

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
CENTRO DE ESTUDOS GERAIS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS (GEOQUÍMICA AMBIENTAL)**

**LUZIA CRISTINA VALENTE RODRIGUES**

**ESTUDO DA DISPONIBILIDADE QUÍMICA DE CHUMBO E ARSÊNIO EM  
SEDIMENTOS DE CORRENTE E COLUNAS DE SEDIMENTOS NO VALE DO  
RIBEIRA - SP**

**Niterói**

**2008**

LUZIA CRISTINA VALENTE RODRIGUES

ESTUDO DA DISPONIBILIDADE QUÍMICA DE CHUMBO E ARSÊNIO EM  
SEDIMENTOS DE CORRENTE E COLUNAS DE SEDIMENTOS NO VALE DO  
RIBEIRA – SP

Tese apresentada ao Curso de Pós –  
Graduação em Geociências da  
Universidade Federal Fluminense,  
como requisito parcial para obtenção  
do título de Doutor. Área de  
concentração Geoquímica Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. RICARDO ERTHAL SANTELLI

Co-Orientador: Dr. JOÃO HENRIQUE LARIZZATTI

Niterói

2008

R696 Rodrigues, Luzia Cristina Valente.

Estudo da disponibilidade química de chumbo e arsênio em sedimentos de corrente e colunas de sedimentos no Vale do Ribeira – SP. / Luzia Cristina Valente Rodrigues. –. Niterói: [s.n.], 2008.

133 f.: il. ; 30 cm.

Tese (Doutorado em Geociências - Geoquímica ambiental) Universidade Federal Fluminense, 2008. Orientador: Prof. Dr. Ricardo Erthal Santelli. Co-Orientador: Prof. Dr. João Henrique Larizzatti.

1. Hidrologia. 2. Análise Geoquímica. 3. Sedimento.  
4. Vale Do Riberira (SP). 5. Tese. 6. Produção Intelectual. 7. Título.

CDD 551.483098153

LUZIA CRISTINA VALENTE RODRIGUES

ESTUDO DA DISPONIBILIDADE QUÍMICA DE CHUMBO E ARSÊNIO EM  
SEDIMENTOS DE CORRENTE E COLUNAS DE SEDIMENTOS NO VALE DO  
RIBEIRA – SP

Tese apresentada ao Curso de Pós –  
Graduação em Geociências da  
Universidade Federal Fluminense,  
como requisito parcial para obtenção  
do título de Doutor. Área de  
concentração Geoquímica Ambiental.

Aprovada em abril 2008.

BANCA EXAMINADORA.

---

Prof. Dr. RICARDO ERTHAL SANTELLI / UFF. Orientador

---

Prof. Dr. JOÃO HENRIQUE LARIZZATTI. Co – orientador

---

Profª Drª ISABEL MARIA MOREIRA NETO / PUC-RIO

---

Prof. Dr. JOHN EDMUND LEWIS MADDOCK / UFF

---

Prof. Dr. WANILSON LUIZ SILVA / UNICAMP

---

Prof. Dr. RENATO CAMPELLO CORDEIRO / UFF

## **DEDICATÓRIA**

**Aos meus pais Roberto e Thereza por tudo que sou e pelo amor dedicado, ao meu marido e companheiro de todas as horas Ricardo e a minha filha Juliana que é a razão de minha vida.**

## AGRADECIMENTOS

Acima de tudo a Deus.

A minha família meu maior alicerce.

Ao Professor Santelli pela orientação e amizade.

Ao João pela Co-Orientação e amizade.

A Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais e a Universidade Federal Fluminense pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Dr. Fernando Carvalho pelo apoio e incentivo.

Ao Dr. Sabino Lougrécio pelo apoio e incentivo.

Aos técnicos do LAMIN, Gerda, Athadeu, Vera, Gelson, pela ajuda técnica oferecida.

Aos técnicos da DIGEOP, Patrícia e Elaine pela ajuda no processamento dos dados.

Ao CETEM pela oportunidade em realizar as análises.

Ao Dr. Arnaldo pelo apoio.

Aos técnicos do CETEM,

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

## RESUMO

O trabalho teve como objetivo analisar a disponibilidade química do chumbo e do arsênio em sedimentos de corrente e em colunas de sedimento no Vale do Ribeira, S.P. A área escolhida exibe solos ricos em Pb e As, derivados do intemperismo de rochas metassedimentares e metabásicas, hospedeiras de mineralizações de ouro e sulfetos. Essa região abrigou várias minas de chumbo, zinco e prata, que estiveram em operação durante longos períodos do século passado, e uma refinaria, Plumbum, localizada na zona rural de Adrianópolis, ativa de 1945 a 1995. Foram escolhidas duas áreas de estudo para a realização deste trabalho: a área 1, localizada próxima à fonte de contaminação, onde foram coletados os sedimentos de corrente entre Itaoca e Sete Barras; e a área 2, mais afastada das fontes de contaminação, onde foram coletadas as sete colunas de sedimentos, com profundidade de 30 cm, localizadas entre as cidades de Registro até Iguape. As concentrações totais de óxidos maiores e elementos traços foram determinadas por FRX, onde a  $\text{SiO}_2$  foi o principal óxido encontrado. Os resultados obtidos por DRX revelaram a presença de quartzo, microclina, montmorilonita, caulinita e menores quantidades muscovita. Foram realizados testes de extração seletiva, utilizando-se de extratores específicos para cada fração estudada. As frações líquidas obtidas das extrações foram analisadas por método espectrométrico baseado em ICP-OES. Os dados de extração seletiva obtidos neste estudo sugerem que a fração mais representativa é a fração 2, relacionada aos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, seguidas da fração 3, que está associada à matéria orgânica. A maioria dos resultados obtidos para a fração 1 foram inferiores aos limites de detecção da técnica utilizada para determinação do Pb e do As.

Os dados de extração seletiva obtidos neste estudo sugerem que apenas a determinação das concentrações totais de Pb e As em sedimentos não são suficientes para o gerenciamento de áreas contaminadas. Apesar de trabalhos anteriores terem mostrado que, nas presentes condições, as águas dos rios locais não estão contaminadas, recomenda-se que nessas áreas de solos e sedimentos ricos em As e Pb sejam realizados mais estudos para determinar o potencial tóxico desses elementos disponíveis para a biota.

**Palavras chave:** Sedimento, Chumbo, Arsênio, Extração Seqüencial, Disponibilidade Química.

## ABSTRACT

The purpose of this study was to access the relative disponibility of Pb and As soils and sediments of Ribeira Valley, Southeastern Brazil. Lead and Arsenic soils occur in this area and, since the metal contents in these soils increase with depth, they may originate from chemical weathering of underneath meta-sedimentary and basic subvolcanic rocks which host gold-sulfide vein zones. In this place, there were many Pb, zinc and silver active mines (during sometime in the last century) and a Plumbum refinery, in the country side of Adrianópolis (1945 – 1995). It was choosen two different places of study: the first area – near from the infected source (between Itaoca and Sete Barras) – and the second area – farest from the infected source, where seven columns of sediments were obtained with depth (between Registro and Iguape). The final concentration of bigger oxide and elements was obtained from FRX and showed Sio<sub>2</sub> as the main oxide there. The DRX results pointed out a quantity of quartzo, microcline and less than the others muscovite. Tests of selective drawing were done, using specific machines for each one. The liquid part obtained was analised by ICP-OES. The results of selective drawing prompt the second part as the most representative one, related to iron and manganese oxides and hydroxides. And after this one, the third part associated to organic material. The majority of the results from the first part was less than the limits used in the determination of Pb and As.

The information about selective drawing prompt that, only the total concentration of Pb and As in sediments are not enough for the management of the infected source. In spite of other studies show a not-infected river water in this situation, it would be good more studies to determine the toxic potential of Pb and As sediments.

**Keywords:** Sediment, lead, arsenic, sequential extraction, chemical availability.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 – Representação dos horizontes de um perfil de solo .....	18
Figura 02 – Esquema representativo de elementos em estuários .....	27
Figura 03 – Formas químicas do arsênio e suas transformações no solo .....	37
Figura 04 – Foto do espectômetro de emissão .....	48
Figura 05 - Diagrama esquemático de um de plasma de argônio.....	49
Figura 06 - Representação da emissão atômica .....	50
Figura 07 – Área da Bacia Hidrográfica Ribeira Iguape .....	53
Figura 08 – Foto de parte das instalações da empresa Plumbum com empilhamento de escória.....	54
Figura 09 – Foto do empilhamento do rejeito junto a estrada que margeia o Rio Ribeira .....	55
Figura 10 – Mapa Geológico da Região estudada .....	57
Figura 11– Mapa de baixa densidade de sedimento de corrente arsênio na fração menor que 180 $\mu$ m .....	60
Figura 12 – Mapa de baixa densidade de sedimento de corrente para chumbo na fração menor que 180 $\mu$ m .....	61
Figura 13 – Mapa de baixa densidade de sedimento de corrente para chumbo na fração menor que 63 $\mu$ m .....	62
Figura 14 – Mapa de baixa densidade de sedimento de corrente para chumbo na fração menor que 180 $\mu$ m .....	63
Figura 15 – Localização dos pontos da área 1 e 2 .....	66
Figura 16 – Fotos mostrando a coleta de sedimentos na área 2 .....	67
Figura 17 – Fluxograma da Extração Seqüencial em sedimentos baseada no método BCR. ....	70
Figura 18 – Sub-bacias que apresentam maior concentração total de As e Pb no Vale do Ribeira .....	74
Figura 19 – Recorte da imagem de geocover da localização dos pontos de coleta das amostras da área 1 .....	77
Figura 20 – Recorte de imagem geocover dos pontos 300, 301 e 302, localizados próximo ao estuário .....	78
Figura 21 – Recorte da imagem geocover do ponto303, localizado na calha do Rio Ribeira de Iguape .....	79

Figura 22 – Recorte de imagem geocover dos pontos 304 (localizado meandro abandonado do rio) e 305 (localizado na calha do rio) .....	79
Figura 23 – Recorte de imagem Geocover do ponto 306 (localizado num meandro abandonado do rio) .....	80
Figura 24 – Distribuição das três frações estudadas para amostras da área 1 em duas granulometrias diferentes, 177 $\mu\text{m}$ e 63 $\mu\text{m}$ .....	82
Figura 25 – Distribuição das três frações da extração seqüencial realizada nos perfis da área 2 .....	91
Figura 26 – Perfis de concentração de Pb e As em função da profundidade em colunas de sedimentos coletadas da amostra 300 na região estuarina da área 2. ....	93
Figura 27 – Perfis de concentração de Pb e As em função da profundidade em colunas de sedimentos coletadas da amostra 301 na região estuarina da área 2....	94
Figura 28 – Perfis de concentração de Pb e As em função da profundidade em colunas de sedimentos coletadas da amostra 302 na região estuarina da área 2 ..	95
Figura 29 – Perfis de concentração de Pb e As em função da profundidade em colunas de sedimentos coletadas da amostra 303 na calha do Rio Ribeira de Iguape da área 2 .....	96
Figura 30 – Perfis de concentração de Pb e As em função da profundidade em colunas de sedimentos coletadas da amostra 304 num meandro abandonado do Rio Ribeira de Iguape .....	97
Figura 31 – Perfis de concentração de Pb e As em função da profundidade em colunas de sedimentos coletadas da amostra 305 na calha do Rio Ribeira de Iguape da área 2.....	98
Figura 32 – Perfis de concentração de Pb e As em função da profundidade em colunas de sedimentos coletadas da amostra 306 num meandro abandonado do Rio Ribeira de Iguape.....	99

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Processos de transporte de contaminantes .....	20
Tabela 02 - Características principais da geologia da região do Vale do Ribeira ....	55
Tabela 03 – Coordenads dos pontos de amostragem (coordenads UTM) .....	66
Tabela 04 – Parâmetros instrumentais utilizados para determinação de Pb, As, Fe, Mn e Ca .....	71
Tabela 05 – Comprimentos de onda utilizados para determinação de Pb, As, Fe, Mn, Ca .....	71
Tabela 06 – Resultados obtidos utilizando procedimento de extração seqüencial recomendado pelo BCR para o Pb na área 1. Resultados em mg kg <sup>-1</sup> .....	80
Tabela 07 – Resultados obtidos utilizando procedimento de extração seqüencial recomendado pelo BCR para o As na área 1. Resultados em mg kg <sup>-1</sup> .....	81
Tabela 08 – Compilação dos resultados obtidos por DRX na área 2.....	87
Tabela 09 – Resultados obtidos na determinação da composição química de sedimentos por FRX. Resultados em %. .....	89
Tabela 10 – Resultados obtidos na determinação de As e Pb por ICP OES nas frações 1,2 e 3 das colunas de sedimento coletadas na área 2. Resultados em mg kg <sup>-1</sup> .....	92

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2 REVISÃO DE TEORIA</b> .....	16
2.1 COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS .....	16
2.2 SOLOS E SEDIMENTOS .....	18
<b>2.2.1 Solos</b> .....	18
<b>2.2.2 Sedimentos</b> .....	19
2.3 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES .....	19
<b>2.3.1 Processos Físicos</b> .....	20
2.3.1.1 Advecção .....	20
2.3.1.2 Dispersão .....	20
<b>2.3.2 Processos Químicos</b> .....	21
2.3.2.1 Mecanismos de adsorção de metais em solos e sedimentos .....	23
2.4 TRANSPORTE DE POLUENTES EM SISTEMAS ESTUARINOS .....	25
2.5 MOBILIDADE DOS METAIS NOS SOLOS E SEDIMENTOS .....	28
2.6 O CHUMBO .....	30
<b>2.6.1 O chumbo no Ambiente</b> .....	30
<b>2.6.2 Toxicologia do Chumbo</b> .....	31
2.7 O ARSÊNIO .....	33
<b>2.7.1 Minerais do Arsênio</b> .....	34
<b>2.7.2 O Arsênio no Ambiente</b> .....	36
<b>2.7.3 Toxidez do Arsênio</b> .....	37
2.8 REVISÃO DOS TRABALHOS NO VALE DO RIBEIRA .....	38
2.9 TÉCNICAS ANALÍTICAS .....	42
<b>2.9.1 Difração de Raio X</b> .....	42
<b>2.9.2 Fluorescência de Raio X</b> .....	43
<b>2.9.3 Extração Seqüencial em sedimentos</b> .....	44
2.9.3.1 Determinação de As e Pb por ICP OES .....	48
2.9.3.1.1 A formação e estabilização do plasma .....	48
2.9.3.1.2 Introdução e excitação dos elementos .....	49
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	51

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	51
<b>4 ÁREA DE ESTUDO .....</b>	<b>52</b>
4.1 VALE DO RIBEIRA .....	52
<b>4.1.1 Mineralizações do Vale do Ribeira .....</b>	<b>53</b>
4.1.1.1 Histórico .....	53
<b>4.1.2 Geologia do Vale do Ribeira .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1.3 Hidrologia .....</b>	<b>57</b>
4.2 O MAPEAMENTO GEOQUÍMICO E GEOAMBIENTAL .....	58
<b>4.2.1 Mapeamento geoquímico de baixa densidade .....</b>	<b>58</b>
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>64</b>
5.1 INTRODUÇÃO .....	64
5.2 MATERIAIS ESTUDADOS .....	65
<b>5.2.1 Sedimentos de Corrente e colunas de sedimento .....</b>	<b>65</b>
5.3 AMOSTRAGEM E MÉTODOS DE ANÁLISE .....	65
<b>5.3.1 Amostragem .....</b>	<b>65</b>
<b>5.3.2 Análise Mineralógica .....</b>	<b>67</b>
<b>5.3.3 Composição Mineralógica .....</b>	<b>68</b>
<b>5.3.4 Preparação das amostras para as análises químicas .....</b>	<b>68</b>
5.3.4.1 Técnica de Extrações Seqüenciais .....	69
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>72</b>
6.1 RESULTADOS DO PROJETO “PAISAGENS GEOQUÍMICA DO VALE DO RIBEIRA” .....	72
<b>6.1.1 Níveis de Exposição Humana .....</b>	<b>74</b>
6.2 INFLUÊNCIA DO RELEVO .....	75
<b>6.2.1 Caracterização das duas áreas de estudo .....</b>	<b>77</b>
6.3 RESULTADOS OBTIDOS NA ÁREA 1.....	80
6.4 RESULTADOS OBTIDOS NA ÁREA 2 .....	83
<b>6.4.1 Resultados Extrações Seqüenciais .....</b>	<b>90</b>
6.4.1.1 Resultados das extrações seqüenciais da amostra 300 da área 2 .....	93
6.4.1.2 Resultados das extrações seqüenciais da amostra 301 da área 2 .....	94
6.4.1.3 Resultados das extrações seqüenciais da amostra 302 da área 2 .....	95
6.4.1.4 Resultados das extrações seqüenciais da amostra 303 da área 2 .....	96
6.4.1.5 Resultados das extrações seqüenciais da amostra 304 da área 2 .....	96
6.4.1.6 Resultados das extrações seqüenciais da amostra 305 da área 2 .....	97

6.4.1.7 Resultados das extrações seqüenciais da amostra 306 da área 2 .....	98
<b>7 CONCLUSÕES</b> .....	100
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	102
<b>9 ANEXOS</b> .....	112





## **1 INTRODUÇÃO**

O Vale do Ribeira foi cenário de uma intensa atividade de mineração e refino de metais até 1996, quando a empresa Plumbum e as últimas minas de chumbo fecharam, deixando um enorme passivo ambiental. Por isso é que essa região tornou-se alvo de diversos trabalhos relacionados a contaminação por metais, principalmente chumbo e arsênio. Foram realizados em toda a região das bacias hidrográficas do Vale do Ribeira inúmeros estudos, que envolveram inclusive um projeto da FAPESP que realizou um levantamento geoquímico de baixa densidade dos sedimentos de corrente, gerando mapas temáticos para vários elementos e sua dispersão ao longo do Vale, foram realizadas muitas Teses e dissertações envolvendo o tema. O Vale do Ribeira também é conhecido como uma região que apresenta baixos indicadores de renda e desenvolvimento humano em um total de 32 municípios onde residem, aproximadamente, 500.000 habitantes. Além disso, a região hospeda parte significativa dos remanescentes da Mata Atlântica, devido ao fato do rio Ribeira Iguape e seus afluentes constituírem um significativo reservatório de água doce.

No entanto, nos diversos trabalhos realizados não foram encontrados no corpo d'água concentrações Pb e As acima do permitido pela legislação. Foram determinadas quantidades elevadas de alguns metais entre eles o chumbo e o metalóide arsênio nos solos e sedimentos de algumas regiões do vale.

A presença de concentrações elevadas de determinados metais não é suficiente para indicar os riscos reais à saúde humana, pois esses metais quando

encontrados em solos e sedimentos encontram-se totalmente ou parcialmente imobilizados, dificultando assim a sua condição de se tornar disponíveis ao meio.

A mobilidade de metais em solo ocorre em função de vários parâmetros, e os principais são os seguintes: pH, Eh (potencial redox), potencial iônico do próprio metal (carga / raio iônico), presença de óxidos de Fe-Mn, presença de matéria orgânica e argilas. A variação no pH e no Eh pode fazer com que os óxidos de Fe-Mn fiquem aptos a capturar ou adsorver elementos com os quais entrem em contato. As argilas realizam troca iônica e esta capacidade está relacionada com a solubilidade de elementos em solução e o pH do meio. A matéria orgânica pode formar complexos organometálicos e quelatos solúveis com metais e arsênio. Elementos com potencial iônico baixo são solúveis como simples cátions. No entanto, elementos com potenciais iônicos muito positivos atraem o oxigênio e formam oxianions solúveis (LICHT, 1998), e outros com potenciais iônicos intermediários para altos tendem a precipitar como hidróxidos.

Tal fato só ocorrerá sob condições próprias (mudanças de pH, salinidade, temperatura e potencial redox). Portanto, torna-se fundamental um estudo do tipo de mineral, ou seja da capacidade de retenção cristalina, bem como tais mudanças mencionadas anteriormente poderão afetar a disponibilidade desses metais para a coluna d' água e conseqüentemente para biota.

O conhecimento da distribuição de metais e da especiação são essenciais para o entendimento da interação química solo-metal (MATTIGOD & PAGE, 1983). A quantidade total de metais nos solos e sedimentos está distribuída em diferentes frações. Os metais podem estar presentes como íons-livres, como complexos organo-minerais solúveis ou adsorvidos às partículas dos solos e sedimentos. Para determinar e avaliar em quais frações o metal se encontra, pode-se utilizar o método de extrações seqüenciais.

Nas últimas décadas vários procedimentos de extração parcial de metais das matrizes sedimentares foram desenvolvidos com o objetivo de estabelecer as associações dos elementos traço com fases específicas (TESSIER et al. 1979, CHEN 1992, LI et al. 1994, USERO et al. 1998, entre outros). A capacidade de simular as diferentes condições ambientais (ácido, alcalino, oxidante ou redutor) em contato com a fase sólida em solos e sedimentos faz dos métodos de extração seqüencial ou seletiva uma ferramenta muito útil na caracterização do

comportamento químico (mobilidade, solubilidade, biodisponibilidade e toxicidade) dos elementos traço no meio ambiente.

A quantidade de metais disponíveis nos solos e sedimentos estão reguladas, em parte, pela troca iônica. Diversos pesquisadores admitem que a troca catiônica e a formação de quelatos com a matéria orgânica são os principais processos que facilitam a disponibilidade dos metais e o grau do impacto ambiental causado pelos mesmos. Os procedimentos de lixiviação parcial e extração total de metais em solos e sedimentos de corrente visam principalmente estabelecer a fração biodisponível ou facilmente trocável em função de variáveis físico-químicas do ambiente.

Os metais-traço extraídos nas chamadas frações trocáveis, constituem uma importante parte dos elementos-traço potencialmente disponíveis, devendo ser considerados como uma estimativa da biodisponibilidade. Segundo diversos autores (TESSIER et al., 1979; RAURET, 1998; LI e THORNTON, 2001, POLKOWSKA-MOTRENKO et al., 2000; POYKIO, 2002) extratos destas soluções liberam metais associados aos compostos orgânicos e de enxofre e hidróxidos de Fe e Mn. Em condições naturais os elementos associados a estes compostos e hidróxidos podem ser liberados em solução se as condições de potencial redox do ambiente forem modificadas.

Por tudo isso torna-se muito importante conhecer em quais frações e em que quantidades esses elementos estão retidos, bem como em que condição eles poderão ser disponibilizados para o corpo d'água e a biota.

## 2 REVISÃO DA TEORIA

### 2.1 COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

Os elementos considerados poluentes, ou seja, aqueles elementos que de alguma forma chegam à cadeia alimentar na qual o homem é consumidor final, e que têm possibilidade de se encontrar com níveis considerados tóxicos nesta área mineira podem ser encontrados alguns desses elementos, como por exemplo: Ag, As, Cd, Cu, Hg, In, Ni, Pb, S, Sb, Se e Zn. Estes elementos podem ser aqui encontrados por fazerem parte da estrutura dos principais minerais constituintes da paragénese das jazidas (GASPAR, 2002; SERRANTI *et al.*, 2002) e por se encontrarem entre os elementos típicos destas mineralizações além de serem prejudiciais ao ambiente superficial (ALLOWAY *et al.*, 1994; SPARKS, 1995).

Os elementos químicos libertados do ambiente geoquímico primário (rochas, mineralizações, etc.) dispersam-se no ambiente secundário, ou seja, nos solos, águas e sedimentos, podendo os mais móveis entrarem no ciclo biogeoquímico.

Os processos através dos quais se dá a transferência dos elementos entre os ambientes primário e o secundário são muito diversos. Estes processos dependem das características de cada elemento, da natureza do ambiente primário e, do meio onde se inserem. Dentre os fatores atuantes incluem-se: precipitação, temperatura, topografia, propriedades físicas e químicas das rochas, pH, reações redox, atividade bacteriana, atividade humana, etc.

Além disso, sendo os elementos químicos transferidos para os solos, sedimentos e para as águas podem acabar por ser absorvidos pelas plantas e por outros organismos, e deste modo influenciar e/ou modificar não só o teor dos elementos naqueles compartimentos físicos, mas levar à sua acumulação no compartimento biológico.

Um dos meios estudados são os **sedimentos**, normalmente, apresentam comportamento distinto quanto à adsorção, transporte e libertação dos elementos, pois a concentração dos mesmos, depende das condições de pH e de Eh da água.

Segundo BRADLEY *et al.* (1982) o magnésio, por exemplo, tende a ser mais fortemente diluído, comparado com o cálcio, quando o curso de água apresenta um aumento de vazão. O autor diz ainda relativamente a um conjunto de elementos como Pb, Zn, Cd, Fe, S e P que a concentração dos metais diminui com o aumento da vazão do curso de água, devendo-se este fato ao efeito de “diluição” provocado por sedimento limpo, enquanto a adsorção e coprecipitação pelos complexos de ferro ou manganês parecem ajudar a “conter” o percurso de outros metais como o Pb e Zn. Assim, aparentemente, o regime de transporte tem também um papel importante na composição química dos sedimentos de corrente. Esta afirmação pode ser reforçada pelos trabalhos efetuados por BORREGO *et al.* (2002) em sedimentos de Odiel (área de influência da atividade industrial) e Rio Tinto (área de influência da atividade mineira). Estes autores, ambos na Espanha mostraram que o ferro tem baixa capacidade de dispersão nestes sedimentos mas o cobre e o zinco apresentam uma razoável capacidade de dispersão, ao longo dos cursos de água Odiel e Rio Tinto. Assim, as maiores concentrações foram registradas em áreas de baixa energia, a jusante e, com grande deposição de metais juntamente com as partículas finas do sedimento.

O transporte fluvial dos metais é determinado pelo diferente comportamento dos mesmos quando em contacto com os sedimentos. CORSI *et al.* (2002) determinaram por extração seletiva os elementos Pb, Zn e Cu contidos em sedimentos colhidos em áreas mineiras do estado do Paraná, no Brasil, concluindo que o transporte de cobre nesses sedimentos fluviais foi feito principalmente no material residual, o chumbo está principalmente associado aos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês e, que o zinco foi transportado principalmente pela matéria orgânica dos sedimentos fluviais. Estes autores constataram que estes elementos estavam associados principalmente às fases de baixa disponibilidade, mas as fases

de média e alta disponibilidade representavam concentrações de 29 % para o Pb, 28 % para o Zn e, 25 % para o Cu.

## 2.2 SOLOS E SEDIMENTOS

### 2.2.1 Solos

A formação de um perfil de solo depende de vários fatores, tais como o relevo, o tempo (amadurecimento e diferenciação dos horizontes), o clima e principalmente a biota. Esta última compreende a fitosfera e a zoosfera. Ambos os representantes da biosfera desempenham papel essencial na síntese e decomposição da matéria orgânica, a qual realiza grande parte da decomposição das rochas (VIEIRA, 1975).

Um perfil de solo geralmente compreende o horizonte A (possui coloração mais escura devido maior quantidade de matéria orgânica); o horizonte B (onde pode ocorrer acumulação de argila, matéria orgânica e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio) e finalmente o horizonte C, horizonte da rocha alterada ou saprolito. Abaixo do horizonte C encontra-se a rocha mãe (Figura 01).

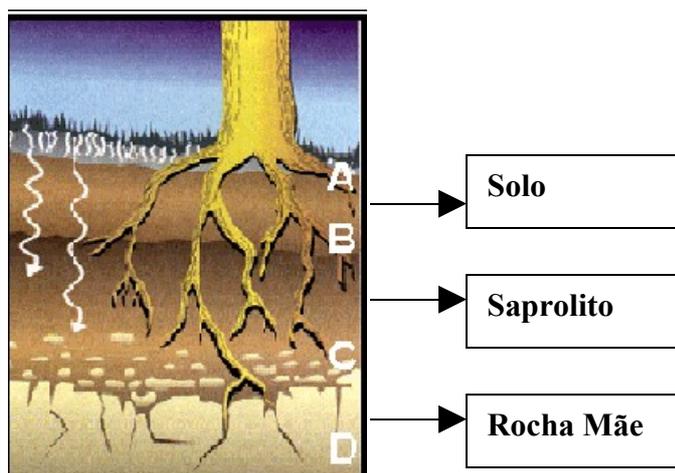


Figura 01 – Representação dos horizontes de um perfil de solo (TEIXEIRA et al., 2000).

Em regiões tropicais, devido ao alto grau de intemperismo químico (maior temperatura e pluviosidade), a composição mineralógica dos solos é simples (quartzo, caulinita, oxi-hidróxidos de ferro e alumínio), as cores predominantes são o vermelho e o amarelo e os horizontes são espessos (bem desenvolvidos)

(TEIXEIRA *et al.*, 2000). Como consequência do alto desgaste do solo tropical, este se torna mais pobre em nutrientes, devido à lixiviação dos elementos mais facilmente removidos. Já em regiões sub-tropicais como algumas do Brasil esse desgaste não é tão intenso, fazendo com que em certas regiões o solo não seja tão evoluído.

### **2.2.2 Sedimentos**

Os sedimentos de corrente são os sedimentos ativos em contato regular com os corpos de água que são depositados no substrato destes corpos (OTTESEN e THEOBALD, 1989 apud SILVA,1997). A composição química do sedimento de corrente é fruto da contribuição dos materiais presentes na bacia de drenagem (rochas, minérios, solos, etc).

Em função do lançamento dos resíduos de mineração e metalurgia nas águas do Rio Ribeira de Iguape, por um longo período, tornou-se necessário um levantamento detalhado dos efeitos causados por estes materiais nesta bacia hidrográfica.

## **2.3 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES**

São diversos os fenômenos que afetam o transporte, destino e transformação dos contaminantes, sendo difícil e complexo o entendimento de como estas substâncias podem ser mobilizadas e o que acontece após sua mobilização.

Como mostrado na Tabela 01, os processos envolvidos no transporte de contaminantes no meio poroso podem ser classificados como, processos físicos e processos químicos, o primeiro descreve a movimentação física do contaminante através do espaço poroso, já o segundo, está relacionado à interação contaminante-meio, isto é, à transferência do contaminante da solução para as partículas sólidas ou vice-versa.

Tabela 01 - Processos de transporte de contaminantes

PROCESSOS FÍSICOS	ADVECÇÃO	
	DISPERSÃO HIDRODINÂMICA	DIFUSÃO MOLECULAR
		DISPERSÃO MECÂNICA
PROCESSOS QUÍMICOS	PERDA OU GANHO DE MASSA	Reações de Adsorção-Desorção
		Reações Ácido-Base
		Reações de Dissolução-Precipitação
		Reações de Oxi-Redução
		Reações de Formação de complexos
		Reações biológicas

### 2.3.1 Processos Físicos

#### 2.3.1.1 Advecção

É o mecanismo responsável pela migração do poluente em resposta a gradientes de pressão agindo no fluido em que está dissolvido. Levando-se em consideração apenas a advecção, a velocidade de transporte do poluente será igual à velocidade de percolação da solução. Num meio poroso tal como o solo, o fluxo de solução passa através dos espaços vazios.

#### 2.3.1.2 Dispersão

O processo de advecção transporta o contaminante na forma de um pulso, no entanto, em situações reais, o contaminante toma direções diferentes daquela do fluxo médio, espalhando-se, misturando-se e ocupando um volume de solução, maior do que aquele que ocuparia se só o processo de advecção ocorresse. Com isso, o pico de concentração diminui, enquanto a frente da pluma de contaminante se desloca mais rapidamente. Este espalhamento é denominado de dispersão hidrodinâmica. A dispersão hidrodinâmica consiste de duas componentes: difusão molecular e dispersão mecânica.

### 2.3.2 Processos Químicos

O transporte de contaminantes pode também ser afetado por reações químicas que ocorrem entre a solução contaminada e as partículas do solo. Estas reações podem provocar diminuição ou aumento na concentração de solutos. Os principais fenômenos químicos estão descritos na tabela 01.

As reações de sorção-desorção e dissolução-precipitação provocam transferência real de contaminantes entre a fase líquida e a fase sólida do solo e dos sedimentos. Os outros processos atuam afetando a disponibilidade dos contaminantes para o processo de transferência e ou alterando a forma do contaminante, aumentando ou diminuindo seus efeitos tóxicos.

A sorção pode ser definida como a interação do contaminante com o sólido (PIWONI e KEELEY, 1990). O processo de sorção pode ser dividido em adsorção e absorção. O primeiro se refere a um excesso de concentração de contaminante na superfície do sólido, enquanto o segundo, implica uma penetração mais ou menos uniforme do contaminante na fase sólida.

Segundo HOROWITZ (1991), a adsorção sobre a superfície das partículas é o mecanismo mais importante para a captação e retenção de metais.

A sorção física é caracterizada por ligações fracas entre o sorbente (solo) e o sorvido (íons em solução), predominando por tanto as forças de van der Waals. As moléculas sorvidas desta maneira são facilmente removidas, por esta razão, o processo é dito reversível. Estas reações ocorrem com óxidos de ferro e alumínio e argilominerais. A sorção química, envolve a formação de ligações químicas entre íons ou moléculas em solução e a superfície das partículas do solo. Estas ligações entre o sorvido e o sorbente são mais fortes e o processo geralmente é irreversível, ocorrendo em casos limitados. A sorção produzida pela troca de íons ocorre quando a fase sólida retém da solução, íons carregados positivamente, liberando para a solução, quantidade equivalente de íons positivos de baixa afinidade. A maioria dos metais poluentes em solução existem como cátions (exceto o cromo hexavalente), enquanto muitos solos e sedimentos possuem superfícies carregadas negativamente, tendo capacidade para reter e trocar cátions (capacidade de troca catiônica, CTC).

O tipo de sorção é afetado pela composição do substrato geoquímico (solo/sedimentos). Os substratos mais importantes na retenção de metais são

aqueles que ocorrem naturalmente em grande quantidade, que possuem grandes áreas superficiais e elevada capacidade de troca catiônica. Nos sedimentos, estes substratos ativos são termodinamicamente instáveis, de natureza amorfa ou criptocristalina (JONES e BOWSER 1978). Os substratos mais comuns nos sedimentos de rio são os óxidos de ferro e manganês, matéria orgânica e argilo minerais (HORWITZ 1991), sendo encontrados nos solos substratos similares.

Óxidos de ferro e manganês são bastante conhecidos como captadores de metais (GOLDBERG 1954, KRAUSKOPF 1956). Estes substratos são termodinamicamente metaestáveis e apresentam extensiva substituição isomórfica, sendo tipicamente de grão fino, amorfos ou pobremente cristalizados, apresentando grande área superficial, alta capacidade de troca catiônica e superfícies carregadas negativamente (presença de matéria orgânica ou  $\text{pH} > 9$ ). Em solos e sedimentos, óxidos de ferro e manganês ocorrem como finas películas, recobrando minerais e partículas finas dispersas. A área superficial nestes substratos varia de 200 a 300  $\text{m}^2/\text{g}$ .

A sorção de metais por substratos orgânicos, pode ocorrer por um dos três substratos orgânicos distintos (HART, 1981):

- a) a partir da ação de organismos tais como bactérias e algas;
- b) a partir da decomposição de plantas e animais e a condensação de compostos orgânicos de baixo peso molecular;
- c) a partir da sorção de matéria orgânica de baixo peso molecular sobre os argilo minerais ou óxidos de metais. Os cátions de metais podem ser adsorvido diretamente ou reagir com a matéria orgânica para formar espécies organometálicas que são posteriormente sorvidas. A capacidade do solo para concentrar metais, está relacionada com as características e estabilidade dos complexos organometálicos.

Os minerais de argila atuam como importantes coletores e concentradores de metais (FOSTNER e WITTMAN. 1981). As argilas são tipicamente materiais muito finos, com grandes áreas superficiais e capacidade de troca catiônica entre moderada a alta, isto, em função da sua carga superficial negativa. A elevada capacidade de troca catiônica e carga superficial são devidas a substituições isomórficas de íons na rede cristalina e ao rompimento de ligações em suas estruturas químicas. A capacidade de sorver metais varia com o tipo da argila, como apresentado a seguir:

*Montmorilonita > Vermiculita > Illita = Clorita > Caulinita*

Também, a afinidade dos metais por minerais de argila, varia com o tipo do metal sendo listados a seguir em ordem decrescente.

*Chumbo > Níquel > Cobre > Zinco*

Os minerais de argila são de grande importância na sorção de metais, principalmente devido a grande superfície específica, a qual pode ser revestida por outros substratos. Óxidos de ferro e manganês podem flocular e precipitar sobre a superfície das argilas, desta forma, os minerais de argila atuam principalmente como suporte mecânico, permitindo aos substratos que se encontram revestindo a sua superfície, sorver os metais (JENNE 1976, FOSTNER e WITTMAN 1981, HOROWITZ e ELRIK 1987).

A velocidade com a qual a sorção ocorre, depende da velocidade com a qual os íons se movimentam em solução, ou da velocidade com a qual os elementos do contaminante podem alcançar a superfície das partículas de solo através da difusão pelos poros, isto faz, em alguns casos, com que os elementos do contaminante se distribuam entre a fase sólida e a solução quase que instantaneamente, em outros, com uma velocidade menor, até o equilíbrio ser atingido. O equilíbrio da sorção física é estabelecido rapidamente de forma que a velocidade não pode ser medida. Em alguns casos, essa sorção inicialmente rápida, é seguida por um processo de sorção lenta que pode ser decorrente da sorção química, ou à dificuldade das moléculas em atingir a superfície das partículas (MANTELL, 1945).

#### 2.3.2.1 Mecanismos de adsorção de metais em solos e sedimentos

A mobilidade e a biodisponibilidade de metais potencialmente tóxicos nos solos e sedimentos são controladas por complexas interações desses metais com a fase líquida ou sólida, que incluem a complexação dos metais com vários ligantes orgânicos e inorgânicos, reações de oxidação e redução, reações de sorção e troca iônica, além da dissolução e precipitação. (SINGH & STEINNES, 1994).

Camargo (2003) divide as reações que ocorrem com os metais no solo em quatro: precipitação, dissolução, sorção e oxi-redução. Segundo esse autor, as reações de precipitação e dissolução ainda são pouco estudadas em âmbito nacional. Embora todos os processos sejam importantes, as reações de adsorção/dessorção são as que mais freqüentemente comandam a geo/biodisponibilidade dos elementos traços no ambiente. A reação de adsorção pode ser não específica (troca iônica), do tipo específica, ou corresponder à complexação do metal com a matéria orgânica do solo.

Existem muitos fatores que influenciam a sorção e a retenção de contaminantes na superfície das partículas, o mais importante parece ser o tamanho da partícula. A tendência observada é que quando o grão diminui, as concentrações de contaminantes nos sedimentos aumentam. Esta tendência primária é devido ao fato das pequenas partículas terem grandes áreas de superfície para a sorção por contaminantes. A variação do grau de cristalização do mineral também pode influenciar. A necessidade de se conhecer a fração quimicamente ativa para o transporte de elementos químicos por sedimentos tem feito vários pesquisadores preferirem analisar as frações de grãos finos ( $< 63\mu\text{m}$ ) (LACERDA et al., 1990; DAVIDSON et al., 1994; DROPO & JASKOT, 1995; TRUCKENBRODT & EINAX, 1995; GATTI, 1997; LIU et al., 1999; SOARES, 1999). Esta fração corresponde ao material de granulometria mais fina, mostrando uma grande interação na superfície do mesmo (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981; WETZEL, 1983; GATTI, 1997). Na fração acima de  $63\mu\text{m}$ , que é considerada essencialmente areia, nota-se que o conteúdo de metais decresce linearmente em função do aumento do tamanho dos grãos (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981; WETZEL, 1983).

Além da troca iônica, os cátions podem ser imobilizados nos sedimentos por reações de sorção mais seletivas e menos reversíveis, tais como a complexação com grupos funcionais orgânicos e a ligação em minerais de carga variável. Em relação ao segundo tipo de sorção, este pode ocorrer em aluminossilicatos não cristalinos, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, e em menor extensão nos argilominerais, provendo sítios de superfície para a sorção de metais.

Todos esses minerais apresentam em comum um radical  $\text{OH}^-$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  de valência não satisfeita, ligado a um íon metálico, geralmente  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Mn}^{3+}$ , (McBRIDE, 1994).

As principais características da sorção específica que a diferenciam da troca iônica são as seguintes:

- Na reação de ligação do metal ao mineral, há liberação de íons  $H^+$  em número idêntico ao da valência do cátion sorvido;
- Alto índice de especificidade, demonstrado pela adsorção de um determinado metal por um determinado mineral;
- Tendência à irreversibilidade da reação, ou pelo menos uma velocidade de dessorção bem inferior à de sorção;
- Mudança na carga de superfície dos minerais em direção a um valor mais positivo.

A reatividade dos metais aos minerais é limitada pelo tipo e número de grupos terminais de valência não satisfeita na superfície desses minerais. Os aluminossilicatos não cristalinos e os óxidos não cristalinos possuem um grande número de grupos de valência insatisfeita, devido à sua desordem estrutural, podendo sorver mais metais (McBRIDE, 1994).

## 2.4 TRANSPORTE DE POLUENTES EM SISTEMAS ESTUARINOS

Os estuários são sistemas extremamente dinâmicos, que se movem e mudam constantemente em resposta aos ventos, às marés e ao escoamento do rio, daí que a compreensão do transporte e destino de poluentes nestes sistemas, requer um conhecimento dos processos físicos, químicos e biológicos que ali ocorrem, além das propriedades dos próprios contaminantes. Com o estudo e integração das variáveis que controlam a distribuição, no espaço e no tempo, de poluentes num determinado sistema estuarino, é possível prever os caminhos que estes tomam (Figura 02).

Numa perspectiva cíclica, um poluente, entrando num estuário por rota pontual ou difusa, é controlado pela hidrodinâmica resultante do encontro do rio com o oceano sob a influência das marés, distribuindo-se por duas fases, dissolvida e particulada, de acordo com as condições ambientais. A fase particulada está associada às partículas em suspensão, podendo por isso acabar por se depositar no fundo, tendo aí o seu destino final, ou se ressuspendidos os sedimentos, voltar a ser mobilizada para a coluna de água. A fase dissolvida circula no estuário dependendo

do equilíbrio com a fase particulada, podendo receber contribuições importantes das águas intersticiais contaminadas pela concentração de poluentes no leito de sedimentos, sendo por fim exportada para o oceano.

O movimento da água num estuário é influenciado pela descarga fluvial a montante e pela maré na fronteira oceânica. A água salgada, mais densa, entra no estuário em direção a montante, podendo mergulhar por debaixo da corrente de água doce proveniente do rio.

A zona de mistura de água doce e salgada, denominada de turbidez máxima, encontra-se mais a jusante com o aumento do fluxo fluvial e mais a montante com uma amplitude de maré superior, e é caracterizada pela elevada concentração de partículas em suspensão, muito superior às concentrações encontradas a montante e a jusante. Isto acontece devido a existência de condições ótimas para a floculação à medida que a descarga fluvial encontra a cunha de intrusão salina, o que aumenta o fluxo de deposição. Por outro lado, a corrente salina junto ao fundo pode ressuspender os sedimentos, injetando-os de novo na coluna de água, possivelmente desagregados, repetindo-se o processo.

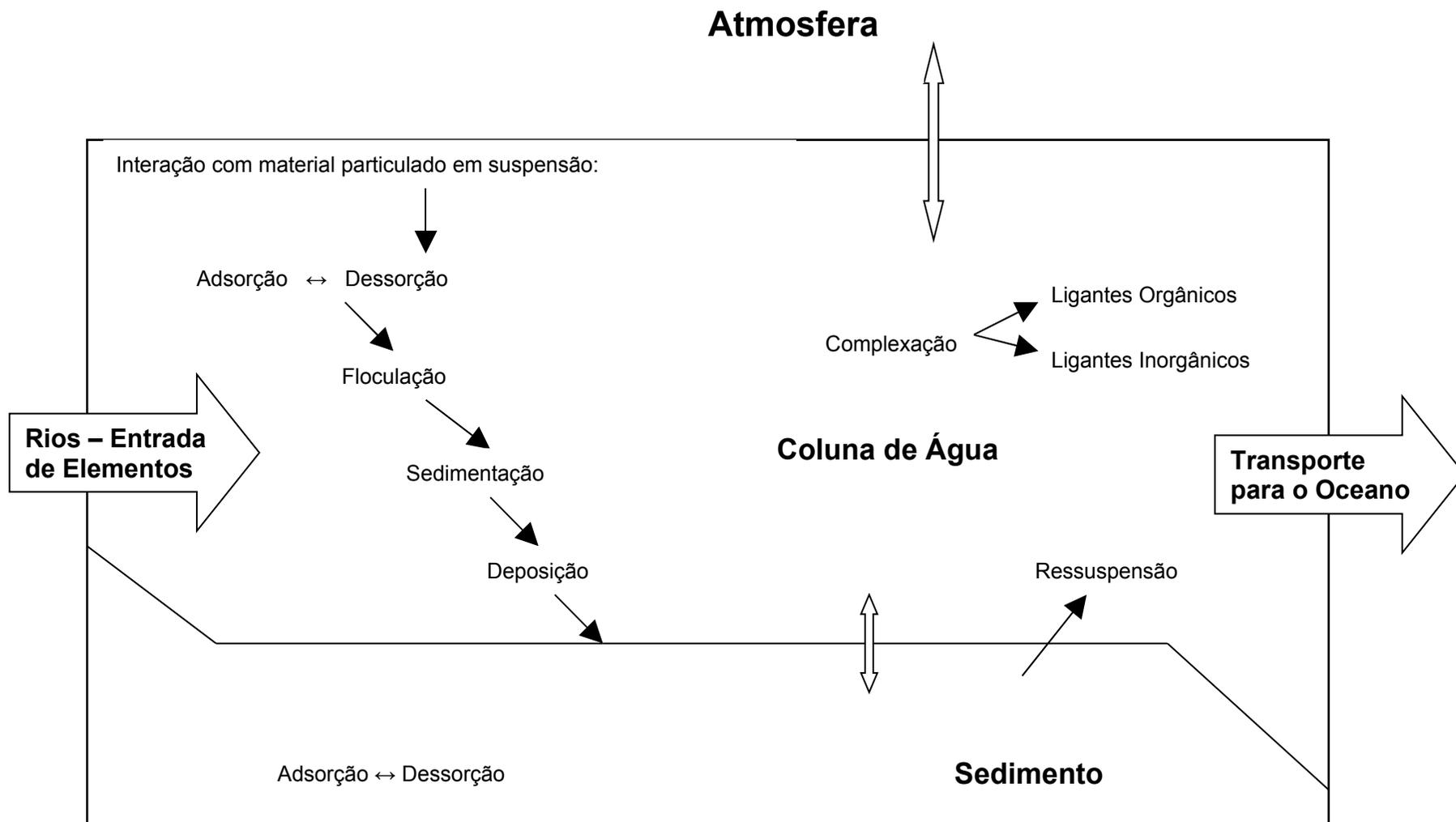


Figura 02 - Esquema representativo de elementos em estuários. Adaptado de Fernandes, 2001.

## 2.5 MOBILIDADE DOS METAIS NOS SOLOS E SEDIMENTOS

A biodisponibilidade e mobilidade de metais nos solos e sedimentos dependem de sua concentração na solução, da natureza da associação com outras espécies iônicas solúveis e da habilidade do solo em fornecê-los para a solução do solo em resposta à absorção pelas plantas (KRISHNAMURTI & NAIDU, 2002). Uma vez que não há um consenso sobre um “índice de disponibilidade” que possa ser utilizado como alternativa ao conteúdo total do elemento (SAUVÉ et al., 2000), procedimentos de extração seqüencial de metais nos solos é uma ferramenta útil para estimar a distribuição de metais nas fases sólidas.

O material inorgânico e orgânico nos sedimentos de rios e lagos pode ser um importante meio de avaliação da poluição já que os sedimentos estão predispostos a rápidas trocas da composição com a coluna de água. Portanto, estes tipos de amostras são guias úteis para a história da poluição do corpo hídrico. Todavia, a simples determinação da concentração total de um determinado elemento, em uma amostra de sedimento, não oferece informação adicional além da quantidade estocada. Hoje em dia, a biogeoquímica de um determinado poluente que adentra em um compartimento ambiental é determinada mais por sua forma de ligação específica e reatividade, do que por sua taxa de acumulação. De acordo com BEVILACQUA (1996), está reconhecido que somente uma fração do conteúdo total de metais em materiais contaminados (solos, sedimentos e dejetos) está biologicamente disponível.

Para se ter uma correta interpretação da quantidade de metais que está presente nos sedimentos, deve-se distinguir entre os processos de origem natural (geológicos, mineralógicos, hidrológicos e biológicos), daqueles que tem como origem a ação do homem. Com relação a isto, entende-se que um sedimento é geralmente formado por fases sólidas de elementos majoritários: metais (Fe, Al, Ca, Mn), não metais (C, S, Si e P) e elementos-traço (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, Ni, etc); precipitados e compostos hidrolisados como:  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ;  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ;  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ;  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{ZnSiO}_4$ . Estes elementos podem estar presentes em altas concentrações, devido a processos diagenéticos ou por contaminação, já que possuem maior tendência a co-precipitar e adsorver no material particulado do que sofrer sedimentação.

Os níveis de poluentes no sistema aquático terrestre são uma ameaça (coluna de água e sedimento) e necessitam de ser caracterizados para avaliar se as concentrações de metais são diagenéticas ou derivada da contaminação. Isto porque, o sedimento se apresenta como um importante indicador da contaminação do meio. As concentrações de metais apresentam variação espacial e temporal menor no sedimento do que na coluna de água. Normalmente, apresentam concentrações bem maiores do que na água (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981; WETZEL, 1983; VICENT-BECKETT, 1991).

Os sedimentos do leito de um rio desempenham o papel mais importante na avaliação de sua poluição. Eles refletem a qualidade corrente do sistema aquático e, podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após o seu lançamento em águas superficiais. Além disso, os sedimentos agem como carreadores de poluentes, como os metais, que podem não ficar permanentemente fixados por eles, e resolubilizando-os para a água devido à mudanças nas condições ambientais tais como: pH, potencial redox ou presença de quelantes orgânicos.

Essas propriedades (acumulativas e de redistribuição de poluentes) os qualificam como de extrema importância em estudos de impacto ambiental, registrando em caráter permanente os efeitos da contaminação (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981; BEVILACQUA, 1996).

A mobilização dos metais presentes no material suspenso e no sedimento é potencialmente perigosa, não somente para o ecossistema, mas também para o suprimento de água potável. Essa mobilização pode ser principalmente causada por quatro tipos de mudanças químicas na água:

- Elevação da concentração de sal pelo qual os cátions dos metais alcalinos e alcalino-terrosos podem competir com os íons metálicos adsorvidos na fase sólida do sedimento;
- Mudança no potencial redox, usualmente associado à diminuição do potencial de oxigênio devido à avançada eutrofização. Hidróxidos de ferro e manganês poder ser parcialmente ou completamente dissolvidos e, parte dos metais incorporados ou sorvidos são liberados;
- Diminuição do pH, a qual dissolve carbonatos e hidróxidos, bem como, aumenta a desorção dos cátions metálicos devido a competição com íons  $H^+$ ;

- O aumento do uso de agentes naturais e sintéticos, os quais podem formar complexos solúveis de alta estabilidade com metais que podem ser, por outro lado, sorvidos por partículas sólidas.

Além desses quatro processos, existem outros processos de transformação, pelos quais os metais são transferidos do sedimento para o corpo d'água, para o animal ou para as plantas (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981).

O tipo de solo também pode influenciar na mobilização dos metais. Solos que contêm argilominerais e matéria orgânica possuem diferentes capacidades de troca. A capacidade de troca aumenta consideravelmente da caulinita para vermiculita como descrito anteriormente (página 24). Este aumento está relacionado a redução do tamanho da partícula e conseqüentemente ao aumento da área da superfície.

## 2.6 O CHUMBO

O chumbo pertence ao grupo IV A da tabela periódica, apresenta número atômico 82 e dois estados de oxidação ( $Pb^{+2}$  e  $Pb^{+4}$ ), sendo o  $Pb^{+2}$  a forma mais abundante no ambiente. O chumbo elementar é uma mistura de quatro isótopos estáveis:  $^{208}Pb$  (51-53%),  $^{206}Pb$  (23,5- 27%),  $^{207}Pb$  (20,5-23%) e  $^{204}Pb$  (1,35-1,5%) (ATSDR, 2005). É um metal denso ( $11,3 \text{ g cm}^{-3}$ ), cinza azulado, que se funde a  $327 \text{ }^\circ\text{C}$  e entra em ebulição a  $1744 \text{ }^\circ\text{C}$  (LEE, 1997; ATKINS & JONES, 2001; PAOLIELLO & CHASIN, 2001).

### 2.6.1 O chumbo no Ambiente

A galena (sulfeto de chumbo) é o principal mineral e a mais importante fonte comercial de chumbo. Ela é acinzentada, dura, muito densa e ocorre geralmente associada a outros minerais (ATKINS e JONES, 2001; LEE, 1997). Nos solos o teor total de chumbo varia principalmente em função do material de origem (Basalto e gabro ( $8 \text{ mg kg}^{-1}$ ); granito e riolito ( $20 \text{ mg kg}^{-1}$ ); xisto e argilitos ( $15 \text{ a } 20 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e calcários e arenitos ( $7 \text{ a } 10 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e das fontes antrópicas (MALAVOLTA, 1994).

A presença do Pb no perfil do solo é resultado dos processos de intemperismo e de formação do solo. Entre vários fatores responsáveis pela separação do elemento da sua matriz, destacam-se o raio iônico e o número de coordenação. O primeiro em virtude da seletividade ou preferência do elemento pelo

complexo de troca, e o segundo, em decorrência do chumbo não apresentar o mesmo número de coordenação do silício e do alumínio, não ocorre substituição isomórfica na estrutura dos tetraedros de silício e octaedros de alumínio pelo chumbo, estando não imobilizado na estrutura mineralógica (ALLEONI et al., 2005). Neste sentido, devido a esta separação, o chumbo poderá está presente no solo ligado principalmente ao material humificado (ANDERSSON 1977, apud ALLEONI et al., 2005).

Os rejeitos provenientes de processos industriais são as principais fontes de poluição antropogênica, os quais podem atingir concentrações elevadas comprometendo a qualidade do ecossistema. As principais fontes são: emissões atmosféricas, provenientes da indústria metalúrgica, fábricas de fertilizantes, combustão de carvão e combustíveis fósseis, mineração e incineradores, além da aplicação direta no solo de biossólidos, estrume, fertilizantes e corretivos agrícolas, entre outros (AZEVEDO et al., 2004).

Nas rochas, solos e sedimentos, o  $Pb^{2+}$ , por apresentar raio iônico semelhante, pode substituir o  $K^+$  através de substituição isomórfica nos silicatos, ou o  $Ca^{2+}$  nos carbonatos e apatitas (OLIVEIRA, 1998). Os teores naturais mais elevados de chumbo são essencialmente apresentados por alguns tipos de rocha, como os argilitos e os xistos, os granitos e os granitóides. Este ocorre em concentrações pequenas (da ordem de  $mg\ kg^{-1}$ ) em rochas do manto superior e da crosta. Por essa razão, o Pb é denominado de elemento-traço.

Embora não sendo um elemento abundante, seus minérios estão distribuídos na natureza. Devido as suas propriedades, tais como resistência à corrosão, densidade, e baixo ponto de fusão, fazem com que este metal seja utilizado em tubos, solda, tintas, e em baterias de chumbo-ácido (ATSDR, 2005).

### **2.6.2 Toxicologia do Chumbo**

O chumbo é um elemento tóxico não essencial no metabolismo que se acumula no organismo. Na sua interação com a matéria viva, o chumbo apresenta tanto características comuns a outros metais pesados quanto algumas peculiaridades. Como esse metal afeta virtualmente todos os órgãos e sistemas do organismo, os mecanismos de toxicidade propostos envolvem processos bioquímicos fundamentais, que incluem a habilidade do chumbo de inibir ou imitar a

ação do cálcio e de interagir com proteínas. Em níveis de exposição moderada (ambiental e ocupacional), um importante aspecto dos efeitos tóxicos do chumbo é a reversibilidade das mudanças bioquímicas e funcionais induzidas.

O chumbo é reconhecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como um dos elementos químicos mais perigosos à saúde humana (VANZ et al., 2003). Dentre os vários compostos onde o chumbo está presente, destacam-se dois grupos tóxicos que englobam essa diversidade e apresentam diferenças de toxicidade:

- Chumbo Inorgânico: a intoxicação por este grupo ocorre principalmente através da via respiratória e digestiva (SADAO, 2002). O chumbo inorgânico distribui-se inicialmente nos tecidos moles e posteriormente, sofre redistribuição e deposição nos ossos, nos dentes e no cabelo. Quase todo o chumbo inorgânico circulante encontra-se associado aos eritrócitos (KLAASSEN, 1991).
- Chumbo Orgânico: a intoxicação por este grupo ocorre principalmente através do chumbo tetraetila e tetrametila. Apresentam características lipossolúveis, sendo facilmente absorvidos pela pele, pelo trato gastrointestinal e pelos pulmões (KLAASSEN, 1991; SADAO, 2002). A toxicidade destes, todavia, deve-se à conversão dos mesmos em chumbo trietila e chumbo inorgânico (KLAASSEN, 1991)

A maior incidência de intoxicação por chumbo ocorre, devido à contaminação ambiental, pela ingestão de alimentos e bebidas contaminadas e por partículas suspensas no ar (KOSNETT, 2003). Na atividade ocupacional, a via mais freqüente de intoxicação é a inalatória, como consequência da contaminação do ambiente de trabalho (PAOLIELLO & CHASIN, 2001). Dentre os gêneros alimentícios que mais contribuem para a ingestão de chumbo destacam-se: a água potável, bebidas em geral, cereais, vegetais e frutas (SALGADO, 2003).

Em virtude da elevada toxicidade do chumbo, mesmo em níveis traços, as autoridades sanitárias mundiais são criteriosas em estabelecer medidas que busquem reduzir a concentração deste metal nos alimentos. Nos Estados Unidos existem campanhas junto às indústrias alimentícias, na busca de uma maior consciência da necessidade de restringir-se a contaminação de alimentos e preservar a saúde coletiva (SCHAFFNER, 1981 apud OKADA et al., 1997).

Os níveis de chumbo nos alimentos são maiores em regiões industrializadas, destacando-se aquelas onde o metal e seus compostos são amplamente utilizados.

Esta contaminação dos alimentos deve-se a incorporação do chumbo nos mesmos durante os processos de industrialização ou no seu preparo doméstico, geralmente ao utilizarem-se utensílios de cerâmica (SALGADO, 2003).

Os organismos aquáticos captam e acumulam o chumbo presente na água e no **sedimento**. Nos peixes, o chumbo acumula-se principalmente nas brânquias, fígado, rins e ossos. Os alimentos de origem animal, como leite e seus derivados, apresentam níveis variáveis de chumbo. Na carne bovina e suína com osso (local de maior deposição do chumbo), o metal é liberado em maior quantidade quando esta é cozida, podendo alcançar valores de até 350 µg/ L (SALGADO, 2003).

Segundo SHARMA et al. (1982), a ingestão de 500 mg de chumbo, ou mais, por dia pode ocasionar sua excreção no leite bovino em valores médios de 0,06 mg/ L. Segundo CARRINGTON et al. (1993) são tolerados, para crianças e mulheres grávidas não expostas, valores de ingestão diária aceitável (IDA) de 60 µg Pb/dia e 250 µg Pb/dia, respectivamente.

Tais valores de IDAs representam níveis de chumbo no sangue de 10 µg/dl. Entretanto, para adultos a IDA estabelecida é de 750 µg Pb/dia e o valor da plumbemia não deve ultrapassar os 30 µg/dl de sangue.

## 2.7 O ARSÊNIO

O arsênio elementar foi descrito pela primeira vez por Paracelso por volta de 1520 tendo sido obtido pela redução de compostos de arsênio (WINDHOLZ, 1976).

O arsênio tem uma trágica história relacionada a envenenamentos homicidas e suicidas. A popularidade do seu uso para esses fins estaria muito mais relacionada à sua disponibilidade, baixo custo e ao fato de ser inodoro e insípido, do que com sua eficácia tóxica.

Um dos casos mais antigos documentados de envenenamento por arsênio na história foi à morte de Britannicus, causada por Agripina, mãe de Nero, para que este assumisse o poder em Roma, em 55 dC (GORBY, 1994). Desde então, o arsênio fez parte da estratégia de solução de problemas políticos, principalmente na Itália e França medievais e renascentistas, sendo exemplos disso Catarina de Medice, e a família Bórgia, incluindo o papa Alexandre VI e seus filhos César e Lucrecia, que fizeram amplo uso da substância visando ascensão e manutenção da família no poder por décadas.

Famosa também foi Toffana ou Teofania de Adamo, que no século XVII, comercializava arsênio na forma de cosméticos (a então famigerada *Acqua Toffana*) para uso homicida, acompanhado de instruções de uso por escrito (GALLO, 1996).

Mais recentemente, a causa da morte de Napoleão Bonaparte tornou-se assunto de polêmica que ainda persiste, principalmente entre autores franceses e ingleses. Alguns autores afirmam que Napoleão foi intoxicado cronicamente em função de elevadas concentrações do metalóide encontradas em seus cabelos em análises realizadas em 1960 e confirmadas posteriormente (WEIDER e FOURNIER, 1999). Outros autores, no entanto, contradizem essa versão, por um lado, levantando a possibilidade de Napoleão ter usado cronicamente medicamentos à base de arsênio e antimônio (elemento também encontrado em seus cabelos) para tratar sua dor de estômago crônica, e por outro, pela constatação da presença de um câncer em seu estômago durante a autópsia realizada em 1821, esta sim sua possível real causa de morte (KEYNES, 1994; BARONI, 1997).

O arsênio foi o primeiro elemento a ser analisado no cabelo. Em 1858, Hoppe determinou a presença de arsênio em cabelo de um corpo exumado após 11 anos, para investigar um caso de envenenamento (SACHS, 1997).

Durante a primeira guerra mundial, compostos de arsênio (lewisita e adamsita) foram usados como agentes químicos em operações militares, devido à sua capacidade de causar irritação respiratória e lesões bolhosas na derme. Após a guerra iniciou-se a pesquisa, encomendada pelo governo britânico, para a síntese de um antídoto ao arsênio, que resultou na descoberta do 2,3-dimercaptopropanol, apelidado pelos norte americanos de BAL (British anti-lewisite) (GRAEME e POLLACK, 1998).

### 2.7.1 Minerais do Arsênio

O Arsênio forma mais de 200 minerais como principal constituinte (óxidos, arsenetos, sulfetos, e arsenatos), que se concentram principalmente em áreas mineralizadas; a arsenopirita é o mineral de As mais comum das mineralizações (Smedley & Kinniburgh 2002). A liberação do As a partir das rochas mineralizadas se dá via oxidação da arsenopirita por  $O_2$  ou  $Fe^{3+}$  (PLUMLEE 1999), através de processos inorgânicos ou bióticos (NORDSTRON & SOUTHAM 1997). A solubilização dos oxianions de As presentes na superfície oxidada da arsenopirita

(NESBITT *et al.* 1995) dá origem aos ácidos arsenioso ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) e arsênico ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) e suas espécies desprotonadas, isto é,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  (íon arsenato) e  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HASO}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$  (íon arsenito).

Em condições de pH neutro a levemente ácido o As solubilizado, preferencialmente sob a forma do íon arsenato (BOWELI 1994), pode ser retido no solo ou em rochas intemperizadas através da adsorção em óxidos de ferro e argilo-minerais ou co-precipitação com óxidos de ferro (DZOMBAK & MOREL 1990; MANNING & GOLDBERG 1996, 1997). Nas rochas, solos e pilhas de rejeito a oxidação da arsenopirita pode dar origem a escorodita, provavelmente o arsenato mais comum (ALPERS *et al.* 1994); em meio alcalino pode ocorrer a formação de arsenatos de Ca (JULLIOT *et al.* 1999), de Mg (VOIGT *et al.* 1996) e provavelmente de Fe e Ca. Em solos tropicais de Ghana (África), a oxidação da arsenopirita deu origem a minerais secundários de As como bukovskyta, escorodita, kankita e pitticita, e arsênio dissolvido, na forma de arsenato, nas soluções dos poros dos solos (Bowell *et al.* 1994). No México, em aquíferos fraturados hospedados em rochas carbonáticas, cortadas por mineralizações sulfetadas, a oxidação da arsenopirita e dissolução da escorodita promoveram a liberação de As e contaminação natural do aquífero (ARMIENTA *et al.* 2001).

Segundo PIROBELLI (2002) em condições naturais o volume de água dos poros das solos e das rochas é restrito em comparação aos volumes de água disponíveis nos experimentos para as reações químicas. Nestas circunstâncias, além do volume de água dos poros e solos, outros aspectos que influenciam a interação água-rocha são a taxa de renovação da água, que é controlada pela velocidade de fluxo de água solo/aquífero, e a evaporação da água dos poros dos veios superficiais. Na oxidação natural da arsenopirita, com pequeno volume de água e renovação lenta, a solução presente nos poros é incapaz de solubilizar elevadas concentrações de As e Fe oxidados. Com o saturamento da solução, e a incapacidade de lixiviar mais oxianions de As e Fe da superfície oxidada, as camadas oxidadas da arsenopirita se tornam mais espessas. O aumento da acidez do meio, proporcionado pela oxidação da arsenoperita, cria condições favoráveis para que os oxianions de As e Fé, da camada oxidada da arsenopirita, formem arsenato de ferro hidratado. Através da camada de arsenato de ferro hidratada haveria a difusão de íons, dando continuidade à oxidação da arsenopirita, o que explicaria a espessura das camadas em. A difusão de íons durante a oxidação da

arsenopirita pode ser eleita como um dos mecanismos atuantes na oxidação dos cristais da Mina do Chico Rei (Brasil), onde existem condições restritivas de circulação de água devido a pequena porosidade.

Embora se conheçam alguns mecanismos de oxidação da arsenopirita e de formação dos minerais secundários de As, trabalhos sobre os processos geoquímicos envolvidos nestas transformações e a liberação de As em solução associada a elas, são raros ou mesmo inexistentes na literatura

### 2.7.2 O Arsênio no Ambiente

Os estados de oxidação do As mais comumente encontrados no solo são As(III) e As(V), principalmente nas formas inorgânicas (como oxianions), e estas podem ser convertidas para formas orgânicas pela ação de microorganismos. Na solução do solo ocorre a seguinte reação de oxidação:



O As(III) é mais móvel, mais tóxico e mais solúvel que o As(V). A maior mobilidade do As(III) pode ser explicada pela natureza da interação desta espécie com a superfície do sólido presente no solo, realizando complexação superficial, enquanto o As(V) faz troca de ligante (LADEIRA & CIMINELLI, 2000). Em solos ácidos e redutores são mais comuns os óxidos de  $\text{As}^{3+}$  e sulfetos de arsênio. Em solos alcalinos e bem oxidados o  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  é o mineral de arsênio mais estável seguido do  $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$ . Quando o arsênio se encontra sob condições moderadamente oxidantes, e ácidas ( $\text{pH} < 3$ ), ele se torna móvel e é pouco móvel em  $\text{pH} > 5$ . Quando em  $\text{pH} > 5$  e em ambientes ricos em partículas contendo ferro, o arsênio fica imóvel. (NRIAGU, 1994).

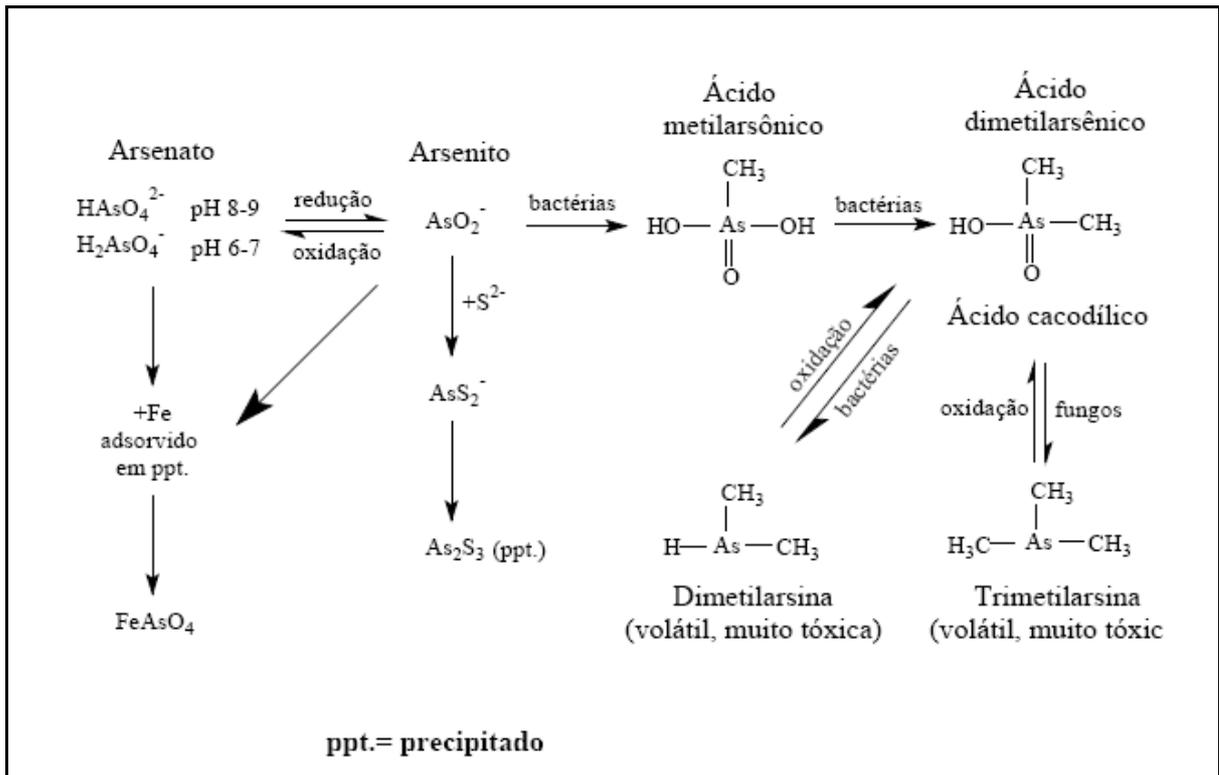


FIGURA 03 - Formas químicas do arsênio e suas transformações no solo (NRIAGU,1994).

### 2.7.3 Toxidez do Arsênio

A exposição aguda ao arsênio pode levar à morte rapidamente, principalmente se o indivíduo teve contato com o gás arsina ( $\text{AsH}_3$ ), que é altamente tóxico. No entanto, a pessoa pode ser exposta a pequenas, mas contínuas doses, de substâncias que contêm arsênio, resultando, portanto, numa contaminação crônica. Esse tipo de contaminação leva a pessoa exposta a apresentar sintomas como: alterações na pele, câncer de pele, doenças cardiovasculares, diabetes, perda de audição, anemia, entre outros (CHAPPELI et al., 1997; MAZUMDER et al., 1998).

As pessoas que estão mais expostas à contaminação de arsênio são aquelas que trabalham com a produção ou com o uso do elemento, como na fabricação de cerâmica, produtos farmacêuticos, refinaria de minérios metálicos, manufatura de pesticidas, etc. Além disso, existem pessoas que estão em constante contato com o elemento, através da ingestão de água enriquecida com arsênio, consumo de verduras contaminadas, entre outros meios. O enriquecimento de arsênio em águas

e solos pode ocorrer naturalmente - devido ao intemperismo das rochas locais que contêm o elemento em abundância - ou devido à ação antrópica – resultado do uso de pesticidas que contêm o elemento, ou da poeira oriunda da queima de combustíveis fósseis e da queima de carvão (NRIAGU, 1994).

As formas inorgânicas do elemento são mais tóxicas que suas formas orgânicas ou metiladas (MMA – ácido monometilarsênico e DMA – ácido dimetilarsênico, por exemplo).

Uma possível explicação do efeito tóxico do arsênio pode ser dada pelo seguinte mecanismo: o elemento promove a inibição de várias enzimas mitocondriais e desativação da fosforilação oxidativa, o que causa prejuízos na respiração celular. Grande parte da toxicidade do arsênio resulta da sua capacidade de interagir com os grupos sulfidrilas das proteínas e enzimas, e também da capacidade de substituir o fósforo em várias reações (GOYER, 1996)

## 2.8 REVISÃO DOS TRABALHOS NO VALE DO RIBEIRA

A empresa Plumbum S/A Indústria Brasileira de Mineração, lançou diretamente no Rio Ribeira de Iguape, por aproximadamente 40 anos, os resíduos provenientes do tratamento do minério (rejeito do concentrado e escória de alto forno). Conforme Cetesb (1988) apud CASSIANO (2001), aproximadamente 5,5 t/mês de elementos tóxicos (As, Cd, Pb, Cu, Cr e Zn) foram lançados no rio.

Vários trabalhos foram realizados na Bacia do Rio Ribeira Iguape objetivando esclarecer e avaliar os efeitos tóxicos gerados neste sistema aquático. Nas próximas linhas apresentar-se-á uma síntese dos trabalhos ambientais desenvolvidos neste rio.

Para Cetesb (1986), foram detectadas concentrações de Pb nas águas do Ribeirão do Rocha em níveis superiores a 730 vezes ao limite máximo recomendado para a preservação da vida aquática, além de teores de 2.560 mg/Kg deste mesmo metal nos sedimentos de corrente desta mesma drenagem, considerando desta forma o ambiente como altamente poluído.

TESSLER et al. (1987), constataram na região do sistema estuarino lagunar Iguape-Cananéia, a presença de sedimentos pelíticos com concentrações de metais que variam de 1,4 a 105 ppm para o Zn, de 0,30 a 246,8 ppm para o Pb e de 0,05 a 292,4 para o Cu. Estes autores consideram o Rio Ribeira de Iguape como fonte

destes sedimentos finos e, como provável pela contaminação destes, a empresa mineradora situada no Alto Vale do Ribeira.

Segundo EYSINK et al. (1988), o Ribeirão do Rocha localizado na área de influência da mina do Rocha, foi considerado um dos pontos mais críticos de contaminação dos sedimentos. Segundo estes autores, as mineralizações de Pb, Ag e Zn, a céu aberto e mineralizações subterrâneas, bem como as usinas de beneficiamento do Alto Vale, foram consideradas as principais fontes de contaminação para o sistema fluvial, bem como para sistema costeiro, em especial o sistema Iguape-Cananéia.

Conforme MORAES (1997) a origem dos metais a partir das mineralizações do Alto Vale do Ribeira, baseando-se na similaridade das assinaturas isotópicas de Pb dos sedimentos ativos de corrente e as do sistema costeiro Iguape-Cananéia, com as assinaturas do Pb das galenas dos depósitos do tipo Panelas. Este estudo objetivou estudar a distribuição dos metais Pb, Cu e Zn nos sedimentos do Rio Ribeira de Iguape entre o Ribeirão do Rocha e o município de Iguape, junto à sua foz no Atlântico, num trecho de aproximadamente 350 Km. Segundo este pesquisador, os sedimentos estão fortemente contaminados por chumbo no alto curso do rio (358 mg/Kg), região de Adrianópolis (PR) e Ribeira (SP), decrescendo gradativamente (52 mg/Kg) até a região de Itapeúna; neste trecho o rio apresenta-se fortemente encaixado, encachoeirado e, portanto, com elevado potencial de transporte. A partir de Itapeúna, município situado cerca de 50 Km à jusante da última fonte de contaminação, os sedimentos voltam a se apresentar fortemente contaminados até a cidade de Registro (teores de 160-170 mg/Kg). Este fato possivelmente encontra explicação na mudança do perfil energético do rio que, ao longo deste setor, apresenta locais propícios à deposição de sua carga sedimentar na forma de barras em pontal, meandros abandonados, ou em placers, até alcançar a planície meandrante da região de Sete Barras – Registro. A partir daí os teores voltam, novamente a apresentar tendência de queda rumo à foz. Os resultados analíticos em amostras de água, sedimentos e sólidos em suspensão, associados às variações no perfil energético do rio, conduziram o autor ao entendimento de que os metais pesados presentes nos sedimentos são transportados principalmente pelos sólidos em suspensão que estão na água.

CORSI (1999) realizou estudo sobre a dispersão de metais pesados em águas e sedimentos de corrente a partir de mineralizações de Pb, Zn e Ag, nas

áreas de influência das minas de Canoas, Perau e Barrinha. Esta autora conclui que a origem dos metais pesados nos sedimentos de corrente está vinculada à mineração do Alto Vale, e que o transporte destes ocorre preferencialmente através de materiais em suspensão na coluna d'água associados aos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês vinculados a carbonatos e matéria orgânica.

CASSIANO (2001) caracterizou química, mineralógica e toxicologicamente os rejeitos provenientes da Mina do Rocha e propôs alternativas para minimizar a contaminação causada por estes resíduos era imprópria, propondo a retirada dos mesmos e sua colocação no interior de galerias subterrâneas (lugares protegidos da ação de processos erosivos).

BOSSO & ENZWEILER (2003) analisaram a solubilidade do Pb em amostras de solos superficiais, minerais e rejeitos de minério da área de Adrianópolis, região onde está instalada a Plumbum S/A. Este estudo determinou que o solo desta região está contaminado por chumbo. A maior concentração de chumbo foi detectada na fração mais fina do solo, aumentando assim o risco de contaminação, uma vez que esta fração é a mais facilmente suspensa e disponível para a contaminação, seja por via respiratória ou via ingestão. Além do Pb, também foram encontrados altos teores de As e Cd, nas amostras de rejeito da Mina do Rocha. A conclusão desses autores foi que a presença do Pb nos solos e rejeitos dessa área é significativamente solúvel, indicando que se o solo fosse ingerido, poderia causar a absorção desse contaminante pelo organismo.

SIGOLO et al. (2003), detectaram elevados teores de Pb, Cr e Zn nos resíduos de mineração e classificaram estes como pertencentes aos resíduos de classe I, conforme norma da ABNT. Neste trabalho, os autores concluíram que o outro vetor contaminante dos sedimentos ativos de corrente é a escória acompanhada dos rejeitos de moagem da Mina do Rocha e de Panelas.

CUNHA (2003); Cunha et al. (2003), concluíram que as atividades decorrentes dos processos de refino dos minérios de Pb pela empresa Plumbum S/A, afetaram todas as populações infantis residentes nos municípios do Alto Vale do Ribeira. As crianças residentes da Vila Mota e Capelinha foram mais afetadas pela contaminação, onde foram detectados valores acima de  $100\text{mg.dL}^{-1}$  de Pb no sangue (aproximadamente 60%) em relação as outras populações (aproximadamente 8%). Estes autores, também verificaram que a água do rio Ribeira de Iguape não é uma fonte de risco para a população, pois as concentrações

dos metais determinados estão abaixo dos limites permitidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). No entanto, os solos superficiais coletados em Vila Mota e Capelinha foram considerados como uma possível fonte de risco à saúde, por exibirem elevados teores de metais pesados.

MORAES et al. (2004), comprovaram que a produção de minério nos depósitos do tipo Panelas foi responsável pela elevada concentração de metais pesados nos sedimentos de corrente da Bacia do Rio Ribeira de Iguape, sendo secundária a atuação dos depósitos do tipo Perau. Tal fato foi comprovado por análises isotópicas, as quais demonstraram que a composição isotópica dos sedimentos de corrente do Rio Ribeira de Iguape está dentro dos limites da composição isotópica de chumbo para os depósitos do tipo Panelas.

Estudos realizados por FIGUEIREDO (2005) revelaram que embora as atividades de mineração e metalurgia realizadas no Vale do Ribeira tenham cessado em 1996, a população do Alto Vale ainda convive com várias fontes de contaminação, em especial a de Pb. Segundo este pesquisador, os maiores níveis de exposição humana por Pb ocorrem nas comunidades localizadas nas proximidades da refinaria Plumbum (município de Adrianópolis). As emissões de metais pesados para atmosfera, durante décadas de funcionamento da refinaria e subsequentemente deposição dos particulados, acarretaram na contaminação dos solos em áreas habitadas.

LOPES Jr. et al. (2005) realizou o mapeamento geoquímico de baixa densidade, com base na amostragem e análise de sedimento ativo de corrente, cobrindo uma área de 19.000 Km<sup>2</sup>, desde a cabeceira do Rio Ribeira Iguape até o município de Registro. Estes autores constataram que tanto a dispersão física como a mobilidade química são importantes para a distribuição de Pb neste rio. Estes mapas, também revelaram que a grande energia das águas potencializadas durante a estação chuvosa, sustentam o processo de transporte dos sedimentos finos por centenas de quilômetros, desde as fontes antropogênicas (minas anteriormente ativa e hoje abandonadas) e naturais (solos da faixa Piririca, especificamente para o As) até a região de Registro e ao que tudo indica, também para a zona estuarina (Iguape/Cananéia).

GUIMARÃES e SIGOLO (2005) detectaram a presença de metais pesados em carapaças de uma espécie biomonitora no Rio Ribeira de Iguape. Indicando

acumulação dos metais pesados lançados neste rio pela biota. Tais pesquisadores confirmaram a necessidade da análise dos tecidos desta espécie biomonitora.

BOSSO (2007) realizou um estudo para avaliar a bioacessibilidade do chumbo nos solos e rejeitos. Os resultados mostraram que este metal é bastante solúvel nas condições gastro-intestinais, indicando que a ingestão, acidental ou não, dos solos e dos rejeitos pode ser considerada a principal via de exposição ao chumbo à população.

Resumidamente, as pesquisas realizadas no Vale do Ribeira demonstraram que a Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape foi afetada, em toda sua extensão, pelas atividades minerais e de refino realizadas no Alto Vale do Ribeira em especial, nas áreas próximas das minas (principalmente as Minas do Rocha, Furnas e Panelas) e da refinaria Plumbum S/A. Estas pesquisas, sugerem que os contaminantes foram e estão sendo transportados por sedimentos em suspensão, ao longo do rio Ribeira de Iguape.

Portanto, nosso ambiente é uma rede de interações geológicas e biológicas caracterizadas pelas relações entre a vida e o planeta Terra. Os elementos químicos formadores das rochas e dos solos podem apresentar riscos à saúde dos homens, dos vegetais e dos animais. Os teores desses elementos em nosso ambiente podem estar correlacionados com a deficiência e toxicidade dos mesmos nos organismos dos seres vivos. Alguns elementos que ocorrem naturalmente na crosta terrestre são essenciais para manutenção de nossa saúde, porém outros são tóxicos (SILVA; FIGUEIREDO; CAPITANI; CUNHA, 2006).

## 2.9 TÉCNICAS ANALÍTICAS

### 2.9.1 Difração de Raio X

No estudo de materiais geológicos, a difração de Raios X (DRX) tem sido de fundamental importância para a descrição e caracterização dos minerais constituintes de rochas, minérios, sedimentos e solos. A popularização da DRX deve-se à facilidade tanto na preparação das amostras como na interpretação dos resultados e, também, a possibilidade de se detectar múltiplas fases em um mesmo material. A DRX é utilizada como complemento da análise petrográfica e, em frações específicas, através de diferentes variantes experimentais, permite a obtenção de

dados sobre as estruturas cristalinas, tais como, grupos espaciais, coordenadas atômicas, porcentagem de ocupação e de substituição de sítios, cálculo preciso dos parâmetros de cela unitária, além da quantificação das fases presentes, incluindo as amorfas.

A DRX baseia-se na dispersão de um feixe de raios X pelos átomos que constituem a rede cristalina dos minerais. As posições e intensidades relativas dos picos de Bragg permitem identificar a estrutura, quantificar a(s) fase(s) cristalina(s) presente(s) e a composição, enquanto, a largura dos picos permite a determinação do tamanho dos cristalitos e das distorções na rede cristalina.

A utilização da DRX, no estudo de materiais geológicos, sempre foi de fundamental importância para a descrição e caracterização dos minerais constituintes de rochas, minérios, sedimentos e solos. Atualmente, para a resolução de estruturas cristalinas utiliza-se o método de Rietveld (RIETVELD 1969; WILLES & YOUNG 1981) que se baseia na simulação teórica do difratograma completo, a partir de um modelo, onde se assume a estrutura cristalina e as espécies atômicas que ocupam os sítios da rede. A grande importância deste método está na possibilidade da determinação estrutural de materiais em que não é possível a obtenção de monocristais, como é o caso de grande número de minerais, tais como, óxidos de ferro e manganês, argilominerais e zeólitas.

### **2.9.2 Fluorescência de Raio X**

O princípio da técnica de fluorescência de raios-X é muito simples e resulta do processo de rearranjo eletrônico, como consequência da ionização do átomo pela retirada de elétrons de uma camada interna por efeito fotoelétrico da radiação incidente. O preenchimento desta vacância por um elétron de um nível eletrônico de mais alta energia gera a emissão de radiação de energia igual à diferença de energia dos níveis entre os quais se deu a transição. Esta energia é característica de cada elemento, sendo assim possível a identificação dos elementos presentes numa dada amostra. A este fenômeno de emissão secundária de raios-X por um elemento, como consequência da absorção de fótons de energia elevada dá-se o nome de fluorescência de raios-X.

Nestas condições torna-se evidente que o processo de emissão de radiação X é tanto mais provável quanto maior for o número de fótons absorvidos por efeito

fotoelétrico e por outro, toda a radiação incidente na amostra que não for absorvida por este processo, irá ser difundida pela amostra e sobrepor-se à radiação de fluorescência, constituindo um fundo contínuo. Por vezes a radiação difundida tem uma intensidade tão elevada que se torna difícil ou até impossível identificar a radiação característica.

### **2.9.3 Extração Seqüencial em sedimentos**

Elementos presentes nos sedimentos podem gerar problemas de poluição das águas e entrar na cadeia alimentar através da absorção pelas plantas. A mobilidade e disponibilidade dos elementos nos sedimentos podem ser reguladas por vários processos e a retenção desses elementos pelas respectivas frações, os quais dependem das características intrínsecas dos materiais e de fatores, tais como: pH, CTC, teores e qualidade de matéria orgânica, argilas e óxidos, potencial redox, temperatura e atividade microbiana (LINDSAY, 1979).

As frações em que os elementos se encontram podem ser identificadas por procedimento de extração seqüencial, que utiliza uma série de reagentes com força solubilizante crescente (LAKE et al., 1984), o que torna-se útil para avaliar a mobilidade e biodisponibilidade desses elementos. O princípio do fracionamento se baseia no fato de elementos cada vez mais imóveis, na fração sólida, poderem ser extraídos por reativos cada vez menos seletivos (VIETS, 1962).

Apesar de alguns autores, como PIERRISNARD (1996), considerarem que não há diferença entre os termos fracionamento e especiação, algumas evidências demonstram que a extração química no fracionamento não representa um método de especiação (LAKE et al., 1984). Esta é realizada apenas na solução, distinguindo os elementos nas formas específicas e seus respectivos estados de oxidação no meio (AMARAL SOBRINHO, 1993), além dos grupos ligantes (SPOSITO & MATTIGOD, 1980).

De acordo com PIERRISNARD (1996), a extração seqüencial é uma das três formas de efetuar a extração de elementos em amostras de solos e sedimentos. As extrações únicas envolvem uma amostra e um extrator ou mistura de extratores. Embora sejam rápidas, econômicas e dêem uma noção dos teores de elementos removidos por determinados reagentes, as reações envolvidas são influenciadas pela relação sólido/extrator, tempo de extração e mudanças de pH e ainda estão

sujeitas à precipitação de metais durante o processo. As extrações paralelas são realizadas com várias amostras do sólido extraídas com diferentes reagentes. Se por um lado não estão sujeitas ao acúmulo de erros da extração anterior, apresentam o inconveniente de necessitar de várias extrações do teor residual. As extrações seqüenciais são mais usadas para metais e consistem em extrações sucessivas em uma única amostra, utilizando extratores cada vez mais efetivos. Dentre as extrações descritas, esta é a que fornece melhores informações sobre a distribuição de metais nas frações da fase sólida, possibilitando inferir sobre a disponibilidade desses elementos.

Vários fatores podem interferir nos métodos de fracionamento. Dentre esses estão: partição sólido/extrator, seqüência de extração, seletividade dos extratores usados, tempo de contato entre amostra e o extrator e rebsorção ou precipitação de metais durante o processo de extração (ROSS, 1994).

É fundamental a escolha de extratores seletivos e da marcha de extração no desenvolvimento dos métodos de fracionamento (ROSS, 1994). A baixa seletividade dos extratores faz com que estes ataquem mais de uma fração ao mesmo tempo, interferindo no equilíbrio das extrações posteriores. Este inconveniente é um dos maiores problemas dos métodos de fracionamento, pois prejudica a eficiência da extração e a interpretação dos resultados.

Inúmeros métodos de fracionamento vêm sendo testados desde a década de 1970. Tal variação de métodos se deve ao fato do procedimento a ser usado para materiais com características físico-químicas bem diferente, bem como variações no tipo de sedimento. Portanto, torna-se fundamental conhecer muito bem a matriz a ser estudada, o método mais apropriado e o conhecimento das características dos extratores utilizados.

Um dos primeiros trabalhos foi desenvolvido por STOVER et al. (1976), utilizando um processo de fracionamento de metais. O procedimento foi realizado através dos respectivos extratores: trocável ( $\text{KNO}_3$ ), adsorvida (KF), orgânica ( $\text{NaP}_2\text{O}_7$ ), carbonatada (EDTA) e residual ( $\text{HNO}_3$ ). Um dos problemas relatados pelo método são a baixa seletividade do KF, que pode extrair metais ligados a óxidos amorfos e a extração da fração da matéria orgânica antes da carbonatada, já que o pirofosfato pode solubilizar metais ligados a esta última (COFFIN, 1963).

Com as limitações do método proposto por STOVER (1976), novos trabalhos surgiram como por exemplo o proposto por SPOSITO et al. (1982), CHANG et al.

(1984) e TAYLOR et al. (1995), utilizando modificações baseadas em estudos realizados por LUND et al. (1980) foram utilizados os seguintes reagentes:

- $\text{KNO}_3$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  (Trocável);
- Água deionizada (Adsorvida);
- $\text{NaOH}$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  (orgânica);
- $\text{EDTA}$  0,05 mol  $\text{L}^{-1}$  (carbonatada);
- $\text{HNO}_3$  4 mol  $\text{L}^{-1}$  (residual).

CANDELÁRIA & CHANG (1997) modificaram o método acima utilizando uma mistura de ácidos concentrados ( $\text{HNO}_3$ , HF e HCl) para uma digestão mais completa da fração residual.

No entanto, a utilização do  $\text{NaOH}$  para mobilizar os metais ligados à matéria orgânica apresenta o inconveniente de dissolver outras frações e os metais contidos nestas, como carbonatos (BECKETT, 1989), Kaolinita (KAMPF & SCHWERTMAM, 1982), gibsitita e silicatos mal cristalizados (HASHIMOTO & JACKSON, 1960).

TESSIER et al. (1979) desenvolveram um método de fracionamento para sedimentos que se tornou o mais citado e usado para vários tipos de matrizes sólidas. O método utiliza a seguinte seqüência de extratores:

- $\text{MgCl}_2$  pH 7,0 (Trocável);
- $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$  pH 5,0 (carbonatos);
- $\text{NH}_2\text{OHHCl}$  em 25% de  $\text{HOAc}$  pH 2,0 (óxidos de Fé e Mn);
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$  pH 2,0 (matéria orgânica);
- HF +  $\text{HClO}_4$  (residual).

Embora este método esteja sendo utilizado para solos, o método apresenta alguns inconvenientes, pois o uso do cloridrato de hidroxilamina pode remover os metais associados a fração da matéria orgânica, superestimando assim a fração dos óxidos.

Diferentes protocolos para determinação dos metais nas diferentes frações foram propostos na literatura, sendo que a maioria é uma variação daqueles propostos por Chester e Hughes e Tessier et al. Outro protocolo de extração, que atualmente está sendo muito utilizado, foi proposto por "European Communities

Bureau of Reference” (BCR), baseado no esquema de Salomons and Forstner, para programas de comparação interlaboratorial realizados na Europa.

Para a realização do presente estudo foi escolhido o método BCR, que é um procedimento para determinação de metais que possui validação por participar de rodadas interlaboratoriais dos programas europeus de validação. O procedimento consiste em submeter a amostra a um protocolo contendo quatro etapas seqüenciais.

A primeira etapa do método BCR consiste em tratar a amostra com uma solução de ácido acético 0,11 mol L<sup>-1</sup>. Determina os metais solúveis em água e ácido fraco; trocáveis, que são fracamente retidos na superfície dos sedimentos por interação eletrostática fraca e aqueles que foram coprecipitados com os carbonatos. Os processos envolvidos são de troca iônica e dissolução fraca. Esta fração pode ser interpretada como uma fração de elevada disponibilidade ambiental.

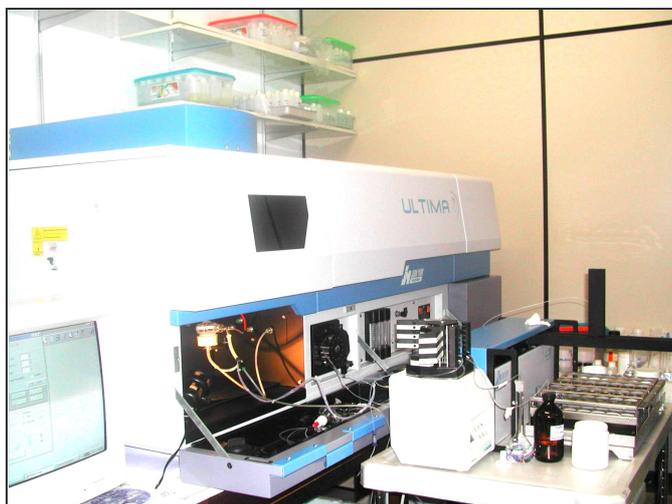
A segunda etapa do procedimento BCR consiste em tratar a amostra com cloreto de hidroxilamônio, pH 2. Determina os metais ligados aos óxidos de manganês e de ferro que são instáveis sob condições redutoras. Mudanças no potencial redox (Eh) causa dissolução desses óxidos desprendendo os metais adsorvidos em níveis de traço.

A terceira etapa do procedimento BCR consiste em tratar a amostra com peróxido de hidrogênio 8,8 mol L<sup>-1</sup>, seguido pela extração com acetato de amônio 1 mol L<sup>-1</sup>, pH 2. Nessa etapa ocorre a degradação da matéria orgânica sob condições oxidantes, desprendendo os metais solúveis em níveis de traço ligados a esse componente. Também, traços de metais ligados a sulfetos podem ser extraídos durante essa etapa. Tanto a segunda quanto a terceira fração simula a disponibilidade de metais em períodos relativamente longos em que ocorre variação acentuada das condições ambientais.

A quarta e última etapa do procedimento BCR consiste em tratar toda a amostra restante com uma mistura ácida de HNO<sub>3</sub> e HF. Nessa fração estão presentes os minerais que retêm os metais-traço dentro de sua estrutura cristalina. Esses metais provavelmente não são facilmente desprendidos sob condições ambientais normais.

### 2.9.3.1 Determinação de As e Pb por ICP OES

A Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) se destaca por ser uma técnica sensível, com capacidade de determinar simultaneamente elementos em faixas de concentrações muito diferentes. A Emissão Óptica com Plasma (ICP OES) é uma técnica analítica moderna e poderosa para determinação de metais e outros elementos nas mais diversas amostras ambientais devido à alta sensibilidade (ppm a ppb) e seletividade alcançada.



**Figura 04** - Espectrômetro de emissão óptica com fonte de plasma de argônio indutivamente acoplado, marca Jobin Yvon, modelo Ultima 2, instalado no laboratório de espectroanalítica, automação e ambiental (IQ - UFF).

#### 2.9.3.1.1 A formação e estabilização do plasma

O princípio fundamental da Espectrometria de Emissão Atômica consiste na excitação dos elementos a serem determinados pelo plasma indutivo de argônio.

A formação do plasma ocorre na tocha, a qual é constituída de três tubos de quartzo concêntricos, pelo interior dos quais flui argônio. Ao redor do extremo superior da tocha localiza-se uma bobina de indução (resfriada a água), em forma de espiral.

A energia necessária para a criação do plasma é produzida por um gerador de radio freqüência. A fonte de radio freqüência fornece corrente elétrica que circula pelos espirais da bobina, induzindo um campo magnético oscilante com linhas de força orientadas axialmente dentro do tubo, formando elipses fechadas conforme indica a figura 05.

O campo magnético induzido acelera os elétrons, os quais fluem em trajetórias anulares dentro da tocha produzindo ionização por colisão, iniciando reação em cadeia com transferência energética que produz aquecimento.

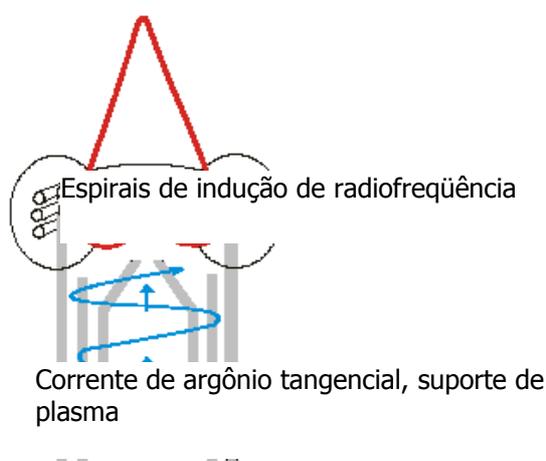


Figura 05 – Diagrama esquemático de um de plasma de argônio

#### 2.9.3.1.2 Introdução e excitação dos elementos

As amostras introduzidas no plasma estão no estado líquido na forma de um aerosol ou em finas partículas em suspensão num líquido. O diâmetro das partículas não pode exceder 5  $\mu\text{m}$ .

O sistema de introdução de amostras é composto de:

- Um nebulizador que cria um aerosol.
- Uma câmara de spray que seleciona o tamanho das gotas.
- Um fluxo de gás laminar em torno do injetor para envolver o aerosol.
- Uma tocha que transforma o aerosol em plasma.

A amostra nebulizada é transferida para o plasma de argônio. Assim sendo, substâncias presentes são decompostas em átomos livres e íons, e nas condições do plasma, estes são excitados. A excitação ocorre sob uma temperatura de até

10000 K (plasma de argônio). A intensidade da luz emitida quando os átomos ou íons excitados retornam aos níveis de energia mais baixos são medidas (Figura 06 ). Cada elemento emite luz em comprimentos de onda característicos e estas linhas de emissão podem ser usadas para análise quantitativa depois de uma calibração (SKOOG *et al.*, 2002).

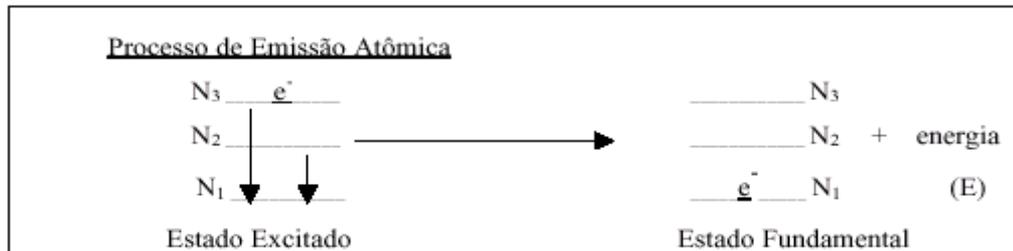


Figura 06 - Representação da emissão atômica

### 3 OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo a realização de estudos sobre avaliação do potencial de disponibilidade química de chumbo e arsênio em sedimentos de corrente e colunas de sedimento de duas regiões do Vale do Ribeira e a distribuição desses elementos potencialmente tóxicos em suas diversas formas. Para a busca para concretização desse objetivo implica na realização de atividades de integração de informações, adquiridas com a aplicação da metodologia analítica de extrações seqüenciais.

#### 3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as concentrações dos elementos chumbo e arsênio nas frações correspondentes ao processo de extração seletiva;
- Avaliar em cada fração a mobilidade desses metais comparando-se com sua composição mineralógica;
- Avaliar a disponibilidade química desses metais.

## **4 ÁREA DE ESTUDO**

### **4.1 VALE DO RIBEIRA**

O Vale do Ribeira, localizado nos Estados de São Paulo e Paraná (figura 07), constitui uma importante província mineral sustentada por um potencial para chumbo, zinco, prata e ouro, além de outros minerais não metálicos. A região é drenada pelo rio Ribeira de Iguape que percorre cerca de 470 km desde a sua nascente no Paraná, até a sua foz no litoral de São Paulo. A bacia do Ribeira ocupa uma área em torno de 25.000 km<sup>2</sup>, das quais uma porção maior (61%) pertence ao Estado de São Paulo e o restante (39%) ao Estado do Paraná (EYSINK et al., 1988).

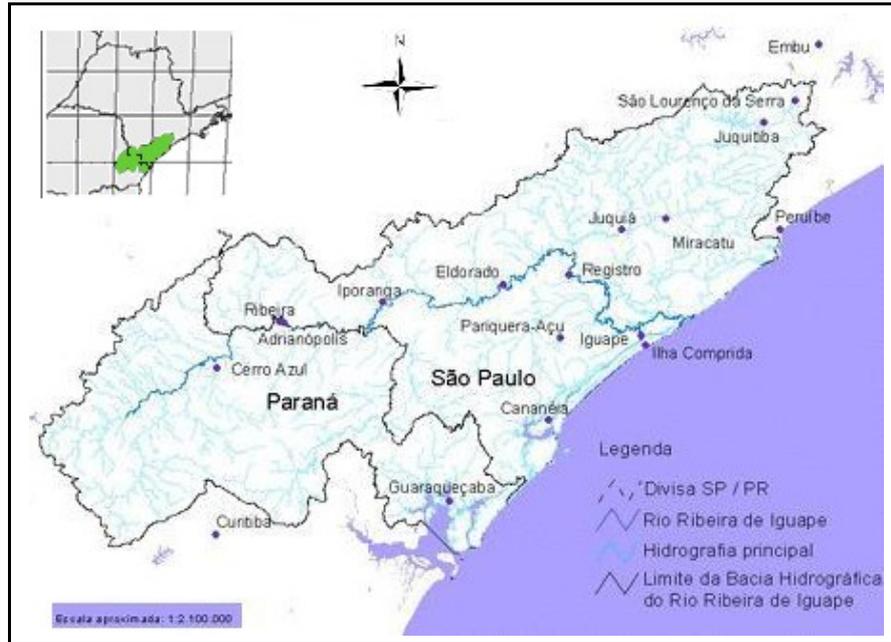


Figura 07 - Área da Bacia Hidrográfica Ribeira Iguape

A província mineral do Vale do Ribeira possui uma extensa história de atividades de mineração, comportando durante décadas várias minas (Painéis, Perau, Rocha, Furnas, Canoas, Barrinha e outras) e uma refinaria (Plumbum), que propiciaram o surgimento de fontes potenciais para contaminação ambiental local.

#### 4.1.1 Mineralizações do Vale do Ribeira

##### 4.1.1.1 Histórico

As primeiras descobertas das mineralizações de chumbo do Vale do Ribeira ocorreram no município de Iporanga (SP) em 1832 (LEONARDOS, 1934), porém, os primeiros indícios já eram conhecidos no Morro do Chumbo no final do século XVIII. No entanto, somente a partir de 1857 obteve-se o conhecimento do valor desta jazida além de outras localizadas nas regiões de Agudos, Agudinho, e Agudos Grandes, e cabeceira do Ribeirão Taquarussu, todas no Estado de São Paulo.

Em função dos depósitos de chumbo do Vale do Ribeira serem na sua maioria de baixa tonelagem, a viabilidade econômica dos mesmos esteve frequentemente associada à presença de usinas metalúrgicas que se instalaram na

região. Em 1934, a Companhia de Mineração Iporanga instalou a primeira usina metalúrgica para chumbo, a qual fracassou depois de fundir 5 t do metal (DAITX, 1985b). Em 1940, foi o Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo que instalou a “Usina de Chumbo e Prata de Apiaí”, operando intermitentemente para o refino daqueles minérios até ser fechada na segunda metade da década de 1950. Já a partir de 1945 todo o minério produzido na região passou a ser refinado por uma metalurgia para chumbo pertencente a Plumbum S.A. (Figuras 08 e 09 ), chegando a operar até novembro de 1995.

Além dos minérios da região do Vale do Ribeira, concentrados de Pb importados do EUA, Peru, Bolívia, Colômbia e Argentina foram beneficiados nas instalações da Plumbum S. A. Entre os anos de 1975 e 1988, cerca de 395000 t de concentrados de Pb foram importadas. Estima-se que somente das minas do Vale do Ribeira cerca de 2350000 t de minério foram extraídas, com uma produção final de 165000 t de Pb (BOSSO, 2007).



Figura 08 - Foto de parte das instalações da empresa Plumbum com empilhamento de escória.



Figura 09 - Foto do empilhamento do rejeito junto a estrada que margeia o Rio Ribeira.

#### 4.1.2 Geologia do Vale do Ribeira

A região do Vale do Ribeira pertence ao domínio de duas unidades geotectônicas, o Maciço Mediano de Joinville e a Faixa de Dobramentos Apiaí (HASUI et al., 1980), as quais correspondem a parte dos bocós São Paulo e Vitória (HASUI et al., 1986), respectivamente. O Maciço Mediano de Joinville representa as rochas da base e constitui o Complexo Costeiro (HASUI et al., 1981) e o Complexo Apiaí-Mirim (CHIODI FILHO et al., 1983; TAKAHASHI, 1984; THEODOROVICZ, 1986; HASUI e al., 1986), enquanto que a Faixa de Dobramentos Apiaí contém as rochas supracrustais, sobrepondo-se a este segundo complexo.

A Tabela 02 mostra uma síntese da geologia do Vale realizada por diversos autores

Tabela 02 – Características principais da geologia da região do Vale do Ribeira

<b>UNIDADES</b>	<b>FORMAÇÕES</b>	<b>GEOLOGIA</b>	<b>GEOCRONOLOGIA</b>
Complexos granitóides e corpos graníticos intrusivos.	Cunhaporanga, Agudos Grandes, Apiaí-Mirim	Geralmente da composição cálcio e sub-alcálica, prováveis raízes de arcos	Intervalos médios e superior do Neoproterozóico.

		magmáticos exudados.	
Seqüências Sedimentares	Iporanga, Itaioca, Capiru, voturerava, Antinha e Lageado	Metamorfismo de grau fraco e ambiente do tipo plataformal	Final do Mesoproterozóico ou Neoproterozóico.
Seqüências Vulcanos-sedimentares	Setuva, Água Clara, Turvo-Cajati, Perau e Abapã.	Metamorfismo de grau baixo a médio, geralmente associadas aos núcleos gnáissicos-granitóides.	Mesoproterozóico

Conforme TASSINARI et al. (1990), a maioria das mineralizações de chumbo do Vale do Ribeira hospeda-se em rochas carbonáticas do Grupo Açungui, inseridas na formação Votuverava (Subgrupo Lageado; CAMPANHA et al., 1995), e no Grupo Setuva, Formação Perau, caracterizando os dois tipos principais de depósitos conhecidos como Painelas e Perau (FLEISCHER, 1976), respectivamente. Estes depósitos estão associados às formações ferríferas e/ou corpos de baritas, e a quartzitos, rochas carbonáticas impuras e quartzos mica-xistos com intercalações subordinadas de anfíbolitos.

A mineralogia é similar em todos os jazimentos dos depósitos tipo-Painelas, incluindo galena, pirita, esfalerita, arsenopirita, pirrotita e sulfossais argentíferos, além de calcopirita, marcassita, cerussita, smithsonita, piromorfita e goethita que ocorrem frequentemente (BARBOUR et al., 1984).

Assim, as jazidas tipo-Painelas foram responsáveis por mais de 90 % da produção de chumbo do Vale do Ribeira, destacando-se deste total valores em torno de 55 % para minas Painelas, 25 % para mina do Rocha e 5 % para minas Barrinha e Furnas, esta última ressaltada pelo excepcional teor de prata do seu minério.

A Faixa de Dobramentos Apiaí apresenta-se entre falhas de Lancinha-Cubatão e Taxaquara, com uma estruturação geral nordeste-sudoeste, e engloba os Grupos Setuva e Açungui, nos quais estão inseridos os principais depósitos de chumbo conhecidos da região (Figura 10).

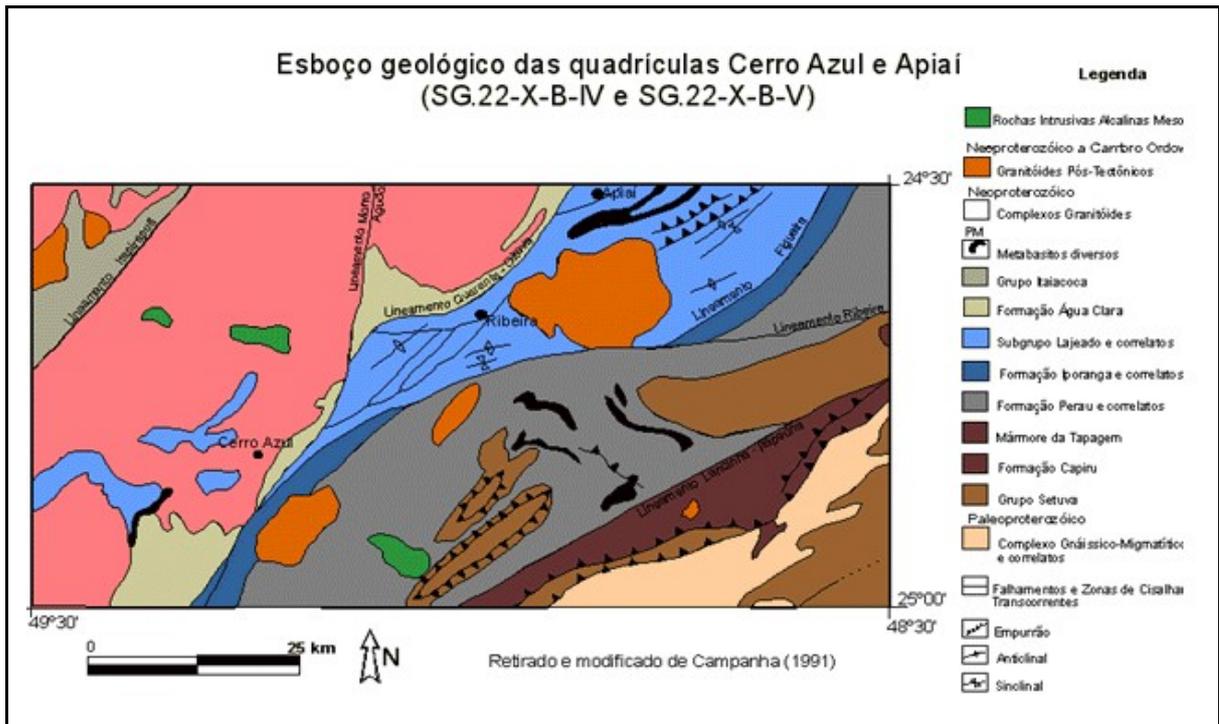


Figura 10 – Mapa Geológico da Região estudada

#### 4.1.3 Hidrologia

O rio Ribeira de Iguape percorre uma extensão total de cerca de 470 Km, entre as suas nascentes na vertente leste da Serra de Paranapiacaba no Estado do Paraná, numa altitude de mais de 1000 m, até alcançar a sua foz no Oceano Atlântico no município de Iguape, próximo ao local denominado Barra do Ribeira, litoral sul do Estado de São Paulo.

O curso do rio Ribeira apresenta-se de forma encaixada e encachoeirada desde a Serra de Paranapiacaba até a cidade de Itaoca, já no estado de São Paulo, onde a partir daí até um pouco a jusante da cidade de Eldorado, ele começa a deposição de sedimentos, na forma de barra de pontas, nas porções internas de suas curvas. Adiante da cidade de Sete Barras, o rio Ribeira adentra na região de planície adquirindo um comportamento meândrico. Nas proximidades de sua foz, esta planície se abre na forma de leque, constituindo áreas de inundação. Na região de Iguape, sob a influência das águas do mar e do regime de suas marés, estas áreas exibem o desenvolvimento de manguezais (BISTRICHI, 1981).

## 4.2 O MAPEAMENTO GEOQUÍMICO E GEOAMBIENTAL

### 4.2.1 Mapeamento geoquímico de baixa densidade

O Alto Vale do Ribeira abriga áreas historicamente enriquecidas por jazidas de sulfetos de metais base (Pb, Cu, Zn, Ag) onde funcionaram várias minas de chumbo e arsênio, hoje abandonadas ou paralisadas, e minas de calcários impuros, em parte contendo disseminações de sulfetos. Em algumas dessas áreas o chumbo e o arsênio, que entra na cadeia alimentar via solos e culturas de subsistências das populações de baixa renda, vem contaminando e causando intoxicação aos agrupamentos humanos (CUNHA et al., 2001).

A utilização do mapeamento geoquímico de baixa densidade com amostragem de sedimentos de corrente já foi realizado em vários países como Grã-Bretanha, China, Canadá, Estados Unidos, Finlândia, Suécia e Noruega, onde se afirmou como instrumento útil para fins de planejamento do uso e ocupação do solo, diagnóstico ambiental (incluindo indicações sobre qualidade das águas superficiais e subterrâneas) e saúde pública. A amostragem de sedimentos de corrente tem se mostrada adequada porque os dados gerados são históricos e mais estáveis que os de água corrente, por exemplo, que são instáveis e momentâneos.

No Brasil estudos similares já foram executados pela CPRM nos estados do Paraná e Rio de Janeiro (LICHT et al., 1997; MACHADO et al., 2000) entre outros, inclusive no próprio Vale do Ribeira com o projeto “Paisagens Geoquímicas do Vale do Ribeira” (LOPES Jr., 2004), mostrados nas figuras 11, 12, 13 e 14. Esses estudos de reconhecimento geoquímico fornecem uma base científica e segura para o direcionamento dos investimentos em estudos de detalhes daquelas áreas de interesse ou consideradas problemáticas.

Foram produzidos mapas com granulometrias diferentes (180  $\mu\text{m}$  e 63  $\mu\text{m}$ ), para o Pb e As.

O mapa geoquímico de baixa densidade do As, na granulometria de 180  $\mu\text{m}$  (figura 11), revelou que apenas nas áreas próximas das minas, as bacias eram consideradas enriquecidas (12 a 34 ppm) e muito enriquecidas (> 34 ppm).

O mapa geoquímico de baixa densidade do Pb, na granulometria 180  $\mu\text{m}$  (figura 12), revelou que as bacias enriquecidas (37 a 124 ppm) se dispersou ao longo do curso do Rio Ribeira de Iguape, chegando até as regiões estuarinas.

Tais mapas revelam que embora as atividades de mineração e metalurgia tenham cessado em 1996, as populações do Vale do Ribeira ainda convivem com várias fontes de contaminação ambiental, em especial chumbo e arsênio, tipicamente originadas da atividade de extração, beneficiamento e refino mineral. Os mapas gerados para chumbo e arsênio nos sedimentos de corrente nos mostra claramente as bacias mais enriquecidas e as mais empobrecidas para os elementos estudados.

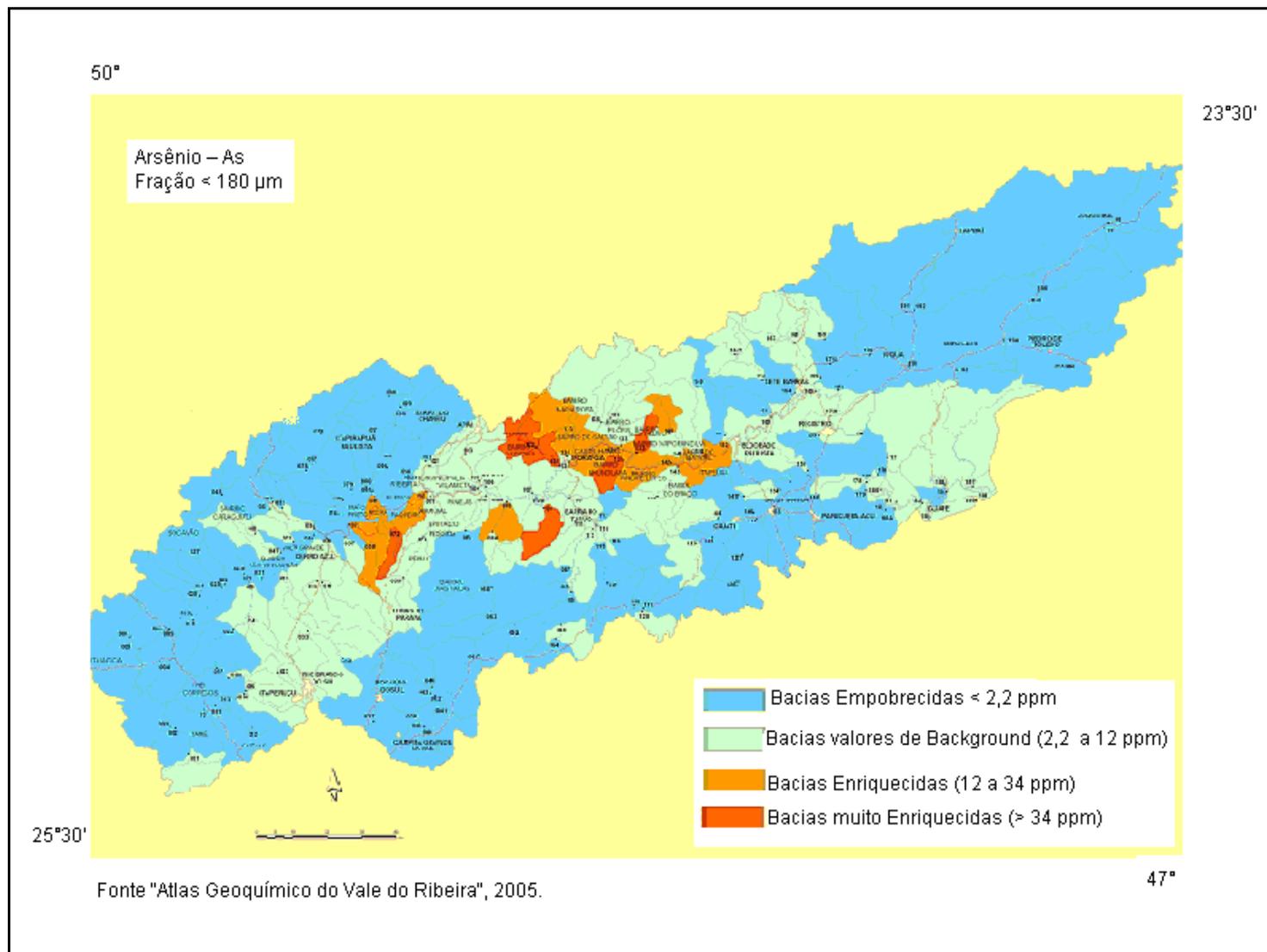


Figura 11 - Mapa de baixa densidade de sedimento de corrente para arsênio na fração menor que 180µm

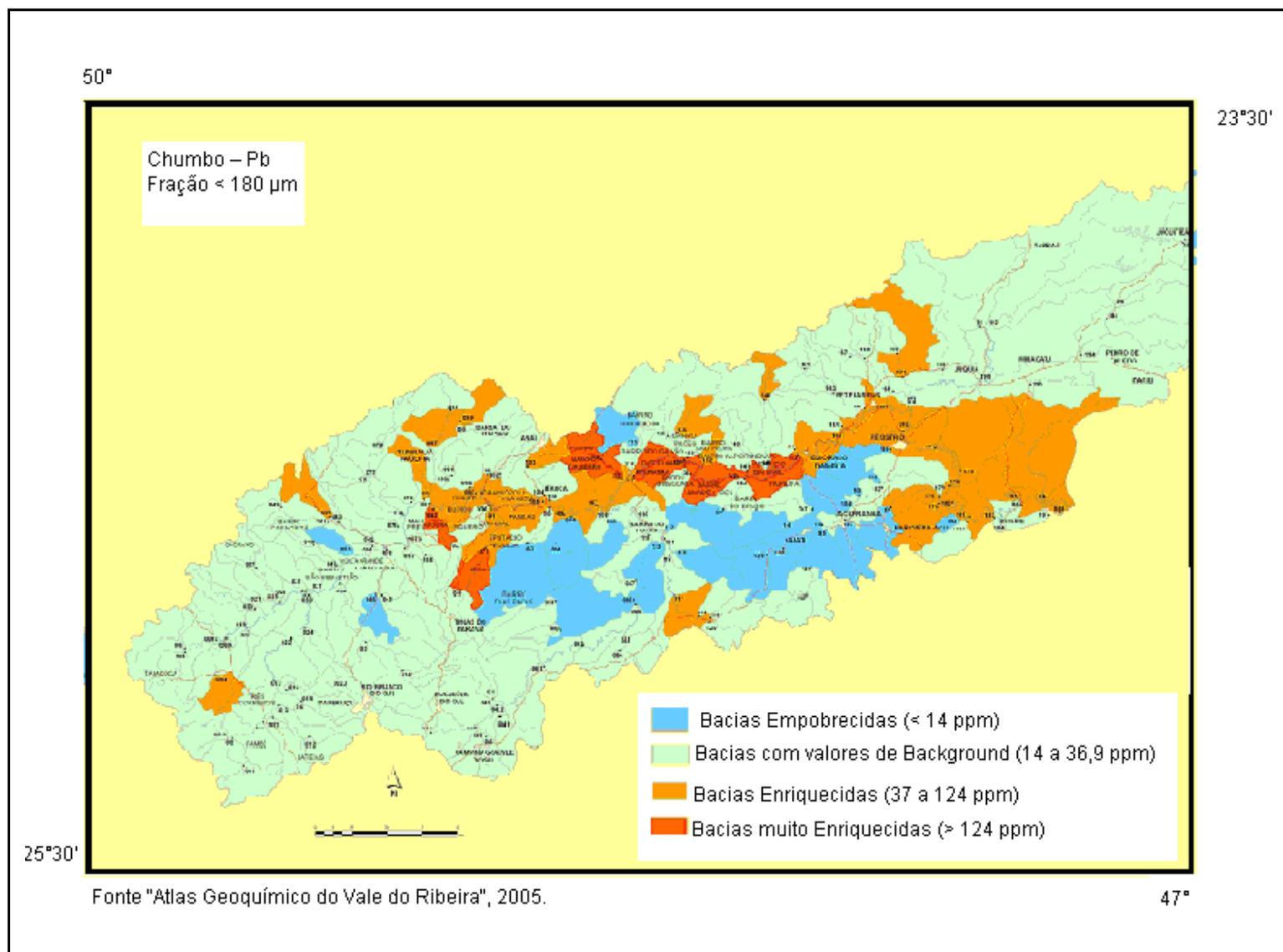


Figura 12 - Mapa de baixa densidade de sedimento de corrente para chumbo na fração menor que 180µm

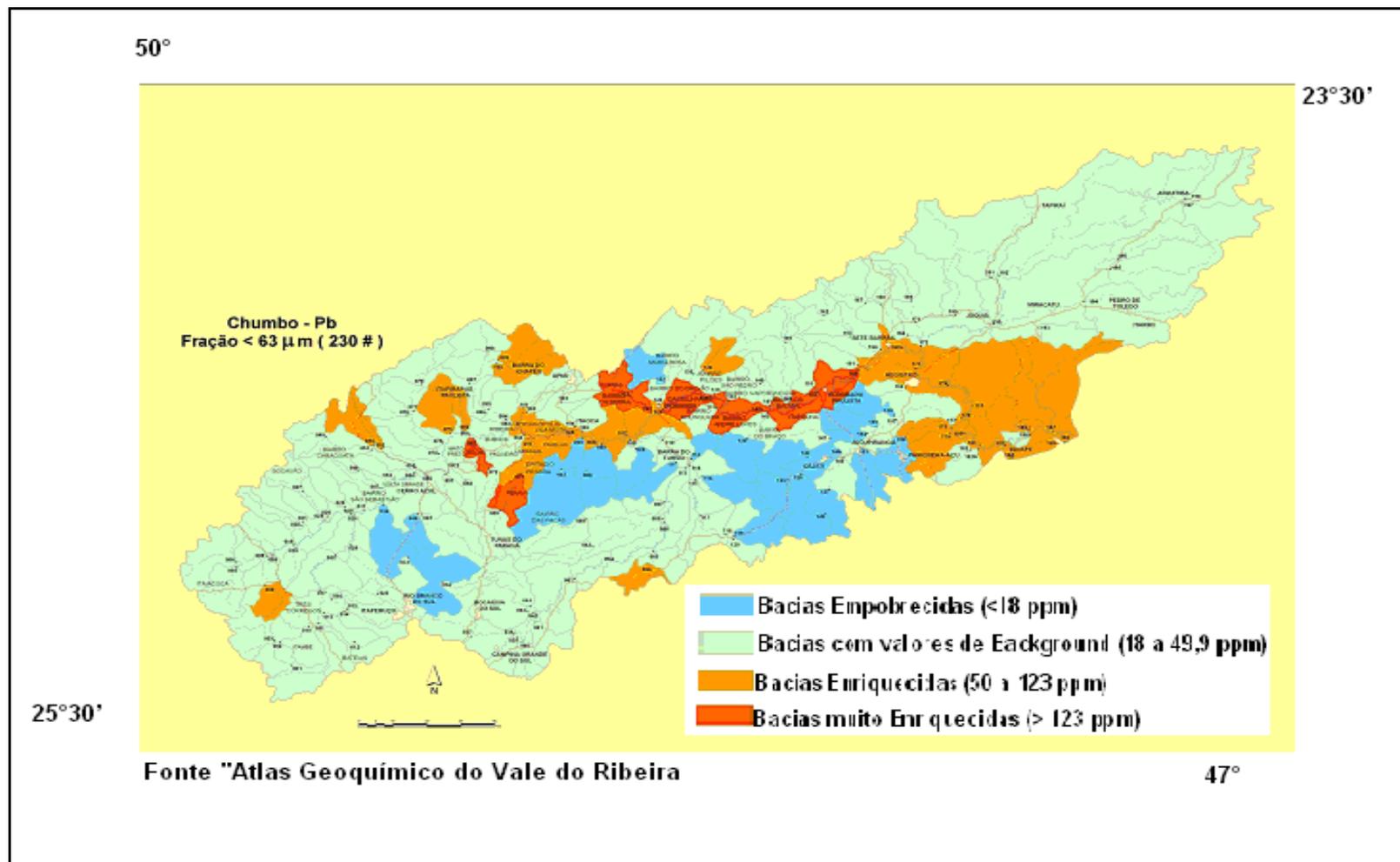


Figura 13 - Mapa de baixa densidade de sedimento de corrente para chumbo na fração menor que 63 $\mu\text{m}$

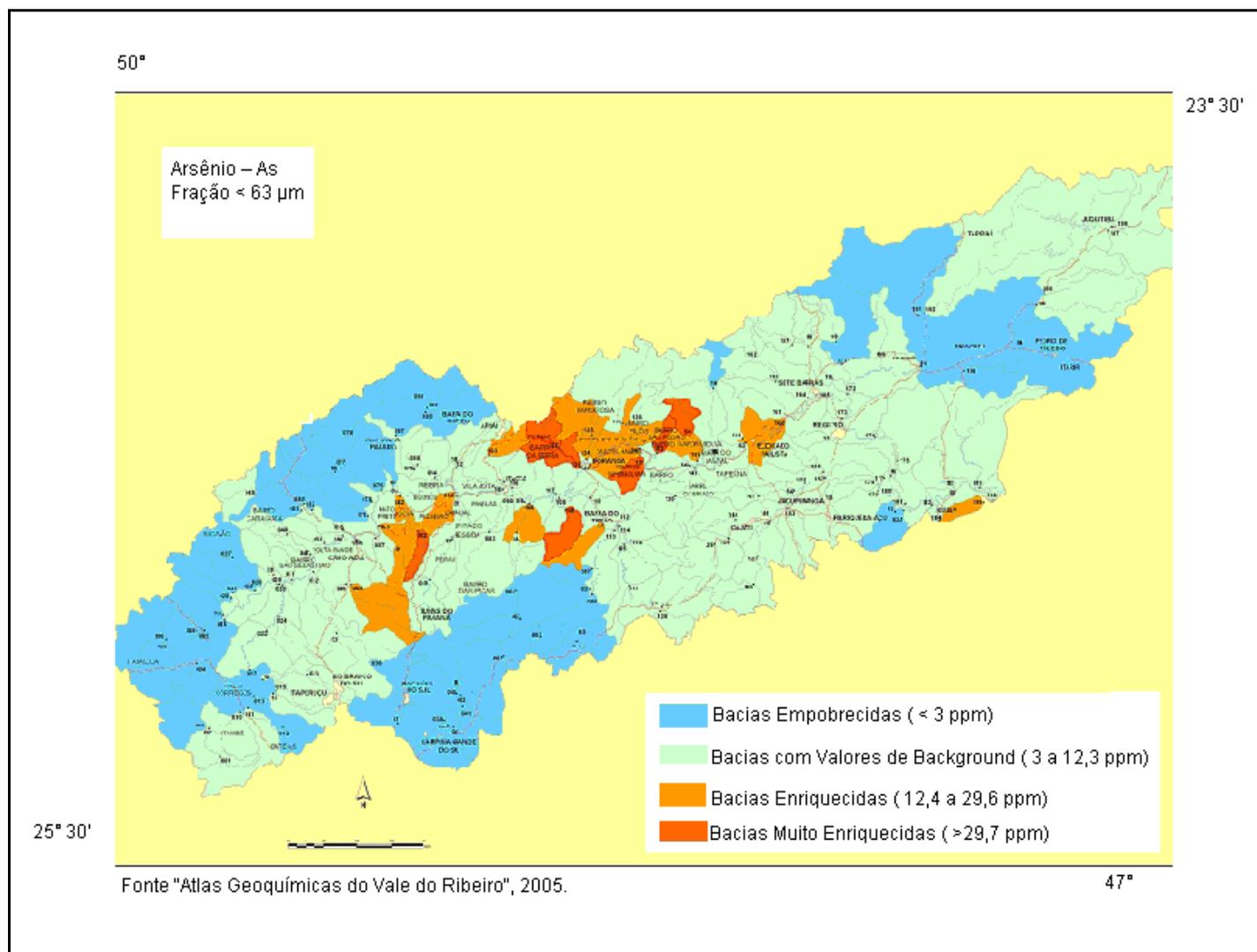


Figura 14 - Mapa de baixa densidade de sedimento de corrente para arsênio na fração menor que 63µm

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 INTRODUÇÃO

No Vale do Ribeira, a atividade mineradora intensa propiciou o acúmulo de materiais de rejeito, principalmente dos minérios de chumbo e zinco, que podem também fontes potenciais para a contaminação do arsênio. Dependendo das características da jazida explorada, esses materiais podem conter pilhas de rochas, com minérios de baixo teor ou não, como por exemplo, chumbo e arsênio.

Com objetivo de avaliar o impacto ambiental proporcionado nesta região, bem como verificar seu potencial disponível foram considerados os seguintes fatores:

- A hipótese do aumento significativo dos níveis de chumbo e arsênio em determinados sítios propícios à concentração dos elementos, principalmente aqueles oriundos das atividades de mineração;
- Correlacionar as fases minerais onde os elementos chumbo e arsênio torna-se disponível acarretando um impacto maior na biota.

## 5.2 MATERIAIS ESTUDADOS

### 5.2.1 Sedimentos de Corrente e colunas de sedimento

Sedimentos de corrente depositados ao longo de rios que drenam áreas mineralizadas são muitas vezes contaminados (SWENNEN et al., 1994). O uso dos sedimentos de corrente como material na avaliação da contaminação de elementos poluentes constitui um método extremamente eficaz para caracterização do registro histórico de níveis basais e da qualidade ambiental (SALOMONS & FORSTNER, 1984).

O estudo em colunas de sedimento, através da análise comparativa de determinações do teor total, tem sido usado para determinar anomalias de metais em zonas mineralizadas, como também para diferenciar fontes de poluição de origem natural ou antropica (BELKIN & SPARCK, 1993).

Foram coletadas sete colunas de sedimentos localizadas na área II. Estas colunas situam-se numa planície de inundação, nas áreas marginais ao leito do Rio Ribeira de Iguape.

## 5.3 AMOSTRAGEM E MÉTODOS DE ANÁLISE

### 5.3.1 Amostragem

Foram coletadas amostras em duas áreas no Vale do Ribeira (figura 15).

Foram coletadas seis amostras de sedimento da área 1, estes pontos estão localizados próximos a fonte de contaminação (área da mineradora Plumbum). Das seis amostras, apenas duas foram coletadas no Rio Ribeira de Iguape, as outras quatro foram coletadas em sedimentos de corrente de afluentes deste rio.

Para área 2 foram coletados sete colunas de sedimentos com profundidades de 30 cm aproximadamente seccionados a cada 5 cm (Figura 16). Estas colunas de sedimentos foram coletadas onde o rio Ribeira apresenta uma planície de inundação, com suas porções meandantes, nas áreas marginais do seu leito. São locais passíveis de inundação que representam ambientes da sedimentação episódica das frações mais finas. (Figura 15)

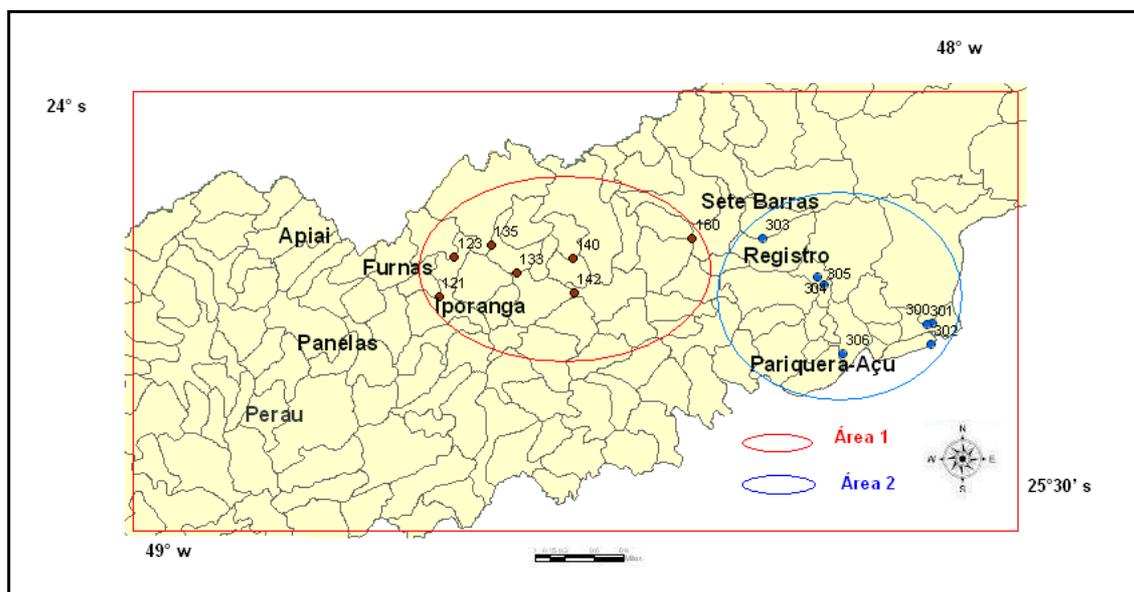


Figura 15 – Localização dos pontos das áreas 1 e 2

Tabela 03 - Coordenadas dos pontos de amostragem (Coordenadas UTM)

Amostra	Latitude	Longitude
121	741.848	7.276.842
123	744.408	7.285.171
133	760.392	7.282.835
135	754.556	7.289.853
140	774.575	7.286.023
142	775.789	7.277.763
300	253.020	7.273.199
301	251.836	7.272.863
302	253.114	7.268.205
303	211.410	7.292.075
304	225.027	7.283.262
305	226.735	7.281.492
306	231.993	7.264.829



Figura 16 – Fotos mostrando a coleta de sedimentos na área 2

### 5.3.2 Análise Mineralógica

Objetivando conhecer os minerais presentes nas amostras coletadas foram realizadas análises por difratometria de raio-X no laboratório do CETEM.

Os difratogramas de Raios-X (DRX) das amostras, obtidos pelo método do pó, foram coletados em um equipamento Bruker-AXS D5005 equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios X, nas seguintes condições de operação: radiação Co K $\alpha$  (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 $\theta$  por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de

5 a  $80^\circ 2\theta$ . As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 1996) em software Bruker Diffrac<sup>Plus</sup>.

### **5.3.3 Composição Mineralógica**

Objetivando-se conhecer a composição química das amostras de sedimentos foram realizadas análises por fluorescência de Raio-X, no Laboratório de Análises Mineraias (LAMIN), após a preparação de pastilhas.

A preparação de amostras para a determinação dos elementos maiores envolve a preparação de pastilhas fundidas com tetraborato de lítio (Leco ultrapuro). A fusão é feita no pastilhador claissé (modelo fluxy) a  $1100^\circ\text{C}$ . Após a confecção das pastilhas, as análises foram realizadas no Espectrômetro de Fluorescência de Raio X (Unique II – Philips utilizando tubo de Rh). As curvas de calibração utilizaram padrões de rocha do *United States Geological Survey* (USGS).

### **5.3.4 Preparação das amostras para as análises químicas**

As amostras de sedimentos de corrente e de colunas de sedimentos foram secadas em estufa a uma temperatura de aproximadamente  $45^\circ\text{C}$  e posteriormente foram homogeneizadas e quarteadas.

Os elementos As e Pb foram extraídos utilizando-se a técnica de extração seqüencial proposta pelo BCR . Esta etapa foi desenvolvida no laboratório de espectroanalítica, automação e ambiental do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense (UFF).

Os extratos das extrações seqüenciais foram analisados por ICP OES (marca Jobin Yvon, modelo Ultima 2), localizado no laboratório da Universidade Federal Fluminense (UFF) para determinação das concentrações de chumbo e de arsênio nas diversas frações.

#### 5.3.4.1 Técnica de Extrações Seqüenciais

O procedimento de extração seqüencial distingue as seguintes frações: elementos ligados a carbonatos, ligados a óxidos de ferro e manganês, ligados a matéria orgânica.

A primeira fração (F1) é extraída com 20 mL de ácido acético (0,11M) com agitação constante durante 16 hs. O extrato é separado do sedimento por centrifugação (2500 rpm durante 5 min.) e a amostra é lavada por decantação com 10 mL de água ultrapura, centrifugada e o sobrenadante é descartado (água de lavagem).

A segunda fração (F2) extrai-se com 20 mL de cloridrato de hidroxilamina (0,1 M, pH ajustado a pH 2 com ácido nítrico) sob agitação constante durante 16 hs, seguida da centrifugação e lavagem com água (mesmo procedimento na etapa anterior).

A terceira fração (F3) é obtida em duas etapas. Primeiramente, adiciona-se 5 mL de peróxido de hidrogênio ( $8,8 \text{ mol L}^{-1}$ ), e deixa-se reagir durante 1 h, agitando eventualmente, seguindo o aquecimento em banho-maria ( $85^{\circ}\text{C}$ ) até quase a secura. Esse procedimento é repetido antes da etapa seguinte. Após resfriamento, adiciona-se 25 mL de acetato de amônio (1M, pH 2), seguido de 16 hs de agitação. O extrato é igualmente separado por centrifugação e lavado com água. (Figura 16)

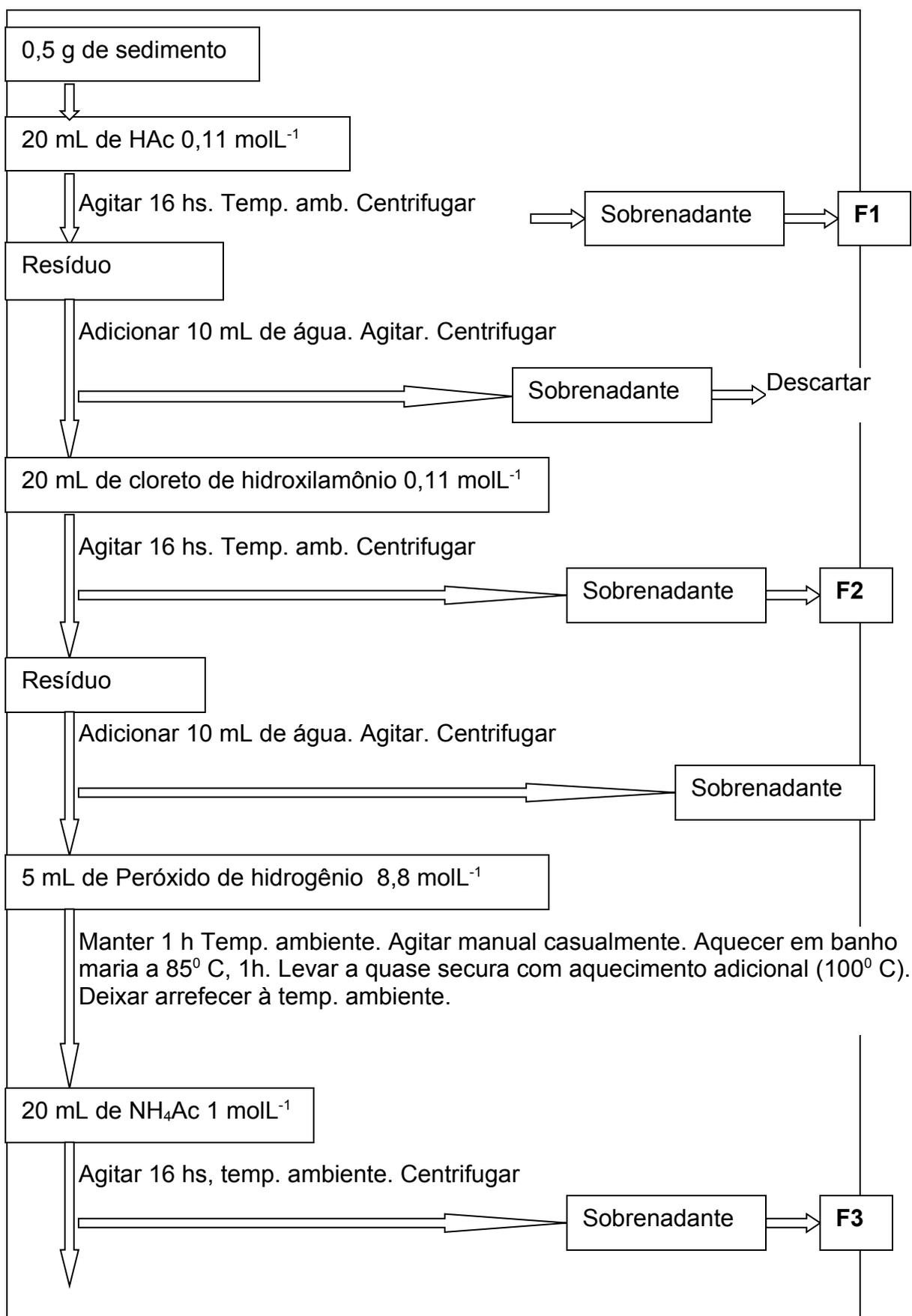


Figura 17 – Fluxograma da Extração Sequencial em sedimentos baseada no método BCR.

As amostras foram analisadas com nebulizador MiraMist para a determinação de Pb, Ca, Fe e Mn e com acessório CMA para determinação de As com introdução de amostras por geração de hidretos.

As condições operacionais utilizadas são apresentadas na Tabela 03.

Tabela 04 - Parâmetros instrumentais utilizados para determinação de Pb, As, Fe, Mn e Ca

(\*) Pb, As, Fe, Mn

(\*\*) Ca

<b>Parâmetro</b>	
Potência (radiofrequência)	1200 W
Vazão do gás no nebulizador	0,45 L min <sup>-1</sup>
Vazão do "sheat gas"	0,20 L min <sup>-1</sup> (*)
	0,90 L min <sup>-1</sup> (**)
Vazão do gás no plasma	12 L min <sup>-1</sup>
Altura da janela de observação	15 (small window) 51 (large window)
Pressão do nebulizador	2,45 bar
Gás de purga	Argônio

Tabela 05 - Comprimentos de onda utilizados para determinação As, Pb, Ca, Fe e Mn (nm)

	<b>As</b>	<b>Pb</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
<b>Comprimento de onda</b>	193,695	220,353	393,366	259,940	257,610

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos é fundamental destacar que este estudo foi dividido em etapas, como descritas, a seguir:

- Compilação dos resultados existentes do Projeto Paisagens Geoquímicas do Vale do Ribeira realizado pela UNICAMP/CPRM;
- Determinação da mineralogia dos sedimentos das áreas estudadas por DRX, bem como da composição química por FRX;
- Análise das frações químicas dos sedimentos de corrente e colunas de sedimentos contendo os elementos Pb e As obtidos por extração seqüencial;

### 6.1 RESULTADOS DO PROJETO “PAISAGENS GEOQUÍMICA DO VALE DO RIBEIRA”

O projeto *Paisagens Geoquímicas do Vale do Ribeira* faz parte de um projeto patrocinado pela FAPESP, de mapeamento geoquímico multielementar de baixa densidade, voltado a auxiliar na definição de áreas problemáticas, presentes e futuras, ao meio ambiente com enfoque na biota e na saúde humana.

Foram coletadas 187 amostras dos sedimentos dos leitos ativos das drenagens, abrangendo toda a Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape com aproximadamente 28.000 Km<sup>2</sup>.

Nos laboratórios do IG-UNICAMP foram secadas, peneiradas e analisadas por fluorescência de raios X, nas frações menores do que 180 $\mu$  e 63 $\mu$ , para 10 óxidos (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e 21 elementos traços (As, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Sn, Sr, Th, U, V, Y, Zn, Zr).

A exploração de chumbo no Vale do Ribeira, até meados dos anos 90, ficou bem retratada no mapa geoquímico do chumbo. Os rejeitos do minério jogados dentro das drenagens e/ou estocados nas suas margens, associados a fortes desníveis topográficos e a freqüentes chuvas torrenciais, foram os responsáveis pelo enriquecimento dos sedimentos do Rio Ribeira desde a mina do Rocha no Paraná até sua foz no complexo estuarino de Iguape Cananéia, no litoral Sul Paulista. A mina de Panelas que pertencia a multinacional Plumbum, no município de Adrianópolis-PR, pode ser considerada como uma das principais responsáveis pelo chumbo no leito do Rio Ribeira. Esta posicionada junto a sua margem direita, beneficiava o minério (predominantemente galena) e além de jogar em seu leito, empilhava rejeito e escoria do refino junto à margem, algumas destas pilhas podem ser observadas ainda hoje. Esse material também foi utilizado em pavimentação de ruas e quintais das vilas operárias (Vila Mota e Capelinha) adjacentes a mina.

A partir da análise dos mapas baixa densidade produzidos pelo projeto Paisagens Geoquímica do Vale do Ribeira foram escolhidas as duas áreas de estudo, sendo a área 1 próxima a fonte de contaminação (instalações da empresa Plumbum S.A) e a área 2 localizada mais afastada da fonte de contaminação numa região próximo ao estuário. Os mapas deste projeto apresentam uma classificação das sub-bacias, revelando entre outras informações quais são mais enriquecidas em chumbo e arsênio (Figura 17).

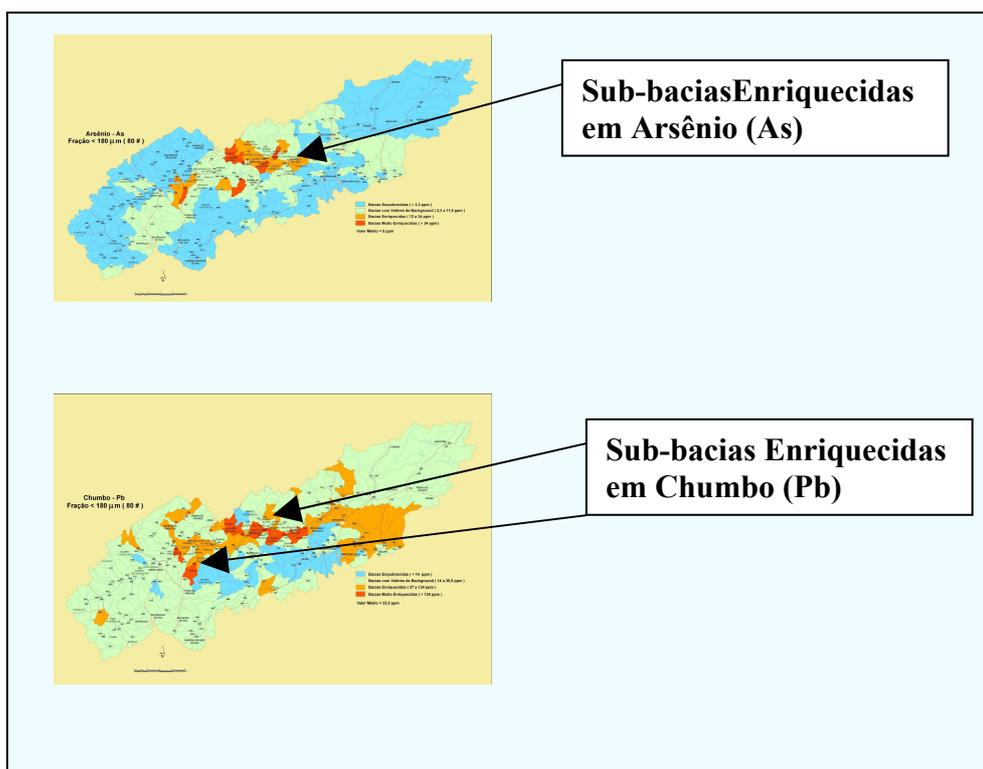


Figura 18 - Sub-bacias que apresentam maior concentração total de As e Pb no Vale do Ribeira

Embora com baixíssimas concentrações nas águas do rio Ribeira de Iguape e de seus principais afluentes entre as cidades de Iporanga e Eldorado, como foi constatado pelo monitoramento realizado durante a execução do projeto, e dessa forma com poucas probabilidades de provocar danos as populações e ao meio ambiente, porém valores elevados de concentração destes elementos foram encontrados nos sedimentos da calha do Ribeira.

### 6.1.1 Níveis de Exposição Humana

O relatório desse projeto revelou que o maior nível de exposição humana ao chumbo ocorreu nas comunidades de Vila Mota e Capelinha, município de Adrianópolis (PR). O fator mais importante, associado a essa exposição, é a proximidade dessas vilas à antiga refinaria da Plumbum. Os estudos de qualidade ambiental confirmaram a atividade industrial de refino e mineração como a fonte principal de poluição. As emissões de elementos químicos para atmosfera durante décadas de funcionamento da refinaria e

subseqüente deposição dos particulados foram responsáveis pela contaminação dos solos em áreas habitadas por essas populações.

O maior nível de exposição ao arsênio ocorreu no bairro da Serra, município de Iporanga (SP) e se correlaciona também com a presença desses elementos nos solos. O fator localização geográfica também se revelou importante, visto que o bairro da Serra está situado nas proximidades da mina de Furnas, cujos descartes, muito ricos em metais e arsênio, são responsáveis pelas altas concentrações desses elementos nos sedimentos do rio Betari que percorre o bairro da Serra.

Trabalho de tese de doutorado, da geoquímica Fernanda Cunha do SGB/CPRM, que incluía crianças de 7 a 14 anos, dessa região, mostraram concentrações médias de 11,89 micro-gramas de Pb por decilitro de sangue (para os órgãos de controle de saúde o índice máximo para criança é de 10g/dl) chegando-se a registrar até 37,8g/dl em algumas delas.

## 6.2 INFLUÊNCIA DO RELEVO

O relevo da bacia do rio Ribeira do Iguape, apresenta macro-compartimentos geomorfológicos muito distintos, que correspondem aos morros da superfície de cimeira regional, os morros fortemente dissecados dos níveis intermediários da serra do Mar, as terras da depressão tectônica do baixo Ribeira e a planície costeira marinha e fluvial. A gênese das formas desse relevo sofreram influências da tectônica pré-Cambriana, nas fases do ciclo brasileiro, com dobramentos acompanhados de metamorfismos regionais, magmatismos subjacentes sintectônicos, complexidade de falhamentos e fraturas, fases de reativação tectônica meso-cenozoica, compartilhado com as atividades climáticas pretéritas e atuais, bem como com as oceânicas. A conjugação de processos tectônicos e os mecânicos e químicos das águas ao longo de milhões de anos, definem as morfologias atuais do relevo e dos sistemas ambientais desta bacia.

O Vale do Ribeira é composto por diversas formas de relevo, submetidas a intensas condições morfodinâmicas:

- Planalto Atlântico, localizados nos limites setentrionais do Vale, é formado por altitudes entre 600m e 1.000m, onde são

encontradas pequenas partes de 4 zonas geomorfológicas: Planalto Paulistano, Planalto de Ibiúna, Planalto de Guapiara e Planalto do Alto Turvo.

- A Província Costeira é a área do Estado drenada diretamente para o mar, constituindo o rebordo do Planalto Atlântico. Há uma imensa diversidade de relevos e deníveis que podem atingir em média 800m. Três zonas compõem essa província: Serrania Costeira, Morraria Costeira e Baixadas Litorâneas.

*Serrania Costeira:* grandes amplitudes topográficas, vales profundos e encaixados marcam o sistema de relevo mais movimentado e energético da região. Pode ser dividida em cinco subzonas: Serrania de Itatins, Serrania do Ribeira, um trecho da Serra do Mar e, destacando-se a Serra de Paranapiacaba e Planaltos Interiores.

Na Serra de Paranapiacaba encontra-se relevos do tipo Montanhas com Vales Profundos, Serras Restritas e Morros Paralelos. É a extensa e contínua vertente norte da Bacia do Ribeira e a faixa de cristas paralelas da região Ribeira-Apiá-Iporanga.

Constituindo os relevos de baixa e média amplitude estão os Planaltos Interiores, encontrados de forma isolada e desnivelada das porções superiores das serras ou do Planalto Atlântico. A sua formação é constituída por relevos residuais, comprovando a maior extensão do Planalto Atlântico no passado.

*Morraria Costeira:* ocupa predominantemente a região central do Vale e do Baixo Ribeira, no sopé dos relevos montanhosos da Serrania Costeira. Com pouquíssimas elevações acima de 100-200m do nível do mar. Em sua maior parte é formada por colinas, morrotes e morros destacados da planície costeira e das planícies aluviais no trecho inferior do Rio Ribeira.

Os relevos encontrados na Morraria Costeira são do tipo Planícies Aluviais, Morrotes em Meia Laranja, Morros de Topos Achatados, Mar de Morros, Morros Paralelos, Morros Isolados, Serras Alongadas e Montanhas.

*Baixadas Litorâneas:* são as Planícies Costeiras, juntamente com os Manguezais e os Terraços Marinhos, esses apenas expressivos no trecho final do Rio Ribeira de Iguape.

As formações das baixadas Litorâneas englobam as áreas de relevo plano ou colinoso que receberam influência direta da sedimentação marinha ou

fluvial do Ribeira de Iguape, incluindo a região lagunar de Iguape-Cananéia e as colinas sub-litorâneas de altitude inferior a 60m.

### 6.2.1 Caracterização das duas áreas de estudo

A área 1 compreende amostras de sedimento de corrente que estão localizadas num transecta próxima a fonte poluidora (Figuras 18). Neste trecho, o rio apresenta uma característica encachoeirado, carreando partículas com texturas maiores, portanto, para as seis amostras coletadas nesta área foram realizadas extrações seqüenciais em duas frações granulométricas distintas (63  $\mu\text{m}$  e 177  $\mu\text{m}$  ).

Das seis amostras de sedimento de corrente coletadas, duas localizam-se na calha do rio Ribeira de Iguape (Amostra 140 e 142), as demais localizam-se em afluentes do rio Ribeira (Amostras 123, 133, 135 e 140).

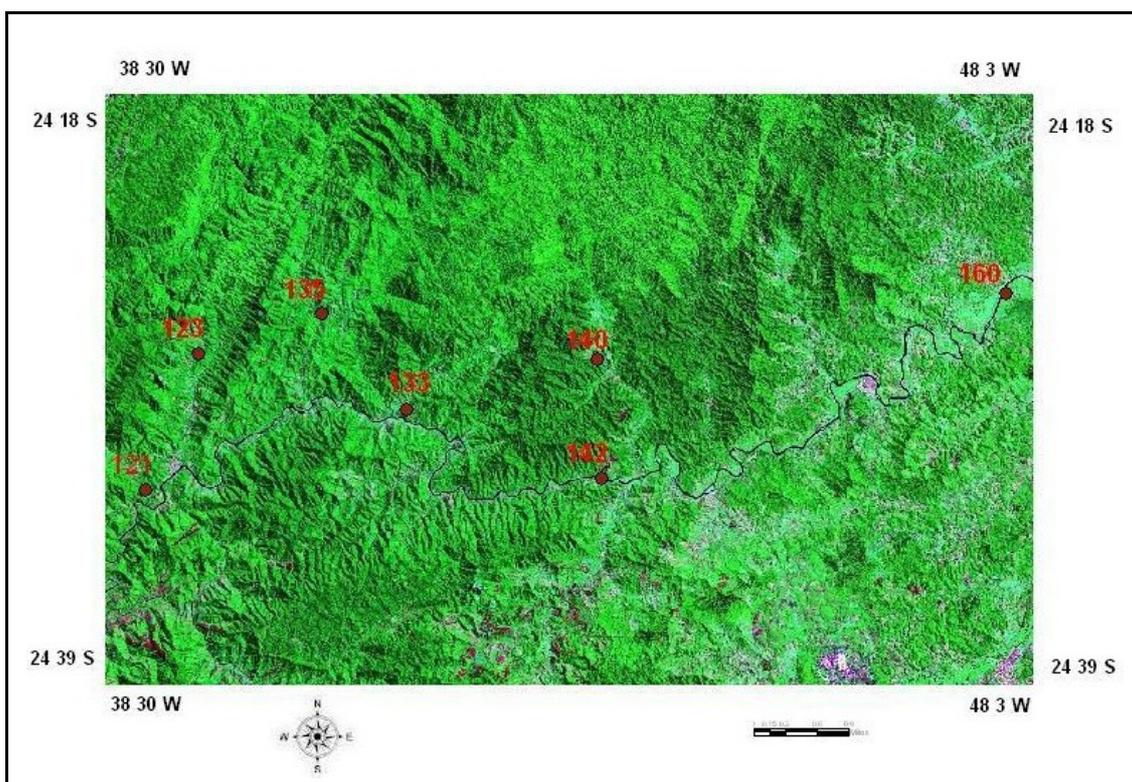


Figura 19 – Recorte da imagem de geocover da localização dos pontos de coleta das amostras da área 1.

Na área 2 estão localizados as sete colunas de sedimento de corrente, que são próximas a região estuarina. As figuras 19, 20, 21 e 22 apresentam a localização mais detalhada dos pontos de coleta das amostras desta área.

A figura 19 mostra que as amostras 300, 301 e 302 encontram-se na área estuarina. Os pontos 303 (figura 20) e 305 (figura 21) estão localizados na calha do rio Ribeira de Iguape. Já os pontos 304 (figura 21) e 306 (figura 22) estão localizados num meandro abandonado do rio Ribeira de Iguape.

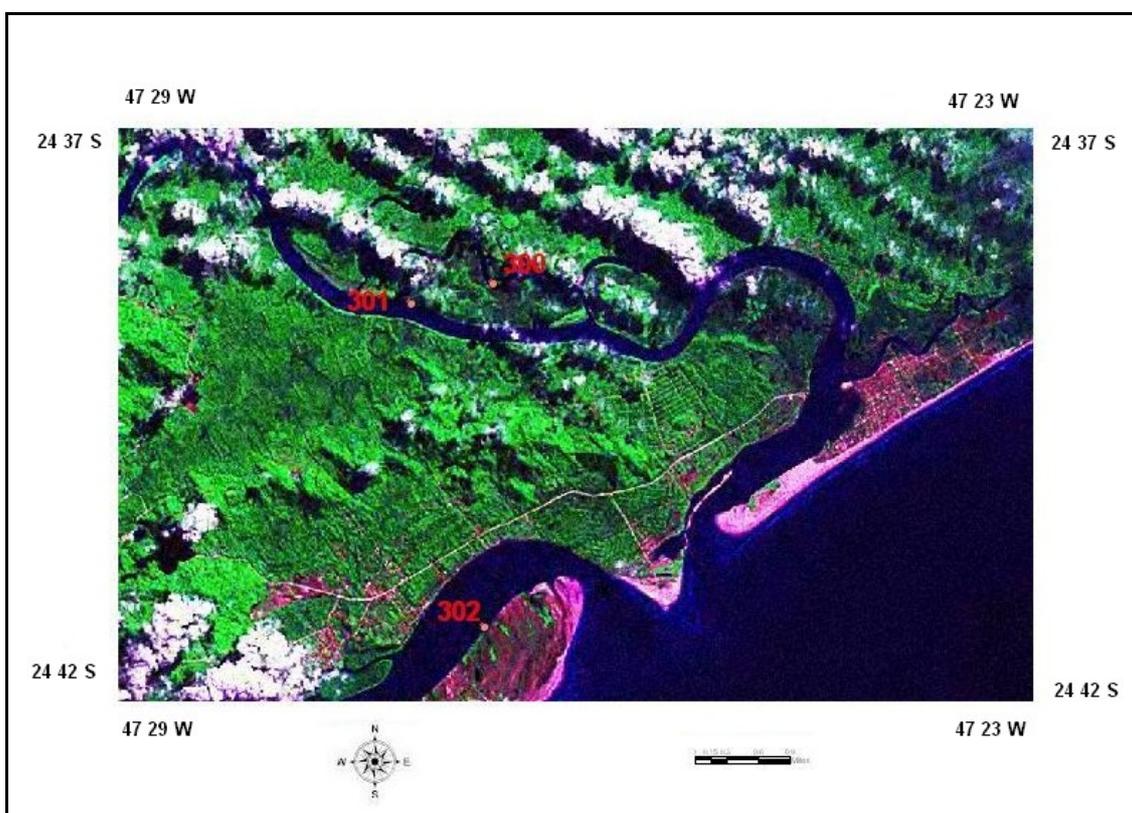


Figura 20 – Recorte de imagem geocover dos pontos 300, 301 e 302, localizados próximo a região estuarina.

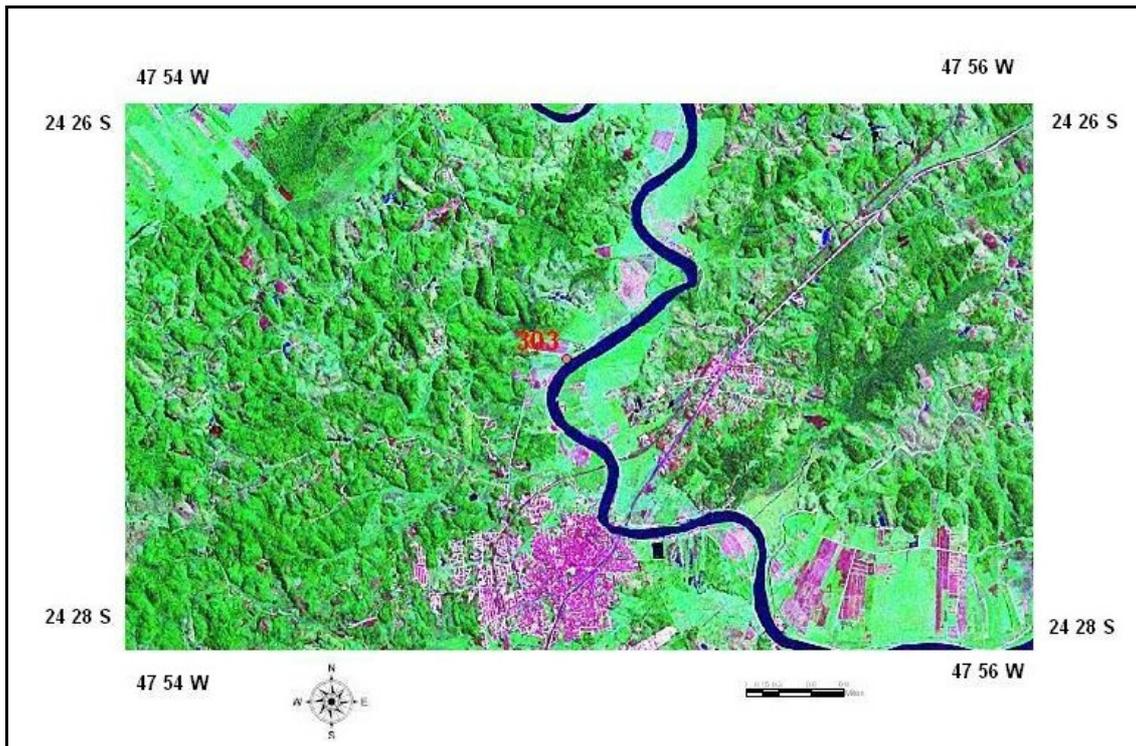


Figura 21 – Recorte de imagem geocover do ponto 303, localizado calha do rio Ribeira de Iguape .

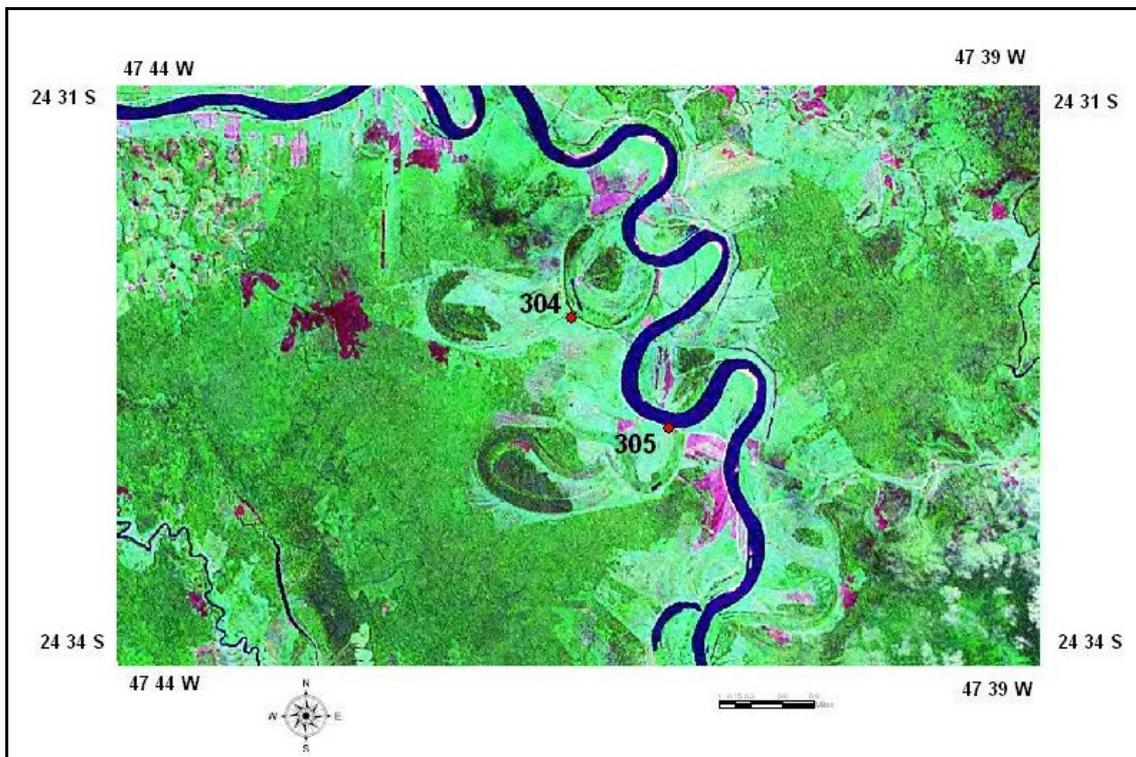


Figura 22 – Recorte de Imagem geocover dos pontos 304 (localizado meandro abandonado do rio) e 305 (localizado na calha do rio).

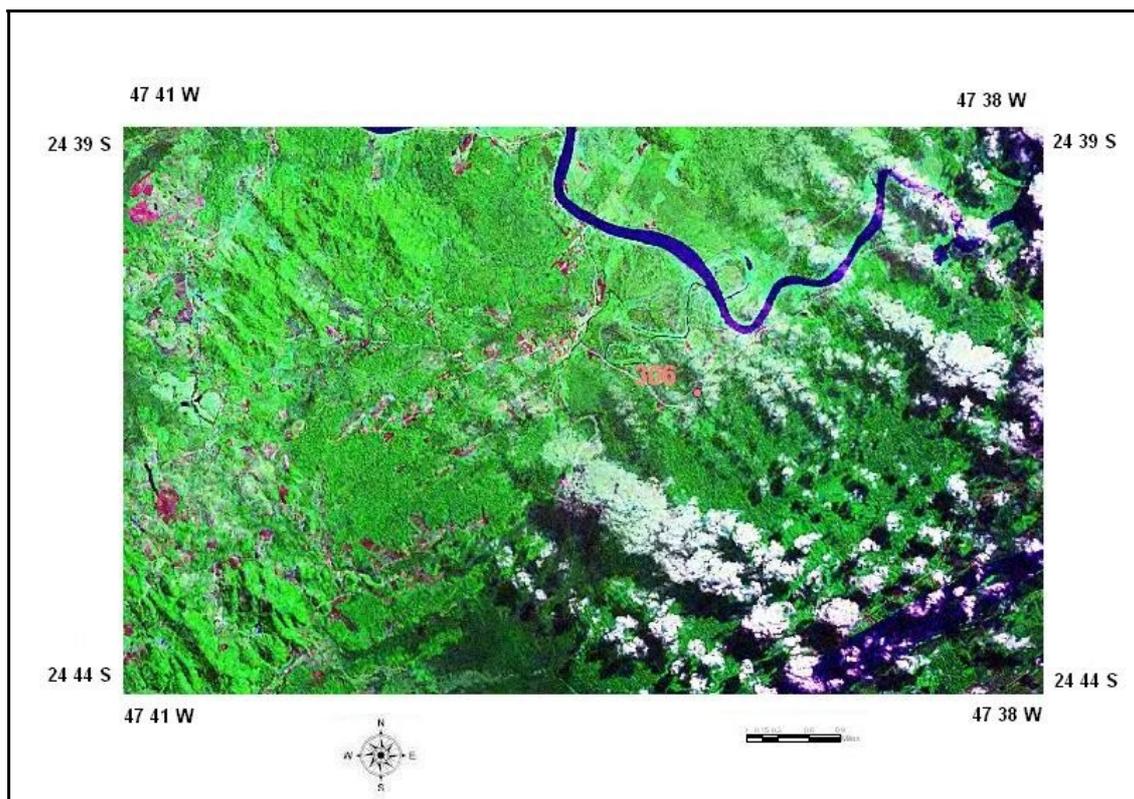


Figura 23 – Recorte de Imagem Geocover do ponto 306 (localizado num meandro abandonado do rio).

### 6.3 RESULTADOS OBTIDOS NA ÁREA 1

Os resultados obtidos para concentração de chumbo e arsênio nas duas frações granulométricas estudadas, utilizando-se o procedimento de extração seqüencial recomendado pelo European Community Bureau of References (BCR) nos sedimentos de corrente da área 1, encontram-se nas Tabelas 08 e 09.

Tabela 06 – Resultados obtidos utilizando procedimento de extração seqüencial recomendado pelo BCR para o chumbo na área 1. Resultados em  $\text{mg kg}^{-1}$ .

Amostra	Pb					
	177 $\mu\text{m}$			63 $\mu\text{m}$		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3
IL123	0,20	0,16	0,30	< L.d.	0,65	3,75
IL133	0,12	0,19	0,45	< L.d.	0,74	15,52
IL135	0,12	0,27	0,52	< L.d.	1,72	8,60
IL140	0,20	0,19	0,31	< L.d.	0,62	12,98

IL142	0,16	0,19	0,33	3,56	43,51	805,44
IL160	0,18	0,26	0,93	< L.d.	9,70	454,98
<b>Média</b>	<b>0,16</b>	<b>0,21</b>	<b>0,47</b>	<b>3,56</b>	<b>9,49</b>	<b>216,88</b>

Limite de detecção (L.d>) é 0,02 mg Kg<sup>-1</sup>

Tabela 07 – Resultados obtidos utilizando procedimento de extração seqüencial recomendado pelo BCR para o arsênio na área 1. Resultados em mg kg<sup>-1</sup>.

<b>As</b>						
Amostra	177 µm			63 µm		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3
IL123	< L.d.	< L.d.	< L.d.	0,02	0,42	0,39
IL133	< L.d.	< L.d.	< L.d.	0,08	1,09	1,76
IL135	< L.d.	< L.d.	< L.d.	0,23	1,61	1,02
IL140	< L.d.	< L.d.	< L.d.	0,34	3,02	2,44
IL142	< L.d.	< L.d.	< L.d.	0,05	1,56	1,19
IL160	< L.d.	< L.d.	< L.d.	0,08	1,93	1,74
<b>Média</b>				<b>0,13</b>	<b>1,61</b>	<b>1,42</b>

Limite de detecção (L.d>) é 0,02 mg Kg<sup>-1</sup>

Um dos parâmetros que mais afetam as interações do metal com o sedimento no ciclo biogeoquímico é o tamanho da partícula no sedimento. Os resultados das tabelas 08 e 09 revelaram que a disponibilidade química do Pb e do As estão associados a partículas com tamanhos inferiores a 63 µm. O enriquecimento de contaminantes da fração argila/silte é devido à grande superfície específica desta fração e ao forte poder sortivo das argilas minerais.

Quando se estuda contaminação em sedimentos, devem ser consideradas as diferentes texturas e mineralogias de amostras coletadas em regiões distintas, assim como a partição dos metais de origem antropogênica nas várias frações e componentes do sedimento. O efeito do tamanho do grão é um dos maiores problemas que afetam dados analíticos e, portanto, a comparabilidade de resultados entre laboratórios.

A figura 23 revela o comportamento do Pb nas duas texturas amostradas na área 1 deste estudo. Os resultados obtidos nesta figura ilustram a preferência da distribuição do Pb nas três frações estudadas, por exemplo, na granulometria mais fina (figura 23 b) a maior parte do chumbo encontra-se associado a fração 3 e a fração 2.

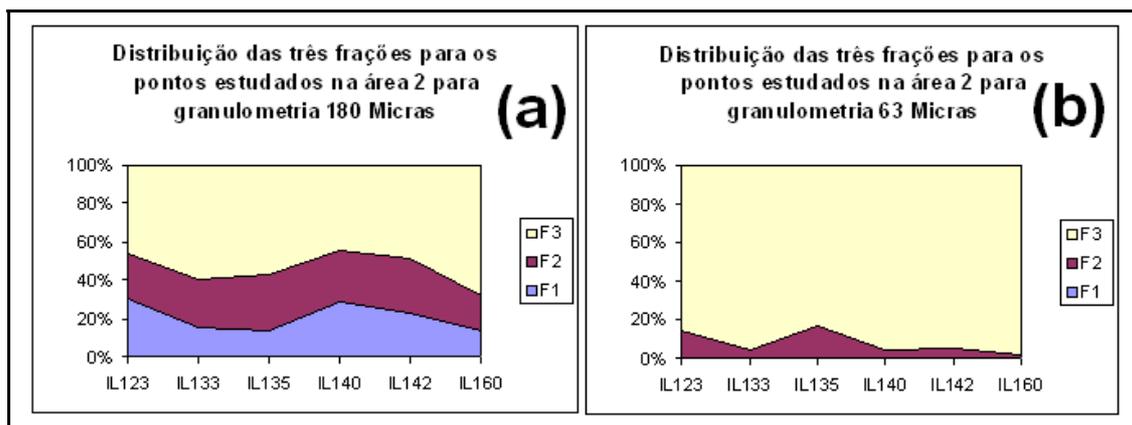


Figura 24 – Distribuição nas três frações estudadas para as amostras da área 1 em duas texturas diferentes, 177  $\mu\text{m}$  e 63  $\mu\text{m}$ .

O Pb é o elemento com maior concentração detectado nestas amostras (média 216,88 mg/Kg). Tais concentrações ultrapassam os valores de Pb (91,3 mg/Kg) recomendáveis para caracterizar a qualidade dos sedimentos em água doce, segundo CCME (2003). A média de concentração para o arsênio é de 1,61 mg/Kg (tabela 09).

Os sedimentos da fração granulométrica mais fina (63  $\mu\text{m}$ ) localizados no trecho Iporanga-Eldorado (amostra 142 e 160) apontaram condições mais favoráveis para o depósito de chumbo, principalmente na fração relacionada à matéria orgânica. A concentração dos metais nos sedimentos não depende somente das fontes antrópicas, mas também das características texturais, conteúdo de matéria orgânica, composição mineralógica e ambiente deposicional, como relatado por PRESLEY et al. (1980).

Resultados apresentados em LOPES Jr. (2005), em estudos realizados em sedimentos ativos de corrente, apontaram a mesma tendência aqui observada, ou seja, maiores concentrações de chumbo no segmento Iporanga-Eldorado, sendo que os valores obtidos por este autor são para análise das amostras por digestão total.

Cabe ressaltar também que os pontos 142 e 160 da área 2 são os únicos que estão localizados na calha do rio Ribeira de Iguape.

O chumbo apresenta uma visível queda na concentração de Iporanga até Sete Barras, o que provavelmente indica um enriquecimento de origem antrópica desses contaminantes nestes sedimentos. Tal constatação deve provir, com bastante segurança, em função das atividades de mineração

ocorridas no Vale do Ribeira, as quais encontram-se mais próximas do município de Iporanga do que dos restantes.

O arsênio apresentou concentrações mais elevadas nas frações associadas aos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês (F2), bem como associadas à matéria orgânica (F3).

Cabe ressaltar que, em cada ponto de coleta, têm-se sedimentos com características diferenciadas, decorrentes das diferentes condições energéticas existentes neste rio. Como verificado na revisão bibliográfica, o Rio Ribeira de Iguape, a montante de Itaoca apresenta canal profundamente entalhado e encachoeirado; a partir deste ponto, um pouco a jusante de Eldorado, o rio passa a exibir padrão meandrante. Desta forma, os resultados analíticos apresentados para os sedimentos são reflexo do ponto de amostragem, que pode estar contribuindo mais ou menos para a deposição de resíduos de mineração, os quais dependem das condições encontradas neste local (energéticas, relevo, físico-químicas, dentre outras).

O transporte desses metais é principalmente via sedimento de corrente, associado, principalmente, à fração fina. Desse modo, providências devem ser tomadas para evitar o carreamento desse material. O conhecimento desse processo dinâmico de transporte e redistribuição dos metais nas diferentes fases é fundamental para uma determinação mais específica do potencial tóxico destes contaminantes.

#### 6.4 RESULTADOS OBTIDOS NA ÁREA 2

Na área 2 foram coletados 7 colunas de sedimentos, seccionados em 6, totalizando 42 amostras, as quais foram submetidas a extração seqüencial. As colunas de sedimento foram seccionadas em seis. Cada secção tem aproximadamente 5 cm, portanto cada coluna de sedimento mede em torno de 30 cm.

Para as amostras das colunas de sedimento da área 2, inicialmente foi realizada uma análise dos difratogramas com o intuito de reconhecer os minerais presentes em cada secção da coluna dos sedimentos.

A caracterização do material geológico foi obtida a partir dos resultados da Difração de Raio X. De modo geral, nas sete colunas de sedimentos amostradas na área 2 o principal mineral identificado por DRX foi o quartzo.

Segundo SILVA & LIMA (1999), a interação entre materiais geológicos e os poluentes está intimamente ligada à química de superfície desses materiais. Os argilominerais e minerais associados que constituem as argilas podem apresentar diferentes propriedades, tais como diferentes produtos de desidratação e de decomposição e também a existência ou não da troca de cátions, quando em suspensão.

Os difratogramas das colunas de sedimento estudadas (área 2) revelaram a presença de sedimentos imaturos, ou seja, muito pouco retrabalhados, apresentando um elevado percentual de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), principalmente nas bases dos perfis.

Os resultados das análises mineralógicas dos sedimentos (tabela 11), além de apresentar os principais minerais- quartzo, microclina, albita e minerais de argila (montmorilonita e caulinita)- apresentou, em algumas amostras, a presença de muscovita e magnesioblenda. Sabe-se que o Pb pode substituir o cálcio e/ou potássio na estrutura das argilas (montmorilonita e caulinita), como também pode estar presente na estrutura cristalina dos feldspatos. O Pb presente nestas estruturas cristalinas pode, em condições físico-químicas apropriadas, tornar-se disponível, isto é, ser liberado para o ambiente através de processos de intemperismo (SALOMONS & FORSTNER, 1984; MALM, 1986; SALOMONS, 1995).

A presença dos grupos argilominerais caulinita e vermiculita com presença de montmorilonita sugere que, em alguns pontos de coleta, pode ocorrer maior ou menor troca de elementos do sedimento para a coluna de água.

Segundo DANA (1960), o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) é um composto químico de pureza quase completa e possui propriedades físicas constantes. Contudo, as análises espectrográficas mostram que seus cristais mais perfeitos tem traços de lítio, sódio, potássio, alumínio, ferro férrico, manganês bivalente e titânio. O quartzo ocorre como um constituinte importante das rochas ígneas que possuem um excesso de sílica, tais como o granito, o riólito e o pegmatito. É extremamente resistente tanto ao ataque químico quanto ao ataque físico e,

assim, a desintegração das rochas ígneas que o contêm produz grãos de quartzo que se podem acumular e formar a rocha sedimentar, arenito. Ocorre também, nas rochas metamórficas, como gnaisses e xistos, formando praticamente o único mineral dos quartzitos. Nas rochas, o quartzo está associado principalmente com o feldspato e a moscovita.

A microclina,  $K(AlSi_3O_3)$ , ocorre do mesmo modo que o ortoclásio, com o qual está associada. Grande parte do que se considera como ortoclásio é, na realidade, microclina.

A muscovita,  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ , é um mineral formador de rocha espalhado e muito comum. Características das rochas ígneas silicosas, situadas profundamente, como o granito e o sienito. Característica, especialmente, dos diques de pegmatito; encontrada revestindo as cavidades nos granitos. Muito comum também, nas rochas metamórficas, como o gnaiss e o xisto. Em algumas rochas xistosas, ocorre sob a forma de agregados fibrosos de escamas minúsculas. Nos pegmatitos graníticos, a moscovita ocorre associada com o quartzo e o feldspato, com a turmalina, o berilo, a granada, a apatita e a fluorita.

A caolinita,  $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ , é o principal constituinte do caolim ou argila. Sempre um mineral de origem supérgena, sendo derivada, por alteração, dos silicatos de alumínio, particularmente do feldspato. Encontrada de mistura com o feldspato nas rochas que estão sofrendo alteração; em alguns lugares, forma depósitos inteiros, onde essa alteração prosseguiu até completar-se. Como um dos produtos comuns da decomposição de rochas, encontra-se nos solos e, sendo transportada pela água, deposita-se, sob forma de camadas de argila, misturada com quartzo e outros materiais, nos lagos etc.

Montmorilinita é um mineral argiloso predominante na bentonita, cinza vulcânica alterada. A característica dos membros deste grupo é sua capacidade de absorver moléculas de água entre as folhas, produzindo expansão acentuada da estrutura.

A anortita,  $CaAl_2Si_2O_8$ , Os feldspatos plagioclásios, como minerais formadores de rocha, estão mais amplamente distribuídos e são mais abundantes do que os feldspatos potássicos.

A albita,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , além da sua ocorrência como um constituinte das rochas ígneas, a albita está presente nos diques pegmatíticos, podendo ser encontrada em cristais e substituindo o ortoclásio mais precoce.

Biotita,  $\text{K}(\text{MgFe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ , um silicato de potássio, magnésio-ferro-alumínio, hidratado. É um mineral formador de rocha importante e amplamente distribuído. Ocorre nas rochas ígneas, especialmente naquelas em que o feldespato é predominante, tais como o granito e o sienito. Também está presente em alguns gnaisses e xistos, associada, muitas vezes, com a moscovita.

Vermiculita sua estrutura é constituída de folhas de mica interestratificadas com moléculas de água. Formada a partir de uma alteração da biotita.

A análise dos difratogramas das colunas de sedimento estudadas revelaram a presença de sedimentos imaturos, ou seja, muito pouco retrabalhados, apresentando um elevado percentual de sílica ( $\text{SiO}_2$ ). A presença de muscovita em boa parte dos sedimentos amostrados provavelmente se deve à composição mineralógica do material de origem (mignatitos, gnaisses quartzitos), que é rico em quartzo, feldespato e muscovita, que são componentes comuns da fração areia de solos mais jovens originados destas rochas (BESOAIN, 1985).



Quanto a composição química desta coluna de sedimento, em percentagem de óxidos, nota-se que há o predomínio de  $\text{SiO}_2$  (média de 60,75%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (média 13,88%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (média de 5,90%),  $\text{K}_2\text{O}$  (média de 2,12%), os outros elementos analisados contribuem com percentagens menores que 2% (Tabela11).

O carbono orgânico total apresentou teores de 13,3% em média, apresentando o maior valor no intervalo de 25-30 de profundidade da amostra 304 (28,5%) e o menor valor detectado no intervalo de 15-20 cm de profundidade da amostra 302 (1,1%).

Os resultados relativos a composição química da coluna de sedimento apresentaram um fechamento químico muito bom ( em média de 100,07%), sendo o menor valor de 99,29% e o maior valor de 101,82%.

Tabela 09 - Resultados obtidos na determinação da composição química de sedimentos por FRX. Resultados em %.

Amostra	Prof. (cm)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	PF	Fechamento
300	0-5	63,4	13,1	1	0,57	0,93	2,1	0,89	5,4	0,25	0,08	11,6	99,32
	5-10	53,9	16,7	1,3	0,72	0,71	2,2	1,1	7,1	0,28	0,11	15,5	99,62
	10-15	67,2	12,3	0,9	0,48	0,88	2,1	0,78	5	0,24	0,07	10,2	100,15
	15-20	63,5	13,7	0,97	0,55	1,1	2,1	0,85	5,7	0,21	0,09	11,6	100,37
	20-25	65,6	11,7	0,92	0,81	0,63	2	1,1	5,3	0,22	0,07	11,6	99,95
	25-30	56,4	10	0,77	0,84	0,7	1,8	0,86	5,3	0,26	0,09	24,8	101,82
301	0-5	54,1	17,5	1,4	0,7	0,49	2,3	1,2	8,1	0,34	0,16	14,2	100,49
	5-10	63,3	14,4	1,1	0,75	1,2	2,4	0,94	5,8	0,17	0,11	9,7	99,87
	10-15	57,7	16,4	1,3	0,62	0,81	2,3	1	6,9	0,29	0,1	13,1	100,52
	15-20	55,4	17	1,4	0,61	0,89	2,4	1	6,9	0,29	0,1	13,7	99,69
	20-25	59,6	15,8	1,3	0,64	0,91	2,4	1	6,6	0,24	0,13	11,9	100,52
	25-30	61,6	14,6	1,1	0,6	0,96	2,2	0,98	6,2	0,21	0,12	10,9	99,47
302	0-5	54,8	15,2	1,6	1,1	1,6	2,2	1,1	6,7	0,26	0,08	15,8	100,44
	5-10	56,2	12,2	1,5	1,5	3,2	2	0,9	5,8	0,13	0,06	16,7	100,19
	10-15	57,8	12,5	1,5	1	2,1	2	1,1	6,3	0,2	0,06	15,1	99,66
	15-20	95,8	1,8	0,05	0,51	0,16	0,05	0,08	0,79	0,04	0,05	1,1	100,43
	20-25	66	11,1	1,1	0,73	1,7	1,7	0,68	5	0,15	0,05	12,4	100,61
	25-30	55,9	14	1,6	0,87	2,6	2	1	6,2	0,24	0,07	16,3	100,78
303	0-5	64,5	13,4	1,3	1,1	1,1	2,4	1,5	6,9	0,16	0,15	6,9	99,41
	5-10	67,3	11,1	1,3	1,4	1,1	2,3	2,3	7,4	0,14	0,18	5,4	99,92
	10-15	60,6	15	1,3	1,2	0,81	2,4	1,5	7,9	0,19	0,2	9,1	100,2
	15-20	61,6	15	1,5	1	1	2,5	1,1	7,2	0,16	0,18	8,5	99,74
	20-25	62,3	14,6	1,5	1,1	1,3	2,5	1	6,8	0,16	0,16	8,2	99,62
	25-30	70,5	11,7	1,1	1	1,7	2,7	1,1	5,4	0,17	0,12	4,7	100,19
304	0-5	55,4	16,2	1,3	0,56	0,74	2,4	1,1	5,6	0,3	0,06	16,2	99,86
	5-10	45,7	15,7	1,2	0,42	1,5	2,1	0,98	6,6	0,53	0,06	24,5	99,29
	10-15	49,5	16,4	1,2	0,61	0,54	2,2	1,1	5,9	0,2	0,05	22,7	100,4
	15-20	48,5	17,2	1,2	0,58	0,83	2,2	1,1	6,1	0,24	0,05	22,1	100,1
	20-25	48	18	1,1	0,49	0,63	2,1	1,1	5,9	0,28	0,05	22,2	99,85
	25-30	40,8	15,8	0,93	0,52	0,37	1,8	0,9	10	0,53	0,06	28,5	100,21
305	0-5	49,8	17,8	1,3	0,5	0,7	2,4	1	7	0,26	0,07	18,5	99,33
	5-10	52,8	18,5	1,5	0,48	0,68	2,5	1	7,4	0,2	0,06	14,6	99,72
	10-15	52,1	19,2	1,3	0,5	1	2,5	1,2	8	0,27	0,08	14,4	100,55
	15-20	52,1	19,4	1,5	0,58	0,58	2,6	1,2	7,8	0,28	0,08	13,3	99,42
	20-25	47,9	20,7	1,6	0,51	0,33	2,5	1,3	7,7	0,25	0,07	16,9	99,76
	25-30	47,8	19,2	1,5	0,42	0,73	2,3	1,1	6,6	0,26	0,06	19,7	99,67
306	0-5	70	11,3	0,76	0,66	0,71	2	0,83	3,3	0,1	0,05	11	100,71
	5-10	73,2	8,8	0,5	0,45	1,2	1,9	0,68	3,7	0,09	0,05	9,5	100,07
	10-15	81,6	6	0,42	0,39	0,49	1,4	0,34	2,5	0,1	0,05	6,7	99,99
	15-20	76,4	9	0,59	0,61	0,87	1,9	0,73	2,8	0,1	0,05	7,6	100,65
	20-25	85,1	5,4	0,36	0,33	0,56	1,4	0,31	1,9	0,07	0,05	4,3	99,78
	25-30	79,9	7,6	0,51	0,55	0,88	1,6	0,71	2,3	0,08	0,05	6,3	100,48
<b>Média</b>		<b>60,75</b>	<b>13,88</b>	<b>1,133</b>	<b>0,704</b>	<b>0,998</b>	<b>2,115</b>	<b>0,994</b>	<b>5,9</b>	<b>0,218</b>	<b>0,087</b>	<b>13,3</b>	<b>100,07</b>

#### 6.4.1 Resultados Extrações Sequenciais

Os resultados obtidos para concentração de chumbo e arsênio nas fração 1, 2 e 3 estudadas utilizando-se o procedimento de extração seqüencial recomendado pelo European Community Bureau of References (BCR) nas colunas de sedimentos da área 2 encontram-se na tabela 12.

A fração que representa um alerta imediato de contaminação, é a fração 1, considerada a mais biodisponível, não apresentou valores elevados em nenhum dos pontos amostrados. O As em nenhum dos pontos de coleta apresentou teores acima do limite de detecção ( $0,02 \text{ mg Kg}^{-1}$ ). O Pb, no entanto, apresentou em alguns pontos teores baixos. Os pontos 304 e 306 não apresentaram valores acima do limite de detecção inclusive para o chumbo, cabe ressaltar que esses pontos estão localizados num meandro abandonado do rio Ribeira de Iguape, conforme ilustra as figuras 21 e 22.

A fração 2, que esta correlacionada com os óxidos e hidróxidos de ferro e manganês foi a que apresentou os maiores teores de Pb e As.

O teor mais elevado de chumbo determinado na fração 2 foi obtido na amostra 305 no intervalo de 5-10 cm de profundidade ( $155 \text{ mg Kg}^{-1}$ ), logo esses valores decrescem. O menor teor de chumbo foi obtido na amostra 302 numa profundidade de 15-20 cm ( $1 \text{ mg Kg}^{-1}$ ), nesta profundidade o resultado da fluorescência de Raio X apresentou uma composição química com 95,8 % de  $\text{SiO}_2$  (Tabela 11). O difratograma também revelou apenas a presença de  $\text{SiO}_2$  (Tabela 10) na sua estrutura.

Para os teores de As encontrados na fração 2, o mais elevado foi obtido na amostra 301 num intervalo de 15-20 cm de profundidade ( $11,5 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) e o menor teor foi determinado na amostra 306 no intervalo de 20-25 cm de profundidade ( $0,18 \text{ mg Kg}^{-1}$ ). Cabe ressaltar que este intervalo apresentou o segundo maior teor de  $\text{SiO}_2$ , conforme foi ilustrado na tabela 11 (85,1 %). O ponto 306 também se localiza em um meandro abandonado do rio Ribeira de Iguape (figura 22).

Na fração 3, o teor mais elevado de chumbo foi obtido na amostra 305 no intervalo 0-5 cm de profundidade ( $21 \text{ mg Kg}^{-1}$ ). Na amostra 306 em nenhum intervalo do perfil foram encontrados valores acima do limite de detecção ( $0,02 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) na determinação do Pb.

O arsênio apresentou teores baixos em todos os pontos amostrados para a fração 3 da área 2, obtendo seus maiores teores nas amostras 300 e 304, ambas

no mesmo intervalo do perfil estudado ( 0-5 cm de profundidade) apresentando uma concentração de  $0,8 \text{ mg Kg}^{-1}$ . É importante ressaltar que a amostra 300 está localizada na região estuarina e que amostra 306 está localizada num meandro abandonado do rio, conforme já mencionado anteriormente.

Conforme ilustrado no gráfico da figura 24, a fração predominante para determinação do Pb e do As, é a fração 2, que está relacionada com os óxidos e hidróxidos de ferro e manganês.

O Pb também apresentou teores na fração 3, que é a fração da extração seqüencial associada a matéria orgânica. O gráfico abaixo também revela uma boa correlação entre os valores obtidos para o Pb na fração 2 em relação a fração 3.

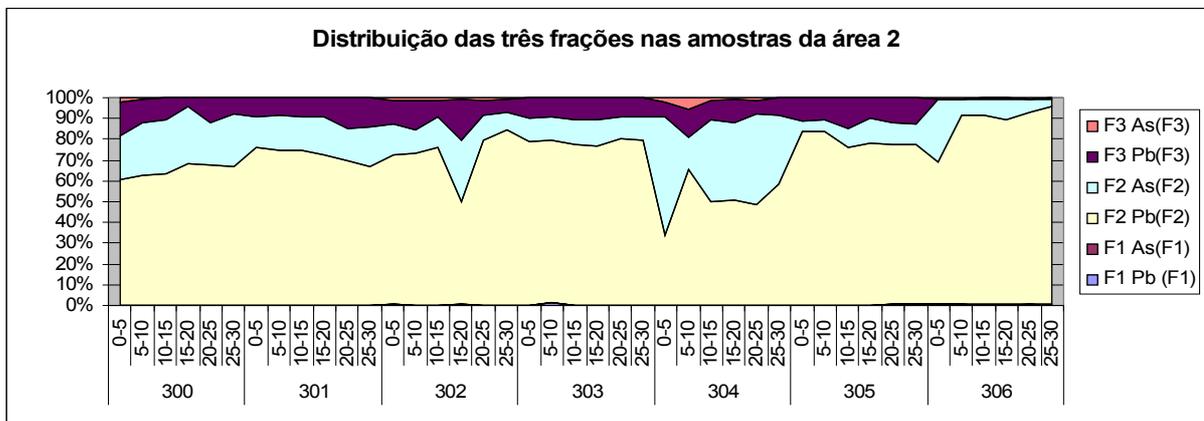


Figura 25 – Distribuição das três frações da extração seqüencial realizada nos perfis das amostras da área 2.

Tabela 10 – Resultados obtidos na determinação de Pb e As por ICP OES nas frações 1, 2 e 3 das extrações sequenciais das colunas de sedimento coletadas na área 2. Resultados expressos em mg Kg<sup>-1</sup>.

Amostra	Prof. (cm)	F1		F2		F3	
		Pb	AS	Pb	As	Pb	As
300	0-5	<0,02	<0,02	26,50	9,33	7,40	0,80
	5-10	0,03	<0,02	16,00	6,40	2,80	0,25
	10-15	<0,02	<0,02	25,01	10,20	4,00	0,12
	15-20	<0,02	<0,02	19,52	7,82	1,20	0,07
	20-25	<0,02	<0,02	35,50	10,52	6,31	0,15
	25-30	<0,02	<0,02	23,00	8,60	2,62	0,12
301	0-5	<0,02	<0,02	46,00	8,60	5,62	0,10
	5-10	0,04	<0,02	48,00	10,50	5,50	0,12
	10-15	0,04	<0,02	55,00	12,00	6,50	0,10
	15-20	0,06	<0,02	45,50	11,50	5,42	0,11
	20-25	0,05	<0,02	29,03	6,61	6,00	0,06
	25-30	0,06	<0,02	36,05	10,52	7,51	0,10
302	0-5	0,14	<0,02	28,05	5,72	4,51	0,48
	5-10	0,08	<0,02	41,00	6,20	8,00	0,60
	10-15	<0,02	<0,02	20,00	4,01	2,00	0,40
	15-20	<0,02	<0,02	1,00	0,60	0,40	< 0,02
	20-25	<0,02	<0,02	22,01	3,21	2,00	0,36
	25-30	<0,02	<0,02	60,03	6,22	4,50	0,49
303	0-5	0,05	<0,02	25,00	3,70	3,00	0,03
	5-10	0,6	<0,02	38,02	5,41	4,51	0,04
	10-15	0,08	<0,02	42,00	6,60	5,53	0,04
	15-20	0,04	<0,02	34,01	5,53	4,60	0,08
	20-25	0,06	<0,02	22,50	3,10	2,50	0,05
	25-30	0,10	<0,02	30,00	4,30	3,41	0,07
304	0-5	<0,02	<0,02	9,50	16,00	1,90	0,65
	5-10	<0,02	<0,02	9,00	2,20	1,80	0,8
	10-15	<0,02	<0,02	9,20	7,30	1,71	0,25
	15-20	<0,02	<0,02	9,01	6,81	1,90	0,18
	20-25	<0,02	<0,02	10,50	9,41	1,52	0,25
	25-30	<0,02	<0,02	12,02	6,70	1,71	0,07
305	0-5	0,10	<0,02	155,00	9,10	21,00	< 0,02
	5-10	0,13	<0,02	137,00	10,00	17,00	< 0,02
	10-15	0,14	<0,02	93,02	11,13	18,02	< 0,02
	15-20	0,19	<0,02	80,01	12,02	10,00	< 0,02
	20-25	0,29	<0,02	54,10	7,22	8,51	< 0,02
	25-30	0,36	<0,02	54,00	6,51	9,00	< 0,02
306	0-5	<0,02	<0,02	1,90	0,85	< 0,02	< 0,02
	5-10	<0,02	<0,02	2,42	0,20	< 0,02	< 0,02
	10-15	<0,02	<0,02	2,91	0,24	< 0,02	< 0,02
	15-20	<0,02	<0,02	2,80	0,31	< 0,02	< 0,02
	20-25	<0,02	<0,02	2,50	0,18	< 0,02	< 0,02
	25-30	<0,02	<0,02	4,51	0,19	< 0,02	< 0,02

#### 6.4.1.1 Resultados das extrações sequenciais da amostra 300 da área 2

A figura 25 mostra o comportamento do Pb e do As ao longo do perfil da amostra 300, localizada na região estuarina da área 2 (figura 19). Pelos dados expostos, verifica-se que o Pb e o As apresentam mesma curva de tendência ao longo do perfil sondado para a fração 2. Na fração 3 não se verifica a mesma tendência entre o Pb e o As ao longo do perfil. Pode-se observar uma tendência na diminuição da concentração do As na coluna de sedimentos da extração na fração 3, enquanto o Pb apresenta uma alternância nos seus teores ao longo do mesmo perfil (Figura 25 b).

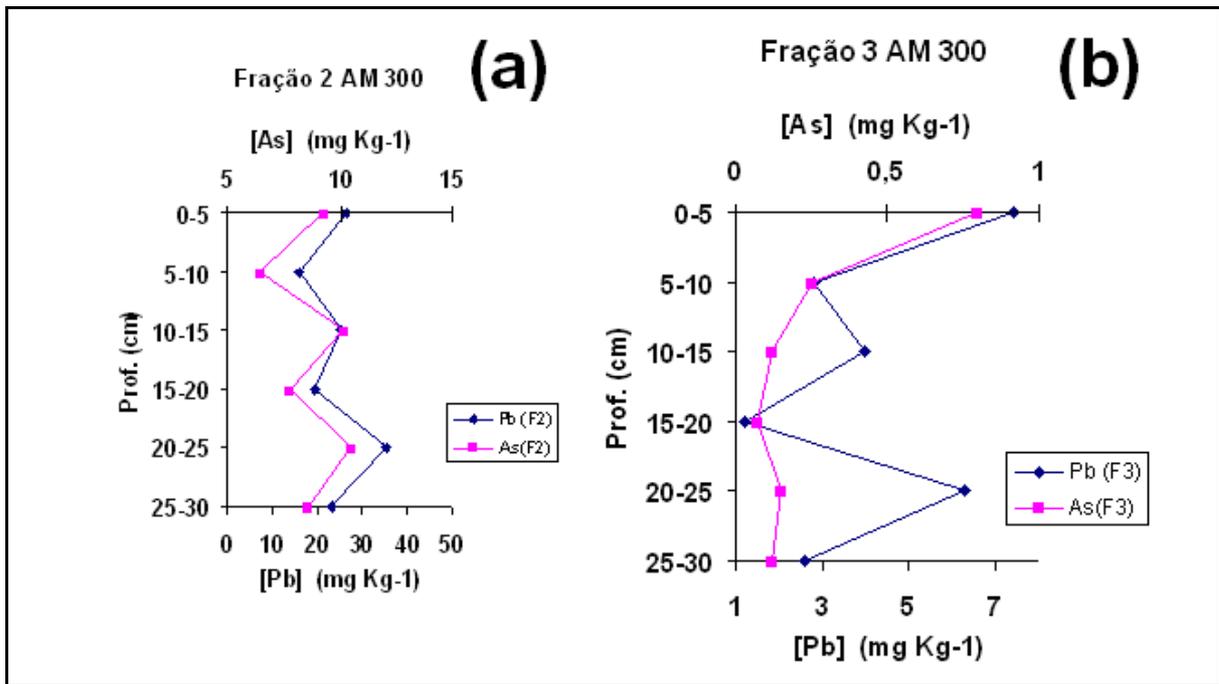


Figura 26 – Perfis de concentração de Pb e As em função da profundidade em colunas de sedimentos coletadas da amostra 300 na região estuarina da área 2.

#### 6.4.1.2 Resultados das extrações seqüenciais da amostra 301 da área 2

O comportamento do Pb e do As ao longo do perfil da fração 2 revelam que ambos apresentam mesma curva de tendências (figura 26 a). Para a fração 2, nos primeiros 15 cm de profundidade os teores de Pb e As aumentam, depois decrescem até o intervalo de profundidade de 20-25 cm de profundidade, a partir deste intervalo os teores aumentam novamente. No entanto, os dados da difração de Raio X revelaram que até o intervalo de 10-15 cm de profundidade, os difratogramas apresentam apenas  $\text{SiO}_2$  (tabela 10).

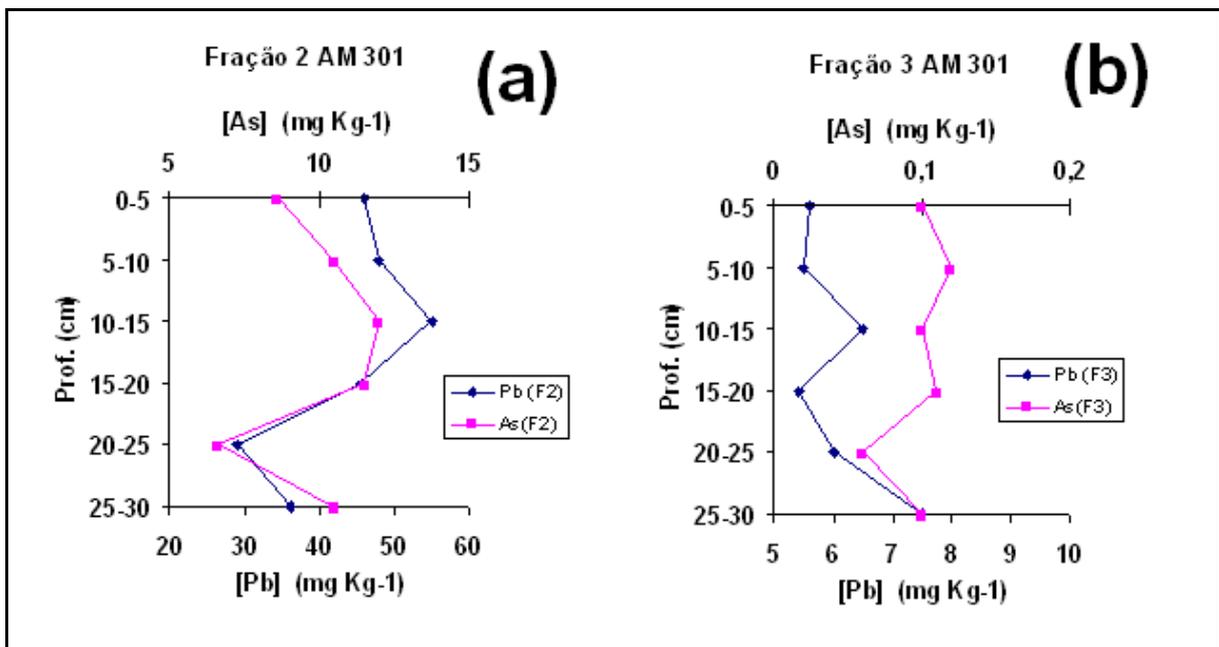


Figura 27 – Perfis de concentração de Pb e As em função da profundidade em colunas de sedimentos coletadas da amostra 301 na região estuarina da área 2.

#### 6.4.1.3 Resultados das extrações seqüenciais da amostra 302 da área 2

A figura 27 (a) e (b) apresentaram as mesmas curvas de tendência para o Pb e o As. Na fração 2 (figura 27 a), os teores de Pb e As aumentaram até o intervalo de 5-10 cm de profundidade, a partir desse intervalo os teores decrescem até o intervalo de 15-20 cm de profundidade. Cabe ressaltar que neste intervalo, a composição química apresentou teor de SiO<sub>2</sub> muito elevado, 95,8 % (tabela 10). O mesmo comportamento também ocorre na fração 3 deste perfil (figura 27 b).

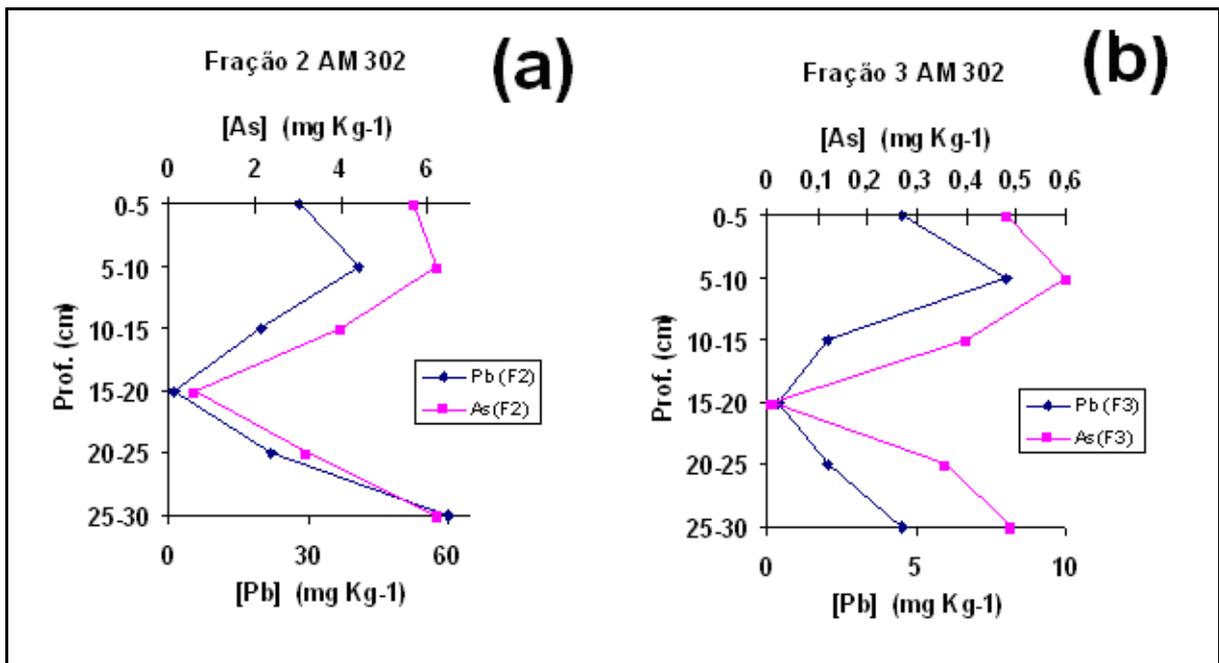


Figura 28 – Perfis de concentração de Pb e As em função da profundidade em colunas de sedimentos coletadas da amostra 302 na região estuarina da área 2.

#### 6.4.1.4 Resultados das extrações seqüenciais da amostra 303 da área 2

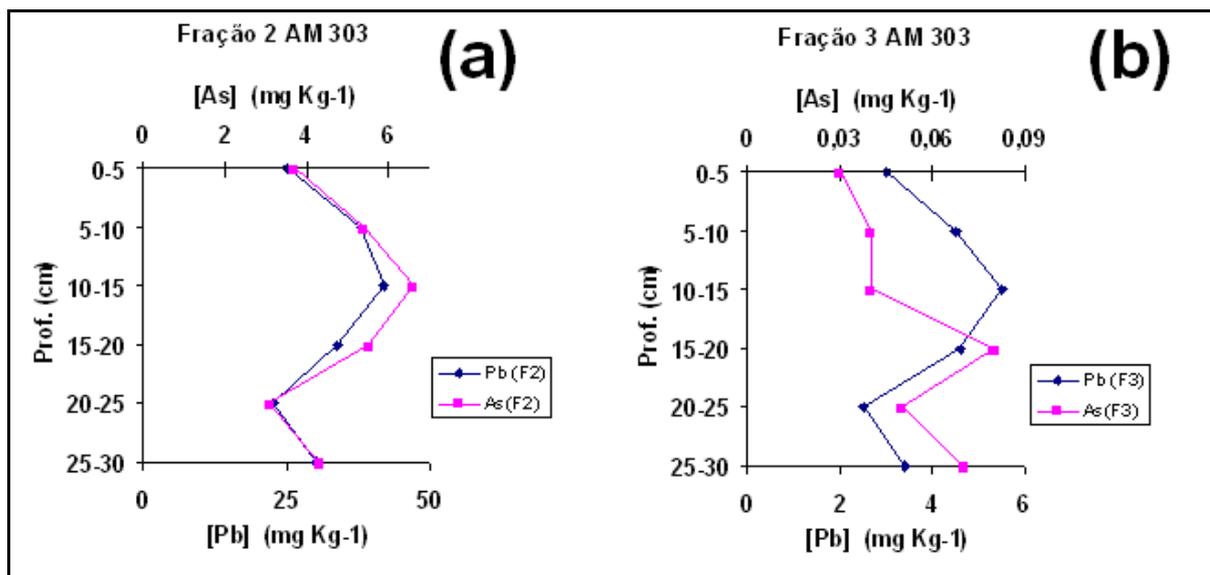


Figura 29 – Perfis de concentração de Pb e As em função da profundidade em colunas de sedimentos coletadas da amostra 305 na calha do Rio Ribeira de Iguape

#### 6.4.1.5 Resultados das extrações seqüenciais da amostra 304 da área 2

Diferentemente, do comportamento dos gráficos anteriores (figuras 25, 26, 27 e 28), os perfis de Pb e As nesta amostra (figura 29), não apresentaram a mesma curva de tendência. É fundamental destacar, como já mencionado anteriormente, esta amostra está localizada num meandro abandonado do rio Ribeira de Iguape. Os resultados do Pb na fração 3, revelaram um aumento dos teores basais (figura 29 b), também é importante destacar que os difratogramas mostraram a presença de minerais, tais como a caolinita, que como já mencionado anteriormente que por ser um mineral I de origem supérgena, e que encontra-se nos solos e sedimentos sendo transportada pela água, deposita-se, sob forma de camadas de argila, misturada com quartzo e outros materiais, nos rios etc.

O arsênio, no entanto apresentou teores superficiais mais elevados tanto na fração 2 e 3 (figura 29). Cabe ressaltar, que de todas as colunas de sedimentos estudadas na área 2, esta amostra foi a única em que o As apresentou teores maiores que o Pb.

Segundo SILVA & LIMA (1999), a interação entre materiais geológicos e os poluentes está intimamente ligada à química de superfície desses materiais. Os argilominerais e minerais associados que constituem as argilas podem apresentar

diferentes propriedades, tais como diferentes produtos de desidratação e de decomposição e também a existência ou não da troca de cátions, quando em suspensão.

Os resultados da composição química (tabela 11) mostraram o intervalo de 25-30 cm de profundidade foi o que apresentou o menor teor de  $\text{SiO}_2$ , e o maior percentual de perda ao fogo, além de apresentar o maior teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

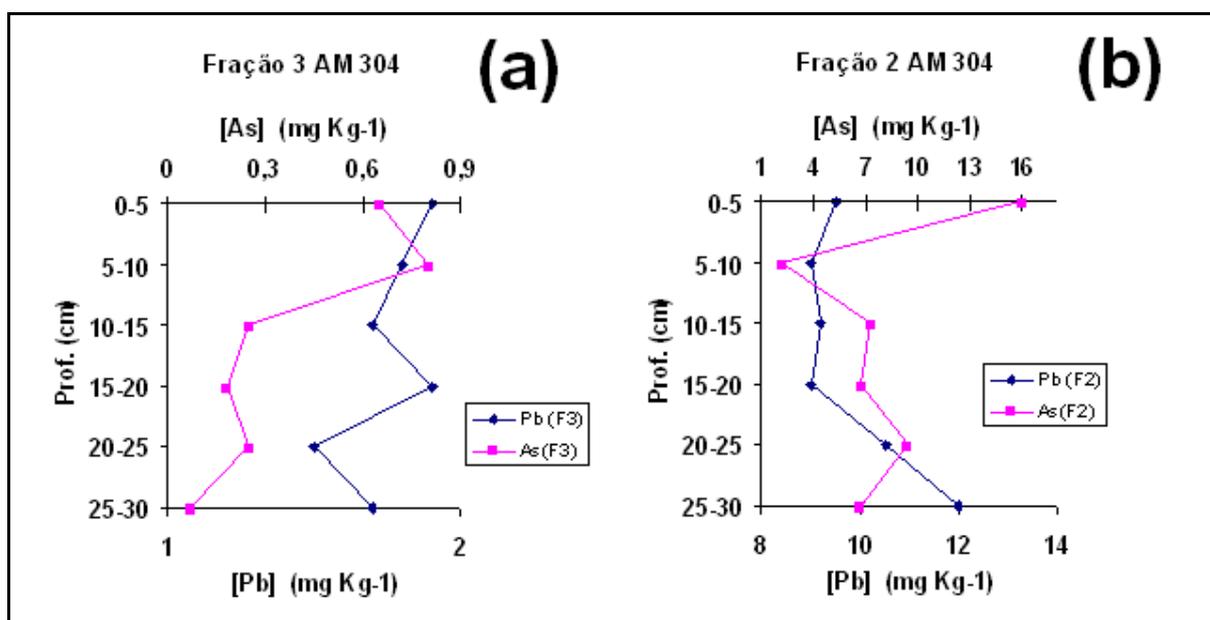


Figura 30 – Perfis de concentração de Pb e As em função da profundidade em colunas de sedimentos coletadas da amostra 304 num meandro abandonado do Rio Ribeira de Iguape.

#### 6.4.1.6 Resultados das extrações sequenciais da amostra 305 da área 2

Os perfis abaixo (figura 30) também apresentaram um comportamento diferenciado para o Pb e o As. Cabe ressaltar, como já mencionado anteriormente, que este ponto de amostragem está localizado na calha do rio Ribeira de Iguape. Neste perfil, o Pb apresentou o maior teor de todos os intervalos amostrados na área 2 (tabela 11). Os gráficos abaixo revelaram crescimento nos teores de Pb dos intervalos basais até a superfície. O As apresentou um comportamento decrescente até o intervalo de 15-20 cm de profundidade (figura 30 a).

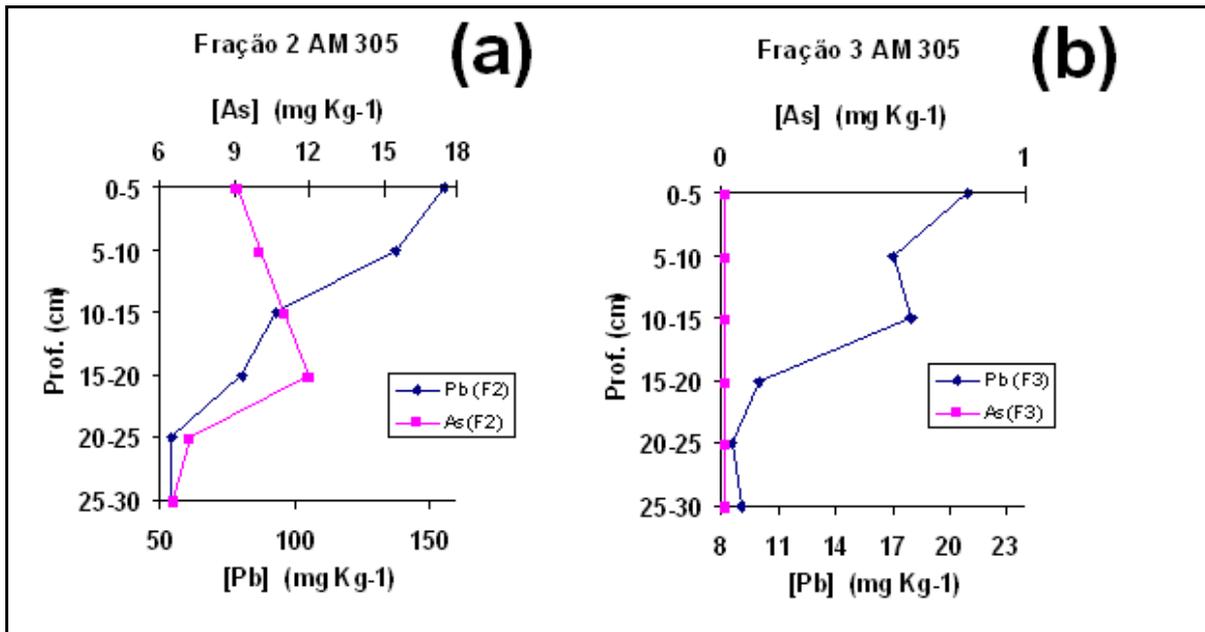


Figura 31 – Perfis de concentração de Pb e As em função da profundidade em colunas de sedimentos coletadas da amostra 305 na calha do Rio Ribeira de Iguape

#### 6.4.1.7 Resultados das extrações seqüenciais da amostra 306 da área 2

Este perfil apresentou uma composição mineralógica (Tabela 10), com apenas quartzo na estrutura, os dados da composição química (Tabela 11) também revelou teores elevados de  $\text{SiO}_2$ . Sua localização é num meandro abandonado do Rio Ribeira de Iguape, conforme já mencionado anteriormente. O Pb apresentou um comportamento crescente ao longo do perfil, enquanto o As apresentou um comportamento decrescente (Figura 31).

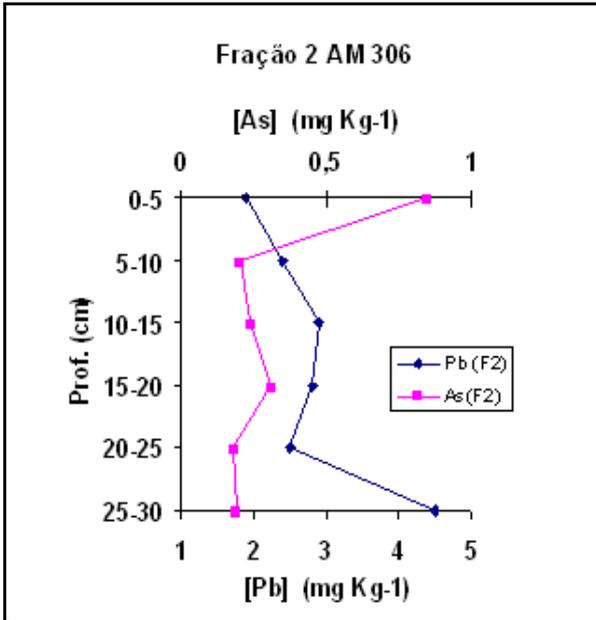


Figura 32 – Perfis de concentração de Pb e As em função da profundidade em colunas de sedimentos coletadas da amostra 306 num meandro abandonado do Rio Ribeira de Iguape.

## 7 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente estudo demonstraram que o entendimento das fases em que os elementos Pb e As estão associados nos sedimentos poderá ajudar a compreender o comportamento geoquímico desses elementos na interface água-sedimento no Vale do Ribeira.

O Vale do Ribeira foi cenário de uma intensa atividade mineradora durante várias décadas. Tal processo de mineração ocorreu com períodos de elevadas produção e conseqüentemente liberação desses poluentes para o meio ambiente sem nenhum tipo de controle.

Apesar da extração seqüencial não diferenciar as espécies com diferentes estados de valência, a sua utilização foi importante para fornecer informações sobre a disponibilidade destes elementos.

Os resultados das extrações seqüenciais que o Pb e o As podem estar associados a granulometria mais fina destes sedimentos e ou a maior quantidade de minerais de óxi-hidróxidos de ferro e manganês presentes nestes sedimentos.

Apesar dos resultados obtidos para a extração seqüencial na fração 1, não apresentar valores significativos, o conhecimento dos teores de Pb e As, nas demais frações estudadas poderá subsidiar o entendimento e a compreensão do mecanismo de retenção destes elementos nestas matrizes.

Algumas ou todas as fases podem estar contribuindo para a disponibilidade, a magnitude desta fração é de interesse para o meio ambiente. Para avaliar estas frações disponíveis volta-se a atenção para os componentes de maior superfície de

contato, tais como argilominerais, óxidos e matéria orgânica. A dinâmica entre estas diferentes formas pode ser o alicerce fundamental para o entendimento da biodisponibilidade e facilidade de liberação ao meio ambiente tanto do chumbo quanto do arsênio encontrados nos sedimentos do Vale do Ribeira.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C. **Chemical Principles of Environmental Pollution**. 2 ed., New York: Ed. Chapman & Hall, 1997.

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Óxidos de ferro e de alumínio, e mineralogia da fração argila deferrificada de latossolos ácidos. **Sci. Agric.**, v. 53, p. 416-421, 2005.

ARMIENTA, M.A.; VILLASEÑOR, G.; RODRIGUEZ, R.; ONGLEY, L.K.; MANGO H. The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México', **Environmental Geology**, v. 40, p.571–581, 2001.

AZEVEDO, J.M.M.; WALLENSTEIN, N.; ORTEIRO, J.M.; AZEVEDO, E.B.; SILVA, R. Assoreamento de lagos vulcânicos: o caso particular das lagoas do Caldeirão, ilha do Corvo, Açores. In: CONFERÊNCIA NACIONAL DE AMBIENTE, 8, 2004, Univ. Nova Lisboa. **Anais...** 2004, 6p.

BARBOUR, A.P.; MACEDO, A.B.; HYPOLITO, R. Correlação de elementos prata, chumbo, zinco e ferro com bário em algumas jazidas sulfetadas do Vale do Ribeira, Estado de São Paulo e Paraná. **Boletim do Instituto de Geociências - USP, Série Científica.**, v.19, p.1-21, 1988.

BARONI, C.D. The death of Napoleon between mystery and reality. **Pathologica**, v.89, p.475-80, 1997.

BECKETT, P.H.T. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. **Adv. Soil Sci.**, v.9, p.143–176, 1989.

BISTRICHI, C.A.; CARNEIRO, C.D.R.; DANTAS, A.S.L.; PONÇANO, W.L.; CAMPANHA, G.A.C.; NAGATA, N.; ALMEIDA, M.A.; STEIN, D.P.; MELO, M.S. de; CREMONINI, O.A.; HASUI, Y.; ALMEIDA, F.F.M. 1981. **Mapa Geológico do Estado de São Paulo**. v.2, São Paulo, IPT, 1981. Esc. 1:500.000.

BOWELI, R.J. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. **Appl. Geochem.** v.9, p.279–286, 1994.

BORREGO, J.; MORALES, J. M.; DE LA TORRE, M. L.; GRANDE, J. A. (2002). **Environmental Geology**, v.41, p.785-796.

BOSSO, S.,T. **Bioacessibilidade de chumbo de solos e rejeitos de beneficiamento de minério e sua mobilização como fosfatos**. (Tese Doutorado). Instituto de Geociências - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

BRADLEY, R.; ASAKAWA, N.; LA TORRACA, S.; MAGALHÃES, F.M.M.; OLIVEIRA, L.; PEREIRA, R.M. Levantamento quantitativo de microrganismos solubilizadores de fosfatos na rizosfera de gramíneas e leguminosas forrageiras na Amazônia. **Acta Amazônica**, Manaus, v.12, n.1, p.15-22, 1982.

BUBB, J.M.; LESTER, J.N. The Impact of Heavy Metals on Lowland Rivers and the Implications for Man and the Environment. **The Science of the Total Environment**, v.100, p. 207-233, 1991.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B. Van; ABREU, C.A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001, cap. 5., p.89-117.

CAMPANHA, G. A. C. **Tectônica Proterozóica no Alto e Médio Vale do Ribeira, Estados de São Paulo e Paraná.** (Tese Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

CARRINGTON, C. D.; SHEENAN, D. M., BOLGER, P. M. Hazard assessment of lead. **Food Addit. Contam.**, v. 10, p. 325- 335, 1993.

CHAO, T.T. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. **J. Geochem. Explor.** v.20, p.101–135, 1984.

CHEN, Z.S. Metal contamination of foods, soils, rice plants and surface waters in Asia. In: ADRIANO, D. C. (Ed.). **Biogeochemistry of trace metals.** Lewis Publishers, p. 85-108, 1992.

CHIODI FILHO, C.; TAKAHASHI, A. T.; SILVA, C. R. et al. **Projeto Capão Bonito:** relatório final. São Paulo: CPRM/PROMINÉRIO, 1983. 2 v.

CORSI, M. Adubação nitrogenada das pastagens. In: PEIXOTO, A.M.; MOURA, J.C.; FARIA, V.P. (Eds). **Pastagens:** fundamentos da exploração racional. Piracicaba: FEALQ, 2002. p.155-164.

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, 2003, 111 p.

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). (Tese Doutorado), - Instituto de Geociências, UNESP, São Paulo, 1996, 233 p.

DAVIDSON, C.M.; THOMAS, R.P.; SHARON, E.M.; PERALA, R.; LITTLEJOHN, D. ; URE, A. M. “Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments”. **Analytica Chimica Acta**, v.291, p.277-286, 1994.

DESCHAMPS, E. et al. Arsenic sorption onto soils enriched with manganese and iron minerals. **Submitted to Clays and Clay Minerals**, 2002.

DZOMBAK, D.A.; MOREL, F.M.M. **Surface complexation modeling--Hydrous ferric oxide**. New York, John Wiley & Sons, 1990, 393 p.

EYSINK, et al. **Avaliação da qualidade ambiental do rio Ribeira de Iguape. Considerações preliminares**. São Paulo: CETESB, 1991. 54p.

FERNANDES, L. D. F. **Transporte de poluentes em estuários**. (Trabalho final de curso). - Licenciatura em Engenharia do Ambiente - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2001.

FIGUEIREDO, B.R. **Minérios e Ambiente**. Editora da Unicamp, Campinas, São Paulo, 2000, 401p.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. 2. ed. Revised. New York: Springer-Verlag, 1981, 486 p.

GALLO, M.A. History and scope of toxicology. In: KLAASSEN, C.D. (Ed). **Casarett and Doull's Toxicology, the basic science of poisons**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, p.3-12, 1996.

GASPAR, O.C. Mineralogy and Sulfide Mineral Chemistry of the Neves-Corvo Ores, Portugal: Insight Into their Genesis. **The Canadian Mineralogist**, v.40, p. 611-636, 2002.

GOLDBERG, E. D. Marine geochemistry. **Ann. Rev. Phys. Chem.**, v. 12, p. 29-48, 1954.

JENNE, E. A. Trace element sorption by sediments and soils—sites and processes. In: CHAPPEL, W; PETERSEN, K. (Eds). **Symposium on molybdenum**. v.2. Marcel Dekker, New York, p.425-553, 1976.

GATTI, L.V. (Tese de Doutorado), Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 1997.

GORBY, M.S. Arsenic in human medicine. In: NRIAGU, J.O. (Ed). **Arsenic in the Environment, part II: Human health and ecosystems**. New York: John Willey e Sons, INC., 1994, p.1-16.

GRAEME, K.A.; POLLACK, C. Heavy metal toxicity, part I: arsenic and mercury. **J Emerg Med**, v.16, n. 1, p. 45-56, 1998.

GRAY, D.J., WILDMAN, J.E., LONGMAN, G.D. Selective and partial extraction analyses of transported overburden for gold exploration in the Yilgarn Craton, Western Australia. **J. Geochem. Explor.** v.67, p.51–66, 1999.

HASUI, I.; CARNEIRO, C.D.R.; BISTRICHI, C.A. Estruturas e tectônica do Pré - Cambriano de São Paulo e Paraná. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v52, n.1, p. 61-76, 1980.

HOROWITZ, A.J. **A Primer on Sediment-Trace Element Chemistry**. Chelsea. Lewis Publ. Inc., 1991.

JONES B.F.; BOWSER, C.J. The Mineralogy and Related Chemistry of Lake Sediments. In: LERMAN, A., (Ed). **Lakes: Chemistry, Geology and Physics**. Springer Verlag, New York: 179-235, 1978.

KABATA - PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants**. Flórida: CRC Press, 1992, 365 p.

KEYNES, M. Did Napoleon die from arsenical poisoning?. **Lancet**, 344:276, 1994.

KLAASSEN, Curtis D. Metais Pesados e seus Antagonistas. In: GILMAN, A.; GOODMAN et al. **As bases farmacológicas da terapêutica**. 8.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1991. p.1061- 1065

KRAUSKOPF, K. B. Factors controlling concentrations of thirteen rare metals in sea water: **Geochim. et Cosmochim. Acta**, v. 9, p. 1-32, 1956.

KRISHNAMURTI, G.S.R.; NAIDU, R. Solid-solution equilibria of cadmium in soils. **Geoderma**, v.113, p.17-30, 2003.

LACERDA, L. D.; PAUL, F. C. F.; OVALLE, A. R. C.; PFEIFER, W. C.; MALN, O. **Sci. Total Environ.** 1990, 97/98, 525.

LADEIRA A. C. Q.; CIMINELLI V. S. T. Mobility of As(III) and As(V) on soils. In: C. YOUNG C. (Ed.). **Minor Elements 2000 SME**, USA. p. 191-198, 2000.

Li X.D. ; Thornton I. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. **Appl. Geochem**, v.16, p.1693- 1706, 2001.

LICHT O.A.B. **Prospecção Geoquímica: Princípios, Técnicas e Métodos**. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Rio de Janeiro, 1998, 236 p.

LOPES Jr., I. **Atlas geoquímico do vale do Ribeira**. CPRM, FAPESP, 2005, 47 p.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994, 153 p.

MANTELL, C. L. **Adsorption**. . New York. : McGraw-Hill, 1945, 386p.

MATTIGOD, S.V.; PAGE, A.L. Assessment of metal pollution in soil. In: THORNTON, I. (Ed.) **Applied environmental geochemistry**. London: Academic Press, 1983.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. Oxford University Press. New York, 1994. 406 p.

MCANNALY, W.H.; MEHTA, A.J., 2001, Collisional aggregation of fine estuarial sediment, Coastal and Estuarine Fine Sediment Processes. MCANNALY, W.H.; MEHTA, A.J (Eds.). **Proceedings in Marine Science 3**. Elsevier Science B.V., 2001, p.19-39.

MORAES, R.P. **Transporte de chumbo e metais associados no rio Ribeira de Iguape, São Paulo, Brasil**. (Dissertação Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

NORDSTRON, D.K.; SOUTHAM, G. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. In: BANFIELD, J.F.; NEALSON, K. (Eds). **Geomicrobiology–Interactions between microbes and minerals**. Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America, v.35, 1997, p. 361 – 390.

OKADA, Isaura A.; SAKUMA, Alice M.; MAIO, Franca D. et al. Avaliação dos níveis de chumbo e cádmio em leite em decorrência de contaminação ambiental na região do Vale do Paraíba, Sudeste do Brasil. **Rev. Saúde Pública**, v.31, n.2, p.140-143, 1997.

PADILHA, A.F.; FILHO, F.A. **Técnicas de Análise Micro-Estrutural**. Hemus, São Paulo, 1985.

PAOLIELLO, Monica M. B.; CHASIN, Alice A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001. 144p.

PIWONI, M. D.; KEELEY, J. W. “Basic Concepts of Contaminant Sorption at Hazardous Waste Sites,” Ground Water Issue. EPA/540/4-90/053. October 1990.

POLKOWSKA-MOTRENKO H.; DANKO B.; DYBCZYNSKI R.; KOSTER-AMMERLAAN A.; BODE P. Effect of acid digestion method on cobalt determination in plant materials. **Anal Chim Acta**, v.408, p.89-95, 2000.

POYKIO, R. **Assessing Industrial Pollution by means of Environmental samples in the Kemi-Tornio Region.** (MSc Dissertation) - University of Oulu, Finland, 2002, 64p.

PORTELA, L. **Comportamento de sedimentos contaminados em meio estuarino.** (Prova Complementar de Doutorado) - Engenharia do Ambiente - Instituto Superior Técnico, Lisboa, 1997.

PLUMLEE, G. S. The environmental geology of mineral deposits. In: PLUMLEE, G. S.; LOGSDON, M. J. (Ed.) **The environmental geochemistry of mineral deposits, part A: Processes, techniques, and health issues.** Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology, v. 6A, p.71 – 116, 1999.

RAURET, G.; *Talanta* 1998, 46, 449.

SADAO, Marcelo. Intoxicação por chumbo. **Revista de Oxidologia.** p.37-42, jan.-fev.-mar. 2002.

SALGADO, Paulo E. de T. Metais em Alimentos. In: OGA, Seizi. **Fundamentos de Toxicologia.** 2. ed. São Paulo: Atheneu, 2003. p.411-415.

SANTOS, P.S. **Tecnologia de Argilas Aplicadas as Argilas Brasileiras.** 2.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989a, p. 409.

SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W.; ALLEN, H.E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. **Environ. Sci. Technol.**, v.34, p.1125-1131, 2000.

SERRANTI, S., FERRINI, V., MASI, U.; CABRI, L.J. Trace-element distribution in cassiterite and sulfides from rubané and massive ores of the Corvo deposit, Portugal. **Canadian Mineralogist**, v.40, p.815-847, 2002.

SILVA, D.L.; LIMA, W.N. Utilização de Matérias Geológicas como Agentes Depuradores de Águas Residuárias. Parte I – Caracterização Químico-Mineralógica. **Anais Assoc. Brás. Quím.**, v. 48, n.1, p. 46-52, 1999.

SINGH, B. R.; STEINNES, E. Soil and Water Contamination by Heavy Metals. In: LAL, R., STEWART, B.A (Ed.). **Soil Processes and Water Quality**. Lewis Publishers, Boca Raton. USA, 1994. p.233-271.

SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. **Applied Geochemistry**, v.17, p.517-568, 2002.

SMITH K., HUYCK H.L.O. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability and human toxicity of metals. In: PLUMLEE, G. S.; LOGSDON, M. J. **The environmental geochemistry of mineral deposits Part A: Processes, Techniques and Health Issues**. Reviews in Economic Geology, 2001, p.29-70.

SWENNEN, R.; VAN DER SLUYS, J.; HINDEL, R.; BRUSSELMANS, A. "Geochemistry of overbank and high-order stream sediments in Belgium and Luxembourg: a way to assess environmental pollution". **Journal of Geochemical Exploration**, v.62, p.67- 79, 1998.

SHARMA, R. P. et al. Accumulation and depletion of cadmium and lead in tissues and milk of lactating cows fed small amounts of these metals. **J. Dairy Sci**, v.65, p.972-979, 1982.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. San Diego, Academic Press, 1995. 267p.

SPOSITO G., LUND L.J., CHANG A.C. Trace Metal Chemistry in Arid-zone Field Soils Amended With Sewage Sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in Solid Phases. **Soil Sci. Soc. American J.**, v.46, p.260-264, 1982.

TEIXEIRA W, TOLEDO M.C.M., FAIRCHILD T.R., TAOILI F. 2000. **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2000, 568 p.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential Extration Procedure for the Speciation of particulate trace metals. **Analytical Chem.**, v.51, n.7, p.844-851, 1979.

TESSLER, G. M. et al. Teores de alguns elementos traços metálicos em sedimentos pelíticos de superfície de fundo lagunar Cananéia-Iguape. In: SIMPÓSIO SOBRE ECOSSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRO, Cananéia, São Paulo. 1987. **Anais...** São Paulo, ACIESP, v.2, p.255-63, 1987.

THEODOROVICZ, A. *et al.* **Projeto Paisagens Geoquímicas e Geoambientais do Vale do Ribeira.** São Paulo: CPRM/UNICAMP/FAPESP, 2005.

USERO, J., GAMERO, M, MORILLO, J, GRACIA, I. Comparative estudy of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments. **Environment International.** v. 24, n.4, p.487 – 496p, 1998.

VAN VALIN, R.; MORSE, J.W. An investigation of methods commonly used for the selective removal and characterization of trace metals in sediments. **Mar. Chem.** v.11, p.535–564, 1982.

VANZ, Argeu; MIRLEAN, Nicolai; BAISCH, Paulo. Avaliação de poluição do ar por chumbo particulado: Uma abordagem geoquímica. **Química Nova.** v.26, n.1, p.25-29. 2003.

VIEIRA, L. S. **Manual da Ciência do Solo.** São Paulo: Agronômica Ceres, 1975.

WEIDER, B.; FOURNIER, J.H. Activation analyses of authenticated hairs of Napoleon Bonaparte confirm arsenic poisoning. **Am J Forensic Med Pathol.** v. 20, p.378-82, 1999.

WINDHOLZ, M. **The Merck Index.** 9. ed., Rahway, NJ: Merck & Co., p. 709-11, 1976.

**9 ANEXOS**

## RESULTADOS OBTIDOS:

### 1) RESULTADOS DRX

#### Amostra 300 (difratogramas)

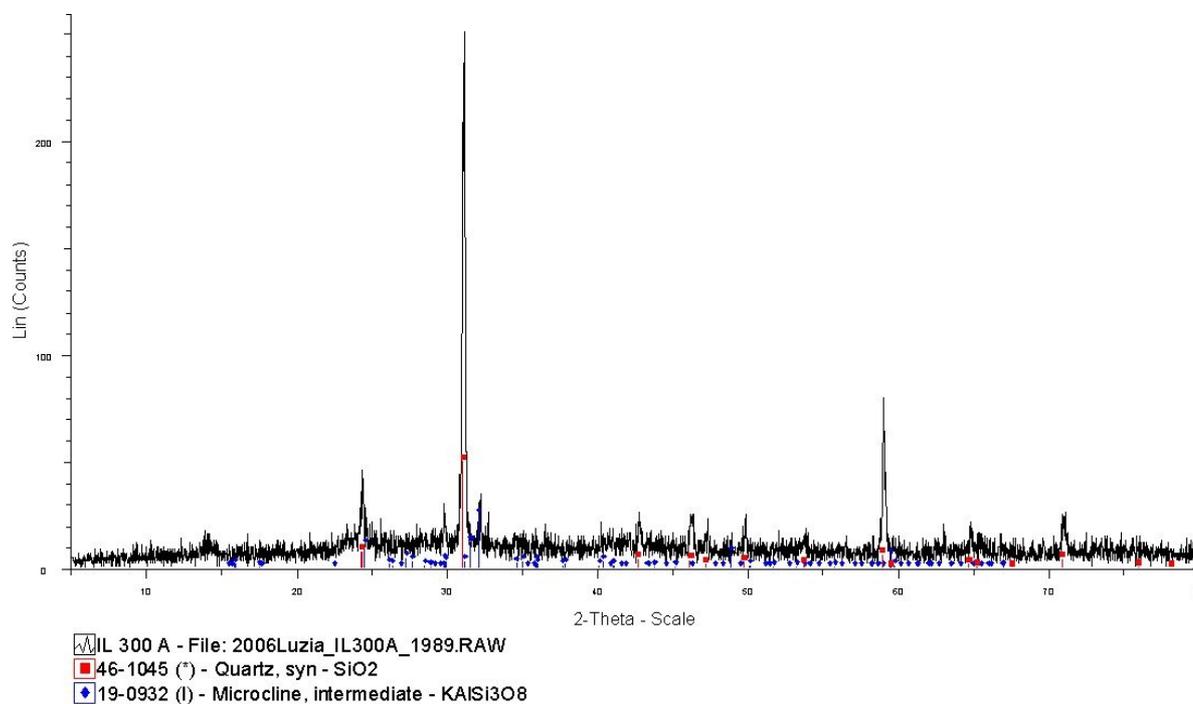


Figura 1- Difratograma de Raios-X da amostra IL300A

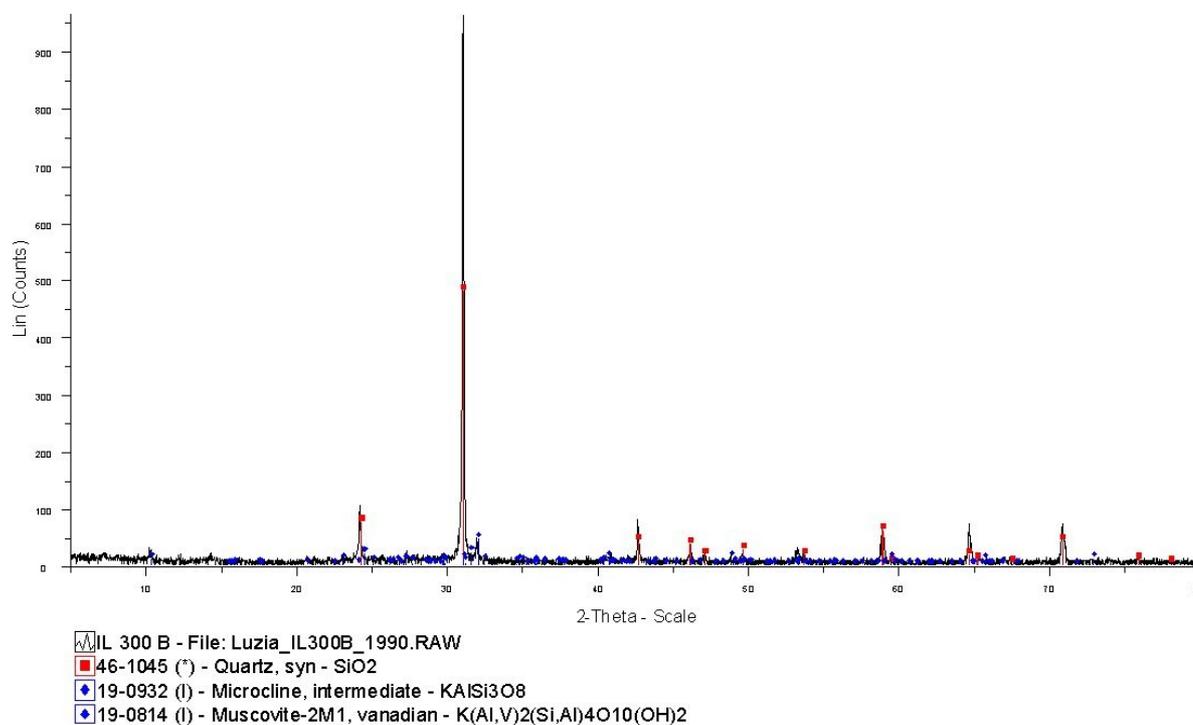


Figura 2- Difratograma de Raios-X da amostra IL300B

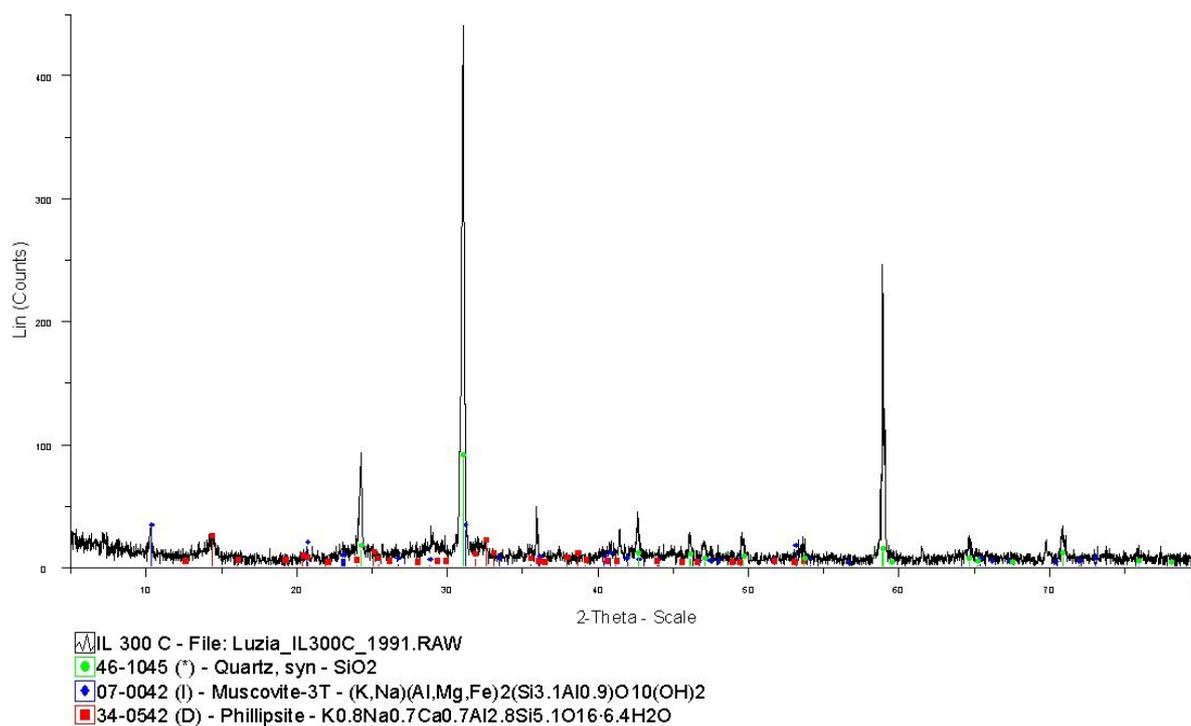


Figura 3- Difratoograma de Raios-X da amostra IL300C

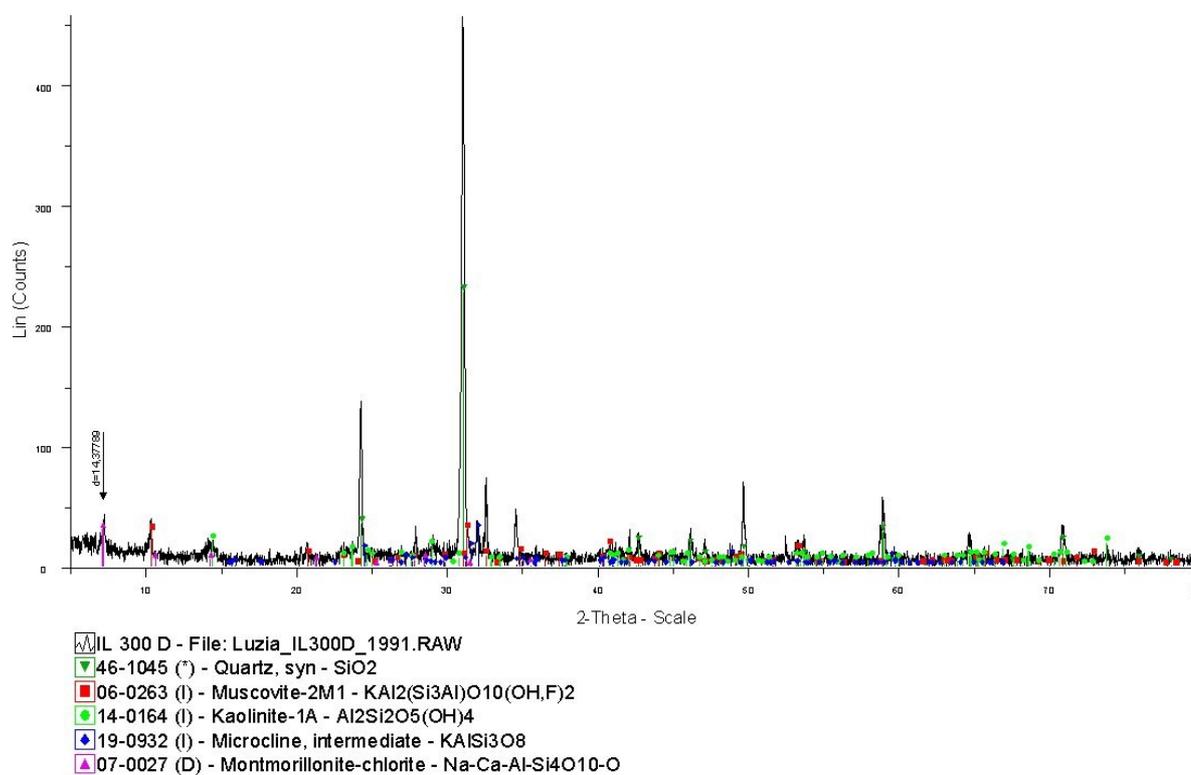


Figura 4- Difratoograma de Raios-X da amostra IL300D

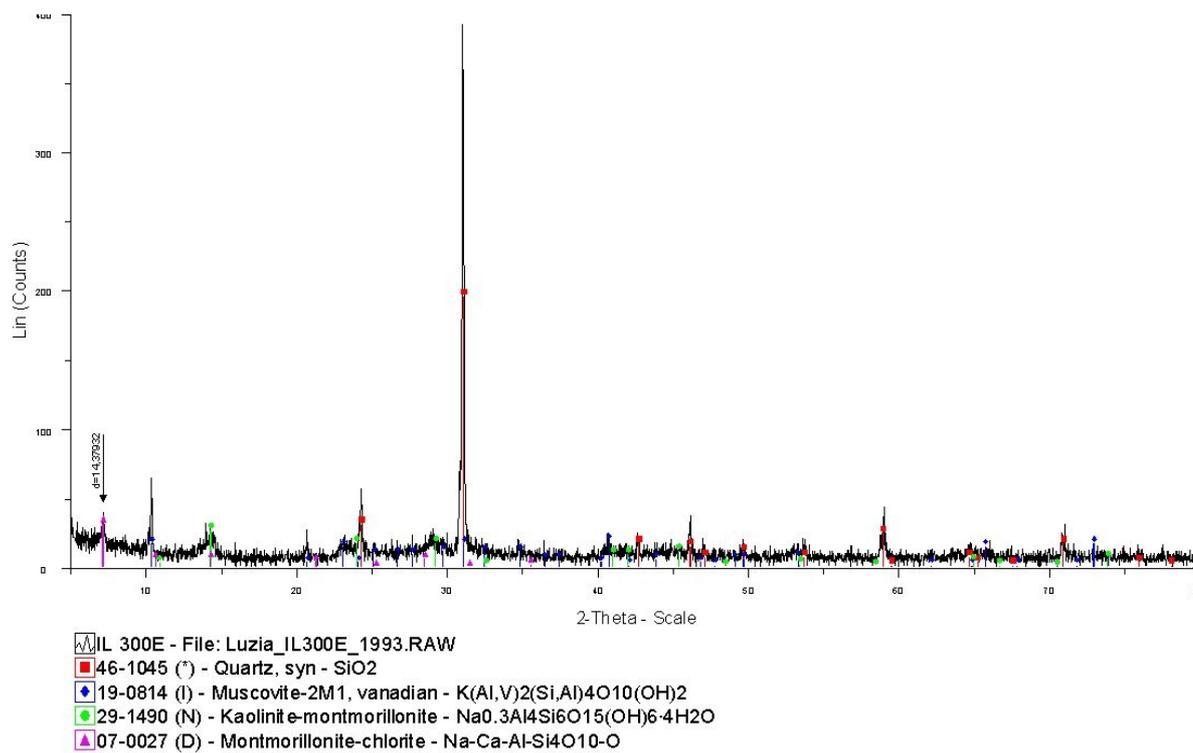


Figura 5- Difratoograma de Raios-X da amostra IL300E

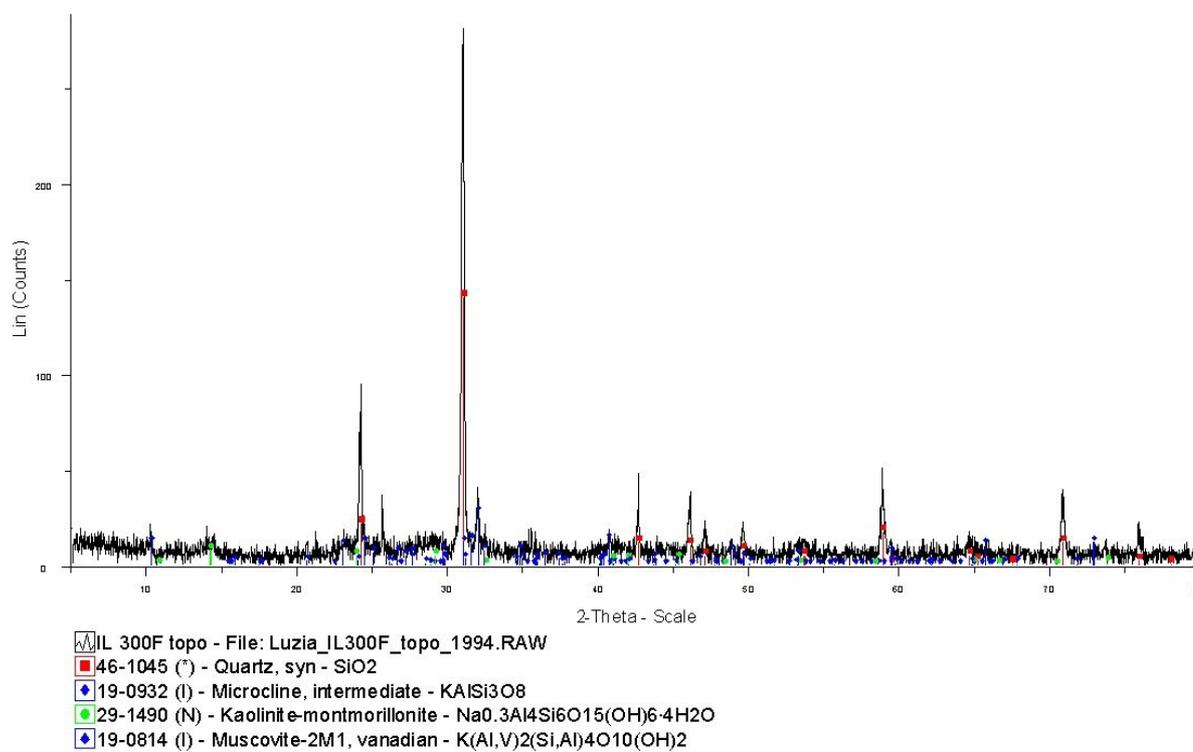


Figura 6- Difratoograma de Raios-X da amostra IL300F

## Amostra 301

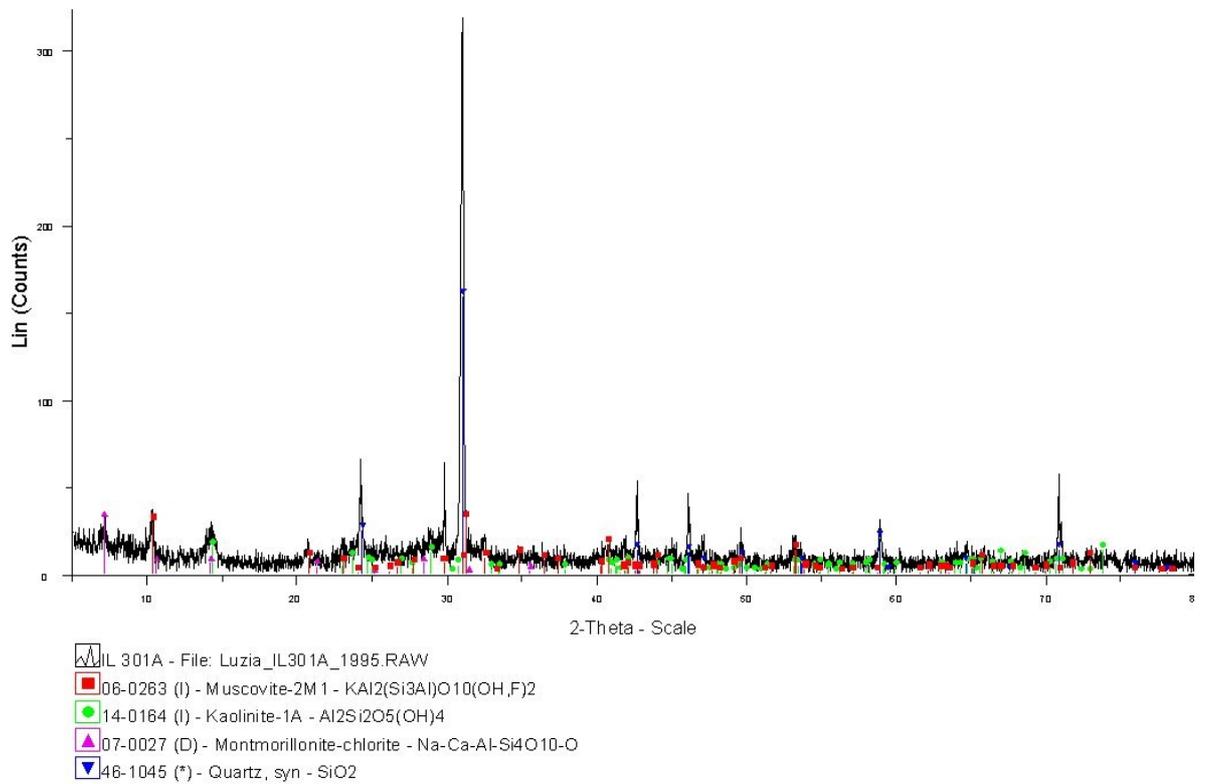


Figura 1- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 301 A

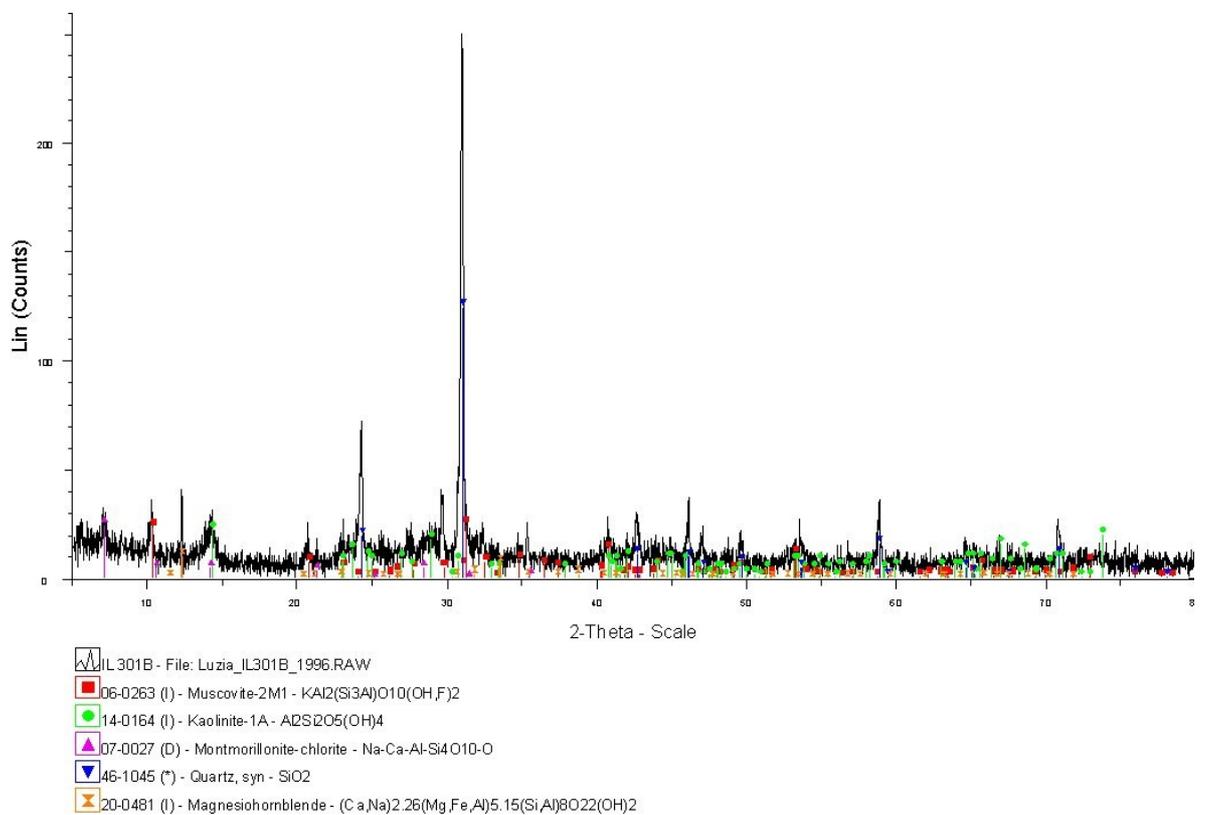


Figura 2- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 301 B

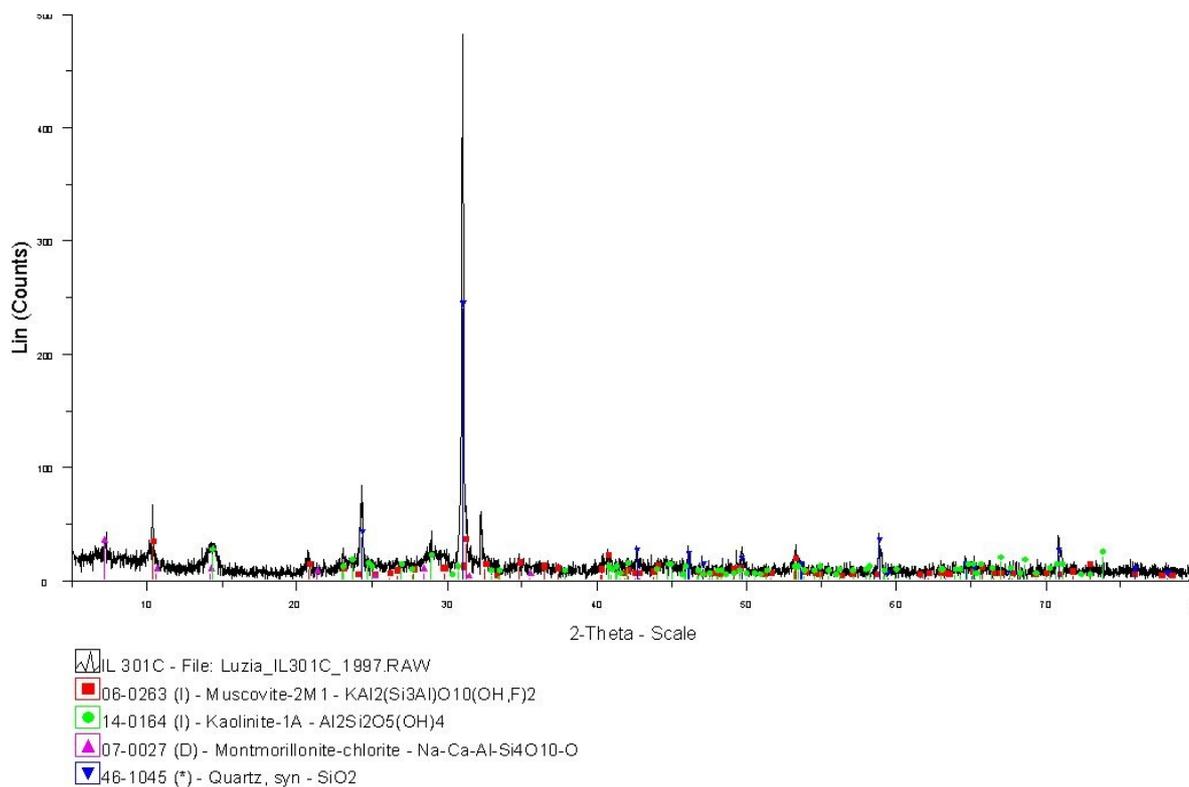


Figura 3- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 301C

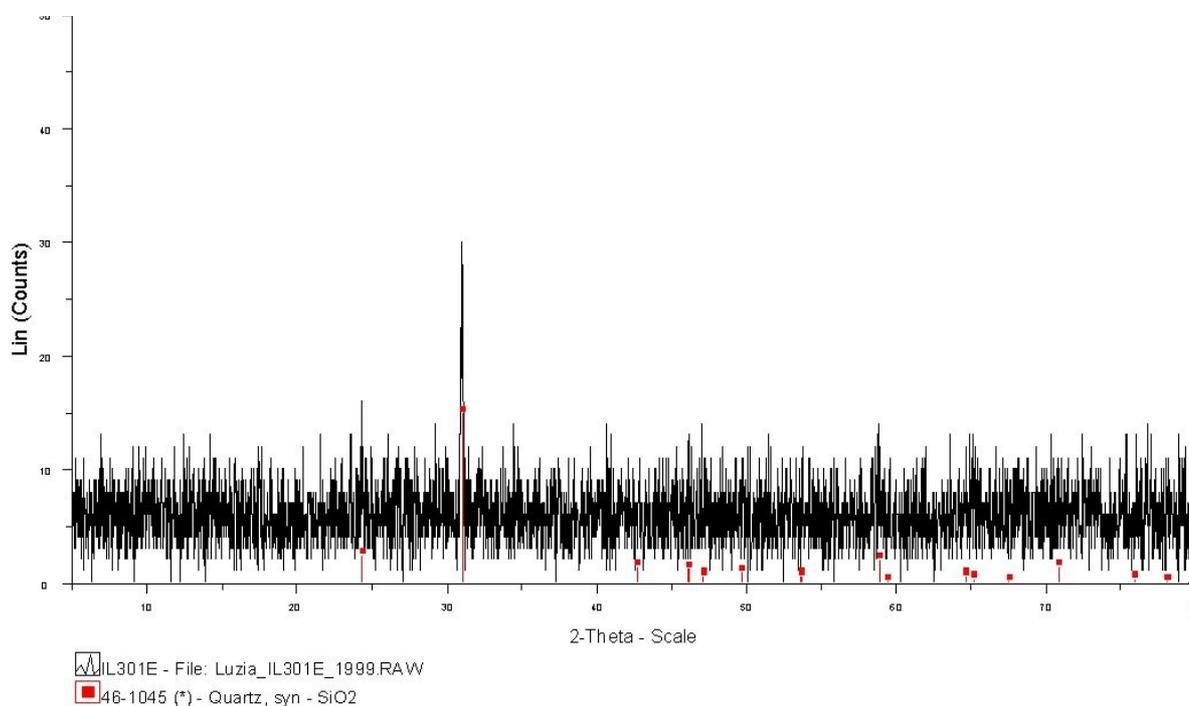


Figura 4- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 301E

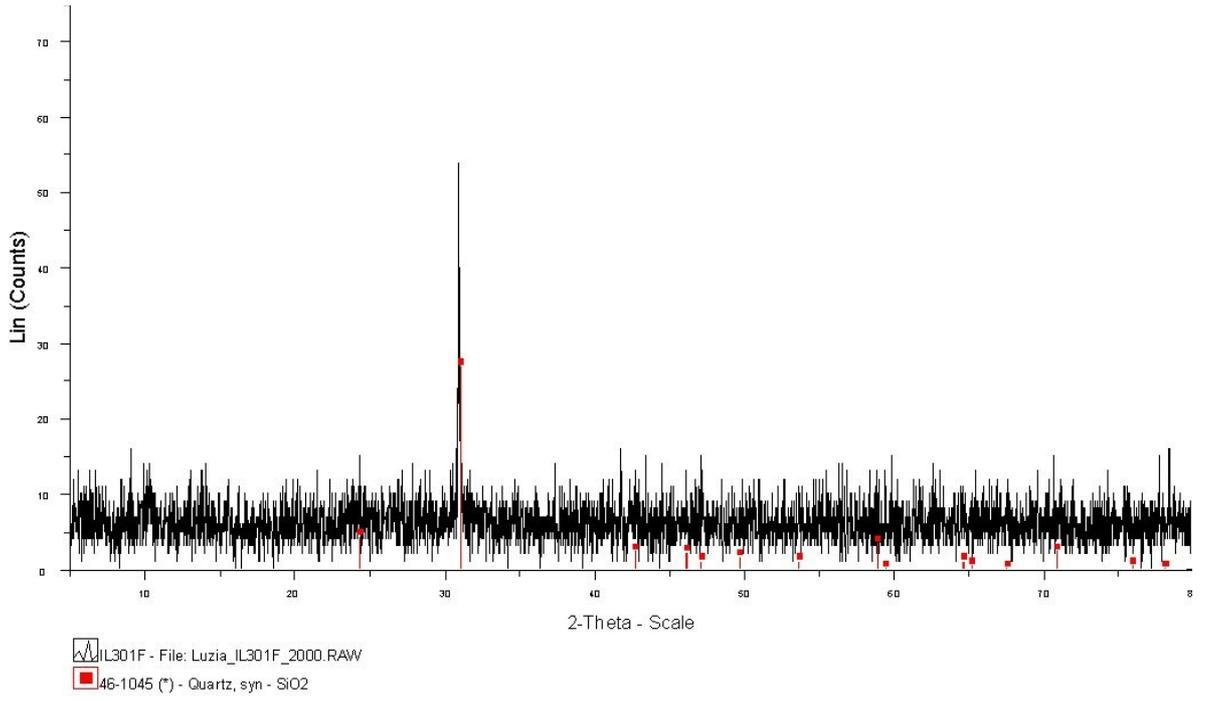


Figura 5- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 301F

## Amostra 302

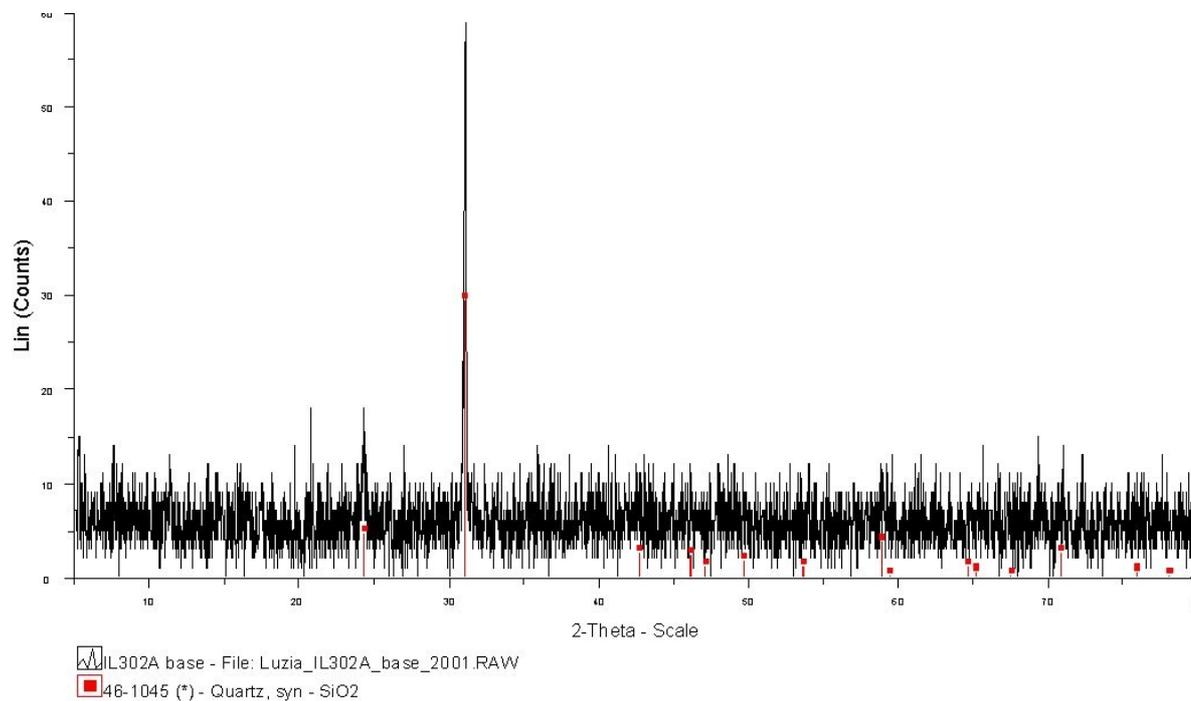


Figura 1- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 302 A base

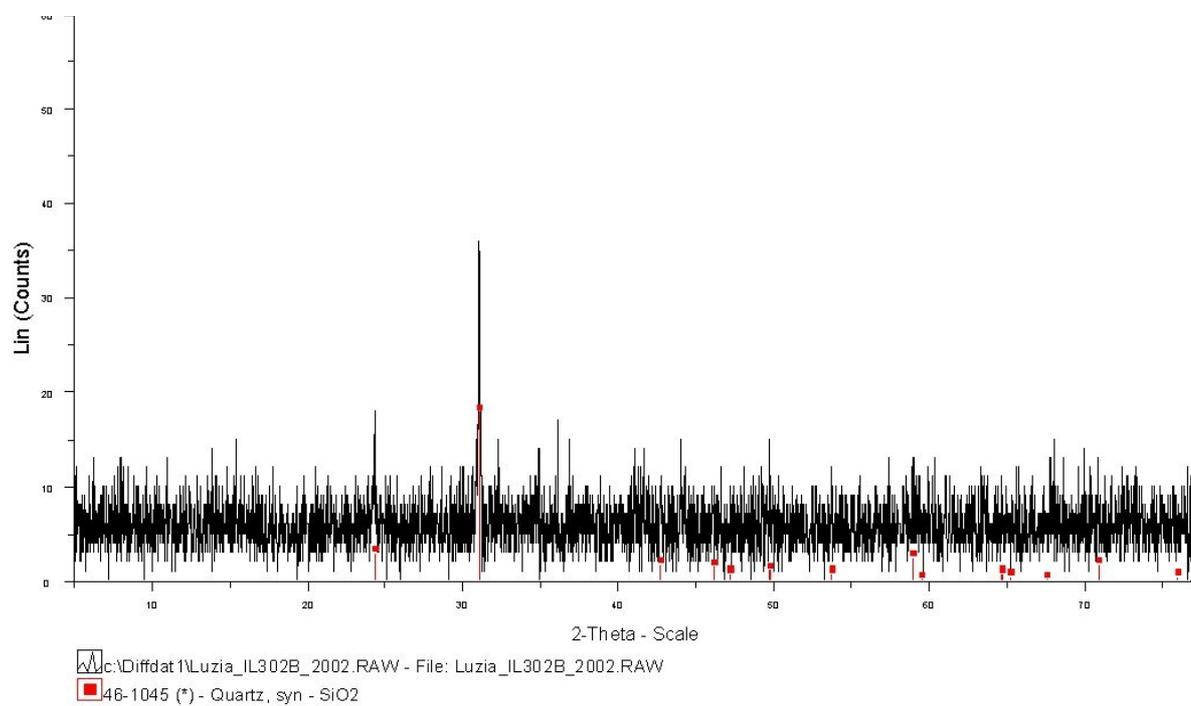


Figura 2- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 302 B

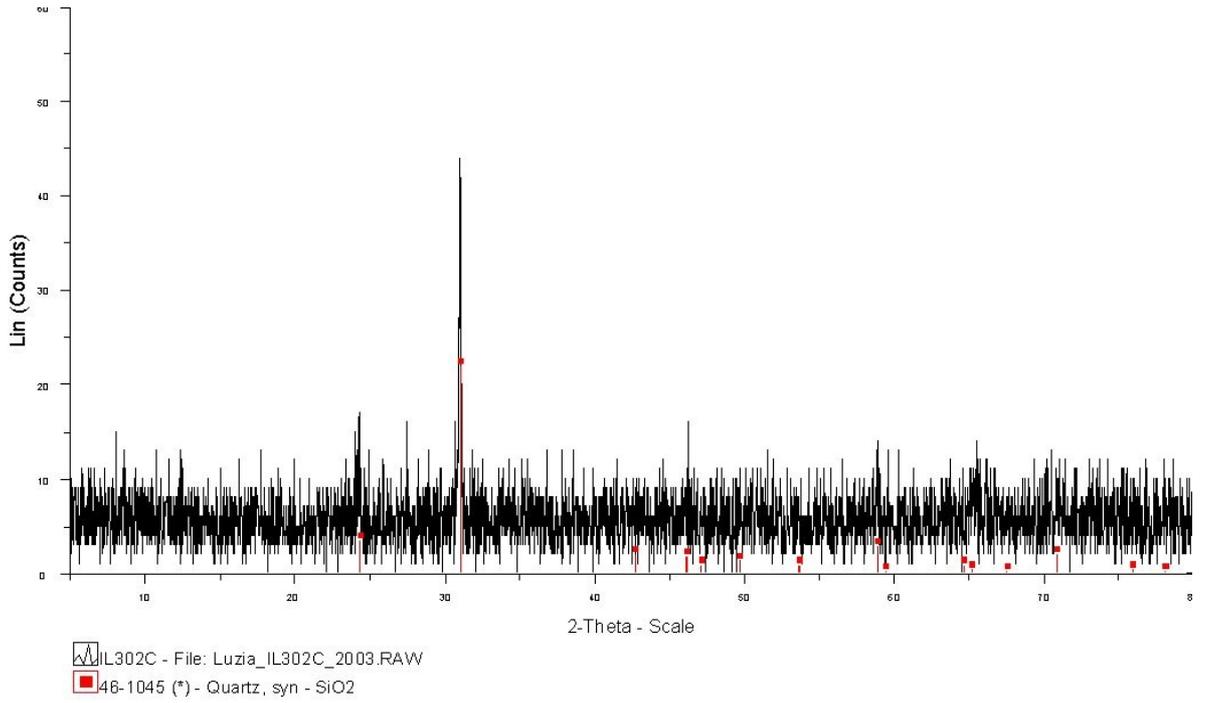


Figura 3- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 302C

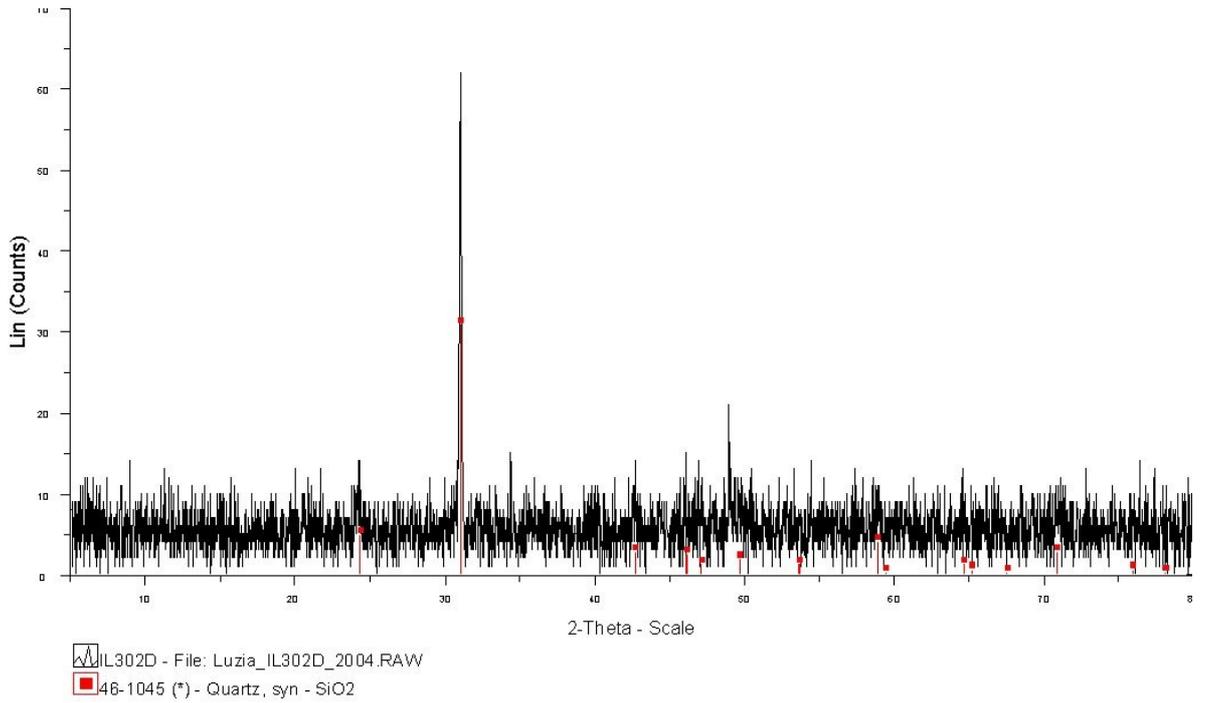


Figura 4- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 302D

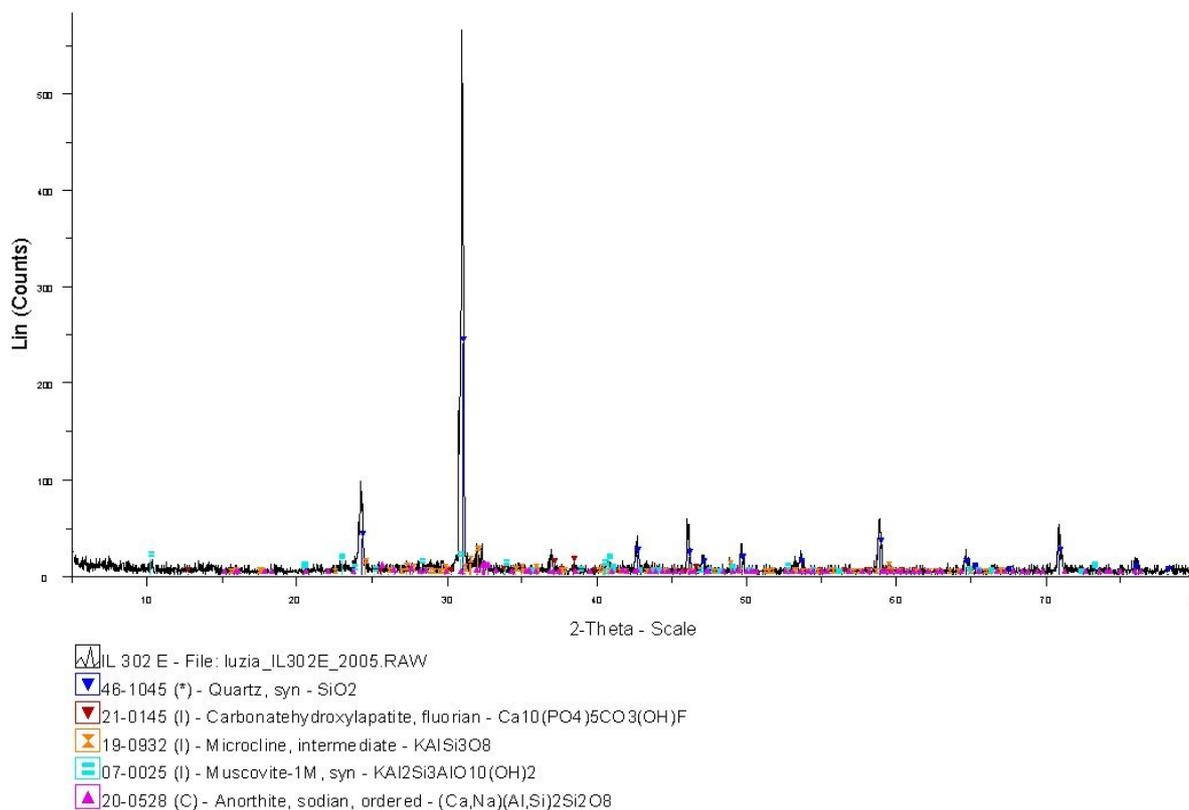


Figura 5- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 302E

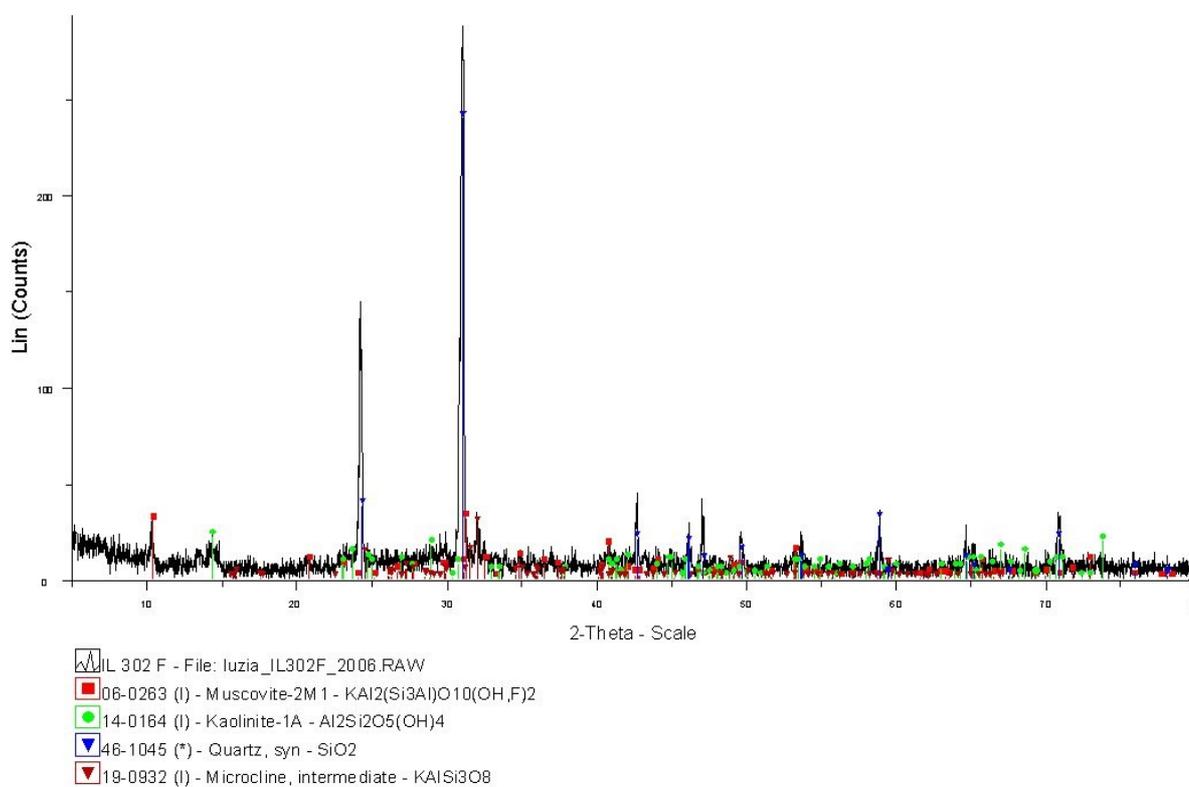


Figura 6- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 302F

## Amostra 303

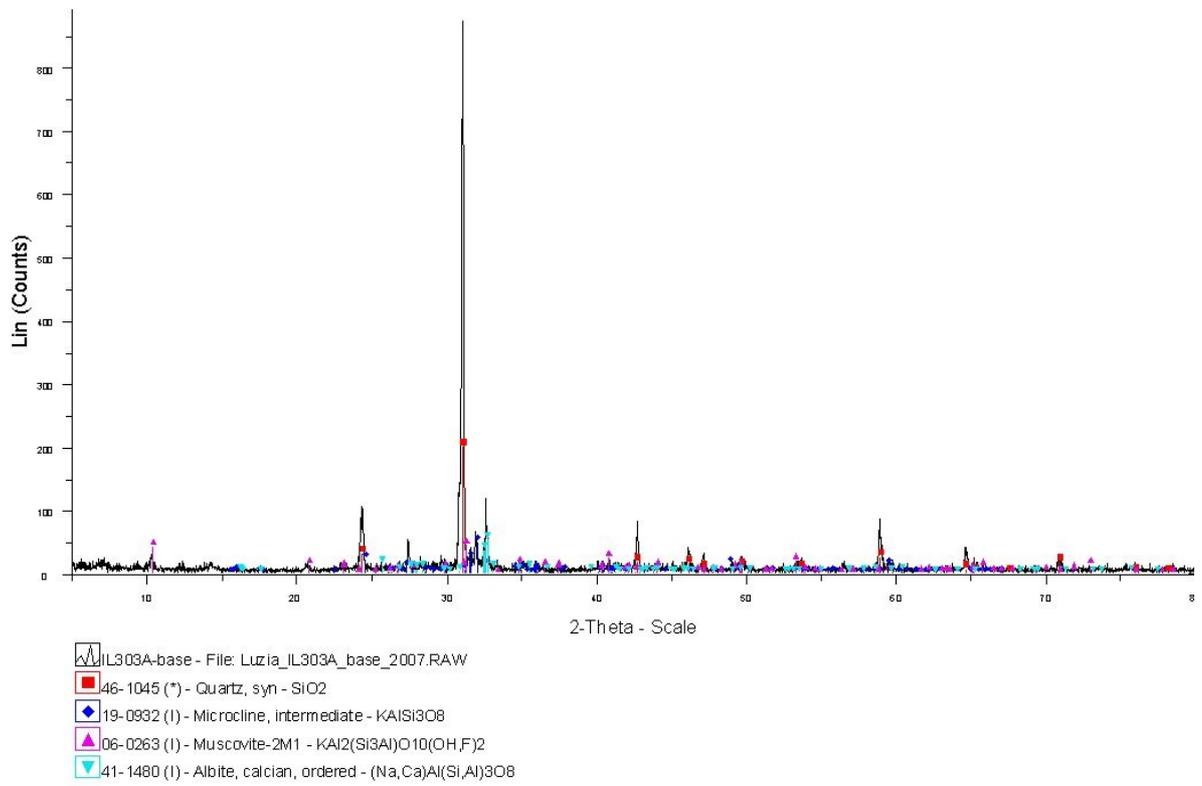


Figura 1- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 303 A base

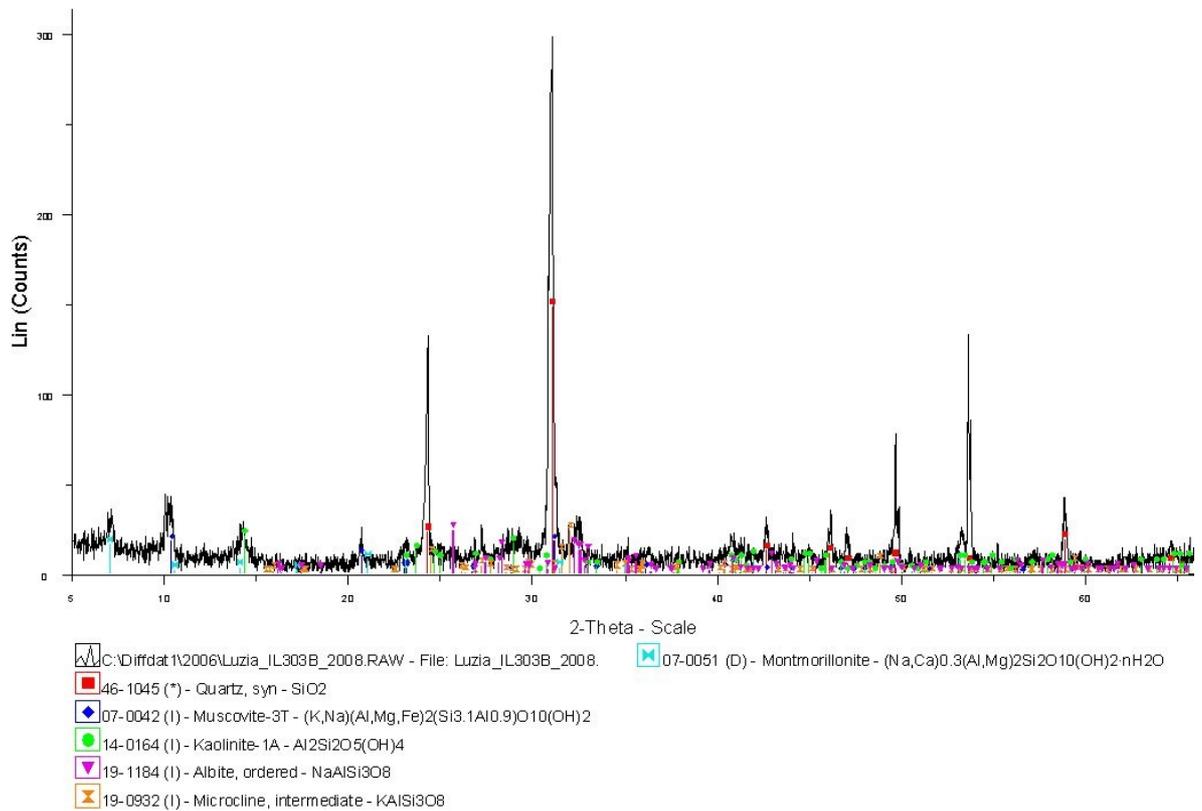


Figura 2- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 303 B

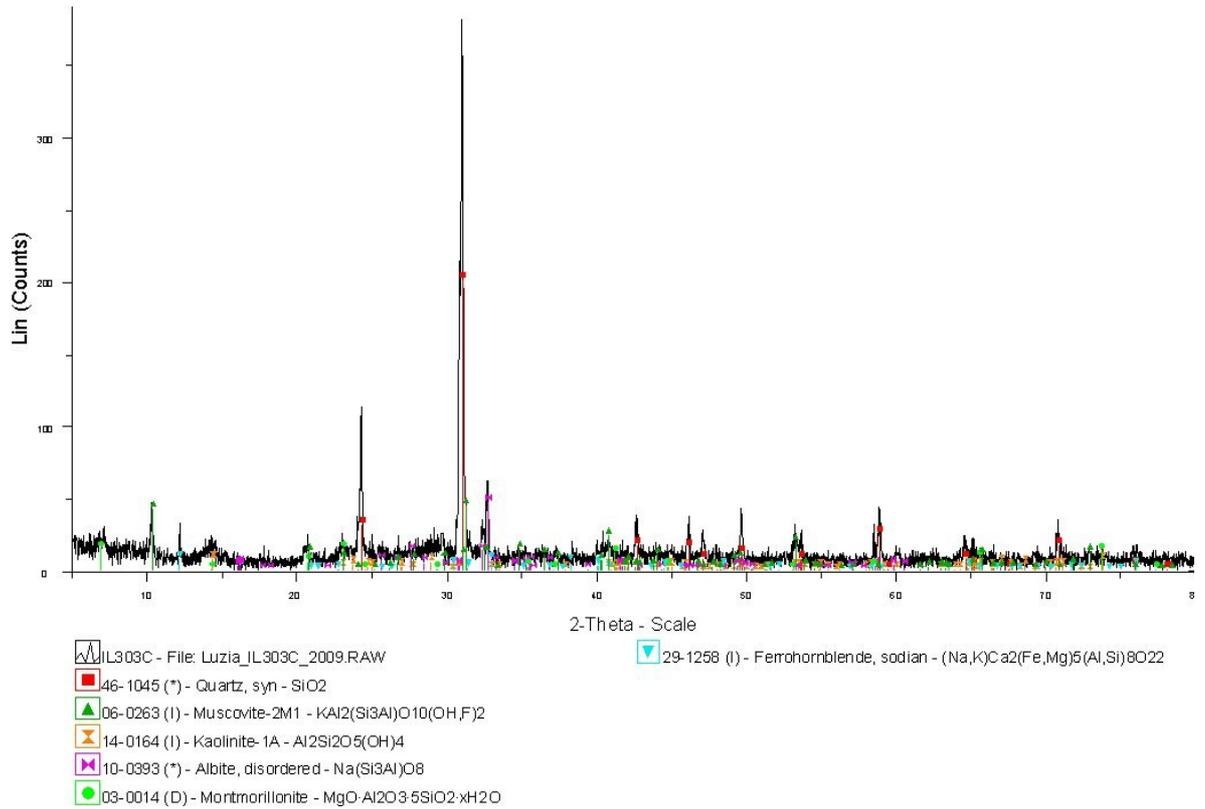


Figura 3- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 303C

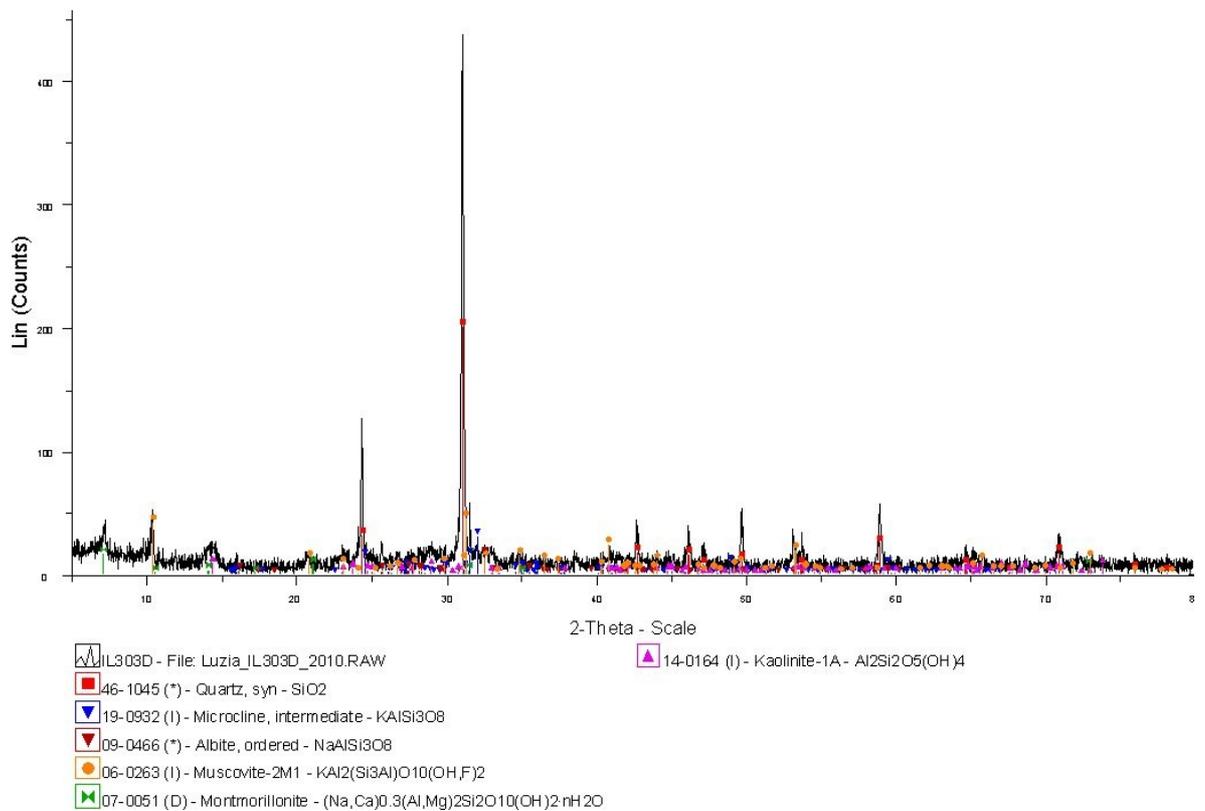


Figura 4- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 303D

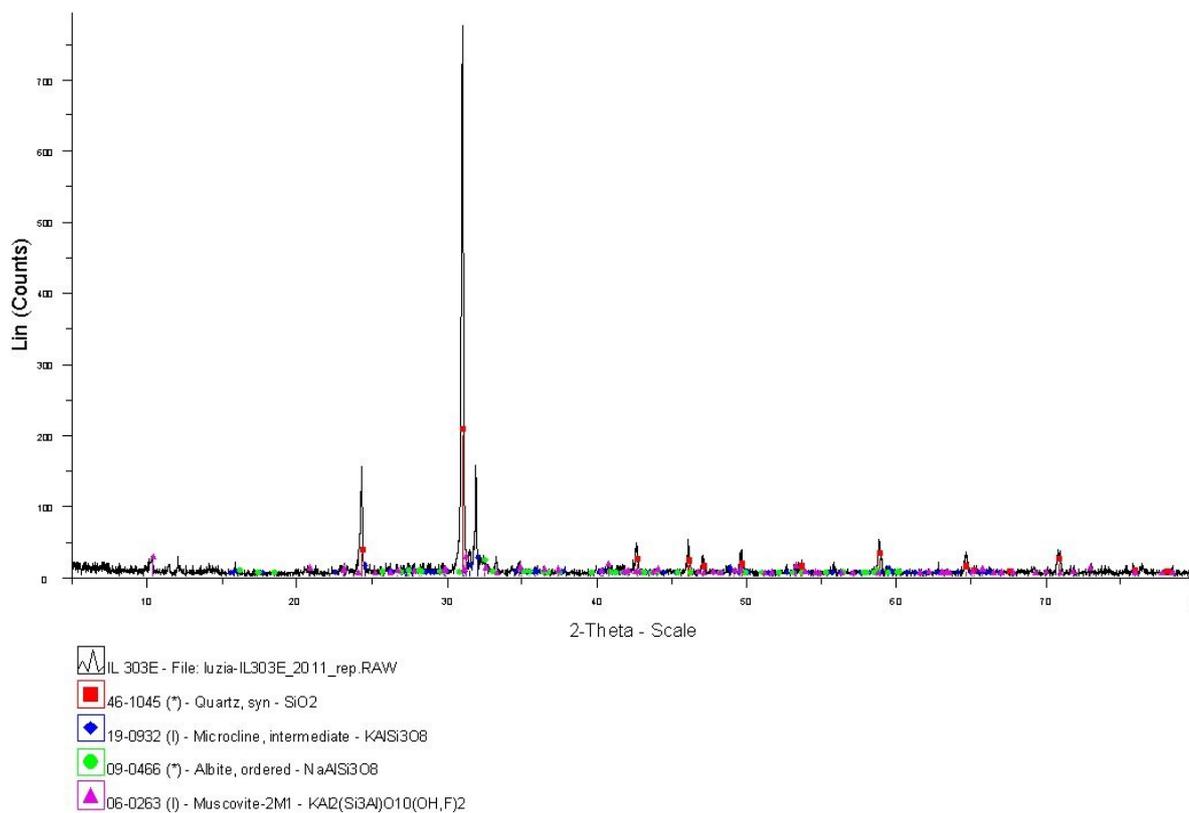


Figura 5- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 303E

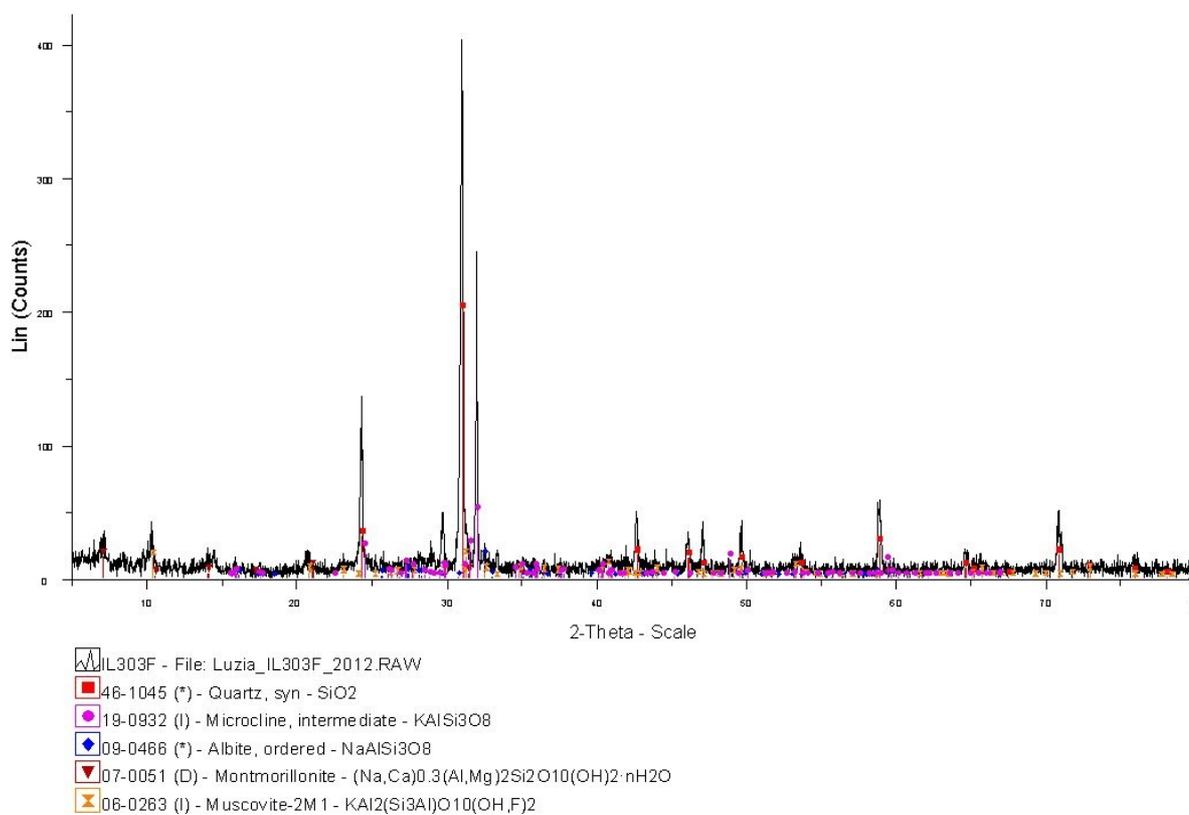


Figura 6- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 303F topo

## Amostra 304

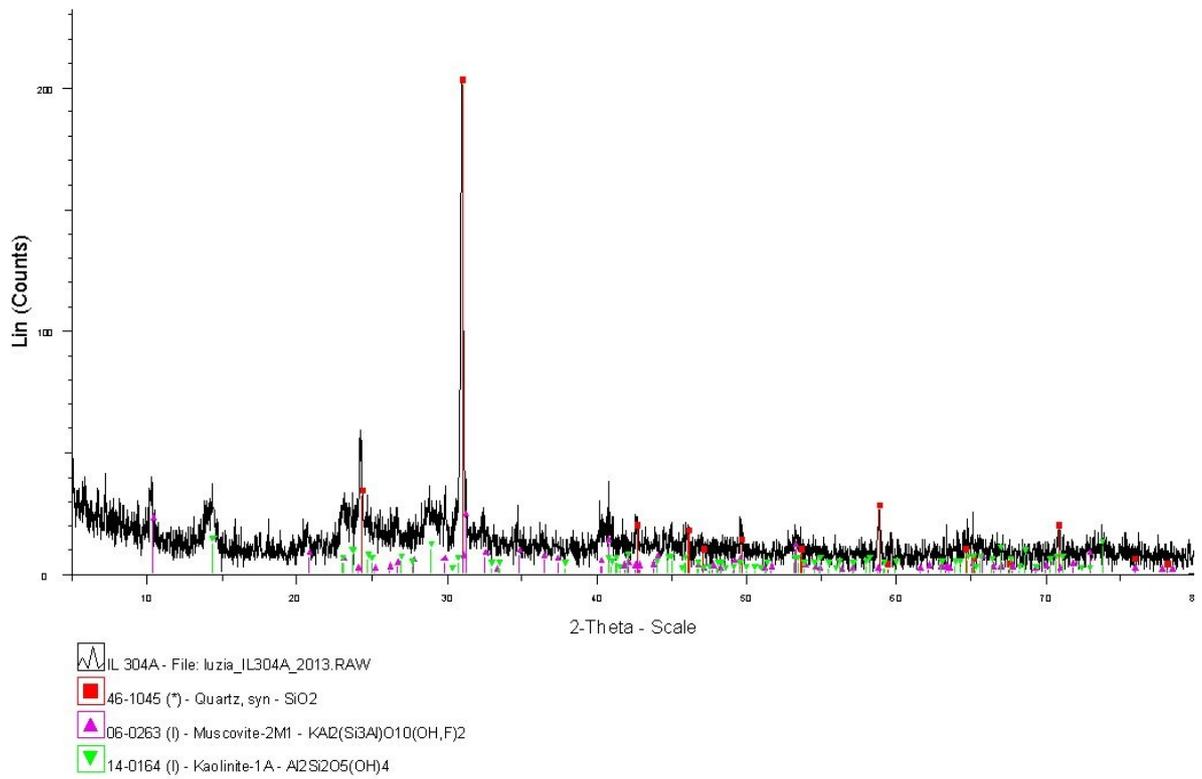


Figura 1- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 304 A base

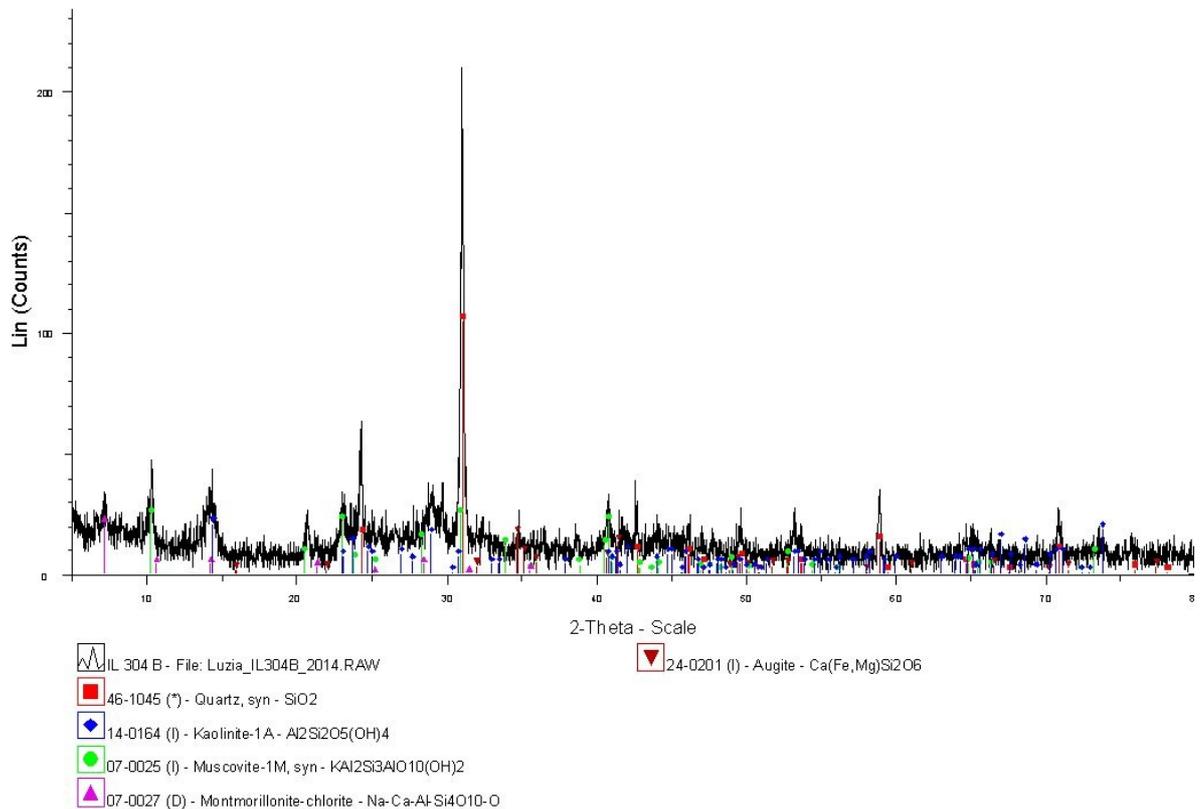


Figura 2- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 304 B

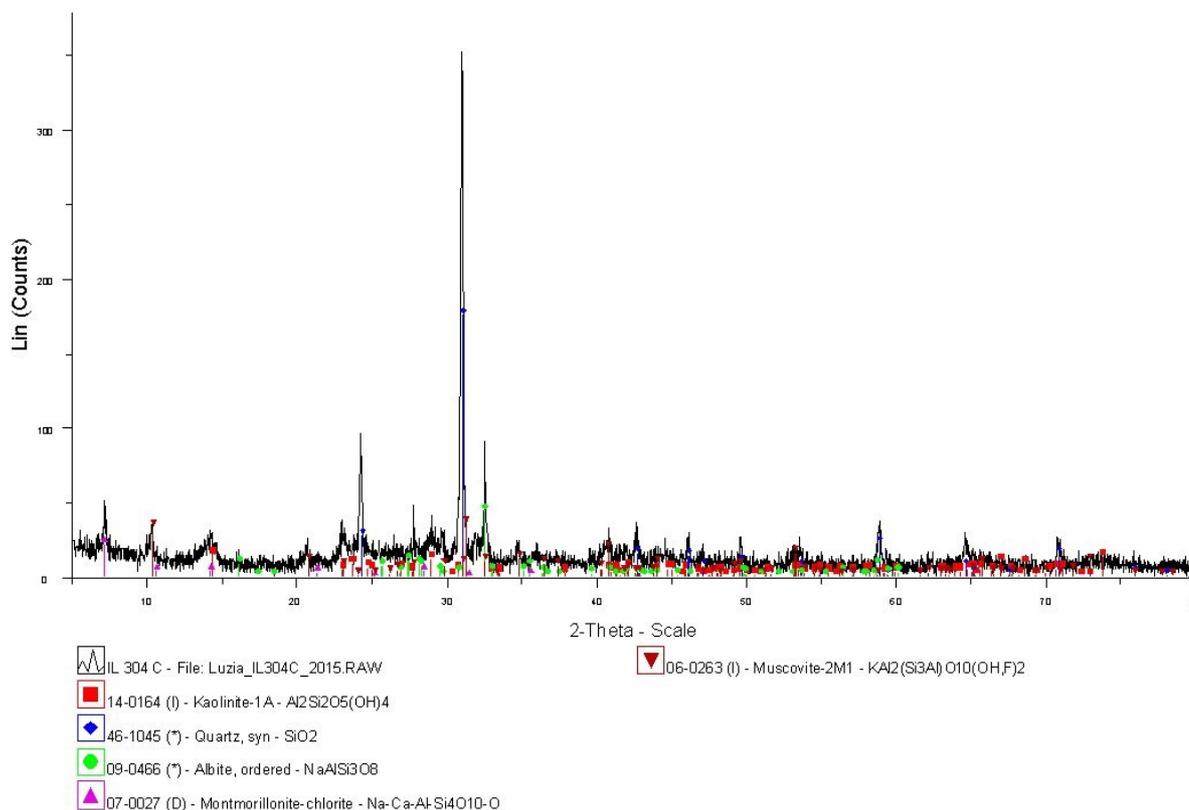


Figura 3- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 304C

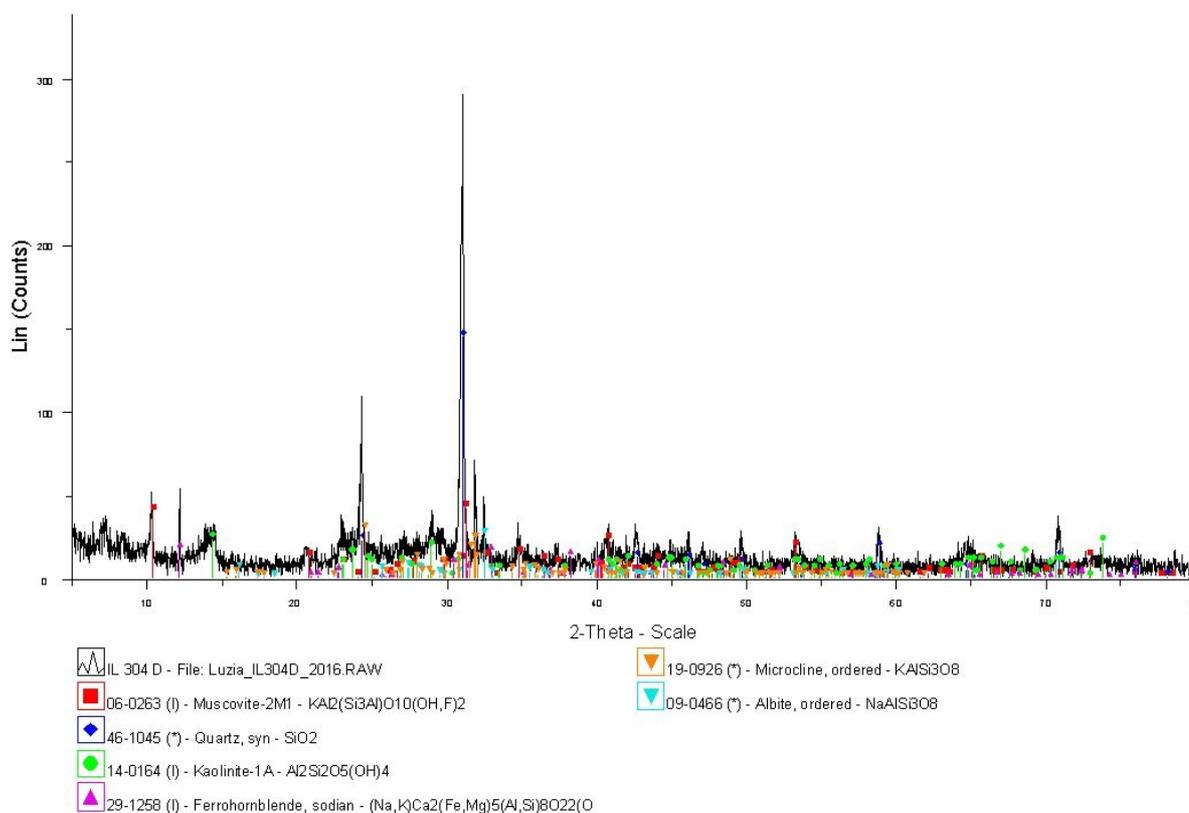


Figura 4- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 304D

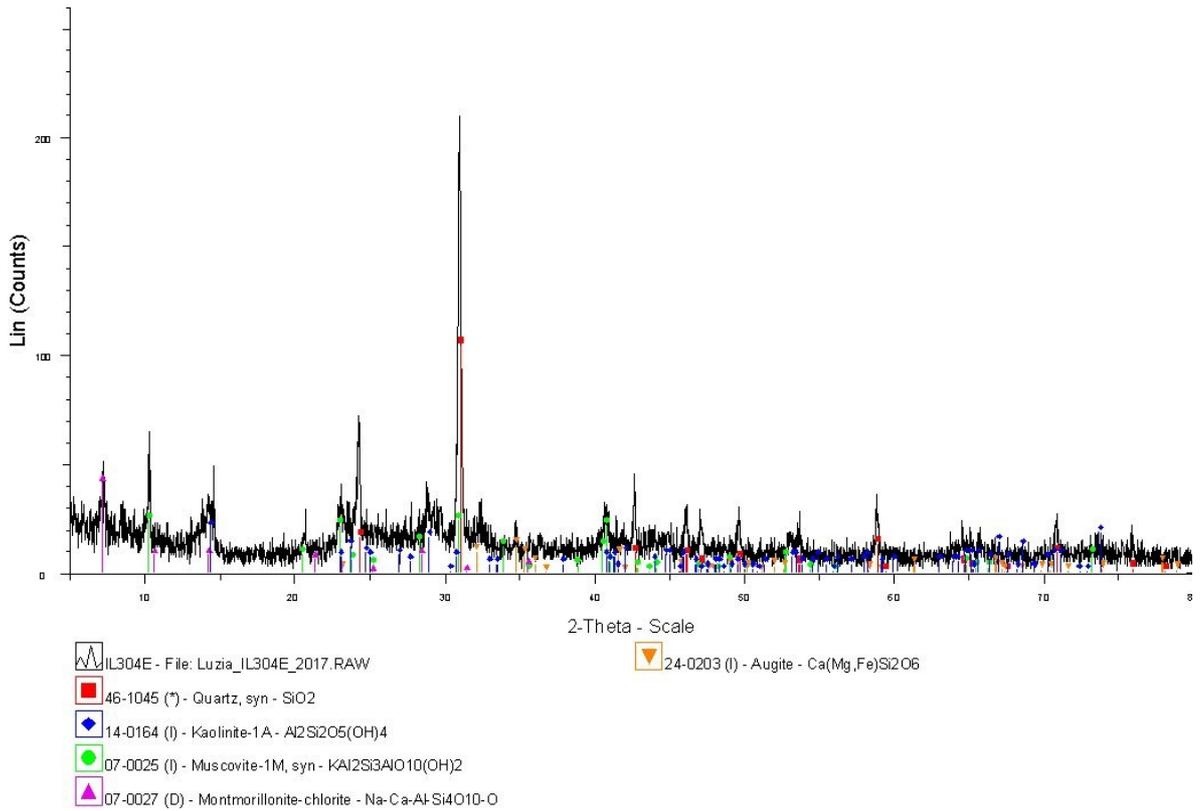


Figura 5- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 304E

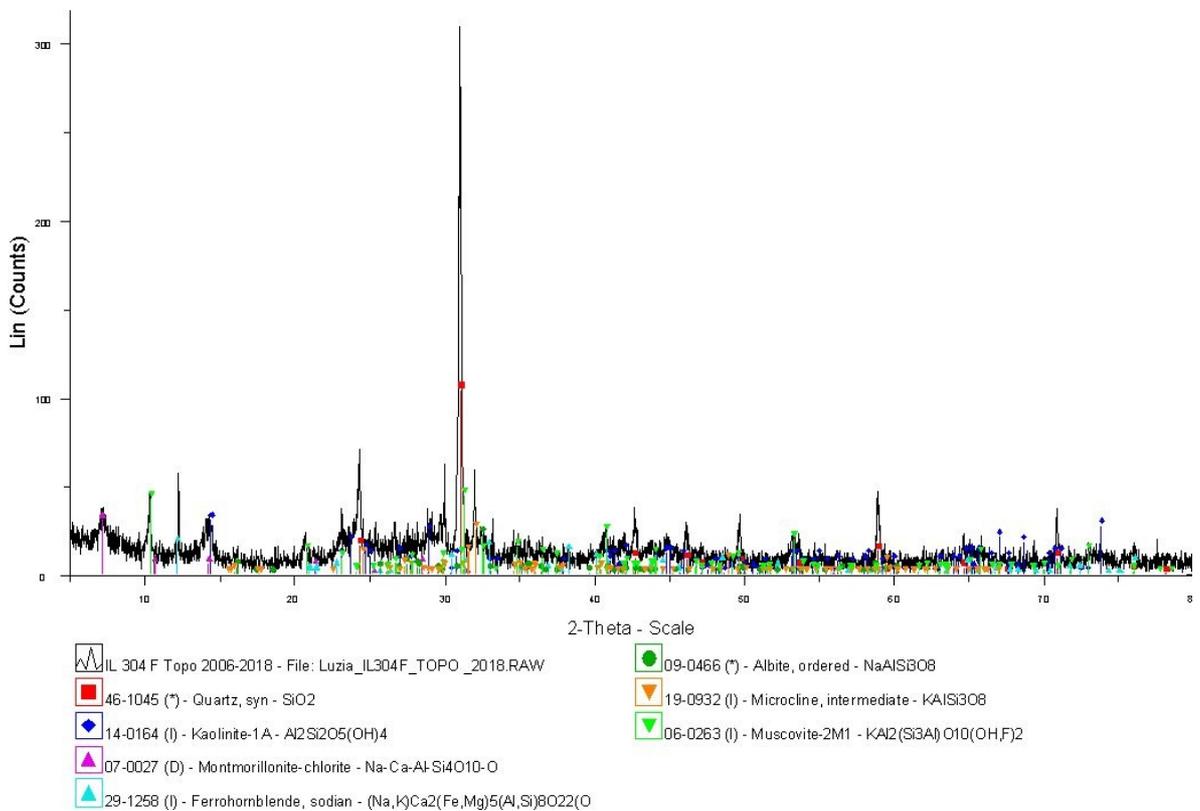


Figura 6- Difratoograma de Raios-X da amostra IL 304F topo

## Amostra 305

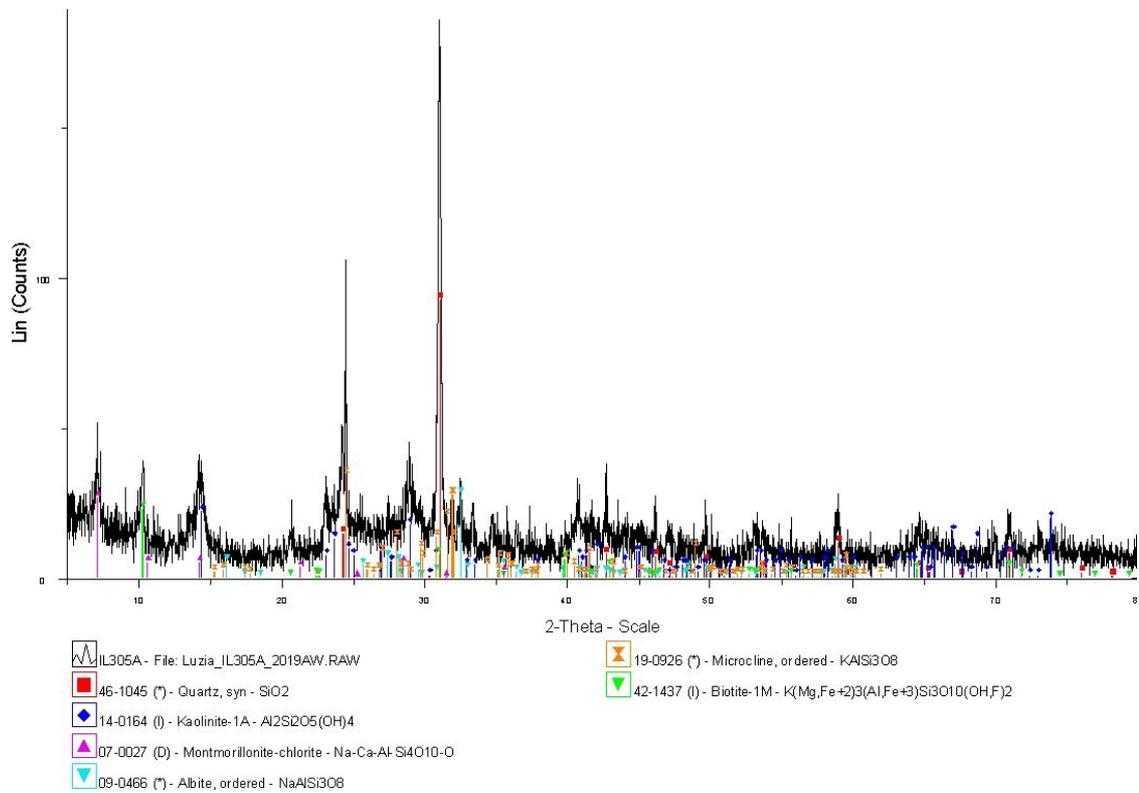


Figura 1- Difratoograma de Raios-X da amostra IL305A

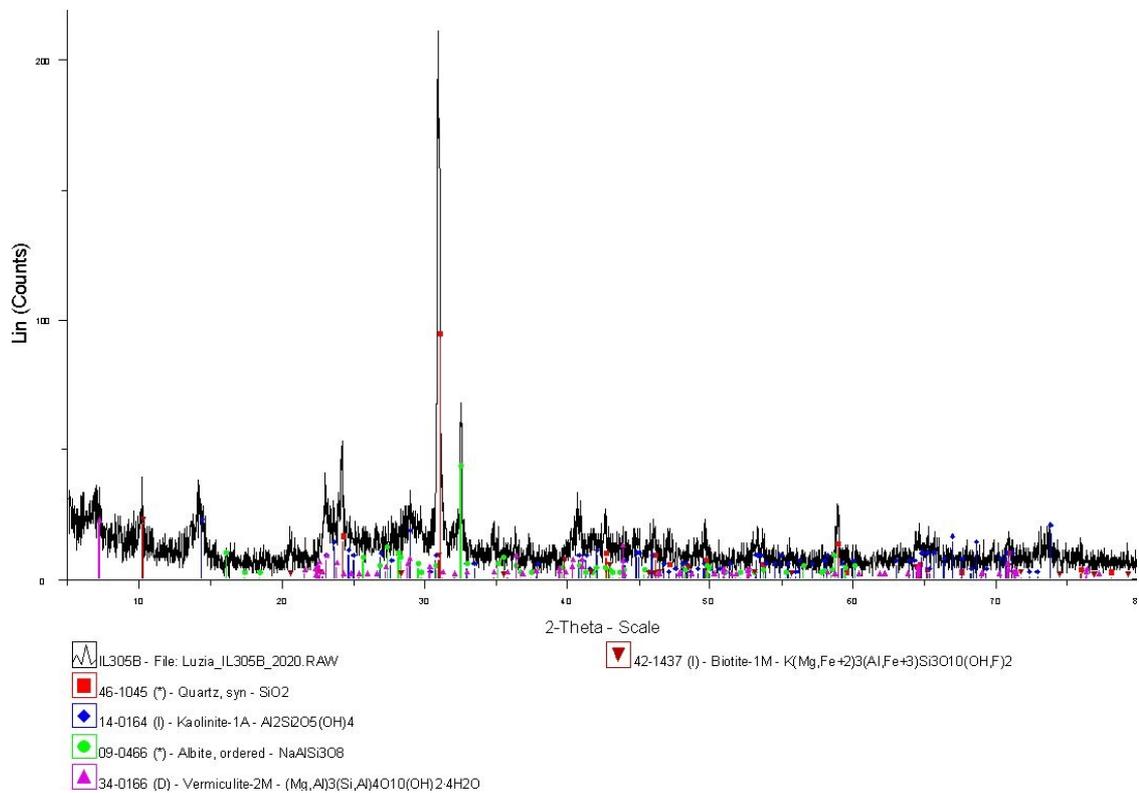


Figura 2- Difratoograma de Raios-X da amostra IL305B

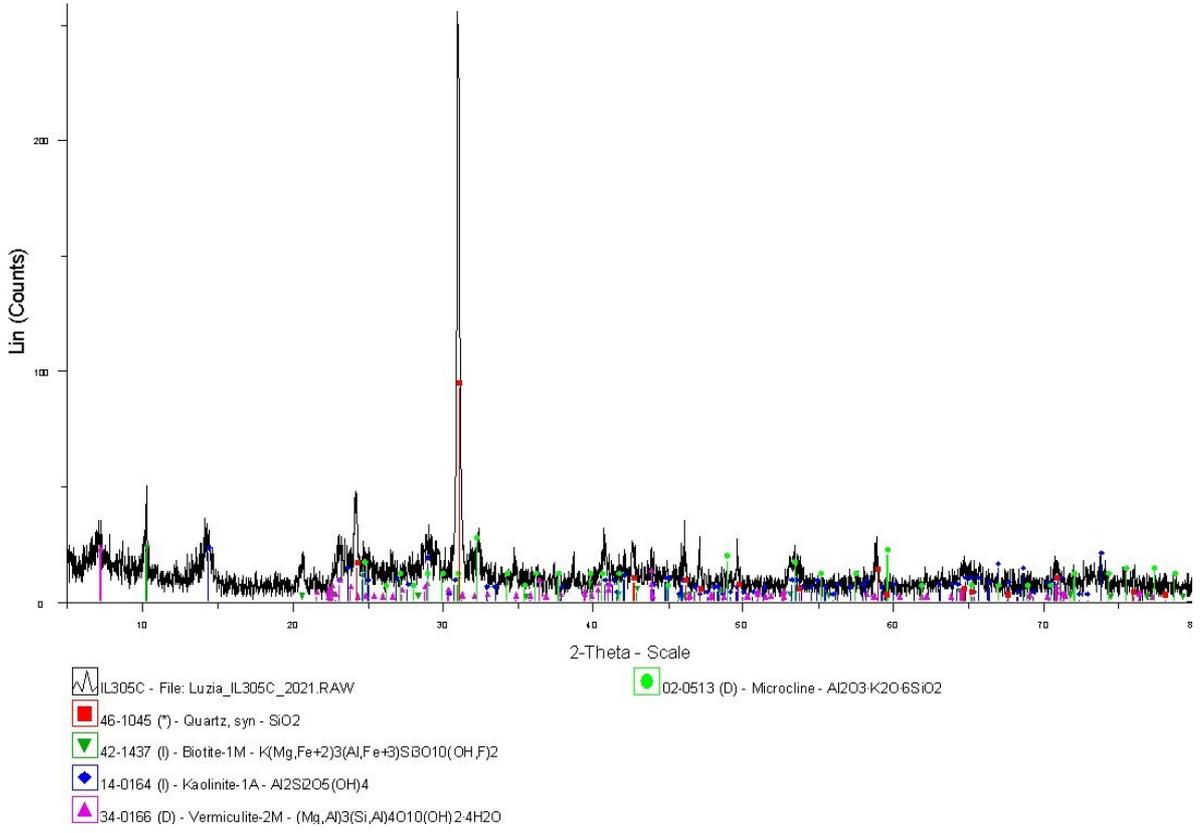


Figura 3- Difratoograma de Raios-X da amostra IL305C

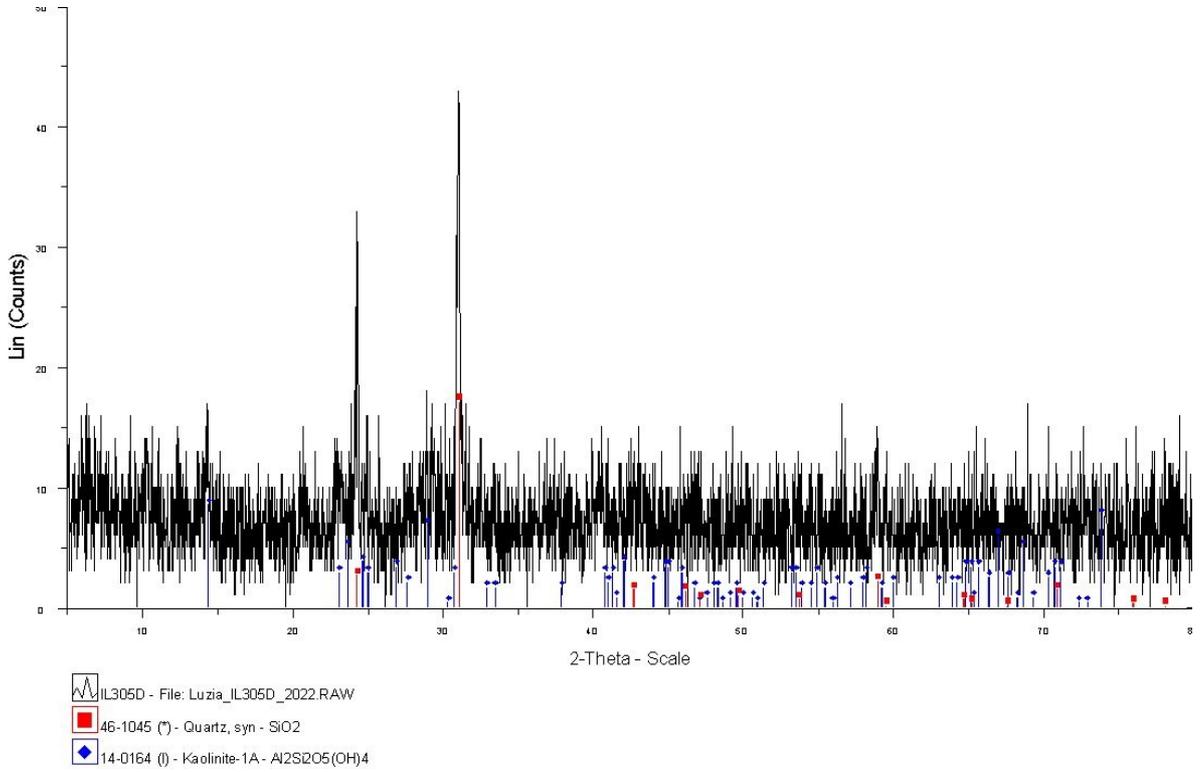


Figura 4- Difratoograma de Raios-X da amostra IL305D

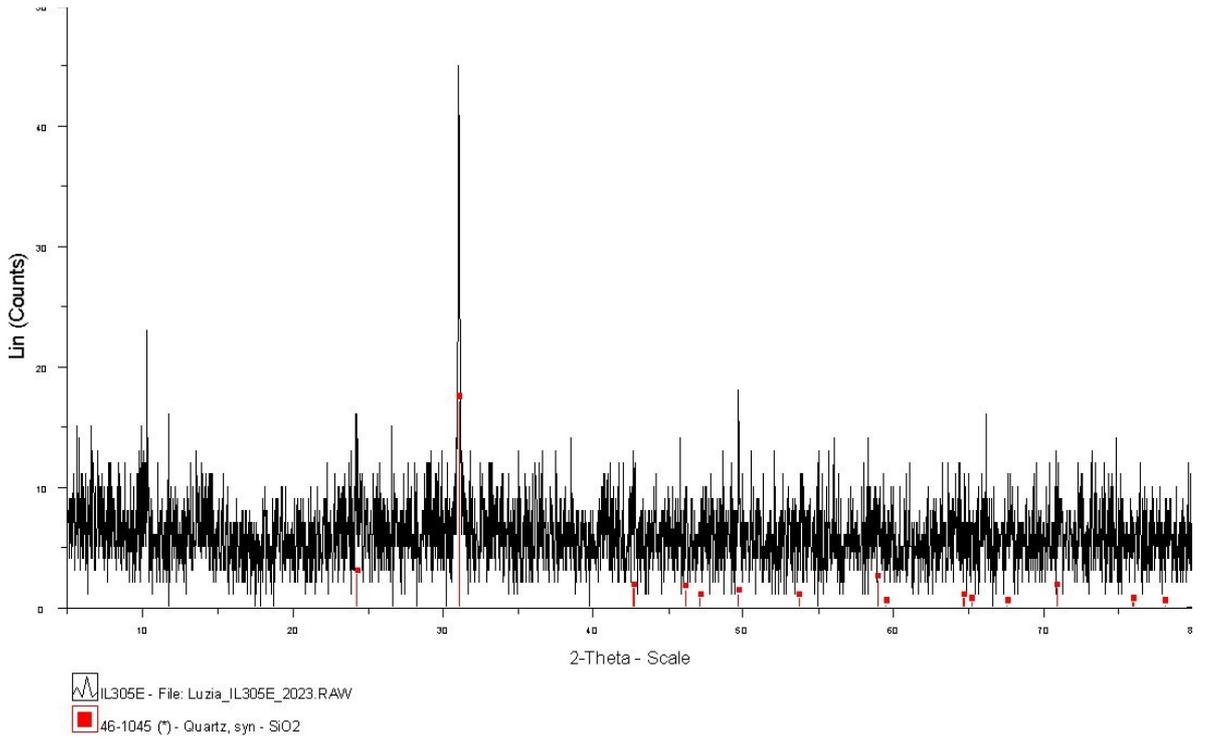


Figura 5- Difratoograma de Raios-X da amostra IL305E

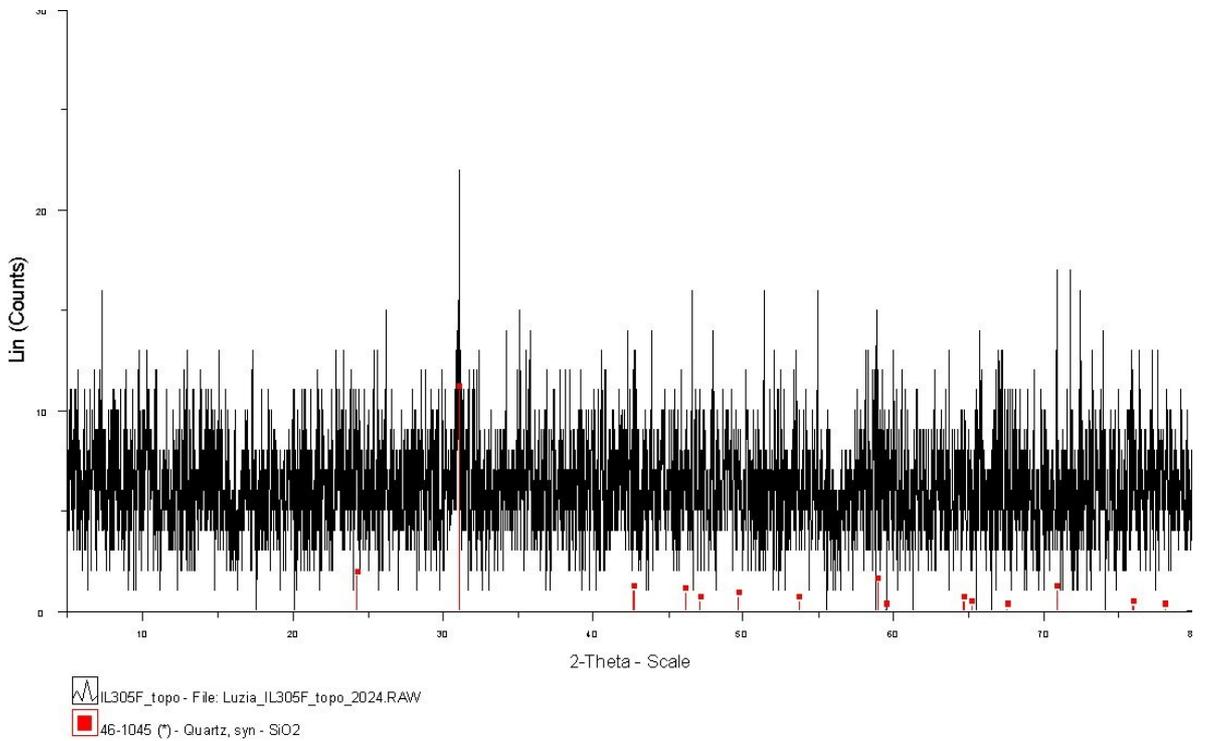


Figura 6- Difratoograma de Raios-X da amostra IL305F-topo

Amostra 306

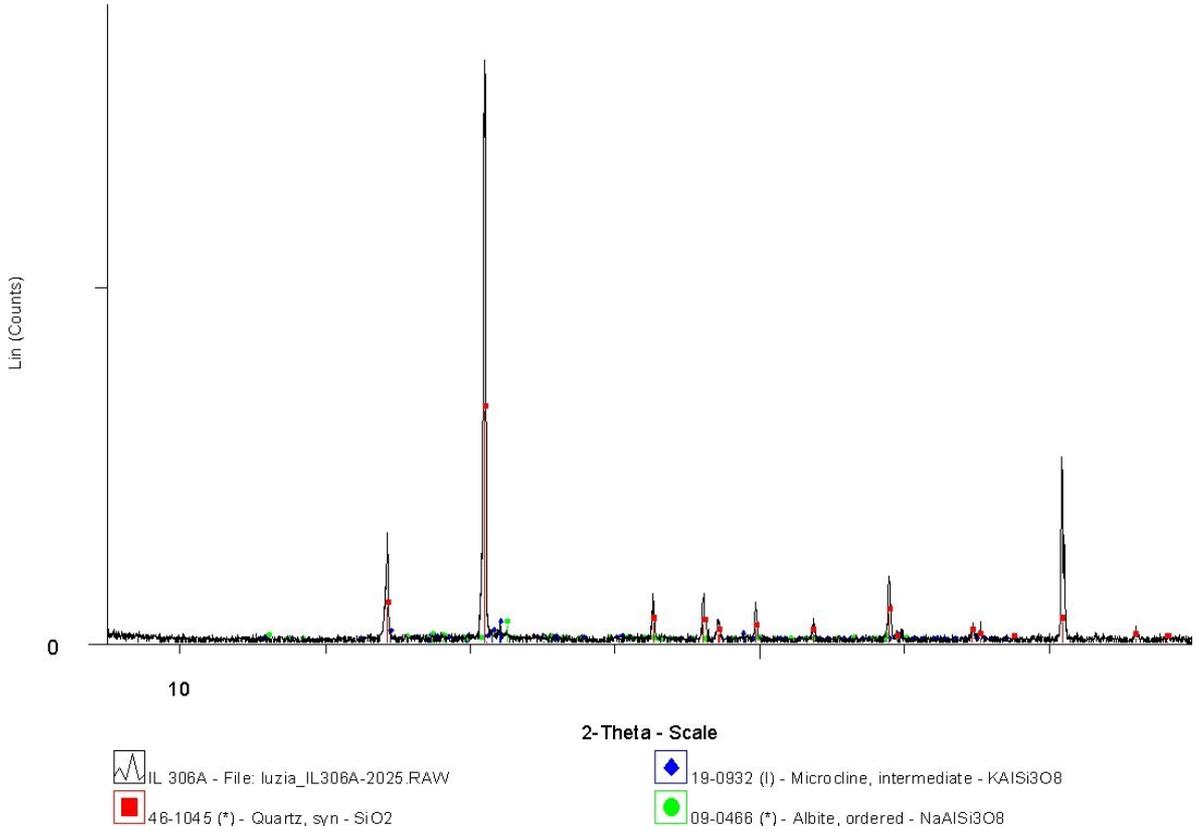


Figura 1- Difratoograma de Raios-X da amostra IL306A

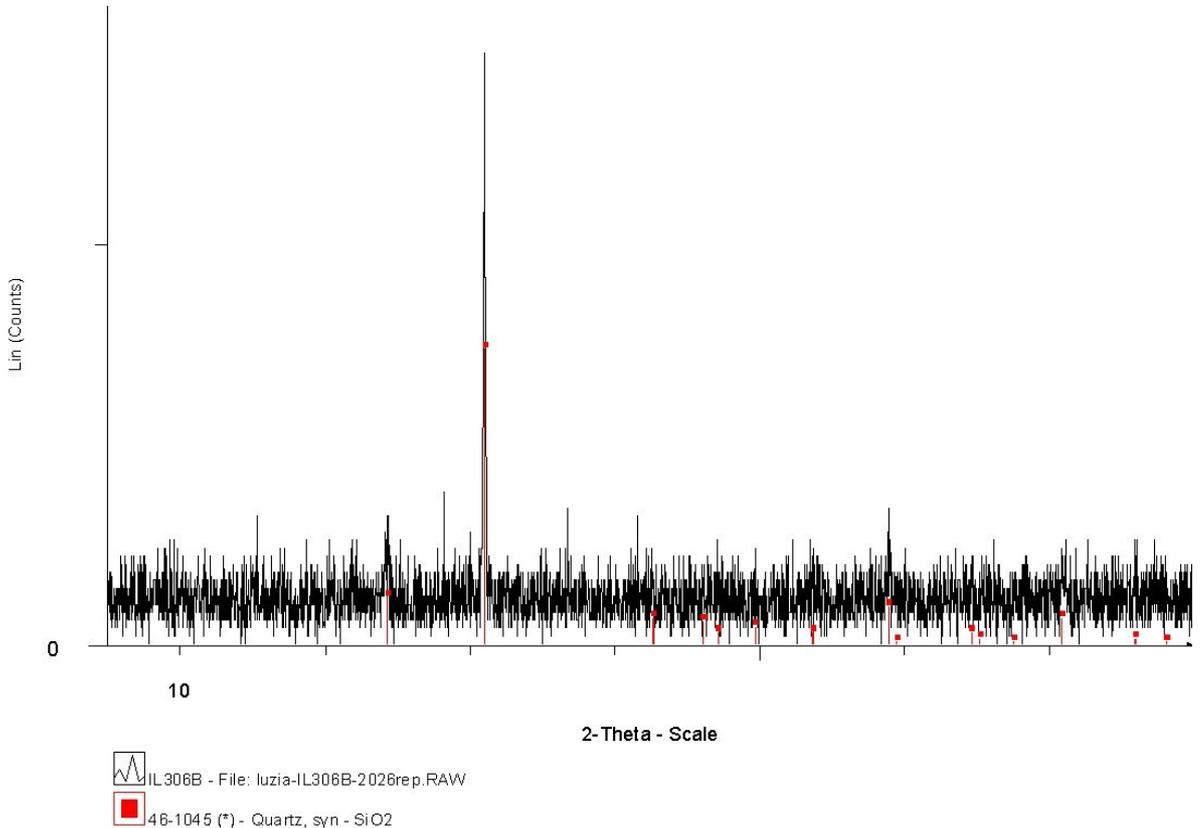


Figura 2- Difratoograma de Raios-X da amostra IL306B

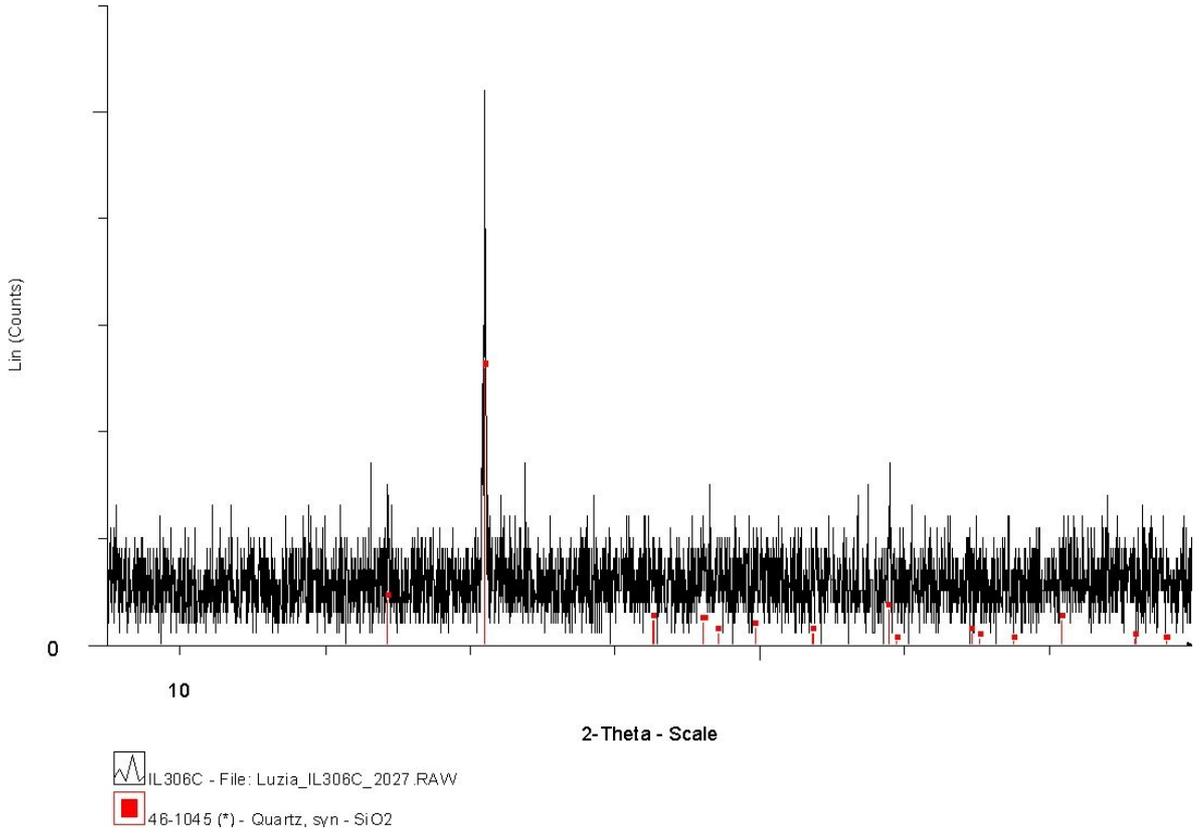


Figura 3- Difratoograma de Raios-X da amostra IL306C

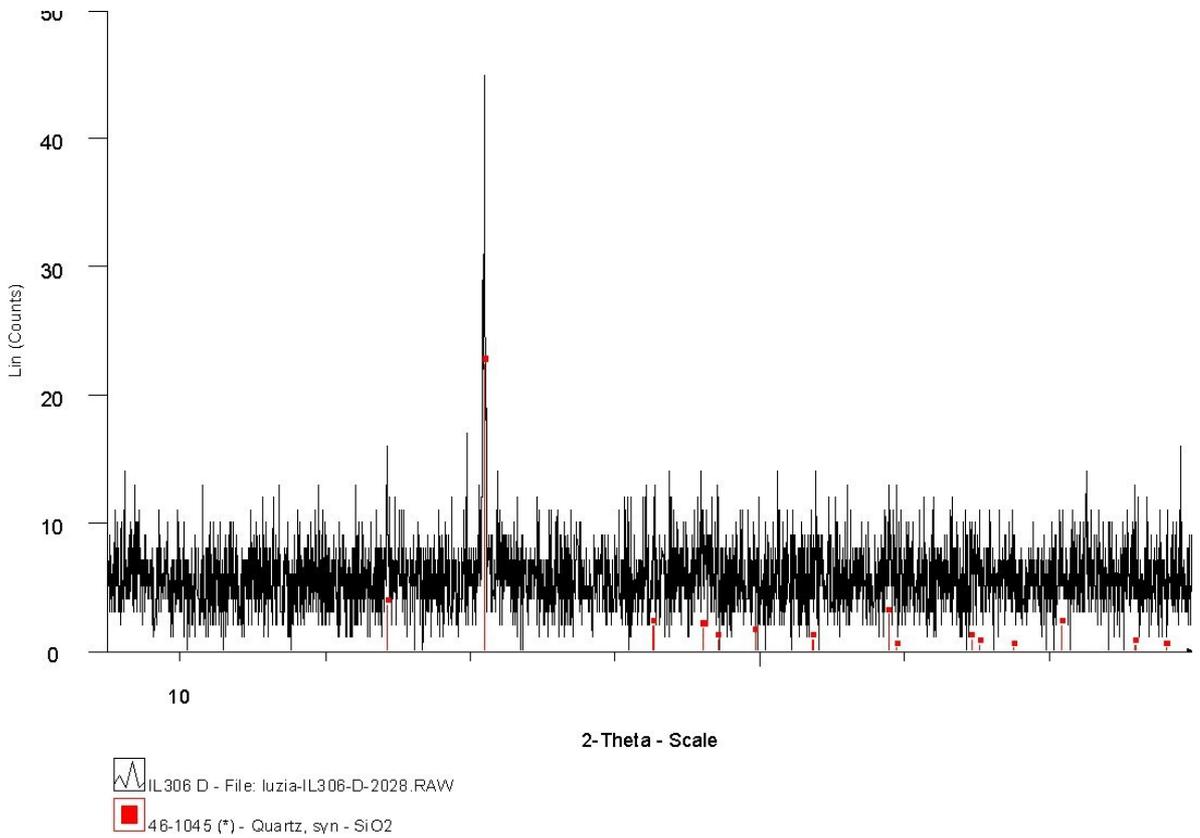


Figura 4- Difratoograma de Raios-X da amostra IL306D

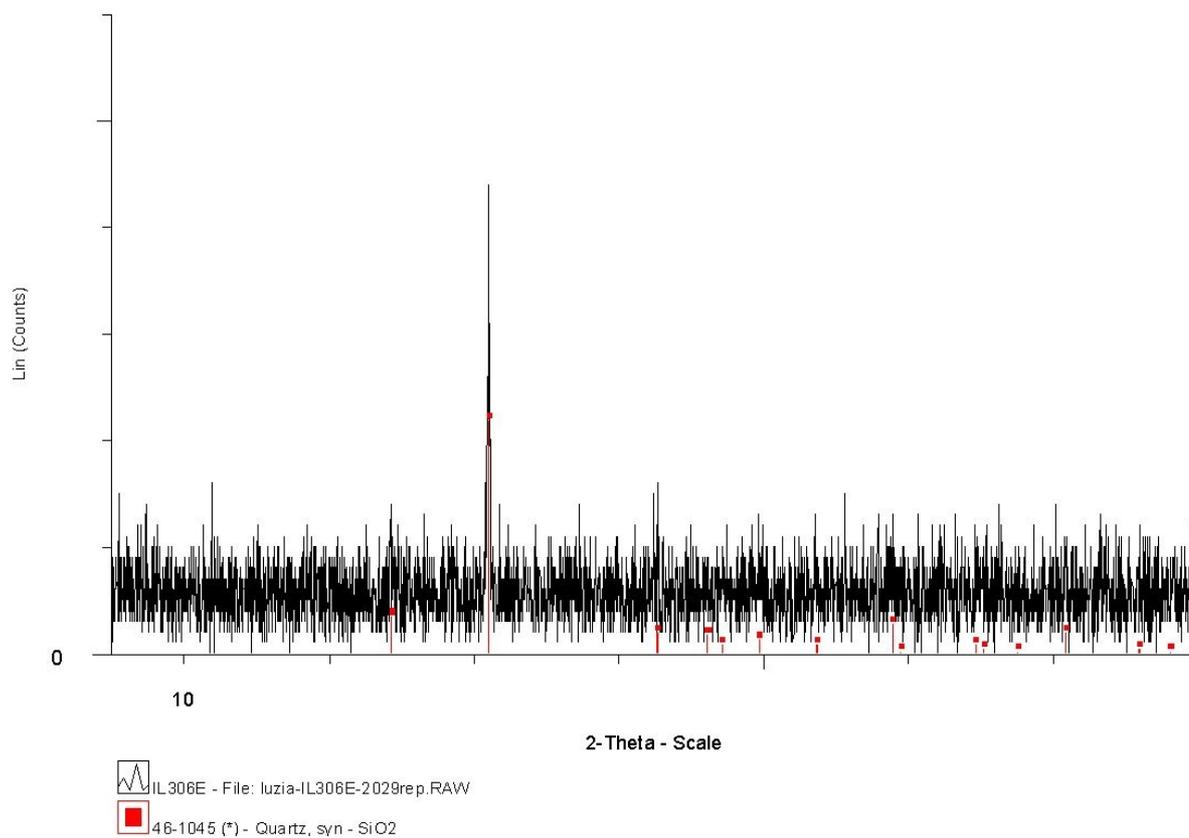


Figura 5- Difratoograma de Raios-X da amostra IL306E

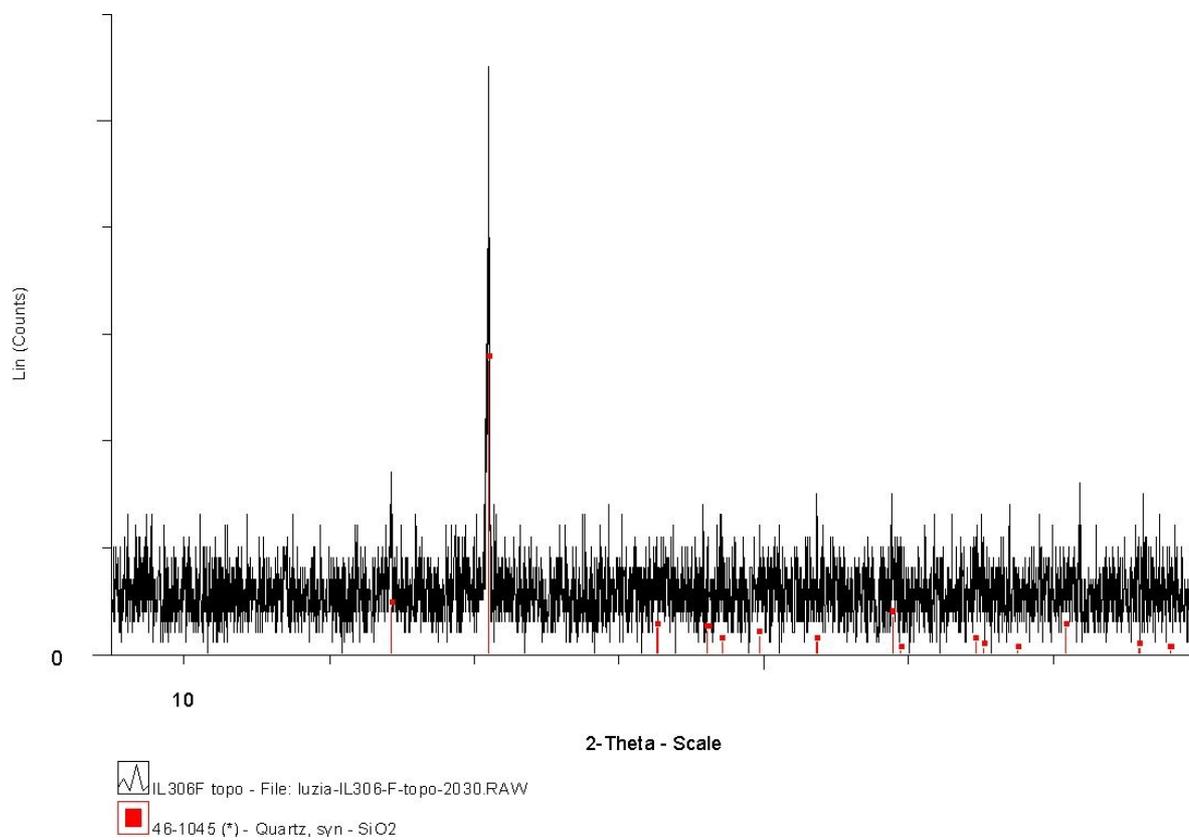


Figura 6- Difratoograma de Raios-X da amostra IL306F-topo