São Paulo, Brasil**. *Química Nova*. v. 29, n. 1, p. 40-45, 2005.

CUNHA, F. G. **Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná, Brasil**. Tese de Doutorado – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 111p. 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.dae.sp.gov.br/acervopesquisa/relatorios/revista/raee9904/ribeira\\_do\\_iguape.htm](http://www.dae.sp.gov.br/acervopesquisa/relatorios/revista/raee9904/ribeira_do_iguape.htm)>. Acesso em: 17 de julho de 2011.



DAITX, E. C. **Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo-perau (Pb-Zn-Ag), com base nas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR)**. 1996. 453p. Tese de Doutorado – Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 1996.

DALMAS, F. B. **Geoprocessamento aplicado à Gestão de Resíduos Sólidos na UGRHI-11 – Ribeira de Iguape e Região Sul**. 2008. 177p. Tese de Mestrado – Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

EYSINK, G. G. J., PÁDUA, H. B.; BERTOLETTI, S. A. E. P.; COIMBRA-MARTINS, M.; NAVAS-PEREIRA, D.; ROBERTO, S. **Metais pesados no Vale do Ribeira e em Iguape – Cananéia**. Revista CETESB de Tecnologia. v. 2. p. 417-443. 1998.

FIGUEIREDO, B. R. **Contaminação ambiental e humana por chumbo no Vale do Ribeira (SP-PR)**. Disponível em: <http://www.comciencia.br/reportagens/2005/11/09.shtml>. Acesso em 21 de julho de 2011.

FRANCHI, J. G. **A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados. O exemplo da contaminação da bacia do rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados**. Tese de Doutorado – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

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.

GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. **Metais pesados em sedimentos aluvionares e em moluscos asiáticos (Corbicula flumínea) – Rio Ribeira de Iguape – Brasil**. XIV Semana de Geoquímica & VII Congresso dos Países de Língua Portuguesa. Portugal. v. 2. Aveiro, 2005.

GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. **Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (Corbicula fluminea) – rio Ribeira de Iguape – SP**. Revista Química Nova. v.31(7), p. 1696-1698, 2008.

HANKANSON, L.; JANSSON, M. **Principles of lake sedimentology**. Berlin. Springer-Verlag. Heidelberg. 316p. 1983.

HOWARD, J. L.; VANDENBRINK, W. J. **Sequential extraction analysis of heavy metals in sediments of variable composition using nitrilotriacetic acid to counteract resorption**. In: Environmental Pollution. v. 106. p. 285-292. 1999.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY – IUPAC. **Heavy metals – a meaningless term?**. IUPAC Technical Report. Pure Appl. Chem. v.74 (5), p.793-807. 2002.

JAIN, C.K.; RAM, D. **Adsorption of lead and zinc on bed sediments of the river Kali**. Revista: Elsevier Science, Roorkee, v. 31, n. 1, p. 154-162, 1997.

JESUS, S. C. **Levantamento dos níveis de radioatividade natural em águas do Alto Vale do Ribeira à planície costeira do litoral sul do estado de São Paulo.** Tese de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, 2010.

LEE, C. L.; FANG, M. D.; HSIEH, M. T. **Characterization and distribution of metals in surficial sediments in southwestern Taiwan.** Marine Pollution Bulletin. Plymouth. v. 36. n. 6. p. 464-471. 1998.

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

LOPES, R. A. **Extração sequencial de metais pesados em sedimentos de fundo ao longo do rio Tietê (SP): participação entre as fases lábil e residual.** Tese de Mestrado – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

MAGALHÃES, N.; BABINSKI, M.; GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. **Aplicação de isótopos de Pb na investigação de fontes poluentes da contaminação de sedimentos no rio Ribeira de Iguape, Vale do Ribeira (SP/PR).** 45º Congresso Brasileiro de Geologia, Belém – Pará, 2010.

MARTINIC, D.; KWOKAL, Z.; BRANICA, M. **Distribution of zinc, lead, cadmium and copper between different size fractions of sediments. I. the Limski kanal (north Adriatic sea).** The Science of the Total Environment. v. 95. p. 201-215. 1990.

MARTINS, L. M. P. **Valores de Referência para Metais Potencialmente Tóxicos em Sedimentos e em Moluscos Filtradores no Rio Ribeira de Iguape.** Tese de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência Ambiental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

MASON, C. F.; WRIGHT, P. **Spatial and seasonal variation in heavy metals in the sediments and biota of two adjacent estuaries, the Orwell and the Stour, in eastern England.** The Science of Total Environment, p. 139-156. 1999.

MELO, V. F.; ANDRADE, M.; BATISTA, A. H.; FAVARETTO, N.; GRASSI, M. T.; CAMPOS, M. S. **Chumbo e zinco em água e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais.** Química Nova. v. 35. nº1. p. 22-29. 2012.

MOLISANI, M. M.; SALOMÃO, M. S. M. B.; OVALLE, A. R. C.; REZENDE, C. E.; LACERDA, L. D.; CARVALHO, C. E. V. **Heavy metals in sediments of the lower Paraíba do Sul river and estuary, RJ. Brazil.** Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. New York. Springer-Verlag. v.63. p 682-690, 1999.

MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals in natural waters.** First Edition. New York. Springer Verlag. 267p. 1984.

MORAES, R. P. **Transporte de chumbo e metais associados no rio Ribeira de Iguape, São Paulo.** Tese de Mestrado – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 94p. 1997.

MORAES, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; LAFON, J. M. **Pb-isotopic tracing of metal-pollution sources in the Ribeira Valley, southeastern Brazil.** *Terrae*. Campinas, v. 1, n.1, 2004.

MOREIRA, A. F. **Estudo da biodisponibilidade de metais tóxicos no rio Ribeira de Iguape, utilizando como monitor biológico o bivalve límico *Anodontites tenebricosus*.** Tese de Especialização – Campus Experimental do Litoral Paulista, Universidade Estadual Paulista, São Vicente, 2011.

MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos.** Tese de Mestrado – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

NOGUEIROL, R. C. **Extração sequencial e especiação de metais pesados, e emissão de gases do efeito estufa em Neossolo Litólico contaminado com resíduo rico em Ba, Cu, Ni, Pb e Zn.** Tese de Mestrado – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

PARDO, R.; BARRADO, E.; LOUDERS, P.; VEGA, M. **Determination and speciation of heavy metals in sediments of the Pisuerga river.** *Water Resour. Res.* v. 24. n. 3. p. 373-379. 1990.

PREFEITURA DO MUNICÍPIO DE TOLEDO (PR). **Relatório R4 – Proposta do Plano Municipal Integrado de Saneamento Básico.** 2010. Disponível em: <[http://www.toledo.pr.gov.br/sapl/default\\_index\\_html](http://www.toledo.pr.gov.br/sapl/default_index_html)>. Acesso em: 12 de setembro de 2012.

QUEVAUVILLER, P. **Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization.** *Trends in analytical chemistry*. v. 17. n. 5. 1998.

RAND, G.M. PETROCELLI, S.R. **Fundamentals of Aquatic Toxicology.** Washington: G.M. Rand & S.R. Petrocelli eds. 1985, 665p.

RAINBOW, P. S. **Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment.** *Marine Pollution Bulletin*. London. v. 31. n. 4. p. 183-192. 1995.

RYBICKA, E. H. **Impact of mining and metallurgical industries on the environment in Poland.** *Applied Geochemistry*. Elsevier Science, Great Britain, v. 11, p.3-9. 1996.

RODRIGUES, V. G. S.; FUJIKAWA, A.; ABESSA, D. M. S.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, E. S.; SÍGOLO, J. B. **Uso do bivalve límico *Anodontites tenebricosus* no biomonitoramento de metais do rio Ribeira de Iguape.** *Química Nova*. 2012.

RUBINGER, C. F. **Seleção de métodos biológicos para avaliação toxicológica de efluentes industriais.** 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais. 2009. Disponível em <<http://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/438M.PDF>>. Acesso em: 10 de setembro de 2009.

RÚBIO, C. L. **Avaliação de risco à saúde humana por exposição aos resíduos da Plumbum no Município de Adrianópolis – PR.** Curitiba: Secretaria Municipal de Saúde de Adrianópolis, 2008.

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

SALOMONS, W ;FÖRSTNER, U.; MADER, P. **Heavy Metals: problems and solutions.** Berlin: Springer-Verlag, 1995.

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

SANTOS, A. R.; MELO, G. Jr.; GUIMARÃES, J. E. A. S. **Concentração de metais pesados em frações granulométricas de sedimentos de fundo do rio Pitumbu, Região Sul da Grande Natal (RN);** implicações para levantamento ambientais. Revista de Geologia, v. 15, p. 01-08. 2002.

SHI, B.; ALLEN, H. E.; GRASSI, M. T.; HUIZHONG, M. **Modeling cooper partitioning in surface waters.** Water Resource. v. 32. p. 3756-3764. 1998.

SÍGOLO, J. B.; GUIMARÃES, V.; FRANCHI, J.G; CEREGATTI, A. R. O. **Metais pesados em sedimentos ativos de corrente do rio Ribeira de Iguape (SP). Implicações ambientais.** IX CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA – BELÉM/PA. 2003. Livro Resumo. 2003.

SILVA, M. B.; EGLER, S. G.; CESAR, R. G. **Avaliação da biodisponibilidade de metais pesados em solos impactados por mineração de chumbo utilizando bioensaios com oligoquetas e vegetais.** Artigo. UFRJ, 2009.

SOUSA, K. V. C. **Avaliação da concentração 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.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.** Analytical Chemistry. v. 51. p. 844-851. 1979.

TESSLER, M.G. **Taxas de sedimentação holocênica na plataforma continental sul do estado de São Paulo.** Tese de Livre-Docência – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

TESSLER, M. G.; SUGUIO, K. ROBIOLLOTTA, P. R. **Teores de alguns elementos traços metálicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região lagunar de Cananéia – Iguape.** In: SIMPÓSIO SOBRE ECOSSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA: SÍNTESE DOS CONHECIMENTOS. CANANÉIA. 1987. São Paulo. Anais. São Paulo. ACIESP. v. 2.

THEODOROVICZ, A.; THEODOROVICZ, A. M. G. **Atlas geoambiental: subsídios ao planejamento territorial e à gestão ambiental da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape**. São Paulo: CPRM, 2007.

THOMAS, R. P.; URE, A. M.; DAVIDSON, C. M.; LITTLEJOHN, D.; RAURET, G.; RUBIO, R.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F. **Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments**. *Analytica Chimica Acta*. Amsterdam. v. 286. p. 423-429. 1994.

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

WOITKE, P.; WELLMITZ, D.; HELM, D.; KUBE, P.; LEPOM, P.; LITHERATY, P. **Analysis and assessment of heavy metal pollution in suspended solids and sediments of the river Danube**. *Chemosphere*. v. 51. p. 633-642. 2003.

ZAGATTO, P. A. BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações**. São Carlos: RiMa, 2006.