

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

RAFAEL DOS SANTOS FERRER

**CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS  
DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE COLETADOS NOS MUNICÍPIOS DE IPORANGA  
E ELDORADO**

São Carlos  
2014



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

RAFAEL DOS SANTOS FERRER

**CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS  
DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE COLETADOS NOS MUNICÍPIOS DE IPORANGA  
E ELDORADO**

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  
2014

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

D345c dos Santos Ferrer, Rafael  
Caracterização morfológica e geoquímica dos  
sedimentos do rio Ribeira de Iguape coletados nos  
municípios de Iporanga e Eldorado / Rafael dos Santos  
Ferrer; orientador Profa. Dra. Valéria Guimaraes  
Silvestre Rodrigues. São Carlos, 2014.

- Programa de e área de Concentração em --  
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de  
São Paulo, 2014.

1. Rio Ribeira de Iguape. 2. Sedimentos de  
corrente. 3. Material particulado em suspensão. 4.  
Metais potencialmente tóxicos. 5. Resíduos da  
mineração. 6. Morfologia. 7. Geoquímica. 8.  
Contaminação. I. Título.

# FOLHA DE JULGAMENTO

---

Candidato(a): **Rafael dos Santos Ferrer**

Data da Defesa: 05/11/2014

Comissão Julgadora:

Resultado:

**Valeria Guimaraes Silvestre Rodrigues (Orientador(a))**

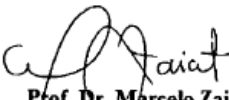
Aprovada

**Juliano José Corbi**

Aprovado

**Eugenio Foresti**

Aprovado

  
Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091 - Trabalho de Graduação



*Dedico esse trabalho a todas as pessoas que de alguma maneira sofrem ou sofreram com o impacto gerado por atividades mineradoras e que desconhecem, em sua maioria, dos riscos decorrentes do mesmo, e as comunidades indígenas e quilombolas que tem tido seus lares ameaçados.*





## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi possível graças a um esforço coletivo e dependeu direta ou indiretamente da colaboração de inúmeras pessoas que contribuíram com sua concretização.

Agradeço especialmente a meus pais, José e Angela, por toda a confiança, amparo, força e amor, bem como a possibilidade de desfrutar dessa experiência e a Raissa pela paciência, compreensão, apoio e carinho em todos os momentos. Agradeço pelo simples privilégio deles compartilharem suas vidas comigo.

Expresso toda minha gratidão, que tenho dificuldades em expressar com palavras, à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Valéria pelo total zelo, afeto, dedicação, apoio e profissionalismo com qual orientou esse projeto. Agradeço a excepcional orientação, a disposição, a torcida e os conselhos, sobretudo a amizade e confiança, sem os quais não seria possível a materialização desse trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Geotecnia da USP, em especial ao Sr. Antônio, pelo auxílio, instrução e ajuda no desenvolvimento dos ensaios na pesquisa. Agradeço também aos técnicos: Márcio (Central de Análises Químicas e Instrumentais – IQSC) e ao Júlio (Departamento de Hidráulica e Saneamento –SHS- EESC) pela disposição e tempo no auxílio nas análises.

Agradeço também aos companheiros do curso, do CAASO, e por que não dizer os da vida, que me ensinaram a construir não só um projeto, mas uma grande amizade que me deu motivação para que conseguisse me tornar quem eu sou hoje e concluir essa importante etapa da minha vida. Por me ensinarem a conviver e aprender com as diferenças em prol de um mesmo ideal sem me deixar abater com as dificuldades enfrentadas.

Em especial a turma de Engenharia Ambiental 010, por termos a possibilidade de compartilharmos incríveis e belos momentos sempre juntos.

Por fim agradeço a todo o corpo docente, e a todos os funcionários da Universidade, servidores e terceirizados, que acompanharam não só a mim, mas a milhares de estudantes ao longo de todo seu processo de aprendizagem e formação enquanto profissional e cidadão.



“Do rio que tudo arrasta, diz-se que é violento. Mas ninguém chama violentas às margens  
que o comprimem.”

*Bertolt Brecht*



## RESUMO

dos Santos Ferrer, R. **Caracterização morfológica e geoquímica dos sedimentos do rio Ribeira de Iguape coletados nos municípios de Iporanga e Eldorado**. São Carlos, 2014. 82p. Monografia de Trabalho de Graduação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2014.

A região do Vale do Ribeira foi palco de intensa atividade de mineração, tendo sido explotadas nove minas, cujo foco de interesse principal era a obtenção de Pb, e subsidiariamente, Ag e Zn. As condições de mineração foram quase sempre rudimentares, não havendo controle sobre os impactos ambientais negativos gerados durante sua fase extrativa e de beneficiamento do minério até o ano de 1991. Os resíduos de mineração (rejeito do concentrado e escória de alto forno), contendo As, Cd, Pb, Cu e Zn, foram lançados diretamente no rio Ribeira de Iguape, por aproximadamente 40 anos. Em estudos realizados durante o período das atividades de mineração e de beneficiamento do minério, nas décadas de 1980 e início de 1990, 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. Com o passar dos anos, os níveis de contaminação, principalmente de Pb, diminuíram consideravelmente, tanto nos sedimentos como na coluna d'água. Neste contexto, a finalidade do presente estudo foi de caracterizar o material particulado em suspensão e o sedimento de corrente, ambos coletados nas proximidades de Iporanga e Eldorado, visando determinar a influência dos resíduos de mineração nestes sedimentos (no presente momento). Para tanto, foram realizadas análises morfológicas (MEV/EDS) na porção total do sedimento e na porção magnética e análises geoquímicas (determinação dos parâmetros físico-químicos, CTC/SE, DRX, análise da concentração total dos metais por AA e MO). Desta forma, foi possível notar que ocorreu diminuição da concentração total dos metais potencialmente tóxicos, da época do lançamento do resíduo no rio até os dias atuais, e que com o tipo de análise empregada, não foi possível detectar a influencia da escória (resíduos da mineração) propriamente dita, nas amostras de sedimento, já que o estudo realizado na porção magnética não comprovou a presença da mesma (que é magnética), mas foi possível detectar o Zn e Cu na porção magnética, sendo esses um indicativo da presença da escória.

Palavras-chave: Rio Ribeira de Iguape; Sedimentos de Corrente; Material Particulado em Suspensão; Microscopia Eletrônica de Varredura; Metais Potencialmente Tóxicos; Contaminação.

## ABSTRACT

dos Santos Ferrer, R. **Morphological and geochemical characterization in sediments of Ribeira de Iguape River collected in municipalities Iporanga and Eldorado.** São Carlos, 2014. 82p. Monografia de Trabalho de Graduação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2014.

The Ribeira Valley region, which was exploited nine mines, was the scene of intense mining activity. Its main focus of interest was to obtain Pb, and secondarily, Ag and Zn. Mining conditions were often rudimentary, with no control over the negative environmental impacts during its extraction and processing of ore phase by the year 1991. The residues of ore-extracting (tailings from concentrate and blast furnace slag), containing As, Cd, Pb, Cu and Zn were released directly into the Ribeira de Iguape river for about 40 years. In studies conducted during the period of mining and ore processing activities, in the 1980s and early 1990s, were found high concentrations of Pb in waters and sediments of Ribeira de Iguape river, its tributaries and estuarine lagoon system Iguape-Cananéia. Over the years, the levels of contamination, especially Pb, decreased considerably, both in sediments and in the water column. In this context, the purpose of this study was to characterize the suspended particulate matter and the stream sediment, both collected near Iporanga and Eldorado, to determine the influence of mining waste, currently in these sediments. To this end, morphological analysis (SEM / EDS) in the total portion of the sediment and the magnetic portion and geochemical analyzes (determination of physico-chemical parameters, CEC / SS, XRD analysis of the total concentration of metals by AA and MO) were performed. Thus, it was noticeable that there was a decrease in the total concentration of potentially toxic metals, the time of release of waste into the river to the present day. And with the type of analysis employed, it was not possible to detect the influence of slag (waste from mining) itself, the sediment samples, since the magnetic portion study failed to demonstrate the presence of slag (which is magnetic), but it was possible to detect Zn and Cu in the magnetic portion which are indicative of the presence of slag.

Keywords: Ribeira de Iguape River; Stream Sediments; Suspended Particulate Matter; Scanning Electron Microscopy; Potentially Toxic Metals; Contamination.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: EMPRESAS MINERADORAS DISTRIBUÍDAS NO BRASIL, NO PERÍODO DE 2012 E 2013. .....	23
FIGURA 2: MAPA GEOLÓGICO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO RIBEIRA DE ÍGUAPE E LITORAL SUL. ADAPTADO DE DALMAS (2008) E MANOLIO (2012) .....	30
FIGURA 3: ESQUEMA DO PROCESSO PRODUTIVO DA MINERAÇÃO. ADAPTADO DE SALOMONS (1995). .....	33
FIGURA 4: TIPOS DE RECUPERAÇÃO PARA AS ATIVIDADES MINERÁRIAS E POSSÍVEIS NOVOS USOS PARA O ESPAÇO. ADAPTADO DE SANCHEZ (2001).....	37
FIGURA 6: VALORES DE PH DETERMINADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DE CORRENTE (SC) E NOS MATERIAIS PARTICULADOS EM SUSPENSÃO (MPS).....	45
FIGURA 7: VALORES DE EH DETERMINADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE CORRENTE (SC) E NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (MPS). .....	46
FIGURA 8: VALORES DE CE OBTIDOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE CORRENTE (SC) E NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (MPS).....	46
FIGURA 9: CONCENTRAÇÃO DE ZN NOS SEDIMENTOS DE CORRENTE (SC) E NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (MPS) DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE.....	49
FIGURA 10: CONCENTRAÇÃO DE Pb NOS SEDIMENTOS DE CORRENTE (SC) E NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (MPS) DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE.....	50
FIGURA 11: CONCENTRAÇÃO DE Cd NOS SEDIMENTOS DE CORRENTE (SC) E NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (MPS) DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE.....	51
FIGURA 12: CONCENTRAÇÃO DE Ni NOS SEDIMENTOS DE CORRENTE (SC) E NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (MPS) DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE.....	52
FIGURA 13: CONCENTRAÇÃO DE Cu NOS SEDIMENTOS DE CORRENTE (SC) E NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (MPS) DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE.....	53
FIGURA 14: CONCENTRAÇÃO DE Cr NOS SEDIMENTOS DE CORRENTE (SC) E NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (MPS) DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE.....	54
FIGURA 15: TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA NAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO E DE SEDIMENTOS DE CORRENTE DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE.....	55

FIGURA 16: IMAGEM OBTIDA EM MEV E ESPECTROS EDS DA FRAÇÃO MAGNÉTICA DA AMOSTRA SC-SS (SEDIMENTO DE CORRENTE COLETADO NO PORTO DE AREIA SÃO SEBASTIÃO - ELDORADO).....	58
FIGURA 17: IMAGEM OBTIDA EM MEV DE PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO (MAGNETITA), PRESENTES NA FRAÇÃO MAGNÉTICA DA AMOSTRA SC-SS E DIAGRAMA EDS.....	59
FIGURA 18: IMAGEM OBTIDA EM MEV E ESPECTROS EDS DA FRAÇÃO MAGNÉTICA DA AMOSTRA SC-SS (SEDIMENTO DE CORRENTE COLETADO NO PORTO DE AREIA SÃO SEBASTIÃO - ELDORADO).....	60
FIGURA 19: IMAGEM OBTIDA EM MEV DA FRAÇÃO MAGNÉTICA DA AMOSTRA SC-IP (SEDIMENTO DE CORRENTE COLETADO EM IPORANGA). ....	61
FIGURA 20: ANÁLISE PONTUAL DE UM GRÃO COMPOSTO POR BA, FE, SI, AL E O. PORÇÃO MAGNÉTICA DO SEDIMENTO DE CORRENTE COLETADO EM IPORANGA (SC-IP).....	62
FIGURA 21: MEV/EDS DE UM GRÃO COMPOSTO POR BA. PORÇÃO MAGNÉTICA DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO COLETADO EM IPORANGA (PMS-IP). ....	63
FIGURA 22: DETALHAMENTO DE UM ÓXIDO DE FERRO E SEU RESPECTIVO ESPECTRO EDS. PORÇÃO MAGNÉTICA DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO COLETADO EM IPORANGA (MPS-IP). ....	63
FIGURA 23: IMAGEM DE MEV COM ENFOQUE NO ZIRCÃO (PONTO 1) PRESENTE NA FRAÇÃO MAGNÉTICA DA AMOSTRA MPS-IP E DIAGRAMA EDS.....	64
FIGURA 24: MEV/EDS DA FRAÇÃO MAGNÉTICA DA AMOSTRA MPS-IP. PONTO 1 COMPOSTO POR CU, ZN E FE E PONTO 2 COMPOSTO POR ÓXIDO DE FERRO (MAGNETITA).....	65
FIGURA 25: IMAGEM DE MEV COM ENFOQUE NO ZR (ZR, FE, AL,SI E O) PRESENTE NA FRAÇÃO MAGNÉTICA DA AMOSTRA MPS-IP E DIAGRAMA EDS.....	65
FIGURA 26: IMAGEM DE MEV COM ENFOQUE AO GRÃO COMPOSTO POR FE E TI, PRESENTE NA FRAÇÃO MAGNÉTICA DA AMOSTRA MPS-IP E DIAGRAMA EDS.....	66
FIGURA 27: MEV/EDS DA FRAÇÃO MAGNÉTICA DA AMOSTRA DE MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO COLETADO EM ELDORADO (MPS-SS). ....	67
FIGURA 28: IMAGEM DE MEV COM ENFOQUE NO GRÃO COMPOSTO POR ZR, PRESENTE NA FRAÇÃO MAGNÉTICA DA AMOSTRA MPS-SS E DIAGRAMA EDS.....	67
FIGURA 29: IMAGEM DE MEV COM ENFOQUE NA AG PRESENTE NA FRAÇÃO MAGNÉTICA DA AMOSTRA MPS-SS E DIAGRAMA EDS.....	68



FIGURA 30: MEV/EDS DA AMOSTRA TOTAL DE MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO COLETADO EM IPORANGA. ....	69
FIGURA 31: IMAGEM DE MEV NA PORÇÃO TOTAL DA AMOSTRA MPS-SS E DIAGRAMA EDS COM PRESENÇA DE CU. ....	69
FIGURA 32: MEV/EDS DA AMOSTRA TOTAL DE SEDIMENTO DE CORRENTE COLETADO EM ELDORADO (SC-SS). ....	70
FIGURA 33: MEV/EDS DA AMOSTRA TOTAL DE SEDIMENTO DE CORRENTE COLETADO EM ELDORADO (SC-SS). ....	70
FIGURA 34: IMAGEM DE MEV NA PORÇÃO TOTAL DA AMOSTRA SC-SS COM DESTAQUE PARA PRESENÇA DE CE E DIAGRAMA EDS. ....	71
FIGURA 35: DRX DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO COLETADO EM IPORANGA (MPS-IP).....	72
FIGURA 36: DRX DO SEDIMENTO DE CORRENTE COLETADO EM IPORANGA (SC-IP).....	73
FIGURA 37: DRX DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO COLETADO EM ELDORADO (MPS-SS).....	73
FIGURA 38: DRX DO SEDIMENTO DE CORRENTE COLETADO EM ELDORADO (SC-SS).....	74

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS OBTIDOS NOS SEDIMENTOS DE CORRENTE (SC) E NOS MATERIAIS PARTICULADOS EM SUSPENSÃO (MPS) DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE (ELDORADO – SS; IPORANGA – IP).....	44
TABELA 2: CONCENTRAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS NOS SEDIMENTOS DE CORRENTE (SC) E NOS MATERIAIS PARTICULADOS EM SUSPENSÃO.....	47
TABELA 3: TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA DETERMINADO NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO E NO SEDIMENTO DE CORRENTE DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE. ....	55
TABELA 4: CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (CTC) E SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (SE) DOS MATERIAIS PARTICULADOS EM SUSPENSÃO E DOS SEDIMENTOS DE CORRENTE DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE. ....	56

## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

$\mu\text{S/cm}$	Micro Siemens por Centímetro
ACV	Análise do Ciclo de Vida
Ag	Prata
As	Arsênio
ATP	Trifosfato de Adenosina
Au	Ouro
Ba	Bário
BaSO <sub>4</sub>	Barita
Ca	Cálcio
CBH - RB	Comitê de Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape e Litoral Sul
Cd	Cádmio
Ce	Cério
CE	Condutividade Elétrica
CETEC	Centro Tecnológico da Fundação Paulista de Tecnologia e Educação
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Cr	Cromo
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
Cu	Cobre
DRX	Difratometria de Raio-X
Eh	Potencial de oxi-redução
Fe	Ferro
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetita
HCl	Ácido Clorídrico
Hg	Mercúrio
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico
IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração

IP	Iporanga
IPRS	Índice Paulista de Responsabilidade Social
IUPAC	União Internacional da Química Pura e Aplicada
K	Potássio
La	Lantânio
MEV/EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectro de Dispersão de Energia
Mg	Magnésio
MGA	Modelos Geológicos Ambientais
Mn	Manganês
MO	Matéria Orgânica
MPS	Material Particulado em Suspensão
mV	MiliVolt
Nd	Neodímio
Ni	Níquel
O	Oxigênio
P	Fósforo
Pb	Chumbo
PEL	Probable Effect Level
pH	Potencial Hidrogeniônico
Pr	Praseodímio
Si	Sílica
Sr	Estrôncio
SS	Porto de Areia São Sebastião (Eldorado)
TEL	Threshold Effect Level
Ti	Titânio
UC	Unidade de Conservação
UGRHI	Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos
Zn	Zinco
Zr	Zircônio
ZrSiO <sub>4</sub>	Zircão

## SUMÁRIO

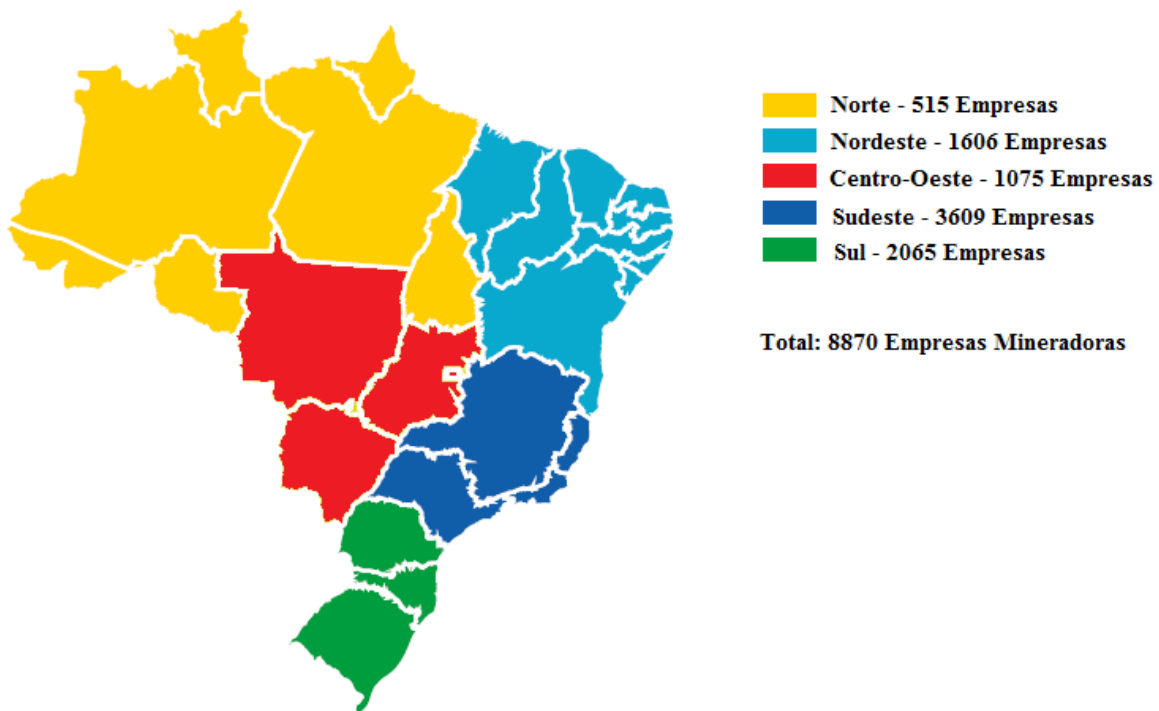
1. INTRODUÇÃO.....	23
2. OBJETIVOS .....	27
3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA .....	28
3.1. Localização e Principais Características da Bacia Hidrográfica.....	28
3.2. Geologia.....	29
3.3. Hidrologia .....	31
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	32
4.1. Metais Potencialmente Tóxicos .....	32
4.2. Metais Potencialmente Tóxicos em Sistemas Aquáticos.....	33
4.3. Desativação De Empreendimentos Minerários E Prevenções De Impactos.....	35
5. MATERIAS E MÉTODOS .....	39
5.1. Difratomia de Raios-X (DRX).....	40
5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectrômetro de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS).....	41
5.3. Matéria Orgânica.....	41
5.4. Parâmetros Físico-Químicos .....	42
5.5. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Superfície Específica .....	42
5.6. Análise Química Total .....	43
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
6.1. Parâmetros físico-químicos (pH, Eh, CE).....	44
6.2. Análise Química.....	47
6.3. Matéria Orgânica.....	54
6.4. CTC – Capacidade de troca catiônica .....	56

6.5. MEV/EDS .....	57
6.6. DRX.....	72
7. CONCLUSÕES .....	75
8. RECOMENDAÇÕES.....	77
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	78

## 1. INTRODUÇÃO

Com o advento da 1ª Revolução Industrial (Séc. XIII), reestruturaram-se os meios de produção e introduziu-se uma economia de escala mundial. Isso propiciou um aumento significativo na demanda e na produção de bens minerais, que constituíram a base material do avanço da civilização (PACCOLA, 2005). No entanto, o aumento das atividades de mineração resultou em problemas referentes à degradação do meio ambiente, principalmente em relação aos mecanismos utilizados para o descarte dos resíduos sólidos gerados no processo minerário.

Segundo as informações do Departamento Nacional de Produção Mineral, os relatórios de Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira e o Relatório Anual 2012/2013 publicados pelo IBRAM (Instituto Brasileiro de Mineração) em 2012 e 2013 respectivamente, o Brasil contou com 8870 empresas mineradoras. A divisão esquemática dessas empresas pode ser visualizada na Figura 1.



**Figura 1:** Empresas mineradoras distribuídas no Brasil, no período de 2012 e 2013.

Adaptado de IBRAM (2012).

Ainda segundo o IBRAM (2012), o ramo da mineração apresentou vigoroso crescimento em países que compõem os BRICs (Brasil, Rússia, Índia e China), apesar da recessão da crise econômica internacional, impulsionado pelo intenso processo de urbanização nesses países. Estima-se que o Brasil teve uma produção mineral de 51 bilhões de dólares em 2012 sem incluir as produções de petróleo e gás, com um saldo da balança comercial de US\$ 29 bilhões. No período de 2012-2016 é esperado pelo Instituto Brasileiro de Mineração um investimento de 75 bilhões de dólares na mineração, recorde histórico no Brasil. Apesar do grande impacto na economia nacional apenas 30% do território nacional são conhecidos por levantamentos geológicos em uma escala apropriada para a atividade de mineração (IBRAM, 2012). Além disso, há uma grande pressão da indústria mineradora em relação a terras indígenas que apresentam potencial de reserva mineral, sobretudo na região Amazônica. Deste modo, é notória a possibilidade de expansão da atividade e, conseqüentemente, a necessidade de planejamento ambiental para evitar os processos de degradação ambiental.

A mineração envolve um conjunto de atividades e processos que viabilizam a obtenção e o tratamento dos minérios (BOSCOV, 2008). Assim, a mineração compreende as etapas de lavra e beneficiamento: lavra pode ser entendida como sendo o processo para retirada do minério da jazida e o beneficiamento corresponde ao tratamento visando preparar granulometricamente, concentrar ou purificar minérios por métodos físicos ou químicos sem alteração da constituição química dos minerais (IBRAM, 2012).

No âmbito de um empreendimento de mineração, os rejeitos e o estéril são os resíduos sólidos mais importantes e característicos gerados (DIAS, 2001). Denomina-se estéril todo o material sem valor econômico, extraído para permitir a execução da etapa de lavra, normalmente recobre o corpo mineralizado e necessita ser removido para permitir a extração. Já os rejeitos são os resíduos provenientes das operações de tratamento do minério (beneficiamento), geralmente feito por via úmida, apresentando partículas da própria rocha, água e substâncias adicionadas no processo (BOSCOV, 2008).

Dependo do tipo de minério extraído, tanto o estéril como os rejeitos podem conter metais potencialmente tóxicos. Desta forma, as atividades de mineração e de processamento de minérios podem perturbar ou alterar os ciclos naturais dos elementos químicos no ambiente, ocasionando a acumulação de metais potencialmente tóxicos nas



águas superficial e subterrânea, nos sedimentos, nos solos, na atmosfera e, conseqüentemente nos seres vivos (CUNHA, 2003).

Segundo Dinelli e Tateo (2001), os processos fluviais desempenham um papel fundamental no transporte e redistribuição de metais potencialmente tóxicos na superfície da Terra, seja em formas dissolvidas ou suspensas.

Os metais potencialmente tóxicos adicionados a um sistema fluvial por fontes naturais ou antrópicas, são transportados e redistribuídos entre a fase aquosa, sedimentos de fundo ou em suspensão (JAIN e RAM, 1997). E podem estar na forma: particulada (suspensos ou sedimentados), coloidal ou dissolvida.

Quando as águas fluviais encontram-se em condições naturais os sedimentos têm a importante função de reduzir a concentração de metais na água, principalmente por adsorção ou precipitação (JAIN e RAM, 1997). Além desses, os outros mecanismos químicos considerados no estudo de transporte de metais potencialmente tóxicos nos sistemas fluviais são: dissolução de espécies iônicas e associações inorgânicas, complexação com moléculas orgânicas em solução, incorporação em materiais biológicos sólidos e incorporação em estruturas cristalinas (GIBBS, 1973).

A pressão sobre a utilização dos recursos hídricos e a preocupação com a qualidade ambiental tem crescido em todo mundo e evidenciado conflitos. O Brasil possui uma grande disponibilidade de água, contudo grande parte desse potencial se encontra na área menos povoada do país, a região Amazônica, com menos de 5% da população do país (IBGE, 2010). Esse quadro por muito tempo favoreceu uma cultura do desperdício dos recursos hídricos e pouca preocupação com sua preservação (COTRIM, 2006). Os problemas de crise hídrica no país ocorrem, de maneira geral, pelo crescimento de demanda localizada, desperdício de água e pela degradação da qualidade das águas.

O rio Ribeira de Iguape, localiza-se entre os Estados de São Paulo e Paraná, pertencendo a UGRHI 11 – Vale do Ribeira e Litoral Sul. A região é considerada uma importante reserva de água doce, com ecossistema fundamental para o desenvolvimento regional no que se refere à disponibilidade de recursos hídricos, com predominância de áreas agrícolas e urbanas. O rio Ribeira de Iguape recebeu por aproximadamente 40 anos, resíduos de mineração contendo concentrações elevadas de metais potencialmente tóxicos. Pesquisas realizadas no rio Ribeira de Iguape durante a época de lançamento dos resíduos

(década de 80), indicaram que a contaminação estendeu-se desde a área de mineração (Alto Vale do Ribeira) até a sua foz, no complexo estuarino de Iguape-Cananeia, onde se observou elevada contaminação por Chumbo (Pb) (CUNHA, 2003). Além do Pb, foram encontrados outros elementos químicos, tais como: Arsênio (As), Bário (Ba), Cádmiio (Cd), Cobre (Cu), Cromo (Cr) e Zinco (Zn) em elevadas concentrações e em diferentes compartimentos do rio.

Segundo Moraes (1997), o material particulado em suspensão (MPS) era o principal agente transportador de Pb no rio Ribeira de Iguape, durante a época de lançamento dos resíduos (rejeitos do beneficiamento e escórias de fundição). Isso porque o Pb tende a aderir às frações mais finas ficando na forma suspensa, o que facilita a contaminação da biota por ingestão.

Nos estudos realizados por Guimarães e Sígolo (2008a) e Rodrigues et al. (2012), verificou-se que os metais potencialmente tóxicos associados ao material particulado em suspensão estavam sendo incorporados pela biota (*Corbicula flumínea* e *Anodontites tenebricosus*) do rio Ribeira de Iguape (bivalves de água doce). A porção magnética do material particulado em suspensão apresentou grãos de escória que foram detectados nas análises realizadas em MEV/EDS (GUIMARÃES E SÍGOLO, 2008b).

Neste contexto, a presente pesquisa teve por finalidade caracterizar os sedimentos de corrente e o material particulado em suspensão, coletados nas proximidades do município de Iporanga e de Eldorado, região do Vale do Ribeira, onde em trabalhos anteriores foram detectadas concentrações elevadas, principalmente de Pb e Zn. Assim, essa pesquisa visou verificar a influência do passivo ambiental resultante da atividade de mineração, hoje inexistente, nesta porção do rio.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo principal desta pesquisa foi de caracterizar morfológicamente e geoquimicamente os sedimentos do rio Ribeira de Iguape (sedimentos de corrente e material particulado em suspensão), coletados nas proximidades de Iporanga e Eldorado, visando identificar a presença das escórias de fundição (resíduo da mineração) em tais sedimentos e a atual concentração de Pb e Zn neste compartimento do rio.

### **3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA**

#### **3.1. LOCALIZAÇÃO E PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DA BACIA HIDROGRÁFICA**

A bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape localiza-se na região sudeste do Brasil, mais especificamente no sudeste de São Paulo e extremo nordeste do Paraná e ocupa uma área de aproximadamente 28.000 km<sup>2</sup> (LOPES Jr., 2005), com aproximadamente 61% dessa área localizada em território paulista. A área de estudo está situada entre as latitudes 24 00'S e 24 45'S e longitudes 47 30'W e 49 30'W e o seu acesso é efetuado através das rodovias estaduais SP-165, SP-122 e SP-250, bem como pela rodovia federal BR-116 (Regis Bittencourt) saindo de São Paulo em direção à Curitiba.

A bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape apresenta formato alongado no sentido Sudoeste-Nordeste, paralelo a orla marítima da região, além de fazer divisa com as bacias dos rios Tietê ao norte, Paranapanema a este, Iguazu aos sul e pequenos cursos d'água que deságuam no mar a leste.

No ano de 1991 através da Lei Estadual nº7663 instituíram-se 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos - UGRHI's – no Estado de São Paulo. Assim, a área de estudo pertence à UGRHI 11 - Ribeira de Iguape e Litoral Sul.

Segundo o relatório de situação da UGRHI 11 elaborado pelo Comitê de Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape e Litoral Sul (CBH-RB) referente ao ano de 2011, a bacia conta com uma população de 365.581 habitantes, distribuídas em uma área territorial de 17.056km<sup>2</sup>, e 17.068km<sup>2</sup> de área de drenagem, abrangendo 28 municípios, sendo que 23 possuem representação no CBH-RB e 5 com parte do território na UGRHI 11, mas sede em outra Unidade e não participam do Comitê, além de 9 municípios no Estado do Paraná.

Esta bacia hidrográfica apresenta um dos maiores índices de conservação do Estado com cerca de 72 % da vegetação natural, que em grande parte se deve a maior concentração de Unidades de Conservação (UCs) abrangendo 58% do território, contando com 40 UCs sendo 15 de Proteção Integral, 22 de Uso Sustentável e 3 Espaços Especialmente Protegidos, e aos baixos índices de urbanização e industrialização da região.

Dos 7% remanescentes de Mata Atlântica no território brasileiro, 21% se encontram na bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape.

A região apresenta características bastante peculiares e contrastantes, apresentando uma economia baseada na agricultura (banana, chás e bovinos), mineração e extrativismo vegetal de palmito. A região apresenta um dos mais baixos índices de urbanização do Estado, e baixíssimo IPRS (Índice Paulista de Responsabilidade Social). Além disso, a região conta com um baixo índice de desenvolvimento social-econômico que destoa do resto do Estado.

### **3.2. GEOLOGIA**

A região do Vale do Ribeira é predominantemente estruturada por terrenos cristalinos antigos, apresentando ampla variedade de rochas, que podem ser agrupadas em três grandes domínios geológicos (CETEC, 1999): A) rochas metamórficas pré-cambrianas caracterizadas pela resistência e pela presença de estruturas orientadas (xistosas, migmatíticas e gnáissicas); B) rochas cataclásticas predominantes na região, sobretudo em áreas acidentadas; C) rochas magmáticas representadas por corpos intrusivos graníticos, básicos e alcalinos e coberturas sedimentares cenozóicas que constituem os sedimentos inconsolidados e as rochas brandas.

A geologia da região é composta por rochas vulcanosedimentares e sedimentares oriundos do período Paleozóico e Mesoproterozóico (CAMPANHA e SADOWSKI 1998 apud CASSIANO, 2001).

Em virtude da grande diversidade de formações rochosas e eventos tectônicos a região se configura de relevante potencial mineral. Há uma grande variedade mineral, desde substâncias ferrosas, metálicos não ferrosos e preciosos (GUIMARÃES, 2007). Essa variedade pode ser visualizada na Figura 2.

Por ser uma província metalogenética, há uma ampla variedade de minerais metálicos na região de estudo, desde ferrosos, metálicos não ferrosos e preciosos, como Pb, Zn, Ag, Cu e Au, até minerais não metálicos industriais diversos, tais como calcário, granito, caulim, fosfato dolomítico, talco, feldspato, barita, fluorita, mica, mármore, areia e argila (CBA, 2005 apud SESA, 2008).

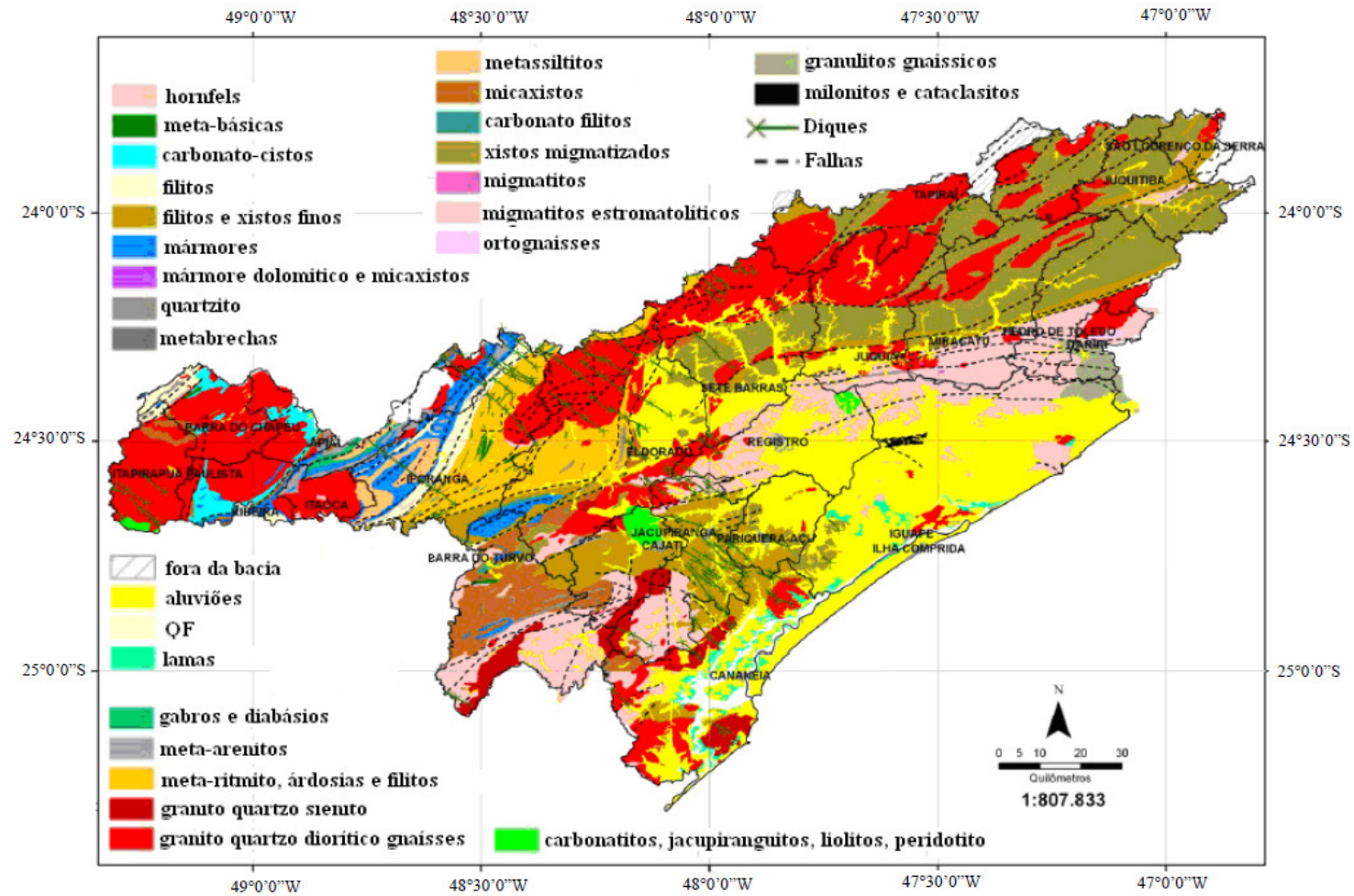


Figura 2: Mapa geológico da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguaçu e Litoral Sul. Adaptado de DALMAS (2008) e MANOLIO (2012)

### 3.3. HIDROLOGIA

A bacia do rio Ribeira do Iguape confronta-se com as bacias do rio Tietê ao norte, Paranapanema a oeste, Iguaçú aos sul e pequenos cursos d'água da vertente a leste. Sua feição é 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 noroeste, oeste e sudeste distantes até 20 Km da atual linha de costa (MORAES, 1997 apud TESSLER, 2001).

O rio Ribeira do Iguape possui uma extensão de aproximadamente 470 km, delimitada por sua nascente localizada na vertente leste da Serra de Paranapiacaba (Paraná) e sua foz situada no Oceano Atlântico (São Paulo). Em sua nascente o rio recebe o nome de rio Ribeirinha, encontrando o rio Açunguí, próximo a Cerro Azul (PR), e recebendo após a junção o nome de rio Ribeira de Iguape. Esse rio desenvolve um curso em vales entalhados e encachoeirados, até o município de Itaoca. Próximo a Eldorado, o rio apresenta comportamento meandrante, com deposição de sedimentos. Após Eldorado, se formam grandes áreas alagadiças até sua foz, com grande influência estuarina, e presença de manguezais (GUIMARÃES, 2007).

Segundo Cunha (2003), o clima da região é subtropical úmido, favorecendo a ocorrência de chuvas do tipo frontal, de grande intensidade e duração, que tendem a produzir grandes volumes de deflúvio. Estas características somadas às características morfológicas da bacia favorecem a ocorrência de grandes cheias. Estas, por sua vez, pronunciam-se no verão, diferentemente das estiagens que ocorrem no inverno.

Segundo a DAEE (1999), as cheias no rio Ribeira do Iguape são fenômenos físico-naturais que ocorrem devido ao extravasamento da calha natural do rio em direção às suas várzeas, onde estão situados os bairros rurais, as cidades sedes dos municípios e a área mais produtiva da região.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1. METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

O conceito metal potencialmente tóxico, atualmente está ligado às questões ambientais e toxicológicas, sendo que no passado ele estava diretamente relacionado com a densidade de um dado elemento, sendo denominado de metal pesado. Em maior amplitude, a definição de metais potencialmente tóxicos relaciona-se com os efeitos adversos causados a saúde pública (GUIMARÃES, 2007).

Este conceito sempre foi motivo de controvérsia, sendo que nesse trabalho optou-se por empregar o termo metal potencialmente tóxico, pelos motivos acima apresentados.

Os elementos Zn, Ni, As, Pb, Cd, Cr, Cu e Hg, dentre outros, são considerados metais potencialmente tóxicos, os quais são diferenciados dos outros elementos por sua capacidade em fazer ligações reversíveis com variados compostos, além de não serem biodegradáveis (TOMAZELLI, 2003).

De acordo com Alloway e Ayer (1996), alguns metais são essenciais à biota, sendo eles: Cu, Zn, Fe e Mn, que, em concentrações elevadas, apresentam efeito tóxico. Outros elementos, tais como: As, Cd, Pb e Hg, dentre outros, denominam-se metais não essenciais ou tóxicos, que em baixas concentrações apresentam risco à vida animal e vegetal.

Desta forma, segundo Costa et al. (2008), os metais potencialmente tóxicos absorvidos podem ser retidos no organismo, e quando altos níveis são atingidos podem provocar efeitos deletérios. Esses efeitos provocados pela presença dos elementos tóxicos no organismo se propagam pelos demais componentes do ecossistema e, geram o processo denominado biomagnificação trófica. As modificações na permeabilidade da membrana celular, interferência na produção de ATP, inibição de enzimas, são alguns dos efeitos bioquímicos e fisiológicos provocados pelos agentes tóxicos nos seres vivos.

A toxicidade de um metal pode ser entendida como sendo o potencial de uma substância causar um efeito danoso em um organismo, levando-se em conta as condições de exposição da substância que podem gerar riscos ao sistema biológico (OLIVI et al., 2008). A toxicidade pode variar de acordo com a concentração e biodisponibilidade do metal, bem como pela concentração de carbono dissolvido e do pH da água.

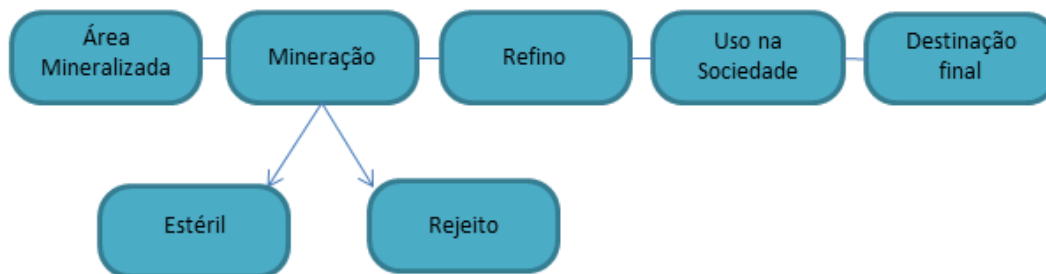


## 4.2. METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SISTEMAS AQUÁTICOS

Os metais potencialmente tóxicos podem ser liberados naturalmente no ambiente, tanto por processos erosivos como intempéricos. No entanto, a atividade de mineração pode acelerar esse processo de remoção, contribuindo para um desequilíbrio geoquímico das massas que contém o metal (SALOMONS, 1995).

As atividades de mineração causam graves problemas nos ecossistemas aquáticos e terrestres. Segundo Rybicka (1996), os efeitos mais intensos dessas atividades são; contaminação dos solos e reservatórios d'água superficiais; transformações ocorrentes nos solos e corpos d'água superficiais; poluição atmosférica e mudanças em sistemas hidrogeológicos.

A dispersão dos metais potencialmente tóxicos das áreas mineralizadas pode ser vista no fluxograma de processo produtivo minerário apresentado na Figura 3.



**Figura 3:** Esquema do processo produtivo da mineração. Adaptado de Salomons (1995).

As pilhas de estéril e os rejeitos do beneficiamento são os principais responsáveis pela dispersão de elementos potencialmente tóxicos para o meio ambiente, devido, principalmente à exposição a agentes intempéricos. Quando os metais entram nos sistemas aquáticos, seja por meio de seus afluentes contaminados ou pela descarga direta dos metais (contidos nos resíduos), eles podem ser encontrados na forma particulada (no sedimento de corrente ou em suspensão), dissolvida ou coloidal. A presença de metais no ambiente aquáticos é algo que ocorre naturalmente, no entanto, em concentrações elevadas, apresentam uma ameaça potencial à vida aquática (WRIGHT e MASON, 1999).

Segundo Salomons e Stigliani (1995), quando os metais encontram-se na forma dissolvida, sua mobilidade e disponibilidade no ambiente é maior se comparado a sua forma precipitada.

Em sistemas fluviais com condições naturais, a carga suspensa e os sedimentos de corrente têm a importante função de reduzir a concentração de metais na água, principalmente por sorção ou precipitação (JAIN e RAM, 1997). Outros mecanismos químicos também são considerados no estudo de transporte de metais potencialmente tóxicos, dentre eles: dissolução de espécies iônicas e associações inorgânicas, complexação com moléculas orgânicas em solução, incorporação em materiais biológicos sólidos e incorporação em estruturas cristalinas (GIBBS, 1973).

O termo sorção é usado para fenômenos de absorção, adsorção e co-precipitação, que apesar de distintos, nem sempre são facilmente distinguidos (MOORE e RAMAMOORTHY, 1984).

O termo adsorção é utilizado quando ocorre uma assimilação na superfície das moléculas por meio de forças eletrostáticas, química ou forma física. Tanto o fenômeno de adsorção quanto o de co-precipitação podem ser considerados como uma atenuação natural da concentração de metais potencialmente tóxicos em um sistema aquático, desde que não ocorram processos de desorção (liberação dos metais para a coluna d'água) (KWONG et al., 1997). Dessa forma, apesar do processo de desorção ser mais lento que o de sorção, em um longo período, ele pode contribuir para contaminação do sistema aquático.

Segundo Salomons e Stigliani (1995), a complexação e precipitação de metais potencialmente tóxicos nos sedimentos dependem dos seguintes fatores: pH, concentração de hidróxidos e óxidos de ferro e manganês, potencial de redução, propriedades superficiais, natureza e constituintes na fase aquosa, quantidade e razão de fluxo de solução com mudança direta do sistema aquático ou terrestre.

Apesar da ocorrência de processos de fixação dos metais potencialmente tóxicos nos sedimentos, perturbações físicas ou mudanças nas condições físico-químicas (redox, temperatura, oxigênio, salinidade, etc) podem disponibilizá-los, tornando-os disponíveis no ambiente e, conseqüentemente para os organismos vivos, que pode ingeri-los e absorvê-los, dependendo da forma química do metal. Os metais potencialmente tóxicos podem ser bioacumulados, tendo seus efeitos potencializados ao longo da cadeia alimentar.

### 4.3. DESATIVAÇÃO DE EMPREENDIMENTOS MINERÁRIOS E PREVENÇÕES DE IMPACTOS

A desativação de empreendimentos é uma preocupação de diversas áreas da indústria. Com a obsolescência da tecnologia e equipamentos, pelos desgastes e deterioração, as instalações são desmontadas, as obras são demolidas, aparelhos e objetos são descartados (SANCHEZ, 2001). Com a sociedade consumista, essa prática foi intensificada paulatinamente, e as primeiras respostas para essa problemática voltaram-se essencialmente ao controle da poluição oriunda das atividades. Mais recentemente essa preocupação começou a incidir sobre o consumo (SACHS, 2008).

Uma das respostas da indústria foi o instrumento “Análise do Ciclo de Vida” (ACV) e o desenvolvimento de métodos para se conceber e projetar o produto de forma menos danosa ao ambiente, *desing for enviroment*. Essas ferramentas levam em conta o meio ambiente durante toda a vida do produto, por isso também são conhecidas no meio empresarial e acadêmico por “do berço ao túmulo” (SANCHEZ, 2001).

A análise do ciclo de vida pode ser estendida para além do produto, como também para a própria produção industrial e para o próprio empreendimento (MANZINI e VEZZOLI, 2008). A instalação industrial também tem um fim, e no caso das atividades mineradoras, essa afirmação é mais evidente devido ao término da capacidade produtiva, o que leva, em sua totalidade, ao encerramento das atividades.

Muito se tem trabalhado na recuperação de áreas degradadas pelas atividades de mineração. Essas medidas têm sido fundamentais para a reversão de impactos e melhoria da qualidade ambiental (FIGUEIREDO, 2000). Contudo, essas medidas, no âmbito de planejamento ambiental integrado, devem ser evitadas, de modo que se garanta prioridade às medidas preventivas e estratégicas para evitar a contaminação e poluição dos recursos naturais, e as medidas de recuperação sejam efetuadas quando realmente as outras possibilidades estiverem esgotadas. Por isso, o planejamento da desativação sob a perspectiva preventiva é fundamental.

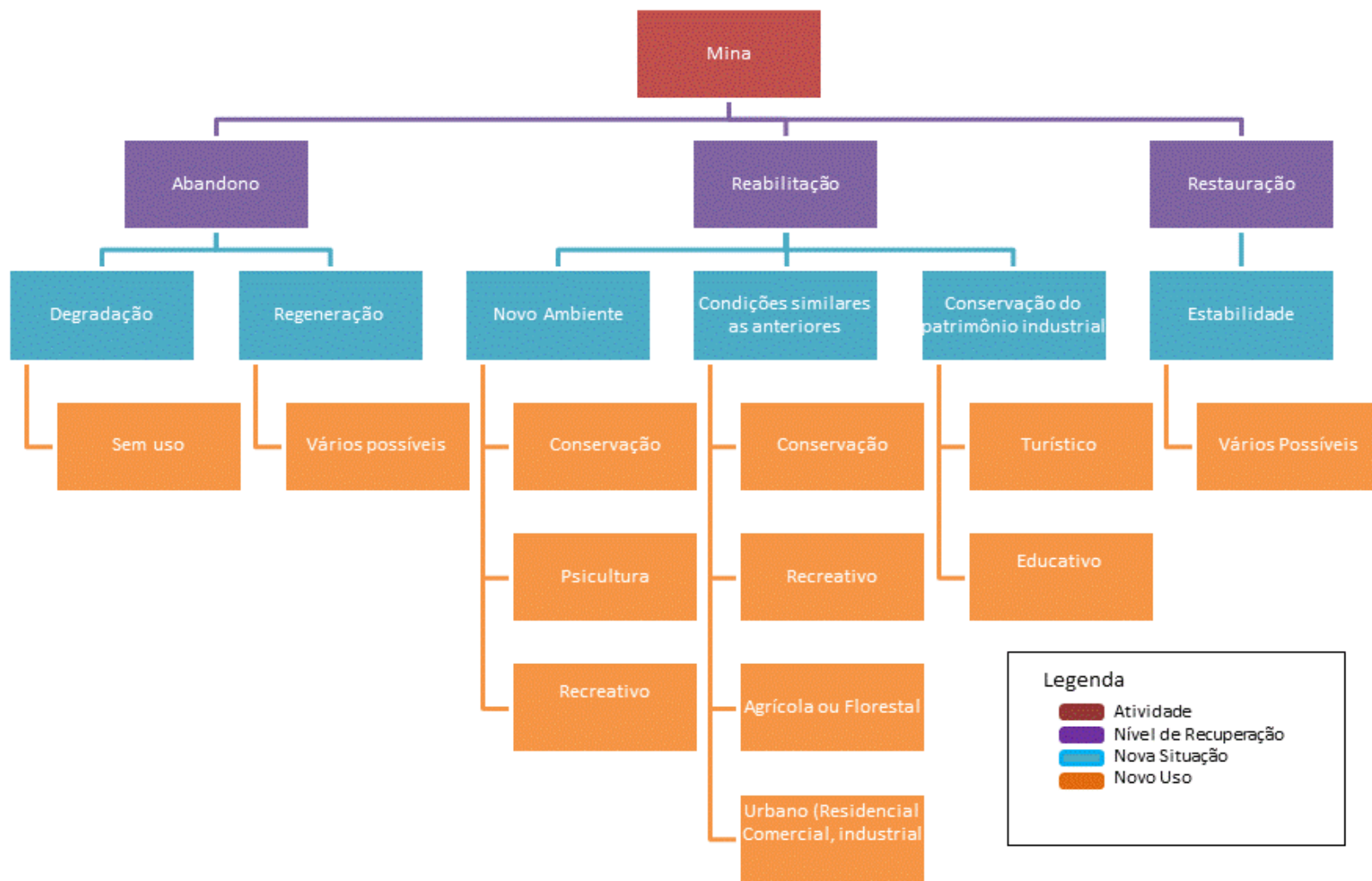
Os principais aspectos para o fechamento de uma mina são a sua a exaustão, mercado e os impactos ambientais. O termo exaustão não deve ser levado ao seu rigoroso entendimento, uma vez que geralmente não indica o esgotamento dos minérios, mas que a

quantidade de minério remanescente não permite a extração a níveis de rentabilidade satisfatórios para o investidor. O mercado também é um forte aspecto no fechamento das minas, influenciado em grande medida pela flutuação do preço dos minérios que levam a fechamentos temporários ou mesmo definitivos. Aspectos ambientais podem influenciar a demanda de mercado, com aceitação ou não de alguns elementos, a exemplo do amianto. Problemas ambientais com a vizinhança e entorno, como ruídos, poluição, impacto no solo dentre outros podem ser determinantes no fechamento da mineração (SANCHEZ, 2001).

O impacto das atividades de mineração começa na fase de prospecção e pesquisa, com abertura de túneis, trincheiras, poços e retirada de material, com efeitos adversos sobre a flora, fauna e a paisagem. A fase de extração por sua vez, produz danos à flora e paisagem, principalmente em minas a céu aberto, rebaixamento do lençol freático, exposição das rochas a processos oxidativos, que também ocorrem na pilha de rejeitos e nos minérios expostos. A drenagem ácida, os níveis de radioatividade, ruído, poeira e pó também são importantes impactos a serem considerados. O refino e beneficiamento geram uma produção de rejeitos, que deve ter rigoroso controle para evitar contaminação das águas, emissões de sulfetos, hidrocarbonetos, flúor e outras substâncias tóxicas (FIGUEIREDO, 2000).

Uma fase de vida do empreendimento que ainda não é muito debatida é a sua fase de fechamento, que envolve a elevação do nível do lençol freático a suas condições naturais. Essa elevação expõe materiais à degradação e oxidação, transformando cavas em lagoas. A contenção das pilhas de estéril e barragens de rejeitos (caso não controladas), podem produzir diversos efeitos adversos. Inclui-se ainda perda e alteração dos solos, escavações, áreas de subsidência, substâncias tóxicas para as drenagens a partir das minas, transformação da paisagem e ameaças a flora e fauna dentre outros.

No âmbito da mineração, a recuperação é o conjunto de medidas que visa tornar a área propícia a algum uso, que não necessariamente é idêntico ao que antecedeu à atividade de mineração. Nesse sentido, a reabilitação é uma medida de recuperação que se refere a propiciar condições ambientais, com estabilidade química e física, para utilização da área que pode ser similar ou não ao uso anterior. A restauração, por sua vez, busca se assumir proximidade com as condições naturais prévias a mineração. Um esquema pode ser visto na Figura 4 que representa os níveis de recuperação para atividades mineradoras.



**Figura 4:** Tipos de recuperação para as atividades minerárias e possíveis novos usos para o espaço. Adaptado de Sanchez (2001).

Apesar da importância da recuperação, ressalta-se como fundamental o investimento em conservação ambiental, mitigação de impactos, prevenção de acidentes ambientais e de efeitos adversos à saúde humana como fator primordial para um avanço na agenda ambiental. Uma importante ferramenta no auxílio da concretização dessa agenda é o MGA (Modelos Geológicos e Ambientais), que é utilizada para antecipar, prevenir, atenuar os efeitos da mineração (FIGEUIREDO, 2000). Ainda de acordo com esse autor, tal ferramenta resulta da combinação de: características geológicas; comportamento dos aquíferos e águas superficiais; dispersão de metais; previsão de risco e de alteração da paisagem; e assimilação de metais por organismos vivos. Assim, o objetivo principal dessa ferramenta é auxiliar no planejamento e na proposição de medidas que mitiguem, reduzam, ou mesmo eliminem alguns impactos gerando embasamento para a melhor tomada de cada escolha.

A discussão acerca do ciclo de vida dos materiais produzidos a partir dos minérios, e mesmo da quantidade de materiais produzidos, é fundamental para contribuir com a diminuição da pressão sobre recursos que são finitos, e que suas explorações geram consideráveis impactos negativos no meio. Sendo assim destaca-se a importância da gestão de resíduos, da logística reversa, da reciclagem, do reprocessamento, da reutilização e mesmo da redução do uso desses materiais na sociedade. O avanço dessa discussão e a tomada desse tema como alvo de políticas públicas, iniciativas privadas e pressão da sociedade civil organizada podem frear a demanda pela expansão de atividades mineradoras, uma vez que o conjunto dessas medidas pode diversificar a fonte desses elementos.

## 5. MATERIAS E MÉTODOS

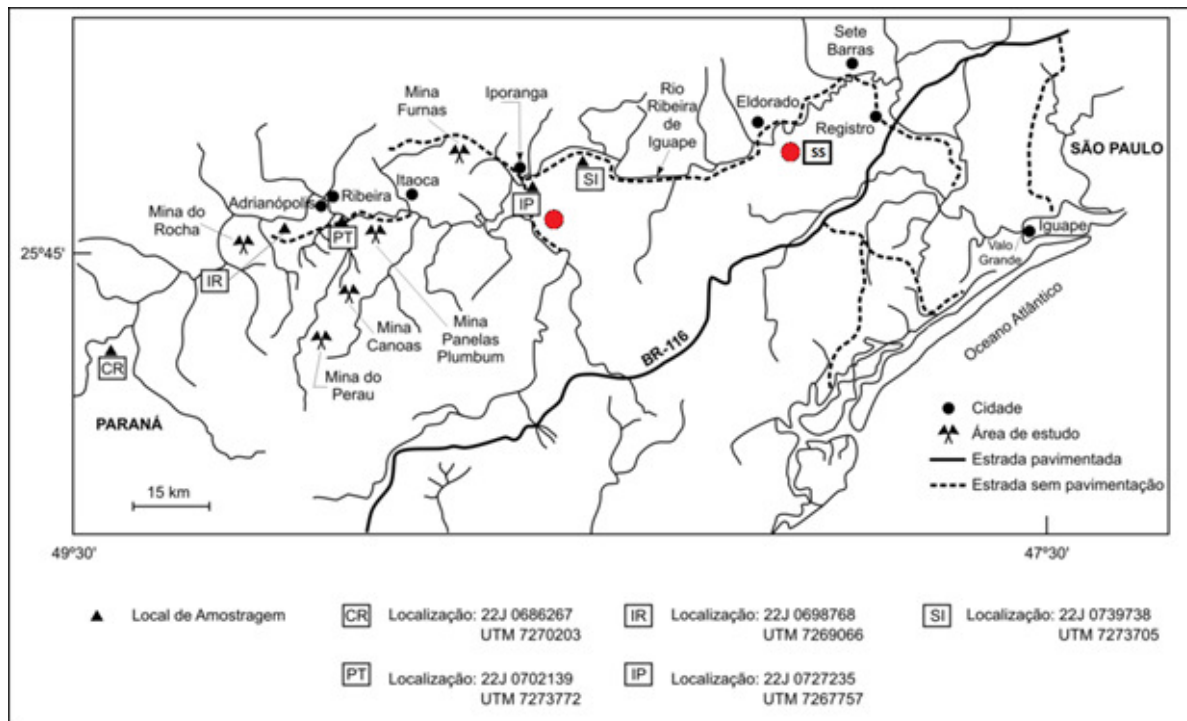
A campanha de campo envolvendo a coleta do material particulado em suspensão e do sedimento de corrente foi realizada no Médio Vale do Ribeira, compreendendo os municípios de Iporanga e Eldorado, em outubro de 2011.

A coleta do material particulado em suspensão foi realizada a partir da filtração da água e as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos de polietileno fechados a vácuo. A coleta dos sedimentos de corrente por sua vez foi realizada de maneira manual (com o emprego de uma pá) e posteriormente os sedimentos foram armazenados em sacos plásticos de polietileno fechados a vácuo.

Essas amostras foram identificadas como: IP (Iporanga – amostra com influência de todas as minas e da usina de beneficiamento Plumbum) e SS (Porto de Areia São Sebastião – município de Eldorado - amostra coletada na porção mais meandrante do rio). Além da sigla de localização, também foram adicionadas siglas para identificação do tipo de material, assim, o material particulado em suspensão apresenta a sigla MPS e o sedimento de corrente apresenta a sigla SC. **A Erro! Fonte de referência não encontrada.** **exibe a localização dos pontos de amostragem.**

Para essa pesquisa, optou-se por trabalhar com os pontos de amostragem IP e SS, pois os mesmos representam segundo Guimarães (2012), respectivamente, os pontos com maior e menor influência da mineração.

No laboratório, as amostras foram submetidas à secagem em estufa a 40°C por aproximadamente uma semana, até obterem peso constante. Após essa etapa, foi realizado o quarteamento de todas as amostras no intuito de homogeneizá-las pelo método das pilhas alongadas, visando à obtenção de quantidades necessárias de material para cada análise contemplada no presente trabalho. As análises realizadas neste trabalho tiveram como finalidade complementar a pesquisa realizada por Guimarães (2012).



**Figura 5:** Localização dos pontos de amostragem dos sedimentos de corrente e do material particulado em suspensão. Modificado de Guimarães (2012).

Para verificar a influência do resíduo de mineração (escória de fundição) nos sedimentos, foram analisadas as amostras totais e a porção magnética dos sedimentos.

A separação da fração magnética dos sedimentos foi realizada com o auxílio de um ímã, conforme metodologia aplicada em Guimarães (2007).

Na fração magnética dos sedimentos foram realizados os ensaios em MEV/EDS (tendo por finalidade identificar as escórias, tanto por análises morfológicas como por análises semi-quantitativas), já na porção total do material particulado em suspensão e do sedimentos de corrente foram realizadas as seguintes análises: DRX, MEV/EDS, Matéria Orgânica, Capacidade de Troca Catiônica e Superfície Específica (CTC/SE), Análise Química Total (AA) e Parâmetros Físico-Químicos (pH, Eh e CE).

### 5.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A análise foi realizada como proposto por Guimarães (2007). Desta forma, cerca de 3,0 g da amostra foi agitada, por 5 minutos, juntamente com 200 mL de água destilada e



50 mL de solução de hexametáfosfato de sódio (agente floculante). Essa solução foi transferida para um pirex plástico com suporte para lâmina em seu interior. A solução cobriu as lâminas. O conjunto (lâmina e solução) permaneceu em repouso por 48 horas e logo em seguida a solução foi drenada do pirex através de sucção para garantir a secagem das lâminas. Estas lâminas foram analisadas por Difratômetro de Raios X (Diafratômetro Siemens/Bruker D500). Esse ensaio foi realizado no Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP) no Laboratório de Cristalografia. A lâminas foram preparadas no Laboratório de Geotecnia da EESC-USP.

## **5.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) COM ESPECTRÔMETRO DE DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS-X (EDS)**

Este ensaio foi realizado conforme a metodologia adotada por Guimarães (2007). Para a realização desse ensaio, as amostras (totais e fração magnética dos sedimentos) foram preparadas em “stubs” e recobertas com carbono em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC Liechtenstein), sendo posteriormente analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado com Espectrômetro de Dispersão de Energia de Raios-X. As fotomicrografias foram obtidas em um equipamento ZEISS LEO 4401 (Cambridge, England) com detector OXFORD, operando com feixes de elétrons de 20 kV.

A análise com EDS foi realizada em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL (Isis System Series 200), com detector de Si (Li), janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Windows), de resolução de 133 eV à 5,9keV, acoplado a um microscópio eletrônico. O procedimento foi realizado na Central de Análises Químicas (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) - USP.

## **5.3. MATÉRIA ORGÂNICA**

A determinação do teor de matéria orgânica nos sedimentos foi realizada no Laboratório de Geotecnia da EESC-USP. Desta forma, esse ensaio foi realizado a partir do

ataque do sedimento com peróxido de hidrogênio (a 100 volumes e 30%) a quente. Foram colocados aproximadamente 2 g de sedimento e adicionou-se peróxido de hidrogênio a uma temperatura de 40 a 50° C. O peróxido de hidrogênio foi adicionado até não ocorrer mais o borbulhamento da solução.

No final do ensaio, a amostra foi seca em estufa por 48h e se determinou a alíquota de matéria orgânica pela diferença na massa (massa determinada antes e após ataque com peróxido de hidrogênio).

#### **5.4. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS**

Os parâmetros físico-químicos foram determinados no laboratório de Geotecnia da EESC-USP. O pH foi obtido com pHmetro Digimed DH 21. Para obtenção deste parâmetro foi empregado 20 g de sedimento e 50 mL de água destilada com pH 7,00. Essa mistura ficou em agitação por 30 minutos em mesa agitadora Agitec e repouso por uma hora. A seguir, com o emprego de um eletrodo de vidro foi determinado o pH na fase líquida.

O potencial de oxi-redução (Eh) e a condutividade elétrica (CE) foram determinados a partir das mesmas soluções utilizadas para aferição do pH. A condutividade foi obtida através do condutímetro Analyser 650 e célula condutimétrica Analyser 7A04. O Eh foi obtido a partir de um eletrodo com anel de platina conectado ao pHmetro Micronal B374 sendo o eletrodo de referência combinado Ag/AgCl.

#### **5.5. CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (CTC) E SUPERFÍCIE ESPECÍFICA**

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi aferida através de titulação, conforme procedimentos descritos em Pejon (1992). Preparou-se uma solução de azul de metileno com concentração de 1,5 g/L. Através do método titulométrico adicionou-se o agente titulante ao sedimento. Esse agente titulante foi adicionado até o momento que a mistura

colocada em papel filtro Whatman n°42 apresentou uma aréola azul de tonalidade mais suave.

O cálculo da CTC foi realizado a partir da Equação 1.

$$CTC = \frac{V \cdot C \cdot 100}{m} \quad Eq (1)$$

Onde: CTC – Capacidade de troca cationica (meq/100g);

V – Volume da solução de azul de metileno gasto (mL);

C – Concentração da solução de azul de metileno (normalidade);

M – Massa de solo seco (g).

A superfície específica foi obtida a partir do calculo realizado, segundo a Equação 2.

$$S = \frac{3,67 \cdot V}{m} \quad Eq (2)$$

Onde: S – Superfície especifica (m<sup>2</sup>/g);

V – Volume da solução de azul de metileno gasto (mL);

M – Massa de solo seco (g).

A CTC e a SE foram determinadas no Laboratório de Geotecnia da EESC – USP.

## 5.6. ANÁLISE QUÍMICA TOTAL

Foi separada a fração menor que 2,00 mm dos sedimentos. Essa porção sofreu digestão total conforme o método 3030F do *Standard Methods for the Examination of Water and Waster Water*, sendo que tal digestão foi realizada com HNO<sub>3</sub> e HCl 50% (relação 3:1). Posteriormente a amostra foi analisada em Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida Varian modelo 240FS.

Os metais potencialmente tóxicos analisados nos sedimentos foram: Zn, Pb, Cd, Cu, Ni e Cr. A determinação desses metais foi realizada no Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica da EESC-USP.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS (pH, Eh, CE)

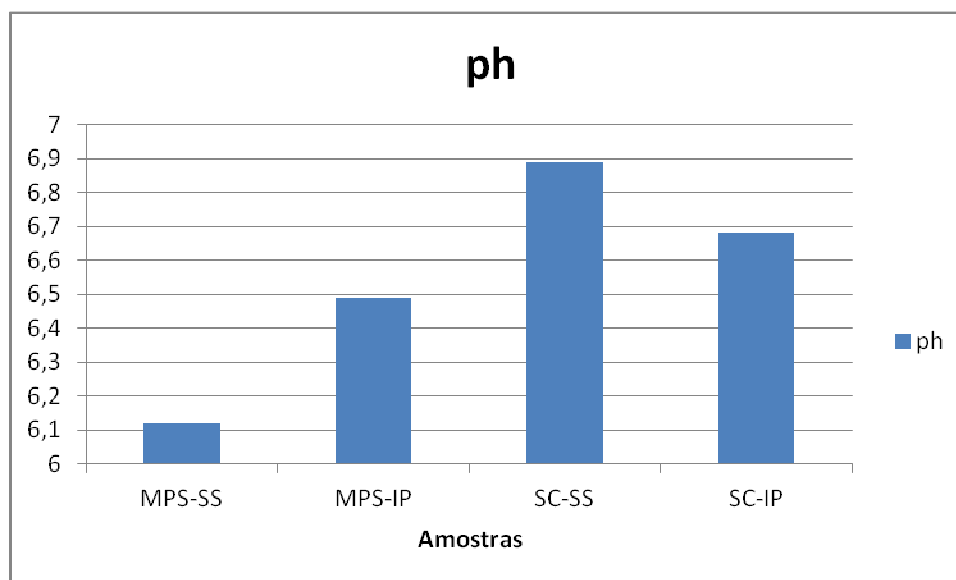
Como parâmetros físico químicos foram determinados valores de pH, potencial de oxi-redução (Eh) e condutividade elétrica (CE). Os valores de pH, Eh e CE obtidos nos sedimentos de corrente (SC) e no material particulado em suspensão (MPS) estão listados na Tabela 1.

**Tabela 1:** Parâmetros físico-químicos obtidos nos sedimentos de corrente (SC) e nos materiais particulados em suspensão (MPS) do rio Ribeira de Iguape (Eldorado – SS; Iporanga – IP).

<b>Amostra</b>	<b>pH</b>	<b>Eh (mV)</b>	<b>CE (µS/cm)</b>
MPS-SS	6,1	+273	137,5
MPS-IP	6,5	+258	181,6
SC-SS	6,9	+373	126,2
SC-IP	6,7	+347	124,0
<b>Média</b>	<b>6,5</b>	<b>+313</b>	<b>142,3</b>

De maneira geral, de acordo com a Tabela 1, o pH determinado nas amostras de sedimento de corrente e no material particulado em suspensão apresentou caráter levemente ácido, variando de 6,1 a 6,9. É importante salientar que o pH influencia na solubilidade dos metais potencialmente tóxicos em meio aquoso, sendo que em condições alcalinas a precipitação dos metais é favorecida, e em meio ácido ocorre a solubilização desses metais.

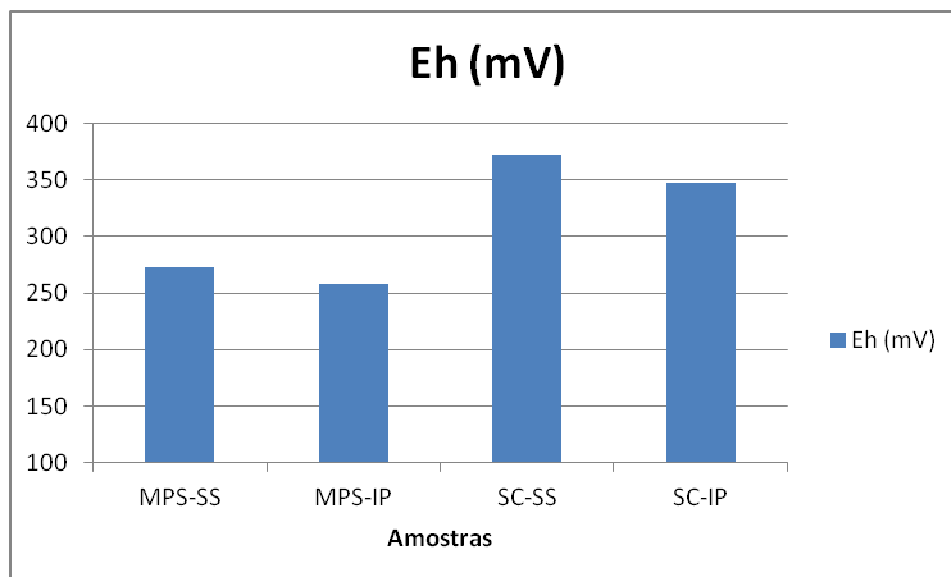
Neste contexto, a amostra que apresentou menor valor de pH foi a MPS-SS, seguida pela amostra MPS-IP (Tabela 1 e Figura 6). Os maiores valores de pH foram obtidos pelas amostras SC-SS e SC-IP.



**Figura 6:** Valores de pH determinados nas amostras de sedimentos de corrente (SC) e nos materiais particulados em suspensão (MPS).

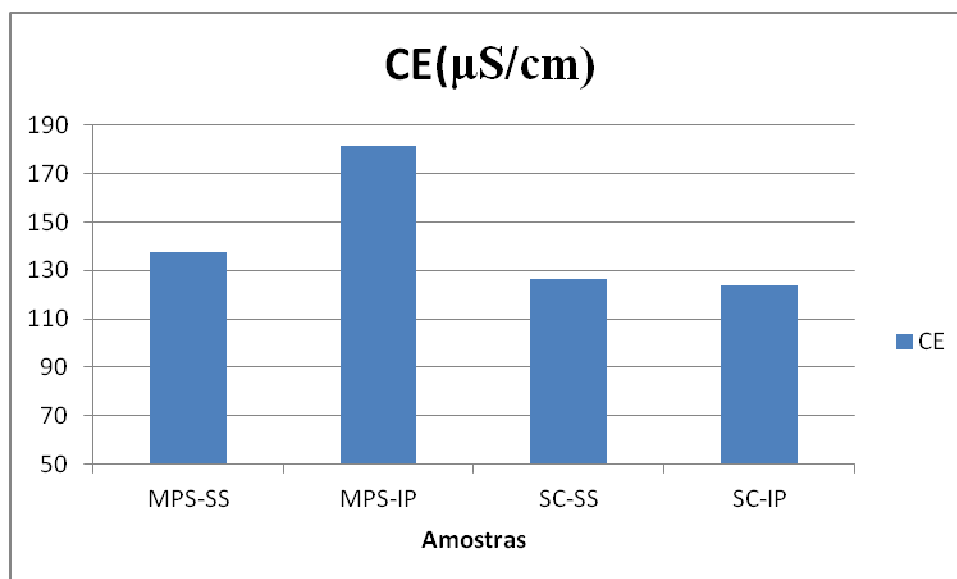
Os valores de Eh nos sedimentos de corrente e no material particulado em suspensão variaram de + 258 mV a + 373 mV (Tabela 1). Logo, vale ressaltar que os valores positivos de Eh indicam condições oxidantes.

Na Figura 7, nota-se que os valores de Eh são mais elevados nas amostras de sedimento de corrente, sendo que a amostra coletada no porto de areia São Sebastião (SS) em Eldorado (este ponto de coleta está localizado a jusante das antigas áreas de mineração – Figura 5) apresentou valor mais elevado do que a amostra coletada em Iporanga (IP).



**Figura 7:** Valores de Eh determinados nas amostras de sedimento de corrente (SC) e no material particulado em suspensão (MPS).

A condutividade elétrica determinada nos sedimentos de corrente e no material particulado em suspensão variou de  $124,00 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$  a  $186,10 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ , conforme Tabela 1 e Figura 8.



**Figura 8:** Valores de CE obtidos nas amostras de sedimento de corrente (SC) e no material particulado em suspensão (MPS).

Quanto à condutividade elétrica (CE), nota-se que os maiores valores foram determinados para as amostras de material particulado em suspensão (MPS-IP e MPS-SS, respectivamente). O menor valor de CE foi detectado na amostra de sedimento de corrente SC-IP.

De maneira geral, com relação ao parâmetro CE, é válido comentar que do ponto de vista ambiental as amostras de sedimento apresentam alto valor de condutividade elétrica, uma vez que, segundo informações encontradas no site da CETESB, valores acima de  $100 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$  para ambientes aquáticos já indicam impacto ambiental.

## 6.2. ANÁLISE QUÍMICA

A partir da análise química por Absorção Atômica (AA) foi possível detectar e quantificar os metais potencialmente tóxicos (Pb, Zn, Cd, Ni, Cu e Cr) nas amostras de sedimento de corrente e no material particulado em suspensão. As concentrações dos metais potencialmente tóxicos podem ser visualizadas na Tabela 2, juntamente com os valores orientadores para sedimentos (PEL e TEL).

**Tabela 2:** Concentração de metais potencialmente tóxicos nos sedimentos de corrente (SC) e nos materiais particulados em suspensão.

Amostras	Metais Potencialmente Tóxicos					
	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cr (mg/kg)
SC-IP	140,10	69,00	9,40	33,40	24,10	19,90
MPS-IP	149,10	69,00	10,50	33,20	23,10	21,20
SC-SS	149,30	10,60	9,40	30,10	19,30	21,30
MPS-SS	145,50	70,00	10,00	28,60	16,50	15,90
<b>Média</b>	<b>146,00</b>	<b>54,65</b>	<b>9,82</b>	<b>31,32</b>	<b>20,75</b>	<b>19,57</b>
<b>Valor Orientador TEL*</b>	<b>123,00</b>	<b>35,00</b>	<b>0,60</b>	<b>-</b>	<b>35,70</b>	<b>37,30</b>
<b>Valor Orientador PEL*</b>	<b>315,00</b>	<b>91,30</b>	<b>3,50</b>	<b>-</b>	<b>197,00</b>	<b>90,00</b>

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

- Não determinado

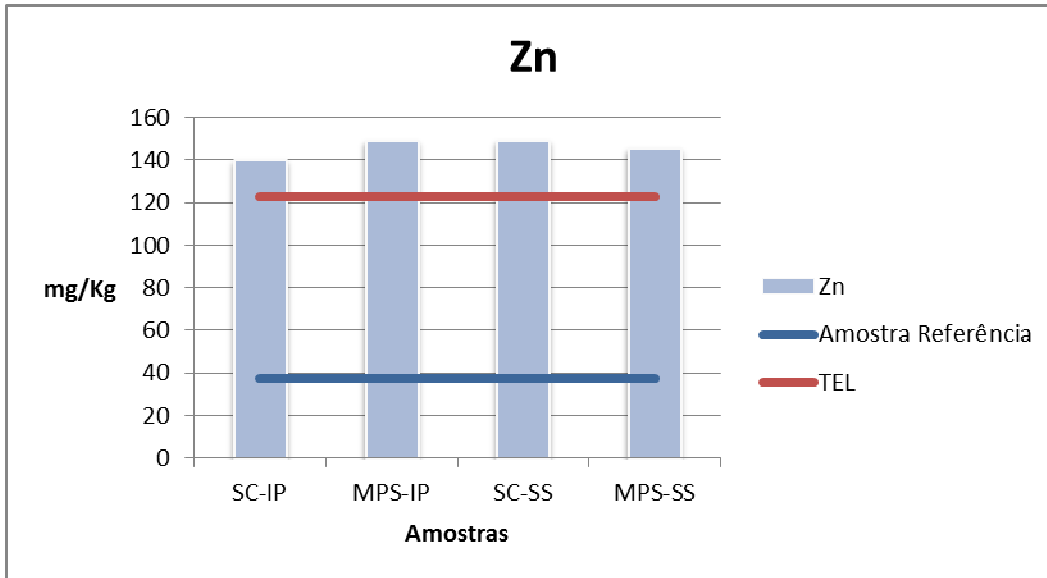
As concentrações médias dos metais potencialmente tóxicos obtidas nos sedimentos de corrente e nos materiais particulados em suspensão foram: Zn (146,00 mg/kg), Pb (54,65 mg/kg), Cd (9,82 mg/kg), Ni (31,32 mg/kg), Cu (20,75 mg/kg) e Cr (19,57 mg/kg), conforme dados apresentados na Tabela 2.

Os valores de referência TEL/PEL, que foram estabelecidos pelo “*Canadian Council of Ministers of the Environment*”- CCME, em 1995 são divididos em duas categorias de classificação: o parâmetro TEL (*Threshold Effect Level*) e o parâmetro PEL (*Probable Effect Level*). Os valores TEL consistem em um indicador de concentração abaixo do qual não são esperados efeitos adversos sobre os organismos aquáticos, já o parâmetro PEL representa a concentração acima da qual são esperados efeitos adversos sobre os organismos. Dessa forma, esses parâmetros são empregados como indicativos de possível contaminação nos sistemas aquáticos.

De maneira geral, a concentração de Zn, em todas as amostras analisadas, ultrapassou o valor de referência TEL (Tabela 2 e Figura 8), estando abaixo do valor de referência PEL. Além dos valores de referência TEL/PEL, a concentração de Zn obtida no sedimento de corrente e no material particulado em suspensão, foi comparada com o valor de *background* natural (amostra de referência) analisada por Guimarães (2012). A amostra de referência indicou concentração natural de Zn na bacia do rio Ribeira de Iguape de 37,40 mg/kg (Guimarães, 2012), indicando que todos os pontos analisados neste trabalho estão, aproximadamente, 3,7 vezes acima do *background*.

O Zn, nas quatro amostras analisadas, apresentou valores similares, variando de 149,50 mg/kg a 140,10 mg/kg (Tabela 2).

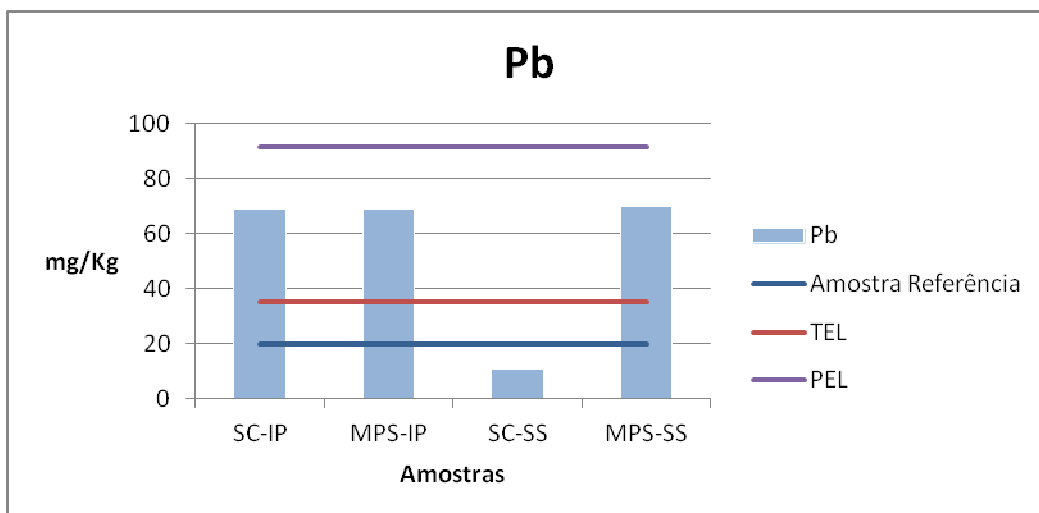




**Figura 9:** Concentração de Zn nos sedimentos de corrente (SC) e no material particulado em suspensão (MPS) do rio Ribeira de Iguape.

Além do Zn, outro metal analisado nos sedimentos do rio Ribeira de Iguape foi o Pb. O Pb é o principal metal associado a atividade de mineração no Vale do Ribeira, uma vez que o minério extraído era a galena (sulfeto de Pb).

De maneira geral, nota-se que o Pb, nas amostras SC-IP, MPS-IP e MPS-SS apresentam valores similares, da ordem de 69,00 mg/kg (Tabela 2). A amostra SC-SS, apresentou o menor valor de Pb, sendo esse da ordem de 10,60 mg/kg (Tabela 2 e Figura 10).



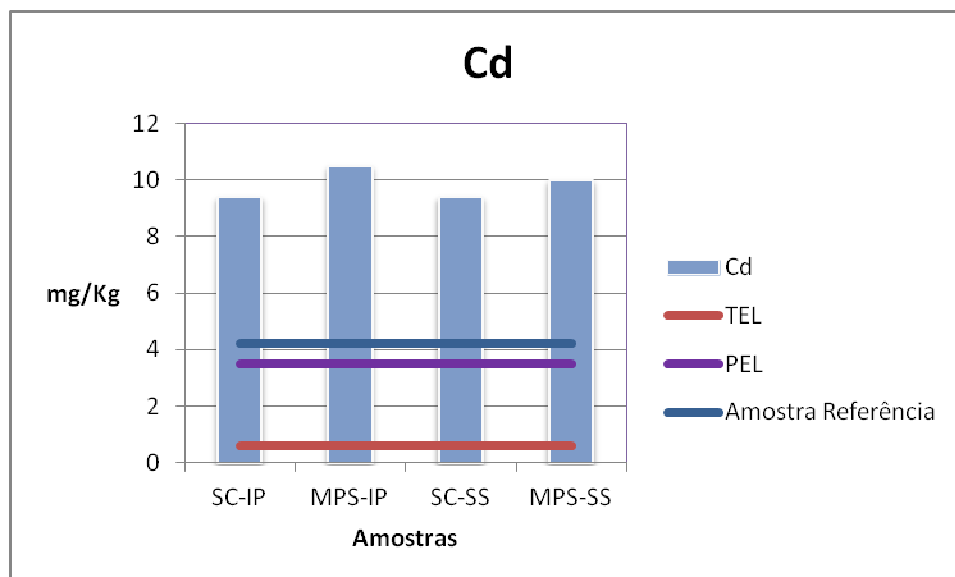
**Figura 10:** Concentração de Pb nos sedimentos de corrente (SC) e no material particulado em suspensão (MPS) do rio Ribeira de Iguape.

Conforme observado na Figura 10, as amostras de sedimento de corrente e do material particulado em suspensão apresentaram concentrações de Pb acima do valor de referência TEL, com exceção da amostra SC-SS, contudo nenhuma das amostras ultrapassou o valor de referência PEL.

Os valores de Pb obtidos para os sedimentos de corrente e para o material particulado em suspensão foram comparados com a amostra de referência analisada por Guimarães (2012). Assim, a amostra de referência indicou concentração natural de Pb na bacia do rio Ribeira de Iguape da ordem de 20,00 mg/kg (Guimarães, 2012), indicando que todos os pontos analisados neste trabalho, com exceção da amostra SC-SS, estão acima do valor de *background* natural.

Da mesma forma que foi observado para o Zn, nota-se que a concentração de Pb nas amostras SC-IP, MPS-IP e MPS-SS, está 3,5 vezes acima do valor de *background* natural para a bacia do rio Ribeira de Iguape.

Além de Pb e Zn, foi analisado o Cd, tanto nos sedimentos de corrente como no material particulado em suspensão (Tabela 2 e Figura 11).

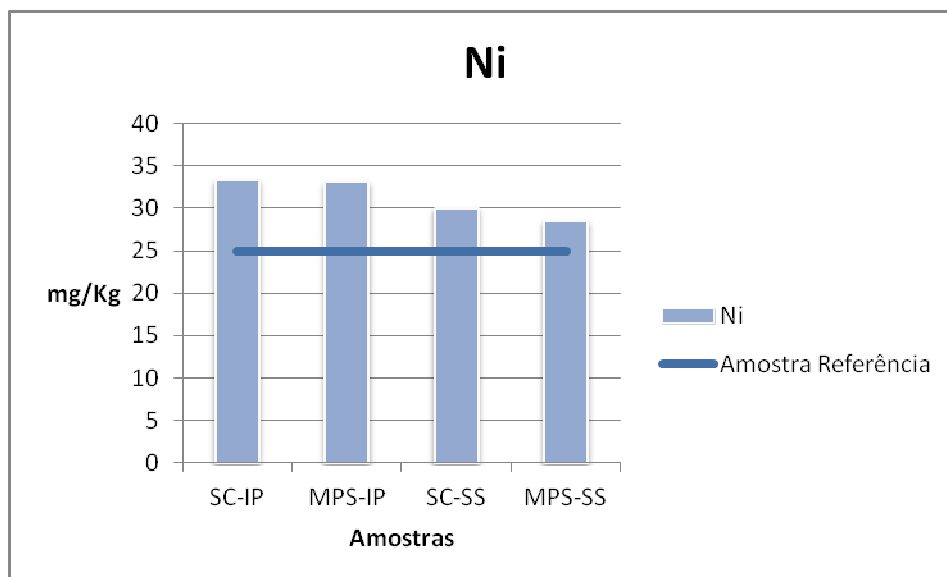


**Figura 11:** Concentração de Cd nos sedimentos de corrente (SC) e no material particulado em suspensão (MPS) do rio Ribeira de Iguape.

Apesar da concentração do Cd nos sedimentos de corrente e no material particulado em suspensão ser baixa (da ordem de 10 mg/kg), nota-se que tais valores ultrapassam os valores de referência TEL/PEL para esse metal, como pode ser observado na Figura 11. Os maiores valores de cádmio foram verificados no material particulado em suspensão, MPS-IP e MPS-SS (Tabela 2).

Os valores de Cd obtidos para os sedimentos de corrente e para o material particulado em suspensão, também foram comparados com a amostra de referência analisada por Guimarães (2012). Desta forma, a amostra de referência indicou concentração natural de Cd na bacia do rio Ribeira de Iguape da ordem de 4,20 mg/kg (Guimarães, 2012), indicando que todas as amostras analisadas neste trabalho estão acima do valor de *background* natural (Figura 11). Os valores de Cd detectados nos sedimentos de corrente e no material particulado em suspensão, ultrapassaram em 2,8 vezes o valor de *background* natural (4,20 mg/kg, de acordo com Guimarães, 2012).

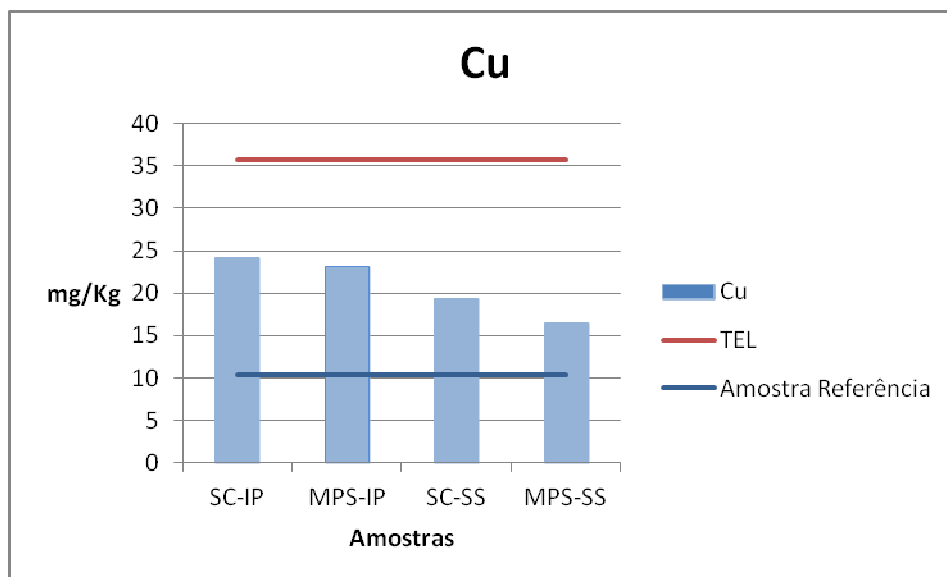
Quanto ao Ni, as concentrações determinadas nos sedimentos de corrente e no material particulado em suspensão variaram de 28,60 mg/kg a 33,40 mg/kg (Tabela 2 e Figura 12).



**Figura 12:** Concentração de Ni nos sedimentos de corrente (SC) e no material particulado em suspensão (MPS) do rio Ribeira de Iguape.

O valor de Ni determinado nos sedimentos de corrente e no material particulado em suspensão coletados em Iporanga (IP), é maior que o determinado nos sedimentos de corrente e no material particulado em suspensão coletado em Eldorado (SS) (Figura 12). De maneira geral, a concentração de Ni determinada nos sedimentos apresentou valores próximos ao valor de referência (*background*), determinado em Guimarães (2012) (25,00 mg/kg de Ni), para a bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape.

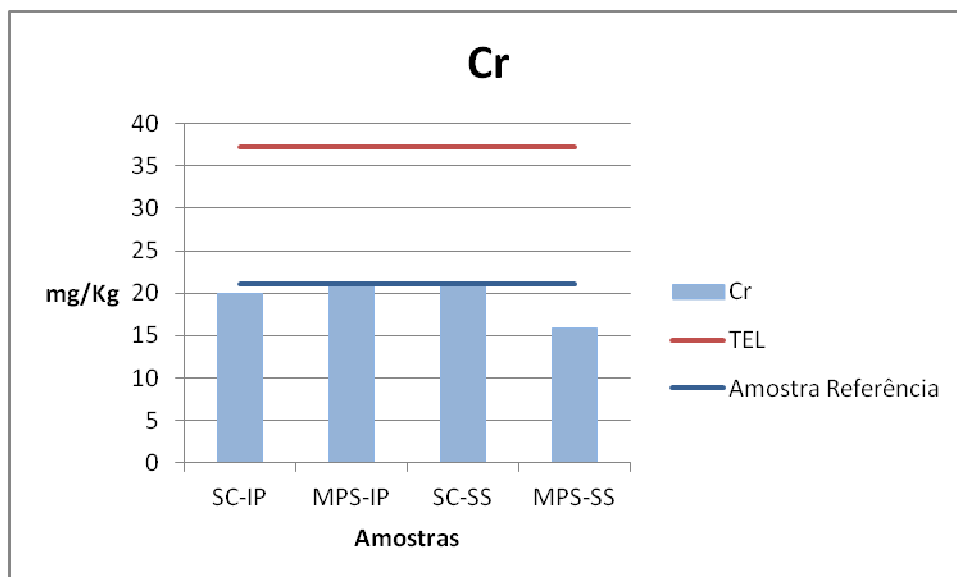
Quanto ao Cu observa-se através da Figura 13 que nenhuma das amostras atingiu o valor de referência TEL (35,70 mg/kg). Os maiores valores de Cu foram determinados para as amostras coletadas no município de Iporanga (sedimento de corrente e material particulado em suspensão), de acordo com a Tabela 2 e Figura 13. A menor concentração de Cu foi detectada para a amostra MPS-SS (16,50 mg/kg) (Figura 13).



**Figura 13:** Concentração de Cu nos sedimentos de corrente (SC) e no material particulado em suspensão (MPS) do rio Ribeira de Iguape.

O valor de Cu detectado nos sedimentos (tanto no sedimento de corrente como no material particulado em suspensão), está acima do valor de referência (*background* natural) determinado em Guimarães (2012) (10,30 mg/kg), como observado na Figura 13.

Os valores de Cr, para todas as amostras analisadas, estão abaixo do valor de referência TEL (37,30 mg/kg) (Tabela 2 e Figura 14). O valor mais elevado de Cr foi determinado na amostra SC-SS e menor valor na amostra MPS-SS.



**Figura 14:** Concentração de Cr nos sedimentos de corrente (SC) e no material particulado em suspensão (MPS) do rio Ribeira de Iguape.

O valor de Cr determinado nos sedimentos de corrente e no material particulado em suspensão estão abaixo, ou estão próximos, do valor de referencia determinado em Guimarães (21,13 mg/kg), conforme observado na Figura 14.

### 6.3. MATÉRIA ORGÂNICA

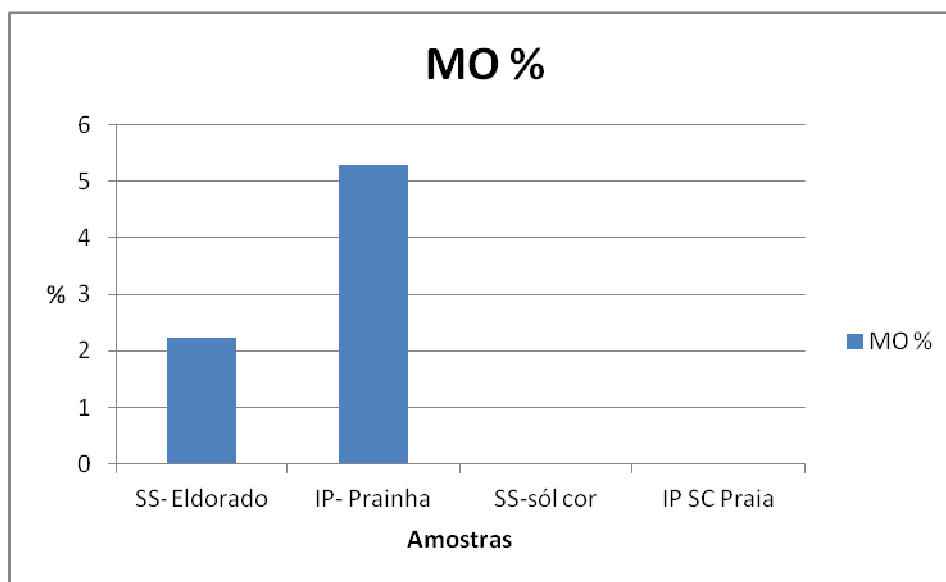
Geralmente este parâmetro está associado a sedimentos finos em função dos processos biológicos. Tal parâmetro pode estar associado a diversas fontes naturais ou antrópicas. Assim, para verificar a capacidade de retenção dos metais potencialmente tóxicos, pela matéria orgânica, foi realizado ensaio para quantificação da mesma.

Na Tabela 3, nota-se a porcentagem de matéria orgânica para os sedimentos de corrente e para o material particulado em suspensão.

**Tabela 3:** Teor de matéria orgânica determinado no material particulado em suspensão e no sedimento de corrente do rio Ribeira de Iguape.

<b>Amostra</b>	<b>Massa inicial (g)</b>	<b>Massa final (g)</b>	<b>MO %</b>
MPS-SS	2,0278	1,9826	2,229
MPS-IP	2,012	1,9056	5,288
SC-SS	2,0124	2,0123	0,005
SC-IP	2,002	2,0018	0,010

No caso em questão os materiais mais finos (MPS) apresentaram índice de matéria orgânica significativo, conforme esperado, já que representam as frações mais finas dos sedimentos, enquanto os sólidos de corrente apresentaram índices de matéria orgânica praticamente nulo, como pode ser visualizado na Tabela 3 e na Figura 15. A matéria orgânica possui grande influência na capacidade de troca de cátions, uma vez que 100 g de matéria orgânica podem apresentar capacidade de troca de cátions da ordem de 150 a 200 meq/100 g (SANTOS, 1992).



**Figura 15:** Teor de matéria orgânica nas amostras de material particulado em suspensão e de sedimentos de corrente do rio Ribeira de Iguape.

#### 6.4. CTC – CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA

Os materiais componentes dos sedimentos, principalmente as argilas, têm a capacidade de reagir química e reversivelmente com os cátions, devido ao fato de apresentarem uma carga negativa em sua superfície externa. Assim, visando verificar a capacidade de retenção dos sedimentos em relação aos metais potencialmente tóxicos, além da matéria orgânica, também foram determinados os valores de CTC (Tabela 4).

**Tabela 4:** Capacidade de troca catiônica (CTC) e superfície específica (SE) dos materiais particulados em suspensão e dos sedimentos de corrente do rio Ribeira de Iguape.

Amostras	Massa (g)	Volume (mL)	CTC (meq/100g)	Superfície Específica (m <sup>2</sup> /g)
MPS-SS	3,43	13,00	1,78	14,23
MPS-IP	3,40	16,00	2,21	17,71
SC-SS	3,45	10,50	1,43	11,46
SC-IP	3,61	7,00	0,91	7,29

De maneira geral, nota-se uma correlação entre a capacidade de troca catiônica e o percentual de matéria orgânica obtido em cada amostra, uma vez que as amostras que apresentaram maior teor de matéria orgânica foram justamente as que obtiveram maior CTC (Figura 15 e Tabela 4).

Guimarães (2012) encontrou 7,20% das frações silte e argila nos sedimentos de corrente coletados em Iporanga, e 2,79% das frações argila e silte para os sedimentos de corrente coletados no porto de areia São Sebastião em Eldorado. Os dados se correlacionam com a análise de CTC, uma vez que as argilas apresentam maior capacidade de troca catiônica. E o MPS-IP apresenta maior capacidade de troca catiônica

A CTC indica uma possível associação entre os contaminantes metálicos que estejam na fase iônica e os sedimentos. Os valores encontrados nessas análises são bastante baixos e indicam baixa capacidade de troca catiônica. Contudo, essa capacidade não é irrelevante, sendo que o maior índice de CTC foi obtido para o material particulado em suspensão, que representa a fase mais fina dos sedimentos e apresenta capacidade de ser transportado por longas distâncias, levando os elementos contaminantes consigo, ao



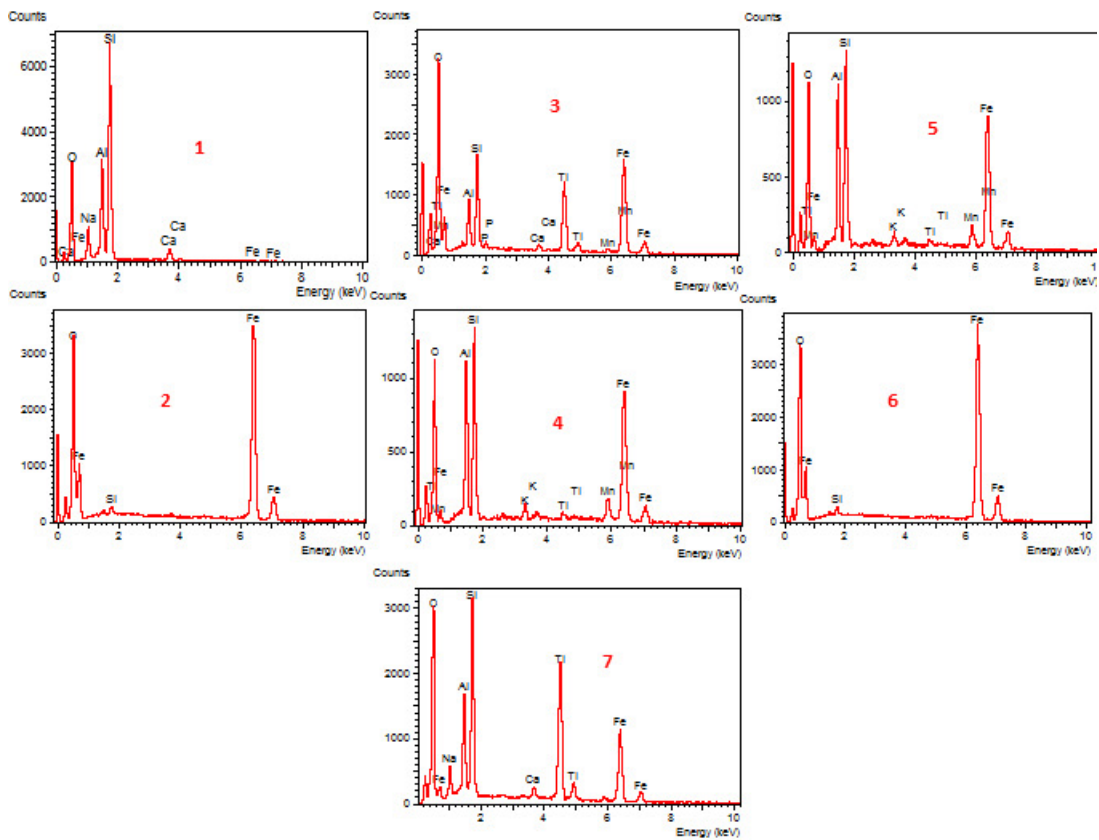
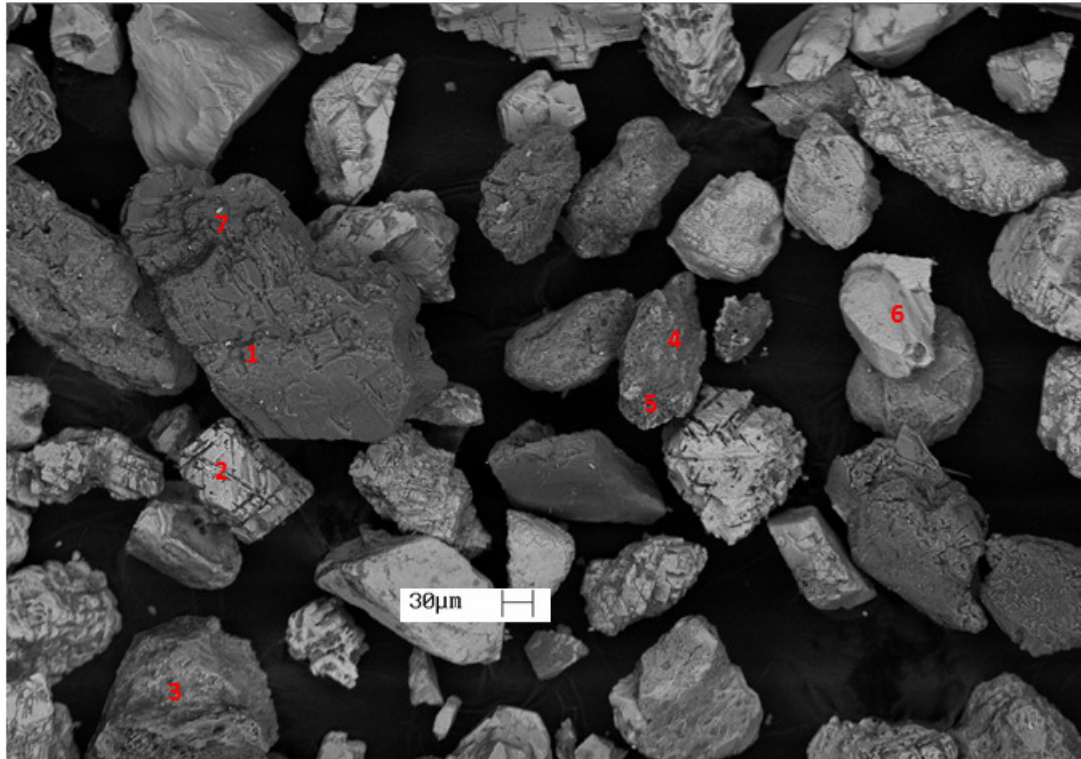
mesmo modo que serve de alimento para o ecossistema aquático. Além disso, a capacidade de troca catiônica indica uma fixação dos materiais contaminantes no que diz respeito aos sólidos de corrente que podem também ser incorporados pelos organismos. Deve-se lembrar de que essa condição não é definitiva e está sujeita a alterações conforme mudam as características do meio (principalmente, os valores de pH), podendo deixar esses elementos novamente disponíveis. A superfície específica é um importante indicador uma vez que as relações de troca de cátions ocorrem preferencialmente na superfície das partículas e quanto maior a superfície maior a facilidade de haver trocas catiônicas confirmando os dados de CTC. Assim, as amostras que apresentaram maior SE foram os materiais particulados em suspensão (amostras MPS-IP e MPS-SS) (Tabela 4).

## **6.5. MEV/EDS**

Para a caracterização morfológica dos sedimentos de corrente e do material particulado em suspensão, foram realizadas análises em MEV, contudo para essas análises foi separada a fração magnética da amostra. Assim, foram analisadas tanto as frações magnéticas como as amostras totais de sedimento.

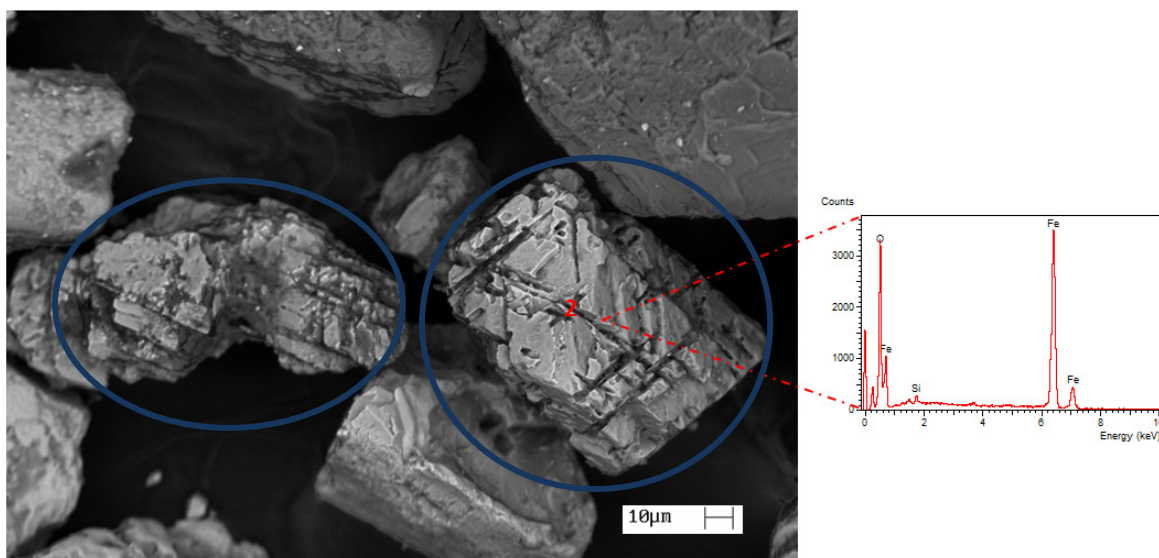
As Figuras 16 até a 34 exibem tanto os aspectos morfológicos (imagens obtidas em MEV) como indicam os principais elementos detectados nas diferentes amostras (espectros EDS).

As Figuras 16 a 18 referem-se a porção magnética da amostra SC-SS. Na Figura 16 observa-se diversos grãos com distintos formatos. De maneira geral, a partir da leitura dos 7 espectros EDS, nota-se que a porção magnética do sedimento de corrente coletado em Eldorado (SS), apresenta, principalmente a presença de Fe e O, e secundariamente Si, Ca, Ti e Mn. Essa composição (dos elementos principais, Fe e O) reflete o mineral magnético, mais abundante, que foi separado no sedimento de corrente, o óxido de ferro (magnetita).



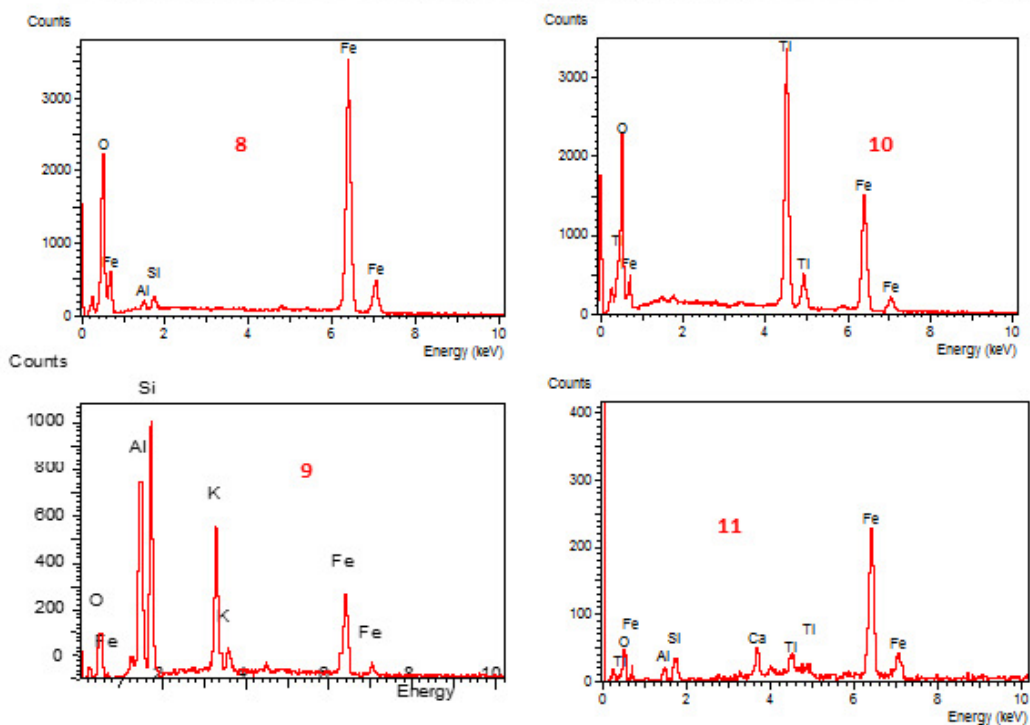
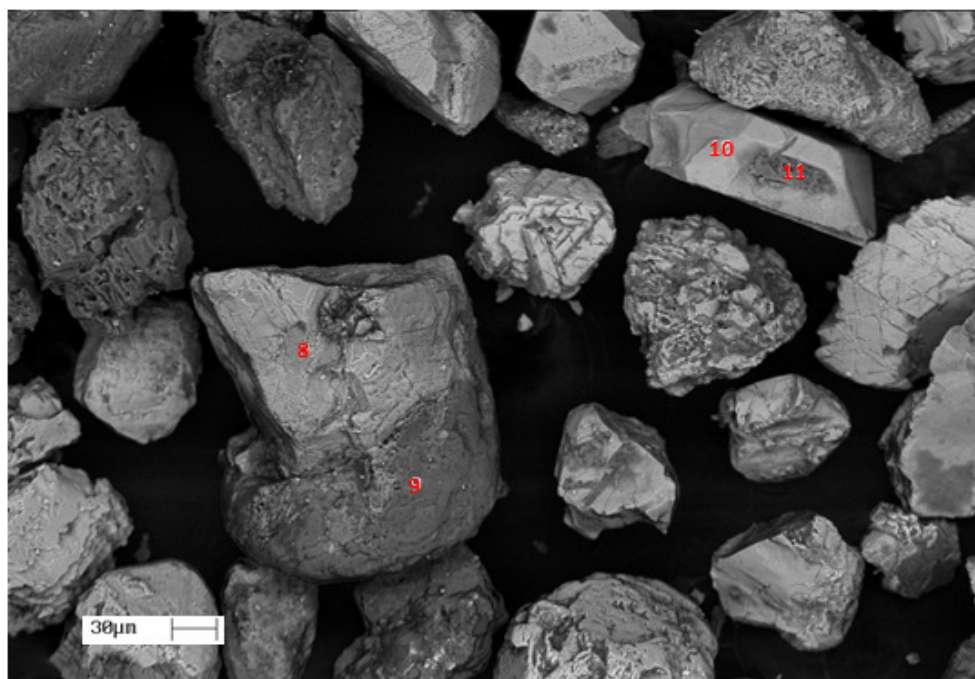
**Figura 16:** Imagem obtida em MEV e espectros EDS da fração magnética da amostra SC-SS (Sedimento de corrente coletado no porto de areia São Sebastião - Eldorado).

Na Figura 17, foi possível observar os grãos de magnetita (que estão circulados em azul), detectados na porção magnética do sedimento de corrente. Nota-se na Figura 17, que esses grãos apresentam um hábito mineral característico. Assim, neste sedimento de corrente, nessa porção magnética, foram detectados, em diversas áreas da amostra, esse mineral (a fórmula química da magnetita é  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).



**Figura 17:** Imagem obtida em MEV de partículas de óxido de ferro (magnetita), presentes na fração magnética da amostra SC-SS e diagrama EDS.

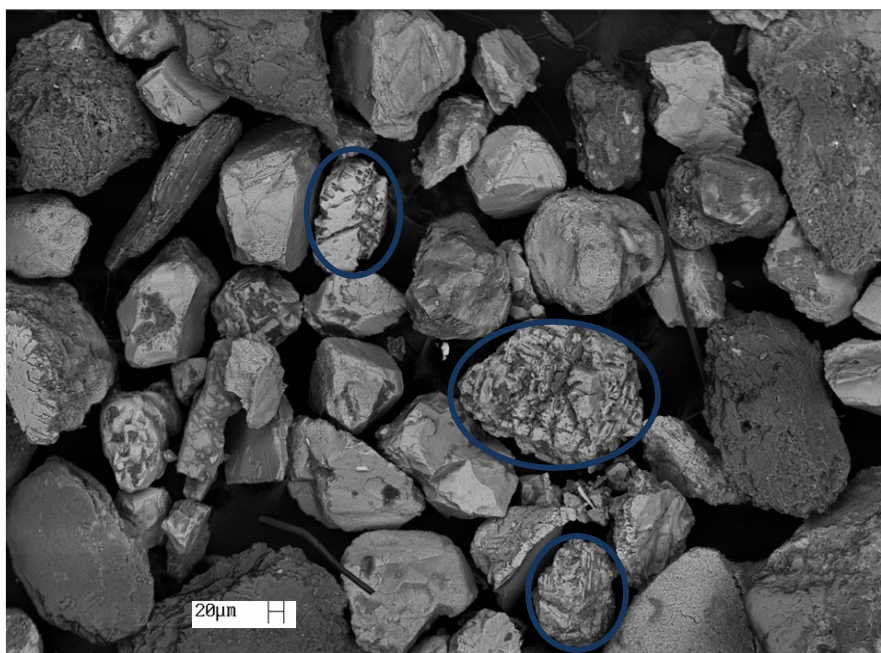
Na Figura 18, observa-se que os diferentes grãos analisados na amostra de sedimento de corrente coletada em Eldorado (porção magnética do sedimento) são compostos principalmente por Fe, O, Si e Al (pontos 8, 9 e 11), sendo que também foram detectados Ti (pontos 10 e 11), K (ponto 9) e Ca (ponto 11).



**Figura 18:** Imagem obtida em MEV e espectros EDS da fração magnética da amostra SC-SS (Sedimento de corrente coletado no porto de areia São Sebastião - Eldorado).

As Figuras 19 e 20 referem-se à porção magnética da amostra SC-IP (sedimento de corrente coletado no município de Iporanga). Na Figura 19, nota-se similaridade entre os grãos que compõem a fração magnética do sedimento de corrente coletado em Eldorado (Figura 16) com os coletados em Iporanga (Figura 19).

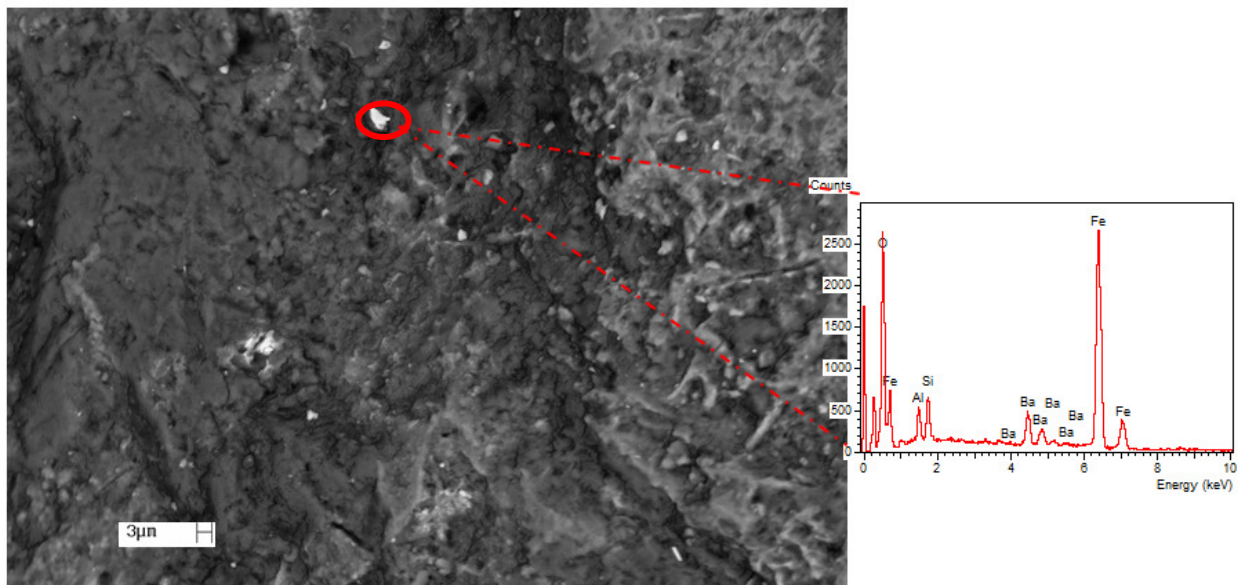
Na Figura 19, observa-se a presença da magnetita (círculo azul), anteriormente detectada na porção magnética do sedimento de corrente coletado em Eldorado. De maneira geral, verifica-se que esse mineral é comum no sedimento de corrente do rio Ribeira de Iguape, aparecendo nos sedimentos coletados em diferentes pontos de coleta ao longo do rio.



**Figura 19:** Imagem obtida em MEV da fração magnética da amostra SC-IP (Sedimento de corrente coletado em Iporanga).

Na porção magnética do sedimento de corrente coletado em Iporanga, também foi detectado o elemento bário (Ba), que é muito comum nas rochas da região do Vale do Ribeira (Figura 20 e espectro EDS 1).

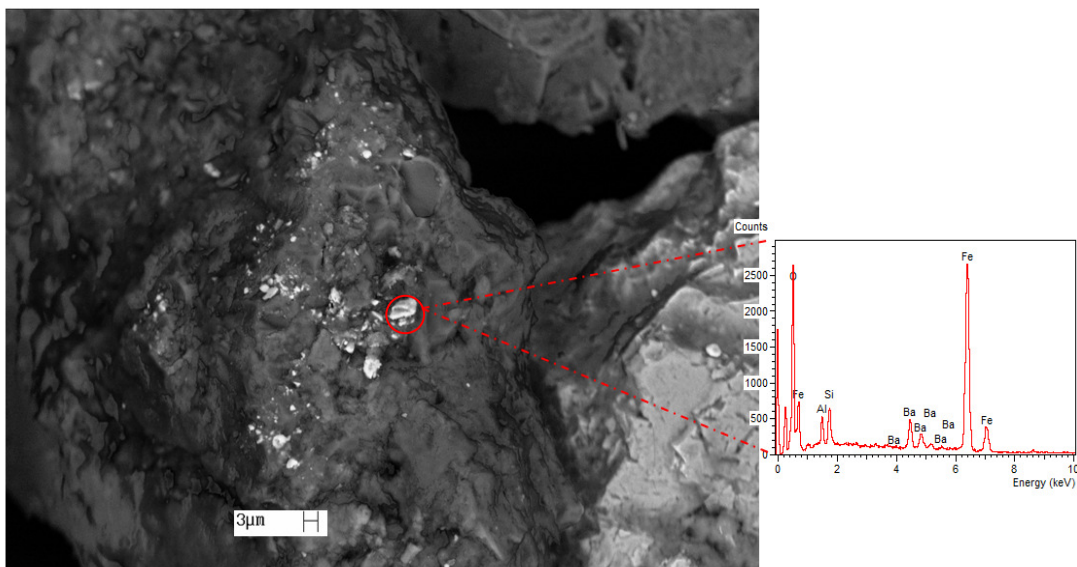




**Figura 20:** Análise pontual de um grão composto por Ba, Fe, Si, Al e O. Porção magnética do sedimento de corrente coletado em Iporanga (SC-IP).

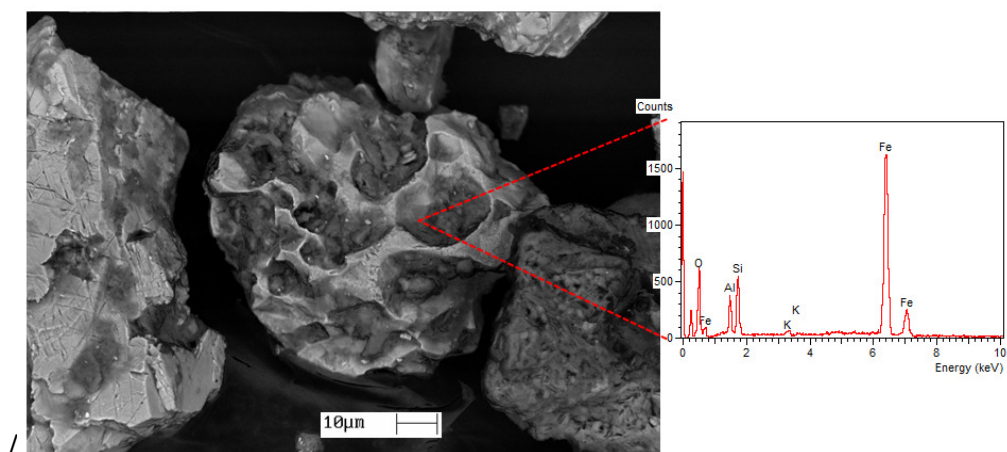
As Figuras 21 a 26 exibem as análises pontuais realizadas em MEV/EDS da fração magnética do material particulado em suspensão coletado em Iporanga (MPS-IP).

No espectro EDS da Figura 21 observa-se a presença do elemento Ba. A barita (sulfeto de bário) é um mineral muito comum na região do Vale do Ribeira, sendo que esse mineral está associado às mineralizações do tipo Perau (veios baritíferos), segundo Raimondi (2014). O Ba, também foi detectado na porção magnética do sedimento de corrente coletado em Iporanga (Figura 20).



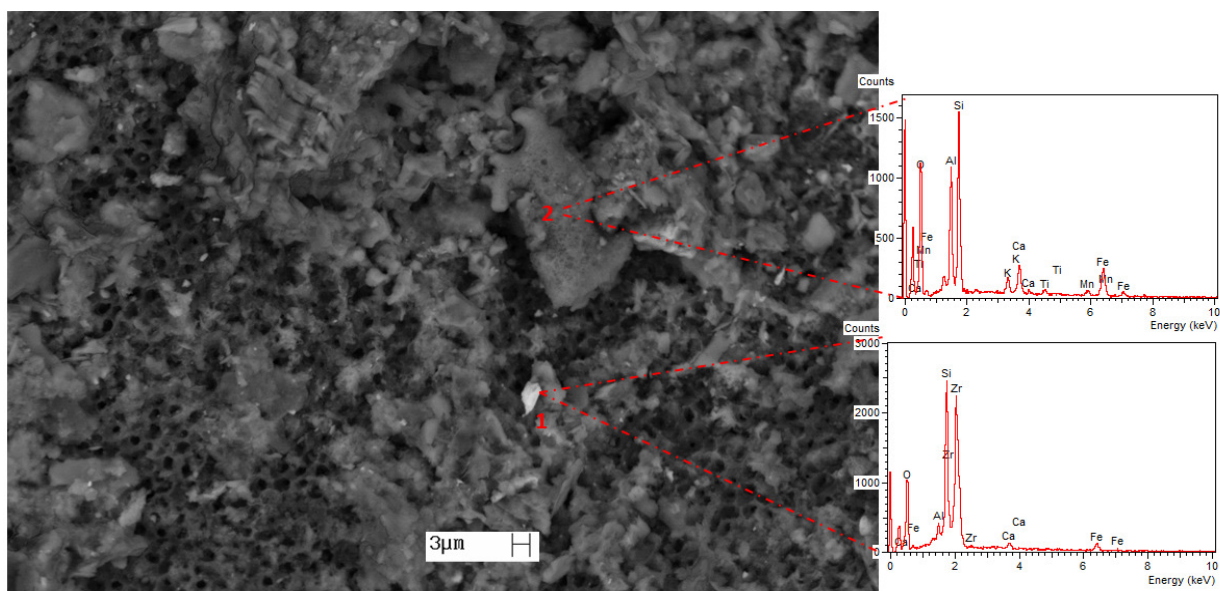
**Figura 21:** MEV/EDS de um grão composto por Ba. Porção magnética do material particulado em suspensão coletado em Iporanga (PMS-IP).

A Figura 22, apresenta em detalhe um óxido de Fe, associado com Si, Al e K. Esse grão foi detectado na porção magnética do material particulado em suspensão coletado em Iporanga. Devido a sua morfologia, neste caso, possivelmente, trata-se da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).



**Figura 22:** Detalhamento de um óxido de ferro e seu respectivo espectro EDS. Porção magnética do material particulado em suspensão coletado em Iporanga (MPS-IP).

A Figura 23, por sua vez, apresenta o elemento Zr (Ponto 1), sendo esse um constituinte do mineral zircão ( $ZrSiO_4$ ), que pertence ao grupo dos nesossilicatos. O zircônio é bastante utilizado no isolamento e abrasão, sendo o zircão um indicador para datação geológica (em face de sua grande resistência a erosão e intemperismo). O zircão é um mineral comum nas rochas do Vale do Ribeira.

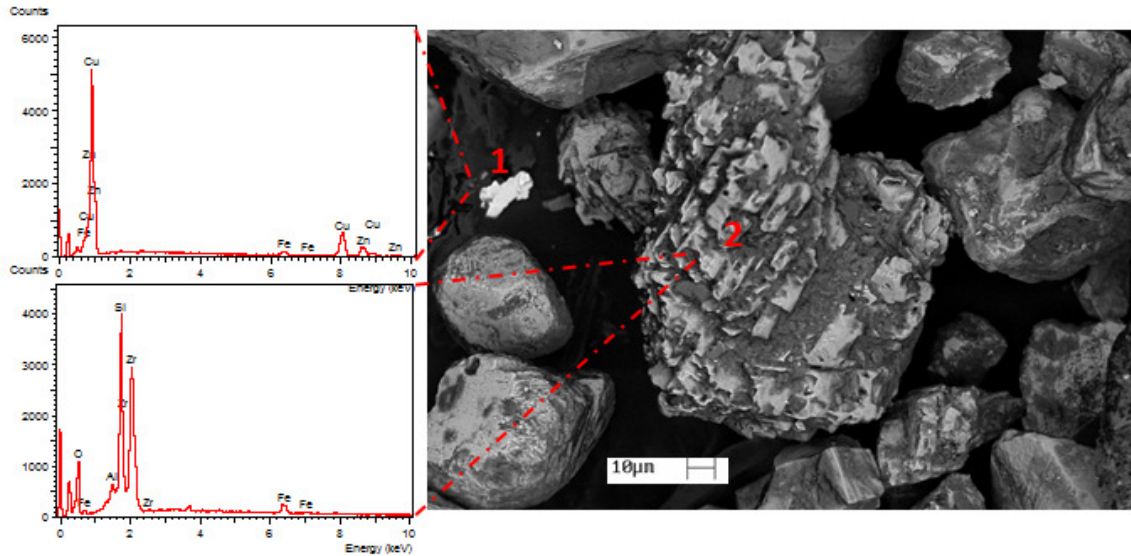


**Figura 23:** Imagem de MEV com enfoque no Zircão (ponto 1) presente na fração magnética da amostra MPS-IP e diagrama EDS.

Na Figura 24, no ponto 1, nota-se a presença de Cu e Zn associados com o Fe, elementos constituintes das escórias de fundição que foram lançadas por mais de 40 anos no rio Ribeira de Iguape. Guimarães e Sígolo (2008) detectaram, na porção magnética dos materiais particulados em suspensão, coletados em diferentes porções do rio Ribeira de Iguape, fragmentos da escória. Desta forma, conforme o espectro EDS, possivelmente o grão analisado no ponto 1, corresponde a escória de fundição que foi lançada no rio.

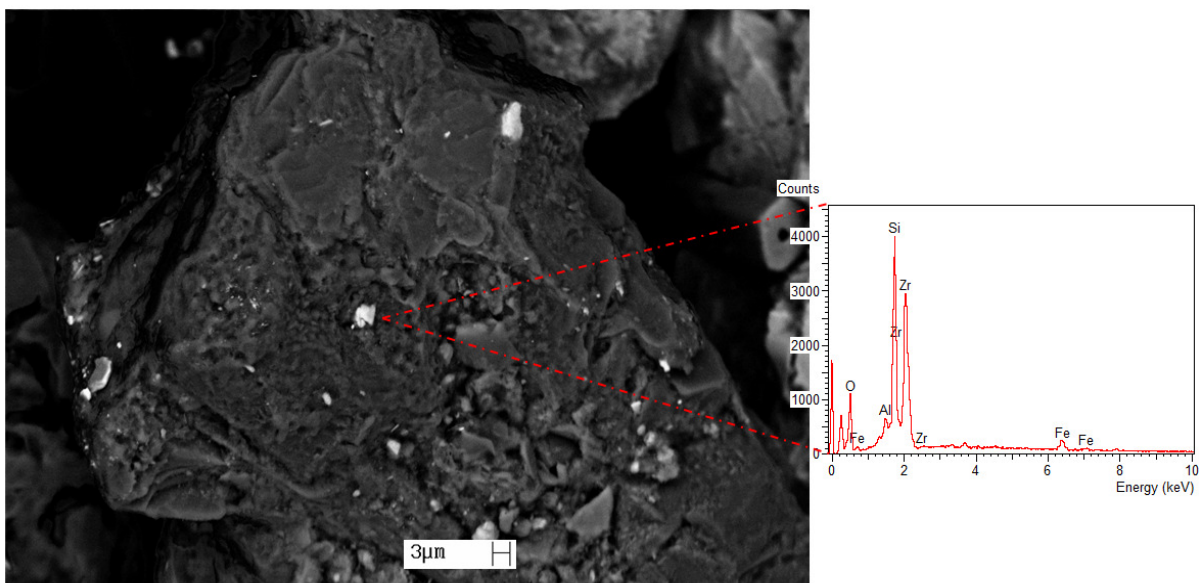
Na Figura 24, ponto 2, nota-se a presença de óxido de ferro (magnetita).





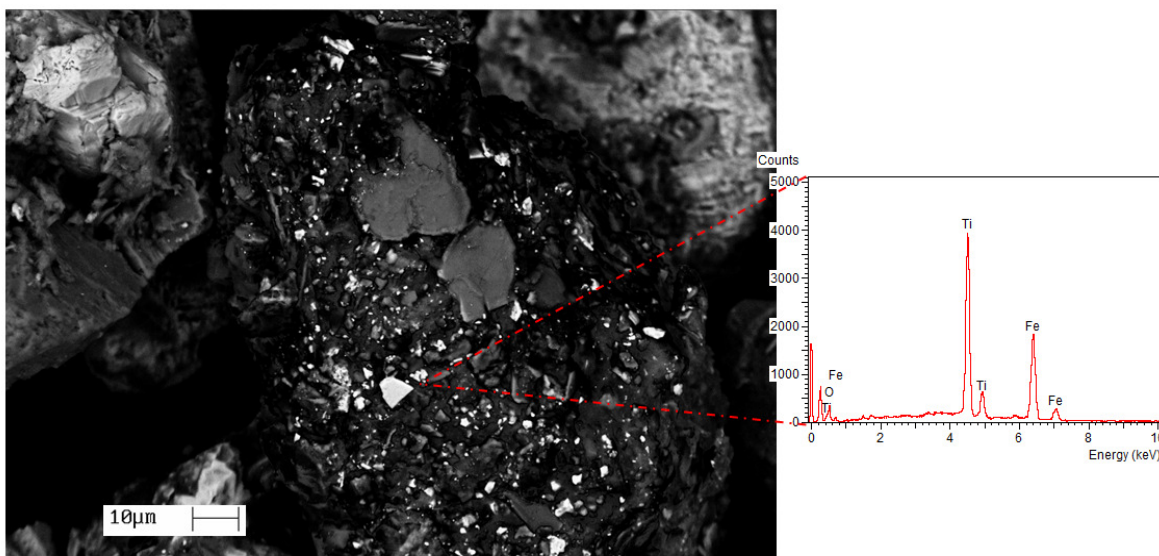
**Figura 24:** MEV/EDS da fração magnética da amostra MPS-IP. Ponto 1 composto por Cu, Zn e Fe e ponto 2 composto por óxido de ferro (magnetita).

A Figura 23, exibe uma análise pontual de um grão composto por Zr, Si, Fe, Al e O. Esse grão foi detectado no material particulado em suspensão coletado em Iporanga. O Zr já havia sido detectado neste sedimento, na porção magnética, conforme espectro EDS apresentado na Figura 23.



**Figura 25:** Imagem de MEV com enfoque no Zr (Zr, Fe, Al, Si e O) presente na fração magnética da amostra MPS-IP e diagrama EDS.

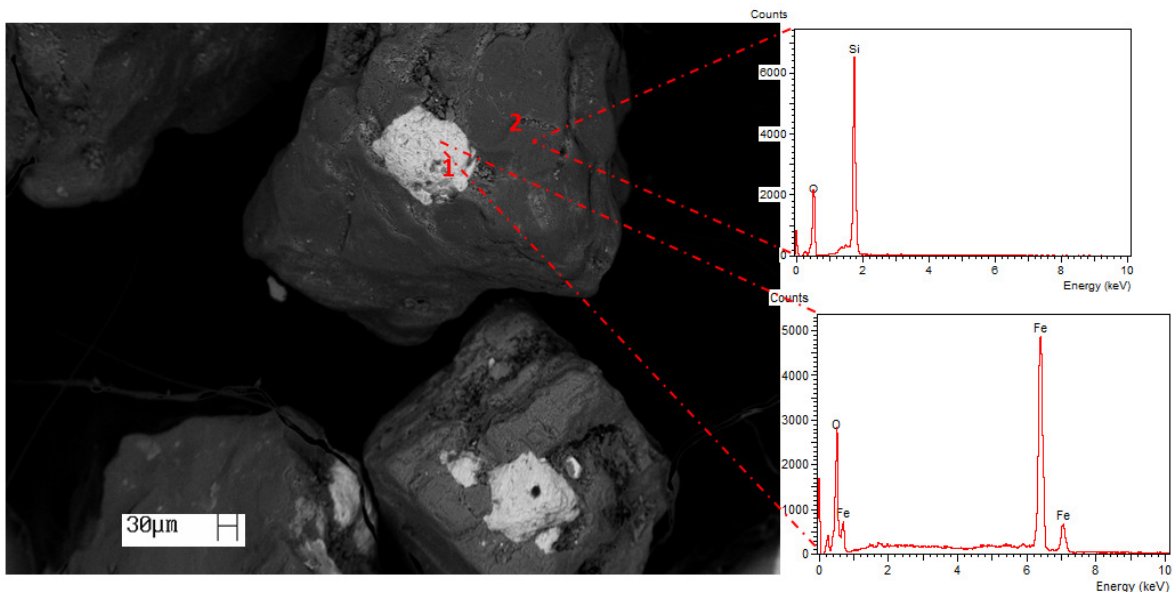
No material particulado em suspensão coletado em Iporanga, porção magnética, também foram detectados óxidos de Fe e Ti (Figura 26).



**Figura 26:** Imagem de MEV com enfoque ao grão composto por Fe e Ti, presente na fração magnética da amostra MPS-IP e diagrama EDS.

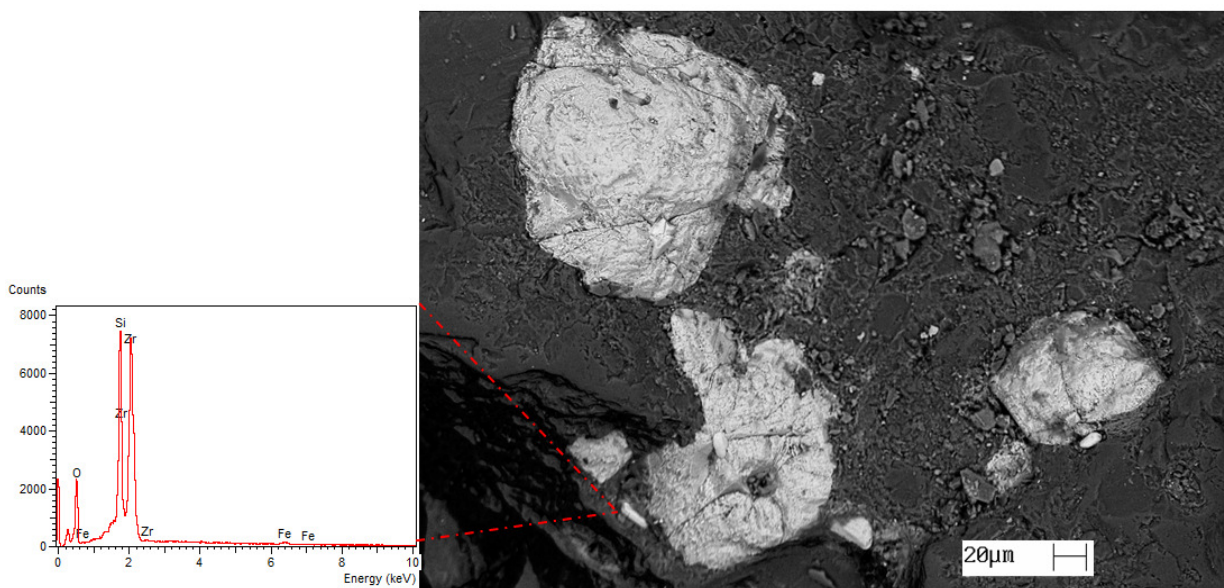
As figuras 27 a 29 referem-se à porção magnética do material particulado em suspensão coletado no porto de areia São Sebastião em Eldorado (MPS-SS). A área de coleta está a jusante do município de Iporanga.

A Figura 27 apresenta uma região mais clara composta por óxido de ferro (Ponto 1) e uma região mais escura composta por quartzo (Ponto 2). Como já abordado, esses minerais são característicos dos sedimentos e do material particulado em suspensão do rio Ribeira de Iguape.



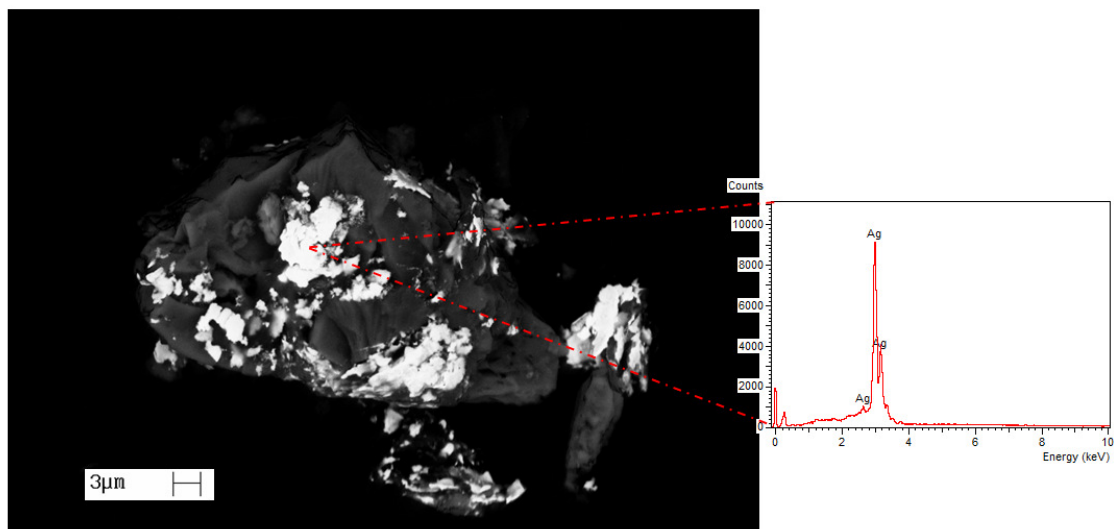
**Figura 27:** MEV/EDS da fração magnética da amostra de material particulado em suspensão coletado em Eldorado (MPS-SS).

Na Figura 28, no espectro EDS, nota-se novamente a presença de Zr, esse está associado com Si, O e Fe. Esse elemento foi detectado no material particulado em suspensão coletado no porto de areia São Sebastião, no município de Eldorado.



**Figura 28:** Imagem de MEV com enfoque no grão composto por Zr, presente na fração magnética da amostra MPS-SS e diagrama EDS.

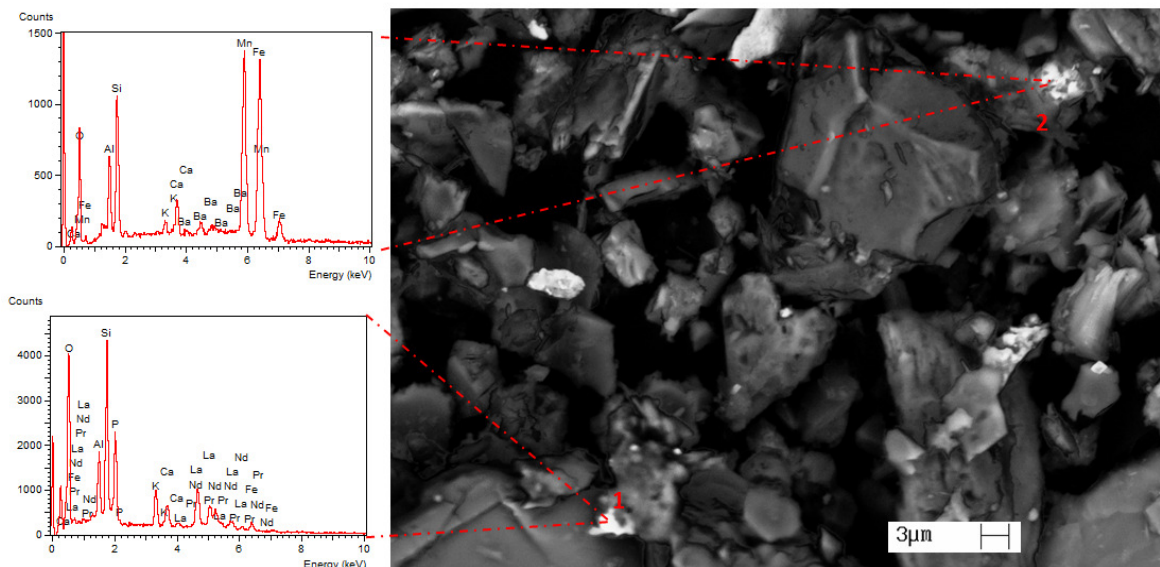
Além dos elementos anteriormente detectados, na porção magnética do material particulado em suspensão coletado em Eldorado (MPS-SS), também foi detectado o elemento prata (Ag). Esse elemento já havia sido detectado por Guimarães (2012) nos sedimentos do rio Ribeira de Iguape.



**Figura 29:** Imagem de MEV com enfoque na Ag presente na fração magnética da amostra MPS-SS e diagrama EDS.

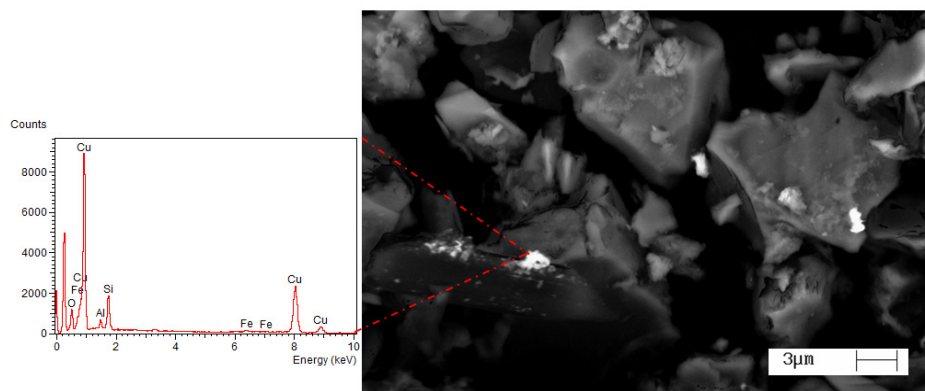
As Figuras 30 e 31 referem-se à porção total do material particulado coletado no porto de areia São Sebastião (MPS-SS) em Eldorado. A Figura 30 apresenta a ocorrência de terras raras: La, Nd e Pr (Ponto 1). Ainda na Figura 30, também foram detectados Fe, Ca, Mn, Al e Si (Ponto 2). Os elementos terras raras, já haviam sido detectados, tanto nos sedimentos do rio Ribeira de Iguape (GUIMARÃES, 2012) como nos rejeitos de mineração (RAIMONDI, 2014). O La e o Nd são elementos constituintes das rochas da região do Vale do Ribeira.





**Figura 30:** MEV/EDS da amostra total de material particulado em suspensão coletado em Iporanga.

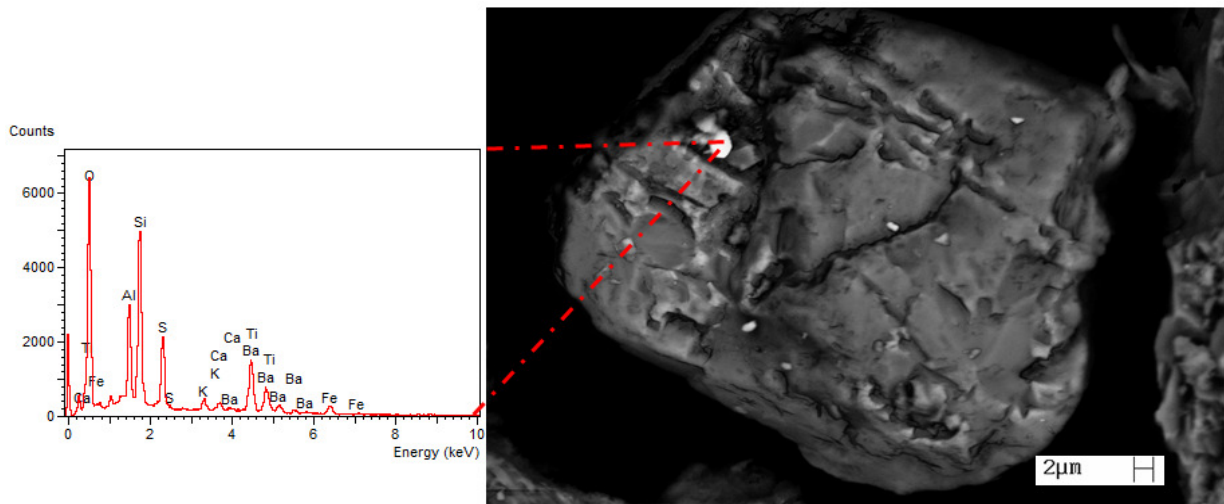
No material particulado em suspensão coletado em Eldorado (MPS-SS), também foi detectado o Cu (metal potencialmente tóxico), este está associado com Fe, Al e O (Figura 31).



**Figura 31:** Imagem de MEV na porção total da amostra MPS-SS e diagrama EDS com presença de Cu.

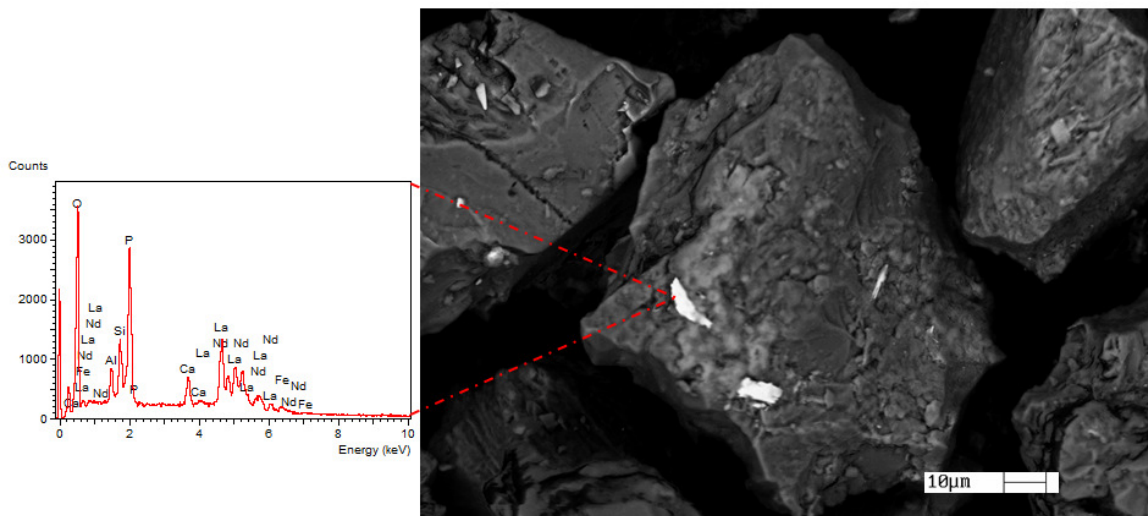
As Figuras 32 a 34 referem-se à porção total dos sedimentos de corrente coletados no porto de areia de São Sebastião (SC-SS) em Eldorado.

Na Figura 32, nota-se a presença de Ba, Ti, Fe, Ca, K, Si e Al, elementos já detectados na porção magnética desses sedimentos.



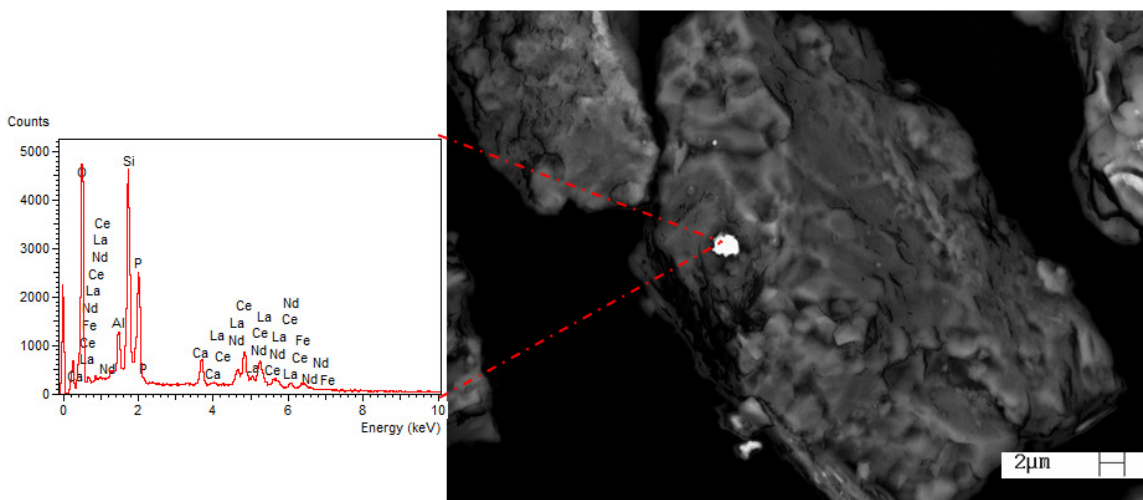
**Figura 32:** MEV/EDS da amostra total de sedimento de corrente coletado em Eldorado (SC-SS).

No espectro EDS da Figura 33, nota-se novamente a presença de elementos terras raras. Além das terras raras (La e Nd) também foi verificada a presença de P, Fe, Ca, Al e Si.



**Figura 33:** MEV/EDS da amostra total de sedimento de corrente coletado em Eldorado (SC-SS).

Na análise pontual realizada em um grão da amostra total de sedimento de corrente coletado em Eldorado, foi constatada a presença de Ce, que também é considerado um elemento terras raras, juntamente com La e Nd (Figura 34).



**Figura 34:** Imagem de MEV na porção total da amostra SC-SS com destaque para presença de Ce e diagrama EDS.

De maneira geral o Pb não foi identificado nessa análise (MEV/EDS), o que é compreensível uma vez que esta é uma análise de varredura, entretanto ele foi determinado em todas as amostras através da análise química que é mais precisa para esse tipo de confirmação.

Os Cu e Zn foram encontrados na porção magnética da amostra MPS-IP. Na porção total da amostra MPS-SS foi encontrado, apenas o Cu.

O Ca e Mg foram detectados em praticamente todas as amostras. Esses elementos compõem a dolomita que, junto com a calcita, são os minerais constituintes das rochas encaixantes (carbonatos) da região do Vale do Ribeira (FIGUEIREDO, 2000).

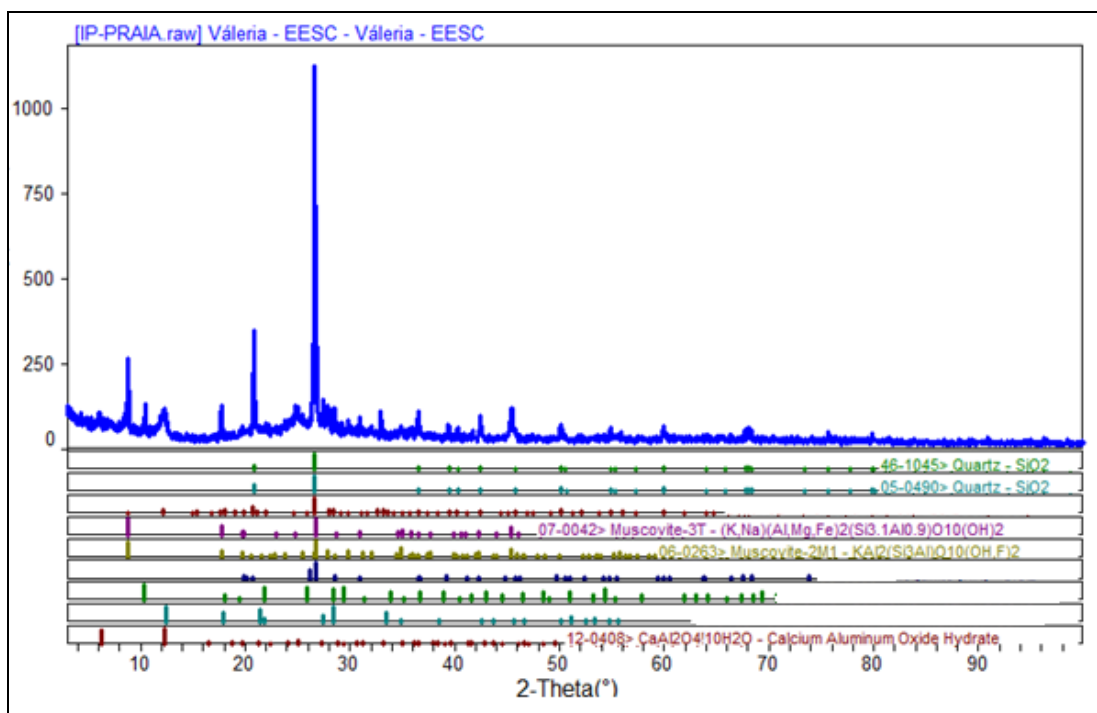
O quartzo também foi encontrado com frequência em todas as amostras investigadas. Segundo Figueiredo (2000), esse mineral compõem as rochas com mineralizações do tipo Perau, que são abundantemente presentes na região.

O Ba se fez presente nas amostras de fração magnética: SC-IP e MPS-IP, e na porção total da amostra SC-SS. O elemento encontra-se associado com a barita, e é muito comum nas minerações tipo Perau (GUIMARÃES, 2007).

A presença da magnetita, óxido de ferro, ocorreu em todas as amostras, e em alguns casos associadas a manganês.

## 6.6. DRX

Como complemento das análises realizadas nos sedimentos de corrente e no material particulado em suspensão, foram realizadas análises em DRX. As Figuras 35 a 38 exibem os difratogramas obtidos para os materiais particulados em suspensão e para os sedimentos de corrente, coletados em Iporanga e Eldorado, respectivamente.



**Figura 35:** DRX do material particulado em suspensão coletado em Iporanga (MPS-IP).



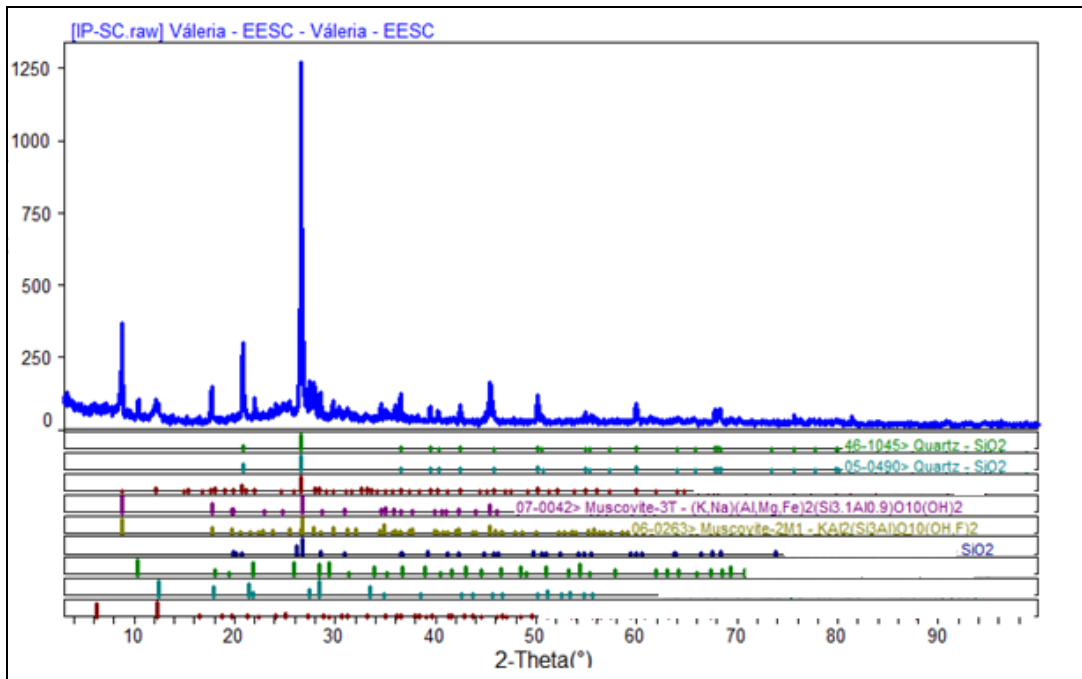


Figura 36: DRX do sedimento de corrente coletado em Iporanga (SC-IP).

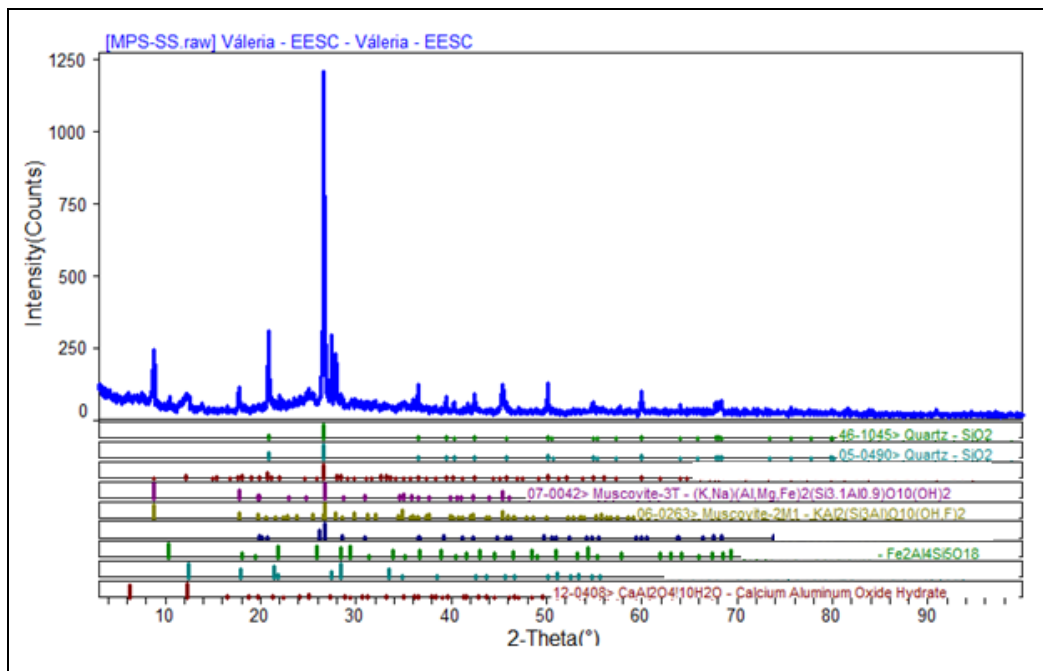
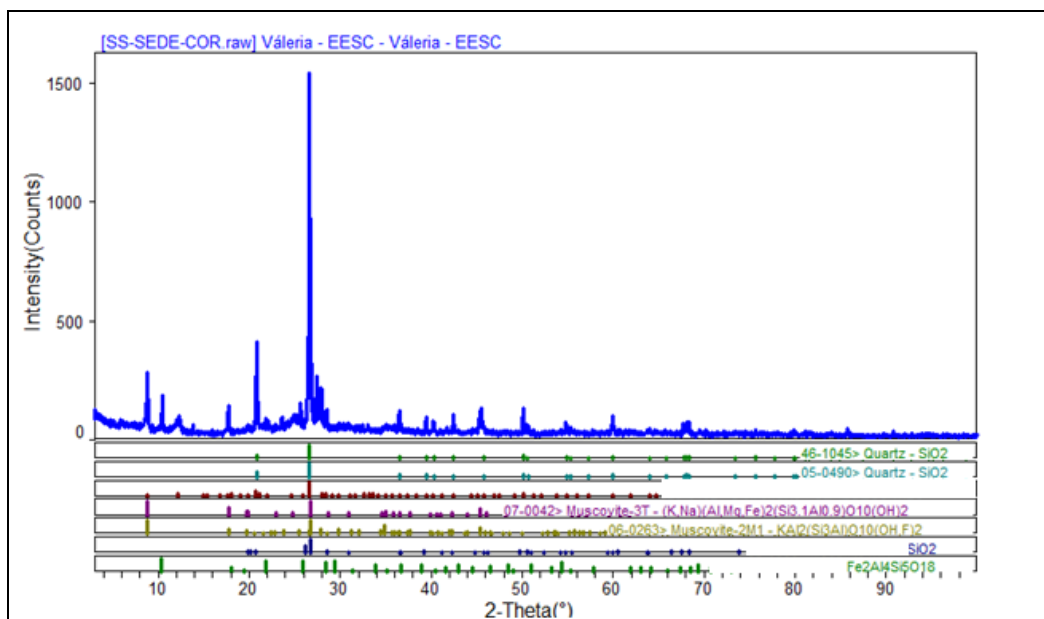


Figura 37: DRX do material particulado em suspensão coletado em Eldorado (MPS-SS).



**Figura 38:** DRX do sedimento de corrente coletado em Eldorado (SC-SS).

Como observado nos difratogramas apresentados nas Figuras 35 a 38, os principais constituintes dos sedimentos de corrente e do material particulado em suspensão, que foram detectados por DRX, são: quartzo, muscovita e silicato de alumínio e ferro. Esses resultados confirmam os espectros EDS obtidos nas análises realizadas em MEV/EDS, onde foram detectados, principalmente os seguintes elementos: Si, O, Fe, Al e K.

## 7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir:

- A) Tanto nos sedimentos de corrente como no material particulado em suspensão, as concentrações de Pb e Zn ultrapassaram o valor de *background* natural e o valor de referência TEL, indicando que os resíduos de mineração que foram lançados no rio Ribeira de Iguape por mais de 40 anos, ainda hoje apresentam concentrações, desses dois elementos, acima dos valores de referência nos pontos investigados;
- B) Nas análises realizadas em MEV/EDS, tanto na fração total dos sedimentos como na porção magnética, não foi possível identificar a presença dos resíduos de mineração, mas foram detectados grãos compostos por Zn e Cu, que são indicativos da presença da escória, pois a escória é composta por esses dois elementos, além de Fe e Pb;
- C) A faixa de pH encontrada nas amostras variou entre 6,1 e 6,9, tendendo a neutralidade. O pH influencia a solubilidade dos metais potencialmente tóxicos em meio aquoso, sendo que em condições alcalinas a precipitação dos metais é favorecida, e em meio ácido ocorre a solubilização desses metais. Na faixa de pH detectada nos sedimentos analisados, apesar de levemente ácida, ainda não ocorre solubilização dos metais, entretanto caso o pH diminua os metais fixados podem ser solubilizados e apresentar grande impacto no ecossistema e risco a vida. Dessa forma deve haver grande fiscalização em relação a despejos domésticos no rio que podem virar a alterar o pH;
- D) A matéria orgânica apresenta seus maiores índices no material particulado em suspensão, o que já era esperado já que este parâmetro está associado a sedimentos finos em função dos processos biológicos. Este índice de matéria orgânica no MPS indica a capacidade dos elementos potencialmente tóxicos serem transportados por longas distâncias a partir de interações com a MO.

Todavia essa condição não é definitiva e está sujeita a alterações conforme ocorram mudanças nas características do meio, principalmente pH, podendo assim haver solubilização e a dispersão da contaminação deixando esses elementos disponíveis novamente;

- E) A capacidade de troca catiônica (CTC) apresenta grande correlação com os índices de matéria orgânica, apresentando seus maiores índices também nas amostras do MPS. A análise confirma fixação dos metais através da associação entre os contaminantes metálicos que estejam na fase iônica e os sedimentos, bem como seu transporte e dispersão ao longo da bacia;
- F) A mineralogia obtida através das análises de MEV, e confirmada pela análise DRX apontam a relação entre os minerais identificados e sua litologia. Ou seja, as análises indicam a relação entre formações rochosas presentes na bacia e os sedimentos em estudo, bem como o índice de elementos contaminantes provenientes da região de mineração do Vale do Ribeira;
- G) De modo geral, ao longo dos anos a concentração de elementos contaminantes vem caindo quando comparada com estudos realizados anteriormente na bacia. Contudo essa queda é devida ao transporte e diluição desses elementos ao longo da bacia através de suas reações reversíveis, além da incorporação pelos organismos vivos. Os contaminantes apresentam-se fixados nos sedimentos de corrente e material particulado em suspensão, que apresenta certo grau de estabilidade, entretanto esta estabilidade não é definitiva estando condicionada a alterações no meio. Ainda assim, o grau de contaminação por elementos metálicos é acentuado, já que os elementos apresentam valores acima do *background* e dos valores TEL, chegando, em alguns casos, a superar os valores PEL que apresentam maior risco ao ecossistema;
- H) O método de caracterização geológica e geoquímica dos sedimentos do rio Ribeira de Iguape nos municípios de Eldorado e Iporanga cumpriu o papel de encontrar indícios de escória, através de análise qualitativa, e mensurar o nível de contaminação através de análises quantitativas e qualitativas.

## **8. RECOMENDAÇÕES**

Recomenda-se a continuidade dos estudos de monitoramento da contaminação na região, no intuito de identificar o desenvolvimento da contaminação por metais ao longo do tempo. Sobretudo, em um momento que a captação das águas para abastecimento humano da região do Vale do Ribeira vem sendo cogitada na Política Estadual de Recursos Hídricos, agravada pela crise hídrica do Estado de São Paulo. Ao mesmo tempo, os estudos se fazem importantes em um momento que as atividades mineradoras se projetam à exploração de novas áreas no país, com destaque para a região Amazônica e terras indígenas. Estudos e conhecimento acerca do tema podem auxiliar na prevenção de contaminação e efeitos adversos ao meio ambiente, bem como embasar a tomada de decisão de lugares para sediarem empreendimentos mineradores.

Recomenda-se a fiscalização de lançamentos de efluentes no rio Ribeira de Iguape, ou de outros elementos que possam alterar seu pH e propiciar a solubilização dos elementos metálicos. Esses fatores podem tornar os contaminantes novamente disponíveis para o ambiente.

A discussão de uma política para desativação de empreendimentos mineradores associados a seu licenciamento é fundamental, para se evitar a contaminação dos recursos hídricos, de modo complementar a política de lançamentos de efluentes em corpos receptores.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLOWAY, B. J; AYERS, D. C. **Chemical principles of environmental pollution.** 2<sup>a</sup> ed. CRC Press, 395p.1996.
- ANDRADE, M. G; MELO, V. F.; SOUZA, L. C. P.; GABARDO J.; REISSMANN C. B. **Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. II – Formas e disponibilidade para plantas.**p.1889-1897. 2009.
- BOSCOV, M. E. G. **Geotecnia Ambiental.** São Paulo. Oficina dos Textos, 2008. 1<sup>o</sup> Edição
- 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.
- BOURG, A. C. M. **Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility.** In: SALOMONS, W.; FORSTNER, U.; MADER, P. (eds.) Heavy metals: problems and solutions. New York. Springer Verlag. p.19-31. 1995.
- 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 27/07/14.
- 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 de recursos hídricos da UGRHI 11: Ano base 2011.** Publicação, Março, 2013.
- 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.

- 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.
- 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, n 7, 1820- 1830, 2008.
- COTRIM, M. E. B. **Avaliação da qualidade da água na Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape com vistas ao abastecimento público.** Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006
- 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\\_i\\_guape.htm](http://www.dae.sp.gov.br/acervopesquisa/relatorios/revista/raee9904/ribeira_do_i_guape.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 Doutorado – Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 1996.
- DIAS, E. G. C. S. **Avaliação de Impacto Ambiental de projetos de mineração nos estado de São Paulo: A etapa de acompanhamento.** Tese de doutorado – Departamento de Engenharia de Minas, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 283p. 2001.
- DINELLI, E.; TATEO, F. **Factors controlling heavy-metal dispersion in mining areas: the case of Vigonzano (northern Italy), a Fe-Cu sulfide deposit associated with ophiolitic rocks.** Environmental Geology. 40 : 1138-1150. 2001.
- 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. **Minérios e ambiente**. Campinas, SP. Editora da Unicamp, 2000. Coleção Livro Texto.
- 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.
- GIBBS, R. J. **Mechanisms of trace metal transport in rivers**. Science, vol.180. P.71-73. 1973.
- GUIMARÃES, E. P. C. **Avaliação da disponibilidade e toxicidade de metais no rio Ribeira de Iguape: Comparação entre dois períodos pluviométricos distintos**. Trabalho de Conclusão de Curso. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP. 2012.
- GUIMARÃES, V. **Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécie biomonitora rio Ribeira de Iguape – SP**. Tese de Doutorado – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 160p. 2007.
- GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. **Associação de resíduos da metalurgia com sedimentos em suspensão – Rio Ribeira de Iguape**. Revista Geologia USP. Série Científica. São Paulo. v.8 (2), p.1-10, 2008a.
- 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, 2008b.
- GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. **Metais pesados em sedimentos aluvionares e em moluscos asiáticos (Corbicula fluminea) – Rio Ribeira de Iguape – Brasil**. XIV Semana de Geoquímica & VII Congresso dos Países de Língua Portuguesa. Portugal. v. 2. Aveiro, 2005.
- IBRAM - INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. Departamento Nacional de Produção Mineral Portaria nº 237/2001. **Normas Reguladoras de Mineração (NRM) Disponível** em: <http://www.ibram.org.br/sites/700/784/00000806.pdf>. Acesso em: 27/07/14.



- IBRAM - INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Informações e Análise da Economia Mineral Brasileira, 2012.** 7ª Edição. Disponível em <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00002806.pdf>Acesso em: 06/08/13
- IBRAM - INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Relatório Anual Julho 2012-Junho 2013.**Disponível em <http://www.ibram.org.br/sites/1400/1457/00000383.pdf> Acesso em: 06/08/13
- JAIN, K. C.; RAM, D. **Adsorption of lead and zinc on bed sediments of the river Kali.Wat. Rev.** Elsevier Science. Vol 31.Nº1. p. 154-162. 1997.
- KWONG, Y. T. J.; ROOTS, C. F.; ROACH , P.; KETTLEY, W. **Post-mine metal transport and attenuation in the Keno Hill Mining District, Central Yukon, Canada, Environmental Geology.** Springer –Verlag. v. 30, n. 1/2, p. 98-107. 1997.
- LOPES, I. Jr. **Atlas geoquímico do Vale do Ribeira: geoquímica dos sedimentos ativos de corrente.** São Paulo: CPRM, 77p. 2005.
- MANZINI, E; VERZZOLI, C. **O desenvolvimento de produtos sustentáveis.** São Paulo, Editora da USP – EDUSP, 2008.
- MELO, V. F.; ANDRADE, M. A.; BATISTA, A. H.; FAVARETTO, N.; GRASSI, M. T.; CAMPOS, M. S. **Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais.**Química Nova. vol. 35.Nº1.P.22-29. 2012.
- 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 Ribera Valley, southeastern Brazil.** Terra. 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 límnicoAnodontitestenebricosus.** Tese de Especialização – Campus Experimental do Litoral Paulista, Universidade Estadual Paulista, São Vicente, 2011.

- OLIVI, P.; COSTA, C. R.; BOTTA, C. M. R.; ESPINHADOLA, E. L. G. **A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação.** Química Nova. vol.31. nº7. p.1820-1830. 2008.
- PACCOLA, N. C. **A mineração do granito e o conflito sócio-ambiental: estudo de caso em uma área entre os municípios de Itu e Cabreúva (SP).** Tese de Mestrado – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 93p. 2005.
- RAIMONDI, I. M. **Estudo e caracterização geológica e geotécnica de rejeitos da mineração – Adrianópolis (PR).** Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP. 2014.
- RODRIGUES, V. G. S.; FUJIKAWA, A.; ABESSA, D. M. S.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; SÍGOLO, J. B. **Uso do bivalve límico *Anodontitenebricosus* (LEA, 1834) no biomonitoramento de metais do rio Ribeira de Iguape.** Química Nova. vol. 35.nº 03. p. 454-460. 2012.
- 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
- SACHS, I. **Caminhos para o desenvolvimento Sustentável.** São Paulo, Editora Geramond, 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.; STIGLIANI, W. M. **Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments.** Berlin. Springer-Verlag. Heidelberg. p.87-100. 1995.
- SANCEZ, L. E. **Desengenharia: O passivo ambiental na desativação de empreendimentos industriais.** São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo - EDUSP, 2001
- SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas: Aplicadas às argilas brasileiras.** São Paulo, SP. Editora Edgard Blücher, 1992. Volume 1.

SESA - SECRETARIA DE ESTADO DA SAÚDE DO PARANÁ. **Avaliação de risco à saúde humana por exposição aos resíduos da PLUMBUM no município de Adrianópolis – PR. Paraná. 2008.** Ministério da Saúde e Secretária do Estado de Curitiba. Disponível em: [http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/avaliacao\\_risco\\_adrianopolis\\_parana\\_08.pdf](http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/avaliacao_risco_adrianopolis_parana_08.pdf). Acesso em:05/03/11.

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.

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.

WRIGHT, P.; MASON, C. F. **Spatial and seasonal variation in heavy metals in the sediments and biota of two adjacent estuaries, the Orwell and the Stour, in eastern England.** Journal of The Science of the Total Environment , Elsevier Science. V.226. p.139-156. 1999.