

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**DISPONIBILIDADE DOS METAIS Cd e Pb E DO METALÓIDE As NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE E AFLUENTES: UMA
AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL**

Francisco José Viana de Castro

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de Mestre em
Ciências na área de Tecnologia Nuclear –
Aplicações**

**Orientadora:
Profa. Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro**

São Paulo

2012

*À minha mãe, uma mulher guerreira e humilde, mas de extrema sabedoria. Soube trilhar o meu caminho para que eu pudesse chegar até aqui, da forma mais correta.
Meu muito obrigado.*

*À minha família, Felipe e Rosalia.
Obrigado pela compreensão.*

AGRADECIMENTOS

A Professora Dra. Déborah Inês Teixeira Fávoro pela honrosa orientação, sabedoria, companheirismo, aceitação e, acima de tudo, paciência no desenvolvimento deste projeto. Meu especial agradecimento.

Ao IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela confiança e oportunidade de realizar este projeto de mestrado.

Ao Professor Dr. Gilson Alves Quinágua (Gerente do ELTA - Setor de Análises Toxicológicas da CETESB) pela confiança, empenho, incentivo e apoio para que este projeto pudesse ser viável. Sem ele nada disto teria acontecido.

A Dra. Rubia Kuno (Gerente da ELT – Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental da CETESB) pela confiança e apoio.

A Dra. Maria Inês Zanoli Sato (Gerente do EL – Departamento de Análises Ambientais da CETESB) pela confiança e empenho na concretização deste projeto.

A Dra. Marta Condé Lamparelli (Gerente da ELH – Divisão de Análises Hidrobiológicas da CETESB) pela sua contribuição e sugestões.

Ao Carlos Jesus Brandão (Gerente do ELCA – Setor de Amostragem da CETESB) pela contribuição dispensada no processo de amostragem. Aos meus amigos Gordela, Elimar, Vanderlei e a todos os outros desta área.

Ao Msc. Francisco Jorge Ferreira (Gerente do ELAI – Setor de Química Inorgânica da CETESB) pela realização das análises de água e sedimento. E aos meus amigos Robson Leocadio, Sharlley e aos demais colegas do setor. Obrigado.

Ao Sr. Antonio Costa Ruge Jr. (Gerente do ELLL – Setor Laboratório de Limeira da CETESB) pela contribuição nas análises granulométricas de sedimentos.

Aos meus amigos do ELTA – Setor de Análises Toxicológicas da CETESB, Genival, Carlos Coimbra, Wálace, Ivo, Daniela e Angela.

A todos os amigos e colegas da CETESB que aqui não foram citados, mas que, de uma forma ou de outra, me apoiaram e incentivaram.

**DISPONIBILIDADE DOS METAIS Cd e Pb E DO METALÓIDE As NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO RIBEIRA DO IGUAPE E AFLUENTES: UMA
AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL**

FRANCISCO JOSÉ VIANA DE CASTRO

RESUMO

Durante várias décadas a região do Alto Vale do Ribeira (SP – PR) esteve sob influência das atividades de mineração de chumbo e de usinas de refino e beneficiamento dos minérios produzidos nas minas da região. A partir de 1996, todas essas atividades cessaram, mas deixaram às margens do rio Ribeira, pilhas de rejeitos e de escória provenientes das atividades das refinarias. O presente trabalho teve por objetivo investigar os níveis de concentrações do metaloide arsênio (As) e dos metais, cádmio (Cd) e chumbo (Pb) na água, sedimento e na biota (sangue de peixe) do sistema aquático do rio Ribeira do Iguaape e afluentes. As coletas ocorreram em 8 pontos de amostragem e os peixes foram capturados por rede de espera e a coleta do sangue, realizada em campo. Para a determinação de As, Cd e Pb utilizou-se a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GF AAS). As amostras de sedimento foram analisadas também pela técnica de Análise por Ativação Neutrônica (NAA) e os seguintes elementos foram determinados: maiores (Ca, Fe, K e Na), traço (As, Ba, Br, Co, Cs, Hf, Rb, Sb, Ta, Th, U, Zn) e terras raras (La, Ce, Eu, Nd, Sm, Lu, Tb, Yb e Sc). A validação das metodologias, em termos de precisão e exatidão, foi realizada por meio da análise de materiais de referência certificados. Os resultados obtidos para As, Cd e Pb no sedimento foram comparados com os valores guia do *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME), TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*) adotados pela CETESB e pela Resolução CONAMA 454/2012. Os resultados obtidos para As, Cd e Pb, nas amostras de água, foram inferiores ao LQ da técnica utilizada, caracterizando que estes elementos não estão em concentrações que afetem os padrões de qualidade da água, estabelecidos pelo CONAMA 357/2005. O dados obtidos para o sangue dos peixes e sedimentos, exibiram uma forte tendência de contaminação por Cd e Pb para a maioria dos

pontos avaliados. A maior concentração de Cd em sangue de peixe foi de $24,3 \mu\text{g L}^{-1}$, no ponto 2. Para Pb, o maior teor em sangue foi de $118 \mu\text{g L}^{-1}$, no ponto 5. Os valores de As foram inferiores ao LQ ($30,0 \mu\text{g L}^{-1}$) do método para o sangue de todas as espécies de peixes capturadas. No sedimento do ponto 5, os valores de As ($72,1 \text{ mg kg}^{-1}$) e Pb (474 mg kg^{-1}) foram muito superiores aos valores de PEL, sendo classificado como de péssima qualidade. Verificou-se uma forte correlação entre os metais nos sedimentos e no sangue dos peixes. Os resultados obtidos pela técnica de NAA nos sedimentos foram avaliados pelas ferramentas, fator de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (*Igeo*), usadas para avaliar o grau de contaminação por metais em sedimentos. Novamente o **ponto 5** foi o que apresentou os maiores valores de FE e *Igeo* e considerado altamente poluído para As e poluído para Sb e Zn. O ponto 7, foi considerado moderadamente poluído para As, Br e Sb. Concluiu-se, finalmente, que embora as operações de mineração tenham cessado em 1996 na região, os efeitos deletérios ao meio ambiente estão ainda presentes.

AVAILABILITY OF METALS Cd AND Pb AND METALLOID As IN THE RIBEIRA DO IGUAPE RIVER HYDROGRAPHIC BASIN AND ITS TRIBUTARIES: AN ENVIRONMENTAL CONTAMINATION ASSESSMENT

FRANCISCO JOSÉ VIANA DE CASTRO

ABSTRACT

During several decades the Alto Vale of Ribeira region (SP-PR) was under influence of lead mining activities, refined and processed in the mines of the region. Since 1996, all such activities ceased, however, leaving behind a huge amount of environmental liabilities. This study aimed to investigate the presence and concentration levels of metals cadmium (Cd) and lead (Pb) and metalloid arsenic (As) in the water, sediment and biota (fish blood) in the aquatic systems of Ribeira do Iguape River and its tributaries, for an environmental assessment and monitoring of the region. The sampling collection occurred in 8 sites and fish samples were caught by fishing nets and blood sampling was done in the site. The determination of these elements was carried out by atomic absorption spectrometry with graphite furnace electro thermal heating (GF AAS). This study also assessed the occurrence of some major (Ca, Fe, K and Na), trace (As, Ba, Br, Co, Cs, Hf, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Th, U, Zn) and rare earth elements (La, Ce, Eu, Nd, Sm, Lu, Tb and Yb) by Neutron Activation Analysis (NAA). Validation of both methodologies, regarding precision and accuracy, was done by reference material analyses. The results obtained for As, Cd and Pb in the sediment were compared to the *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME), TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*) adopted by CETESB and CONAMA 454/2012 Resolution. The results for As, Cd and Pb in water samples were below the QL of the analytical technique used, indicating that these elements are in concentration levels that do not affect the water quality standard established by CONAMA 357/2005. On the other hand, the concentration values for these elements in fish blood and sediment samples showed a strong contamination tendency for Cd and Pb most of the sampling points assessed. The highest Cd concentration in fish blood was $24.3 \mu\text{g L}^{-1}$, at site 2. For Pb, the highest concentration value was $118 \mu\text{g L}^{-1}$, at site 5. The concentration values for As were lower than QL ($30 \mu\text{g L}^{-1}$) of the method for all fish blood analyzed. The sediment of site 5 presented

values of 72.1 mg kg^{-1} for As and 474 mg kg^{-1} for Pb and both were well above the PEL limits, being classified as Bad quality. A strong correlation between metals in sediments and blood fish samples was verified. The results obtained by INAA in the sediment samples were assessed by geochemical tools, Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo), to evaluate the extent of metal pollution in sediments. Again site 5 presented the highest EF and IGeo values and it was considered highly polluted for As and polluted for Sb and Zn. Site 7, was considered moderately polluted for As, Br and Sb. Although all mining operations have long ceased the deleterious effects on the environment are still present.

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Pontos de amostragem do Rio Ribeira de Iguape e afluentes	88
Tabela 3.2- Parâmetros físico-químicos das amostras de água e sedimento.....	89
Tabela 3.3 - Quantidade de exemplares de peixes capturados por ponto de amostragem.....	92
Tabela 3.4 - Limite de quantificação para As, Cd e Pb em água e sangue.....	97
Tabela 3.5 - Resultados dos controles preparados.....	98
Tabela 3.6 - Limite de quantificação para As, Cd e Pb em sedimento por GF AAS	98
Tabela 3.7 - Radioisótopos utilizados para a determinação dos elementos de interesse pela técnica de INAA (IAEA, 1990).....	102
Tabela 3.8 - Limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para elementos determinados por INAA.....	105
Tabela 3.9 - Classificação do nível de poluição a partir dos valores de IGeo.....	107
Tabela 4.1 - Resultados das análises granulométricas das amostras de sedimento.....	111
Tabela 4.2 - Valores obtidos na análise do Material de Referência se sangue "Serorm TM Trace Elements Whole Blood L-3" para As, Cd e Pb em sangue por Gf AAS.....	112
Tabela 4.3 - Valores obtidos nas análises dos Materiais de Referência de sedimento CRM 049-050, SEM 1646a, SRM 8704, SEM 2702, CRM BCR-145R	112
Tabela 4.4 - Concentração de As, Cd, Pb e parâmetros físico-químicos das amostras de água dos pontos de amostragem e valores CONAMA 357/2005.....	114
Tabela 4.5 - Resultados (mg kg ⁻¹) das determinações de As, Cd, Pb e parâmetros físico-químicos (pH e Pot. redox) em sedimentos e valores orientadores TEL e PEL.....	114
Tabela 4.6 - Dados biométricos e concentrações de As, Cd, Pb nas amostras de sangue das espécies coletadas no ponto 1 – Rio Ribeira, a jusante da confluência do Ribeirão Rocha, em Adrianópolis, PR.....	118
Tabela 4.7 - Dados biométricos e concentrações de As, Cd, Pb nas amostras de sangue das espécies coletadas no ponto 2 – Rio Ribeira, cidade de Ribeira, a montante da refinaria Plumbum, PR.....	119
Tabela 4.8 - Dados biométricos e concentrações de As, Cd, Pb nas amostras de sangue (GF AAS) das espécies coletadas no ponto 4 – Rio Betari, a montante da confluência do ribeirão Furnas, Iporanga.....	120

Tabela 4.9 - Dados biométricos e concentrações de As, Cd, Pb nas amostras de sangue (GF AAS) das espécies coletadas no Ponto 5 – Rio Betari, a jusante da confluência do ribeirão Furnas, Iporanga, SP.....	120
Tabela 4.10 - Dados biométricos e concentrações de As, Cd, Pb nas amostras de sangue (GF AAS) das espécies coletadas no Ponto 6 – Rio Ribeira, a jusante da confluência do rio Betari,em Iporanga, SP.....	121
Tabela 4.11 - Dados biométricos e concentrações de As, Cd, Pb nas amostras de sangue (GF AAS) das espécies coletadas no Ponto 7 – Rio Ribeira, cidade de Eldorado, SP.....	122
Tabela 4.12 - Dados biométricos, concentrações de As, Cd, Pb nas amostras de sangue (GF AAS) das espécies coletadas no Ponto 8 – Rio Ribeira do Iguape, a jusante da confluência do rio Juquiá, Registro, SP.....	123
Tabela 4.13 - Quantidade de peixes amostrados por ponto.....	126
Tabela 4.14 - Distribuição da quantidade de peixes por nome popular(espécie).....	127
Tabela 4.15 - Médias, desvios do comprimento, massa dos peixes coletados, por espécie....	128
Tabela 4.16 - Análise de Correlação de Pearson (a) e respectiva matriz de correlação (b)....	129
Tabela 4.17 - Distribuição da quantidade de peixes segundo o ponto de coleta e o Cluster..	131
Tabela 4.18 - Distribuição da quantidade de peixes segundo a espécie e o Cluster.....	132
Tabela 4.19 - Estatísticas descritivas para os metais no sangue dos peixes, segundo a espécie e o local Conclusões das análises estatísticas.....	136
Tabela 4.20 - Resultados das análises dos elementos por INAA (mg kg-1): média, desvio padrão e valores de UCC (WEDEPOHL, 1995).....	140
Tabela 4.21 - Fator de Enriquecimento (FE) para as amostras de sedimentos nos pontos de amostragem.....	142
Tabela 4.22 - Valores de IGeo calculados para as amostras de sedimentos nos pontos de amostragem.....	143
Tabela 4.23 - Resultados da Análise de Componentes Principais: coordenada dos elementos por componente baseada nas correlações.....	149
Tabela 4.24 - Resultado da Análise de Componentes Principais: coordenada dos pontos de amostragem por componente baseada nas correlações.....	150

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Bacia Hidrográfica do rio Ribeira do Iguape	18
Figura 1.2 - Mapa da UGRHI 11- Ribeira de Iguape e Litoral Sul	19
Figura 1.3 - Mapa do Vale do Ribeira	23
Figura 1.4 - Peixe Cascudo.....	47
Figura 1.5 - Peixe Acará.....	48
Figura 1.6 - Peixe Mandi.....	49
Figura 1.7 - Peixe Pito.....	50
Figura 1.8 - Peixe Nhundiá.....	51
Figura 1.9 - Peixe Curimatá.....	52
Figura 1.10 - Peixe Sagüiru	53
Figura 1.11 - Peixe Tajibucu	54
Figura 1.12 - Peixe Lisbão (Joaninha)	55
Figura 2.1 - Tubo de grafite com plataforma de L'vov (a) e representação de sua secção transversal (b)	59
Figura 2.2 - Esquema ilustrativo de um forno de grafite (SKOOG et al., 2009).....	63
Figura 2.3 - Fotografia de uma secção do tubo de grafite de alta densidade (a) e um tubo de grafite pirolítico (b).....	64
Figura 2.4 - Tubo de grafite pirolítico com plataforma integrada L'vov em secção trasnversal (cortesia Perkin ELmer)	64
Figura 2.5 - Posicionamento do capilar no interior do tubo de grafite	65
Figura 2.6 - Fornos com aquecimento longitudinal (a) e Transversal (b).....	67
Figura 2.7 - Curvas de temperaturas da parede do tubo, do gás e da plataforma em ..função do tempo. (t1 e t3 são os tempos decorridos para atingir a temperatura de atomização a partir da parede do tubo e plataforma, respectivamente, t2 é a temperatura do gás de proteção durante a atomização) (KRUG et al., 2007).....	68
Figura 2.8 - Representação esquemática de emissão atômica por população de átomos gasosos na ausência e na presença de campo magnético transversal à direção do feixe de radiação (KRUG et al., 2007).....	71

Figura 2.9 - Princípio da correção de fundo com efeito Zeeman transversal inverso e campo magnético alternado. Com o campo desligado medem-se AA+BG e com o campo ligado somente BG (KRUG et al., 2007).....	72
Figura 2.10 - Princípio da correção de fundo com efeito Zeeman longitudinal inverso e campo magnético alternado. Com o campo desligado medem-se AA+BG e com o campo ligado somente BG (KRUG et al., 2007).....	72
Figura 2.11 - Gráfico de um programa de aquecimento de um forno de grafite (1 - secagem, 2 – pirólise, 3 - atomização, 4 – limpeza)	73
Figura 2.12 - Esquema das transições de absorção e emissão de energia por um átomo.	75
Figura 2.13 - Representação esquemática da interação do nêutron com um núcleo alvo.....	81
Figura 3.1 - Localização dos pontos de amostragem do rio Ribeira do Iguape e afluentes.....	89
Figura 3.2 - Pegador de fundo tipo Van Veen.....	90
Figura 3.3 - Medição em campo dos parâmetros físico-químicos.....	90
Figura 3.4 - Pesca com rede de espera.....	93
Figura 3.5 - Coleta do sangue de peixe (punção caudal)	93
Figura 4.1 - Dendrograma elaborado a partir do Método de Ward para as quantidades de Pb e Cd nos peixes.....	130
Figura 4.2 - Valores médios de Cd e Pb para os Cluster formados.....	131
Figura 4.3 - Dendrograma dos metais no sedimento.....	134
Figura 4.4 - Gráfico de Z-score obtido na análise do material de referência Soil-5.....	137
Figura 4.5 - Gráfico de Z-score obtido na análise do material de referência SL-01.....	138
Figura 4.6 - Gráfico de Z-score obtido na análise do material de referência BEN-Basalt.....	138
Figura 4.7 - Box plot dos elementos Lu, Na, Sb, Ta, Tb.....	144
Figura 4.8 - Box plot dos elementos Br, Ca, Cs, Eu, Fe, Sm, U e Yb.....	145
Figura 4.9 - Box plot dos elementos Co, Nd, Sc e Th.....	145
Figura 4.10 - Box plot dos elementos As, Ce, Cr, Hf, La e Rb.....	146
Figura 4.11 - Box plot dos elementos Ba e Zn.....	146
Figura 4.12 - Análise de Componentes Principais (a= PC1 × PC2 dos elementos metálicos; b = PC1 × PC2, c = PC1 × PC3 dos pontos de amostragem).....	151

Figura 4.13 - Dendrograma resultante da Análise de Agrupamento, variáveis: elementos e granulometria.....	152
Figura 4.14 - Dendrograma resultante da Análise de Agrupamento, variáveis: pontos de amostragem.....	153

Sumário

1. INTRODUÇÃO	17
1.1 Aspectos gerais dos ecossistemas aquáticos.....	20
1.2 Caracterização da área de estudo	22
1.2.1 Contexto geológico regional	25
1.2.2 Geomorfologia.....	27
1.2.3 Hidrografia.....	31
1.3 Mineração e meio ambiente	33
1.4 Metais pesados no meio ambiente	34
1.5 Aspectos ambientais e toxicológicos dos metais (Cd e Pb) e do metalóide (As).....	35
1.5.1 Arsênio	36
1.5.2 Cádmio	37
1.5.3 Chumbo	39
1.6 Ecotoxicologia e biomarcadores.....	42
1.7 Utilização de peixes na avaliação da qualidade ambiental	44
1.8 Peixes da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape	45
1.8.1 Cascudo.....	47
1.8.2 Acará.....	48
1.8.3 Mandi.....	49
1.8.4 Pito.....	50
1.8.5 Nhundiá.....	51
1.8.6 Curimbatá.....	52
1.8.7 Sagüiru.....	53
1.8.8 Tajibucu	54
1.8.9 Lisbão (Joaninha)	55
1.9 Objetivos	56
1.9.1 Objetivos Específicos	56
2. TÉCNICAS ANALÍTICAS	57
2.1 Introdução.....	57
2.2 Considerações teóricas sobre as técnicas analíticas utilizadas no presente trabalho .	57
2.2.1 Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite com Aquecimento Eletrotérmico (ET GF AAS)	58

2.2.1.1	Aplicações da técnica de ET GF AAS.....	58
2.2.1.2	Considerações gerais.....	60
2.2.1.3	Conceito STPF ("Stabilized Temperature Platform Furnace" - Forno Plataforma com Temperatura Estabilizada).....	65
2.2.1.4	Programa de aquecimento do forno de grafite.....	73
2.2.1.5	Princípio do método.....	74
2.2.1.6	Vantagens e desvantagens do método de análise por espectrometria de absorção atômica.....	77
2.2.2	Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA).....	77
2.2.2.1	Aplicação da técnica de NAA.....	77
2.2.2.2	Considerações gerais.....	78
2.2.2.3	Princípio do método.....	80
2.2.2.4	Vantagens e desvantagens do método de análise por ativação neutrônica.....	82
2.2.2.5	Tendências atuais da NAA.....	83
2.2.2.6	Características da INAA comparada a outras técnicas de análise elementar (IAEA, 2001).....	84
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	87
3.1	Amostragem e localização dos pontos.....	87
3.1.1	Amostragem de sangue de peixe	90
3.2	Preparo das amostras de água.....	94
3.3	Preparo e digestão ácida das amostras de sedimento.....	94
3.4	Preparo das amostras de sangue de peixe	95
3.5	Métodos analíticos aplicados.....	95
3.5.1	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GF AAS)	96
3.5.1.1	Procedimento experimental.....	96
3.5.2	Aceitação dos resultados.....	98
3.5.2.1	Aceitação dos resultados de GFAAS.....	99
3.5.3	Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA)	100
3.5.3.1	Procedimento experimental.....	100
3.5.3.1.1	Preparação da amostras e irradiação.....	100

3.5.3.1.2	Espectrometria gama.....	101
3.5.3.1.3	Aceitação dos resultados obtidos por NAA - critério do Z-score.....	102
3.5.3.1.4	Cálculo do Limite de Detecção e Quantificação.....	103
3.5.3.1.5	Fator de Enriquecimento.....	106
3.5.3.1.6	Índice de Geoacumulação (<i>Igeo</i>).....	106
3.5.4	Análises Granulométricas das amostras de Sedimentos.....	107
3.6	Análise estatística aplicada aos resultados.....	108
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	110
4.1	Resultados das análises granulométricas das amostras de sedimentos.....	110
4.2	Resultados obtidos pela técnica GF AAS.....	111
4.2.1	Análise dos materiais de referência – determinação de As, Cd e Pb.....	111
4.2.2	Resultados de As, Cd e Pb nas amostras de água e sedimentos.....	113
4.2.3	Resultado das análises de sangue dos peixes por GF AAS.....	117
4.2.4	Análises Estatísticas.....	125
4.2.4.1	Estudo da associação entre as concentrações de metais em corpos d'água e nos peixes.....	125
4.3	Resultados das análises de sedimentos por INAA.....	137
4.3.1	Validação da metodologia em termos de precisão e exatidão.....	137
4.3.2	Resultados das análises das amostras de sedimentos.....	139
4.3.3	Fator de Enriquecimento (FE).....	141
4.3.4	Índice de Geoacumulação (<i>IGeo</i>).....	142
4.3.5	Variação de concentração dos elementos analisados por INAA nas amostras de sedimentos - Gráficos Box Plot.....	144
4.3.6	Análise estatística aplicada aos dados obtidos por NAA.....	147
4.3.6.1	Análise de Componentes Principais (PCA).....	147
4.3.6.2	Análise de Agrupamentos.....	151

5.	CONCLUSÕES.....	154
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	157

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Dentre as atividades causadoras de impacto ambiental, a mineração tem se destacado, apesar de ser considerada fundamental para o desenvolvimento econômico e social de muitos países. A extração e beneficiamento de minérios quando praticada sem responsabilidade social e sem os preceitos do desenvolvimento sustentável tem gerado graves problemas ambientais, como: desmatamento, erosão, assoreamento, além de produzir uma enorme quantidade de resíduos minerais com altos teores de metais pesados, que podem se dispersar no meio ambiente e contaminar o ar, a água e o solo, constituindo risco de danos à biota e à saúde do ser humano.

A poluição do solo e de sistemas aquáticos por metais pesados é um fator que afeta a qualidade do meio ambiente e constitui risco eminente de intoxicação ao homem. Nos últimos anos, foram realizadas inúmeras pesquisas com a finalidade de avaliar os possíveis impactos ambientais relacionados ao aumento da concentração de metais pesados e metalóides no meio ambiente. Esses metais são originários de processos litogênicos e/ou atividades antrópicas, como a utilização de fertilizantes em zonas agrícolas e a atividade mineradora (MUNIZ & OLIVEIRA FILHO, 2006).

Durante praticamente todo o século XX, a região do Vale do Ribeira foi palco de constante degradação ambiental, decorrente da intensa atividade de exploração e refino de minérios de chumbo, zinco e prata que eram processados nas minas da região, de maneira rudimentar e, inicialmente, sem qualquer controle sobre os impactos ambientais. A partir de 1996, todas essas atividades foram interrompidas, entretanto, deixando para trás, nas margens do rio a céu aberto, sem nenhuma proteção, um enorme quantitativo de passivo ambiental (CUNHA, 2003). Esse passivo era formado por rejeitos de minérios com altos teores de metais pesados, gerando impactos à qualidade das águas e sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira do Iguape (Fig. 1.1), ocasionando risco à saúde das populações locais.

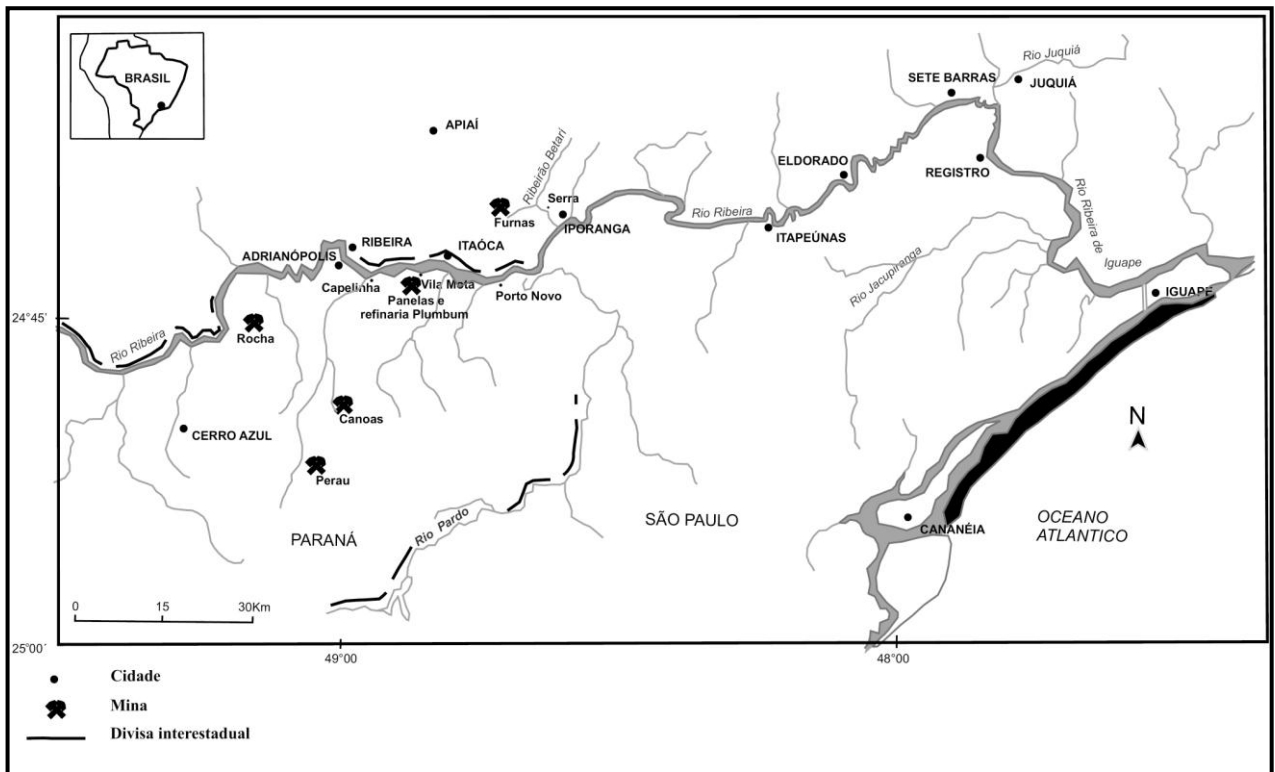


Figura 1.1 - Bacia Hidrográfica do rio Ribeira do Iguape

A região da bacia hidrográfica do rio Ribeira do Iguape, o Complexo Estuarino Lagunar de Iguape-Cananéia-Paranaguá e as diversas bacias hidrográficas encaixadas entre esta região e o Oceano Atlântico é mais conhecida como Vale do Ribeira, possuindo uma área de 2.830.666 hectares (28.306 km²). Essa região abrange as regiões sul do Estado de São Paulo e leste do estado do Paraná, sendo 1.119.133 hectares no estado do Paraná e 1.711.533 hectares no estado de São Paulo, correspondendo respectivamente a 39,5% e 60,5%, em relação à área total da Bacia (ISA, 1998).

O estado de São Paulo está dividido, de acordo com a Lei Estadual nº 9.034/1994 (SÃO PAULO, 1994), que instituiu a Política Nacional dos Recursos Hídricos, em 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHIs). Estas UGRHIs estão estruturadas no conceito de bacia hidrográfica (CETESB, 2012). A porção paulista da bacia hidrográfica do rio Ribeira do Iguape corresponde a UGRHI 11 (Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos 11) – Ribeira de Iguape/Litoral Sul (Figura 1.2), gerenciada pela CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. A CETESB mantém um programa de monitoramento ambiental, com vista a subsidiar o diagnóstico e controle da qualidade das águas superficiais e dos sedimentos deste sistema aquáticos, avaliando suas conformidades

com a legislação ambiental, realizando testes físico-químicos, ensaios biológicos, toxicológicos, ecotoxicológicos e determinações de metais pesados e metalóides (CETESB, 2012).

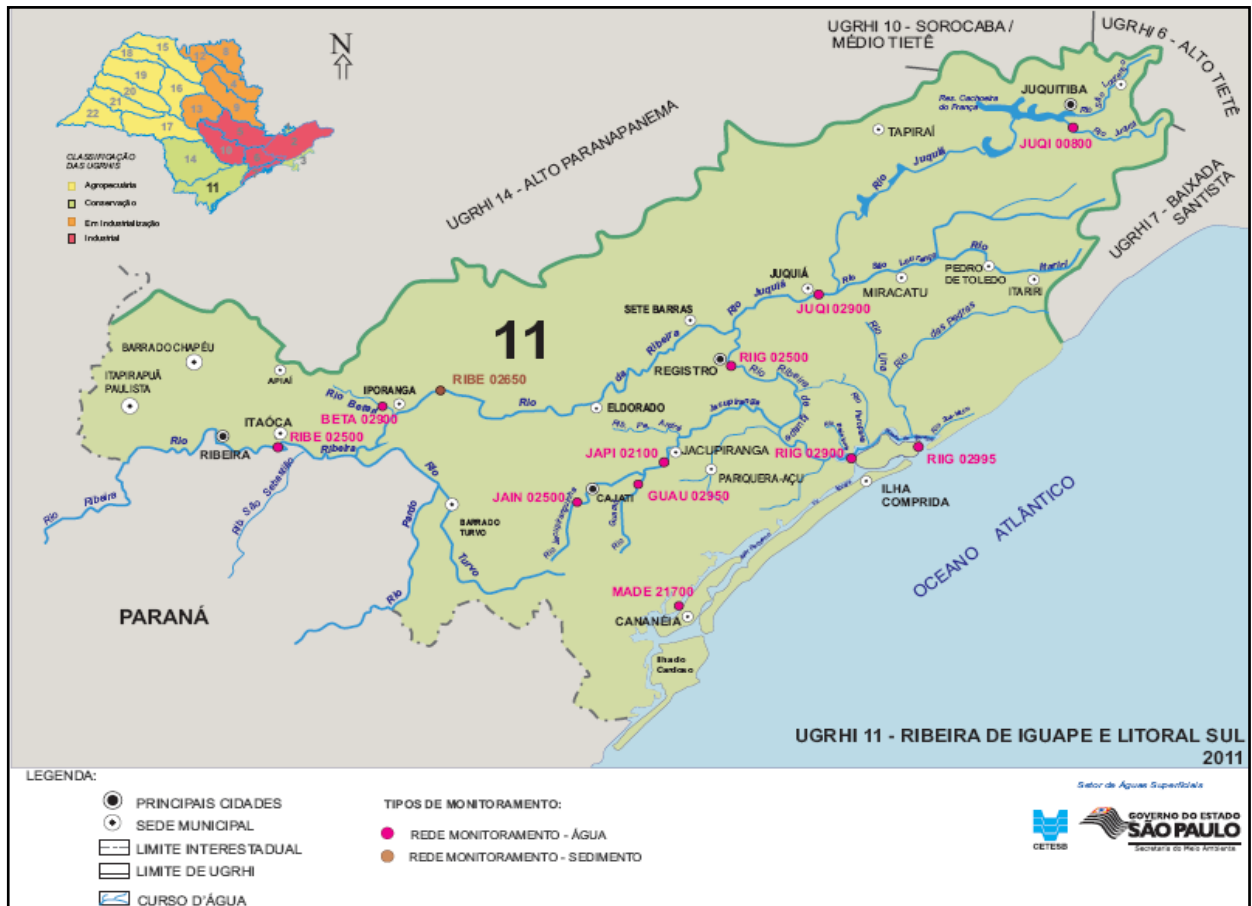


Figura 1.2 - Mapa da UGRHI 11- Ribeira de Iguape e Litoral Sul (CETESB 2012)

A CETESB (2012), mediante seu programa de monitoramento, adota padrões de qualidade e controle de poluição das águas classe 2, estabelecida pela Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) e critérios de Avaliação de Sedimentos, com vista à proteção da vida aquática, em função da concentração de contaminantes, baseada nos valores estabelecidos pelo “Canadian Council of Ministers of the Environment” (CCME, 2002), TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*) para arsênio, metais pesados e compostos orgânicos, utilizando três classes de qualidade. Alguns desses valores guia são adotados pela resolução CONAMA 454/2012 (BRASIL, 2012), referente à caracterização do material a ser dragado.

1.1 Aspectos gerais dos ecossistemas aquáticos de água doce

Existem diferentes formas de avaliação e monitoramento dos recursos hídricos sendo que, atualmente, as determinações químicas são utilizadas em conjunto com as análises das comunidades biológicas e dos ensaios ecotoxicológicos tanto para a água quanto para o sedimento. Essas análises são convergentes e complementares, o que proporciona um melhor diagnóstico da qualidade ambiental e do ecossistema aquático.

As características físicas e químicas da água e do sedimento têm grande influência na qualidade da vida dos ecossistemas aquáticos, bem como, na mobilidade dos metais neles existentes. Essas características podem ser utilizadas para o controle de fontes e monitoramento das atividades desenvolvidas em uma bacia hidrográfica.

As alterações dos sistemas aquáticos naturais geralmente decorrem das atividades humanas nesse meio, ocasionando desequilíbrios, e/ou provocam novos “equilíbrios”, diferentes dos que existiam anteriormente, o que pode originar sérios danos à natureza. O resultado desses desequilíbrios é a poluição ou a contaminação do meio ambiente (MACEDO, 2002). Segundo MINEAR & KEITH (1982), a desagregação das rochas e dos solos, diretamente em contato com a água, é forma de contaminação natural da água por espécies inorgânicas. Os seres vivos presentes na água também alteram sua composição. Os elementos metálicos introduzidos nos sistemas aquáticos provêm de fontes múltiplas, sendo potentes agentes contaminantes, devido ao caráter tóxico e cumulativo.

Dentre os compostos químicos contaminantes, os inorgânicos como os metais se destacam em relação aos compostos orgânicos tóxicos por não serem degradáveis. Estes podem acumular-se nos organismos através de processos de bioacumulação e biomagnificação, onde manifestam sua toxicidade (BAIRD, 2002), ou nos diversos compartimentos do ecossistema (solos, sedimentos, material em suspensão, etc.).

Nos últimos anos, tem aumentado a investigação sobre metais presentes em sedimentos, não mais como um reservatório ou ambiente de deposição de espécies metálicas, mas sim, como um compartimento ativo que desempenha um papel fundamental na interação dessas espécies com a biota aquática. O sedimento é um compartimento importante de um

sistema aquático que funciona como *habitat* para muitas espécies. Os sedimentos têm importante papel no transporte físico, geoacumulação e acumulação biológica de elementos metálicos, compostos orgânicos e nutrientes (SILVÉRIO, 2003)

Desta forma, a análise de sedimentos de rios, lagos e oceanos contaminados têm assumido papel importante no diagnóstico ambiental. A definição das características químicas e físicas do sedimento fornece parâmetros adequados para a avaliação do grau de contaminação da bacia hidrográfica e da ação impactante dos sedimentos contaminados na biota aquática (MUDROCH & MACKNIGHT, 1997).

O estudo químico das concentrações de metais e metalóides nos biótopos e em espécies aquáticas de hábitos alimentares diferenciados é imprescindível, uma vez que esses elementos metálicos, além de se bioacumularem, também se biomagnificam ao longo das cadeias alimentares, ou seja, os organismos do topo da cadeia têm concentrações mais elevadas do que aqueles do início da cadeia. Neste contexto, somente é possível avaliar o efeito tóxico de elementos metálicos em ecossistemas aquáticos, através de uma avaliação integrada, utilizando dados relativos à análise da água, sedimento e o biomarcador.

LOPES Jr. *et al* (2005), realizaram estudo de mapeamento geoquímico multielementar de baixa densidade da região do alto Vale do Ribeira, cobrindo toda extensão da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, com intuito de avaliar a qualidade dos sedimentos fluviais da região, do ponto de vista de sua composição química e auxiliar na definição de áreas com problemas, presentes e futuros, ao meio ambiente, com enfoque na biota e na saúde humana. O trabalho contribuiu para a geração de dados inéditos sobre a exposição ao chumbo (Pb) e ao arsênio (As) de ecossistemas e agrupamentos humanos no Alto e Médio Vale do Ribeira (SP – PR). Na região das minas de Furnas, em 2003 (MORAES *et al*), foram realizadas análises em peixes do Ribeirão Furnas e foi constatado que duas espécies (bagres e cascudos) estavam contaminadas com chumbo. Essas espécies de peixes de fundo, que procuram seus alimentos nos sedimentos argilosos, sofrem forte impacto, pois nessas frações o chumbo está fortemente concentrado. Embora o chumbo esteja praticamente ausente das águas do rio Ribeira e de seus principais afluentes como constatado pelo monitoramento realizado durante o estudo, o mesmo não se pode dizer dos sedimentos da calha do Ribeira e dos afluentes que possuem minas de chumbo nas suas bacias de captação. Isto pode ser comprovado através do trabalho realizado pelos pesquisadores MORAES *et al* (2003), no

qual constataram que duas espécies de peixes (bagres e cascudos) do Ribeirão Furnas, que procuram seus alimentos nos sedimentos argilosos, apresentaram uma redução de 50% na atividade da enzima ALAD. Esta enzima está relacionada à síntese de glóbulos vermelhos no sangue e, normalmente, é utilizada como indicador da presença de chumbo no ambiente.

Outro aspecto importante, relacionado à influência da mineração na saúde da população, foi o estudo realizado por CUNHA (2003), com crianças de 7 a 14 anos na região do Alto Vale do Ribeira. Essas crianças apresentaram teores médios de chumbo em sangue de $\pm 11,9 \mu\text{g dL}^{-1}$ atingindo, em alguns casos, valor de $37,89 \mu\text{g dL}^{-1}$, índice superior ao limite de $10,0 \mu\text{g dL}^{-1}$ estabelecido pelos órgãos de saúde e observado na população de crianças que residiam mais próximo da refinaria Plumbum.

1.2 Caracterização da área de estudo

A área de estudo deste trabalho está inserida no Vale do Ribeira (Figura 1.3) e corresponde à bacia hidrográfica do Rio Ribeira do Iguape e afluentes. Confronta-se ao norte e a leste com as bacias dos rios Tietê e Paranapanema e ao sul, com as bacias do Rio Iguaçu e ao oeste com o Oceano Atlântico (ISA, 1998).

O relevo da região é bastante acidentado e com fortes desníveis, estendendo-se da planície litorânea, próxima ao nível do mar, até os picos da serra com mais de 1.000 metros de altitude. Nesta região predominam rochas calcárias, de origem marinha, com cerca de 600 milhões de anos, associadas a rochas sedimentares de origem continental. A ação erosiva das águas sobre essas rochas resultou na formação de inúmeras cavernas. Somente dentro do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR) já foram cadastradas mais de 250 cavernas, sendo a maior concentração de cavernas do país. O aspecto mais importante dessa bacia é o fato de abrigar uma das maiores áreas remanescentes de Mata Atlântica do Brasil, área esta que, somente no Estado de São Paulo, possui 10 Unidades de Conservação: Os Parques Estaduais (PE) de Carlos Botelho, Jacupiranga, Alto Ribeira (PETAR), Intervales, Jurupará, Campina do Encantado e Serra do Mar - Núcleo Pedro de Toledo; as Estações Ecológicas (EEc) da Juréia-Itatins e dos Chauás; e uma Área de Proteção Ambiental (APA) da Ilha Comprida (OYAKAWA, *et al.*, 2006).



Figura 1.3 - Mapa do Vale do Ribeira

O rio Ribeira de Iguape é formado pelos rios Açungui e Ribeirão Grande, que nascem no Estado do Paraná, a noroeste da Região Metropolitana de Curitiba, a uma altitude de, aproximadamente, 1.000 metros, mantendo o nome de rio Ribeira até as proximidades da cidade de Eldorado, no Estado de São Paulo. Possui uma extensão total de aproximadamente 470 km, sendo cerca de 120 km em terras paranaenses. Sua foz localiza-se no município de Iguape, no local denominado Barra do Ribeira. Porém, desde a conclusão do Valo Grande, parte de suas águas não deságua diretamente no mar, mas sim no Mar Pequeno ou de Iguape, compreendido entre o continente e a Ilha Comprida (ISA, 1998). O Valo Grande é o “canal de interligação entre o rio Ribeira de Iguape e o mar Pequeno, construído entre os anos de 1827 e 1852, para facilitar o acesso ao porto de Iguape. Os principais afluentes do Rio Ribeira do Iguape são os rios Juquiá, São Lourenço e Jacupiranga. O rio Ribeira de Iguape é, até o momento, o último rio de grande porte do Estado de São Paulo que ainda não foi alterado por barragens ou outras grandes obras (DAEE, 1998).

O rio Ribeira do Iguape é a principal fonte de água doce do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape, Cananéia e Paranaguá, conhecido como Lagamar, uma região de grande importância ambiental, que se estende por 200 km de litoral, desde o norte da estação

Ecológica da Juréia-Itatins no Estado de São Paulo até o Pontal Sul, no Estado do Paraná. Trata-se de um ecossistema bastante complexo, abrangendo um conjunto de lagunas, braços de mar, baías, estuários, restingas e ilhas (CAPOBIANCO, 2000).

São 32 municípios que possuem a totalidade ou a maior parte dos seus territórios dentro da área de drenagem do Vale do Ribeira, sendo 9 municípios no Estado do Paraná (Adrianópolis, Bocaiúva do Sul, Campina Grande do Sul, Cerro Azul, Doutor Ulysses, Guaraqueçaba, Itaperuçu, Rio Brando do Sul e Tunas do Paraná) e 23 municípios no Estado de São Paulo (Apiaí, Barra do Chapéu, Barra do Turvo, Cajati, Cananéia, Eldorado, Iguape, Ilha Comprida, Iporanga, Itaóca, Itapirapuã Paulista, Itariri, Jacupiranga, Juquiá, Miracatu, Pariquera-Açu, Pedro de Toledo, Registro, Ribeira, Sete Barras, Tapiraí e São Lourenço da Serra).

A porção paulista do Vale do Ribeira, que corresponde aos 23 municípios paulistas, acima listados, coincide com a Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos da Bacia do Ribeira de Iguape e Litoral Sul (UGRHI 11 - Ribeira do Iguape/Litoral Sul).

Esta UGRHI apresenta um os maiores índices de vegetação natural do Estado, que correspondem a 66,2% de sua superfície, onde são encontrados remanescentes contínuos de Mata Atlântica, representados pela Floresta Ombrófila Densa, Floresta Ombrófila Mista, Floresta Estacional Semidecídua e ecossistemas associados de Restinga e Manguezais, além de ecossistemas insulares e ambientes de Cavernas.

A região do Vale do Ribeira também possui grande importância em termos étnicos e culturais, pois habitam nela comunidades indígenas, caiçaras, remanescentes de quilombos e pequenos agricultores familiares, constituindo uma diversidade cultural raramente encontrada em locais tão próximos de regiões desenvolvidas (ISA, 1998; LINO, 1992), confrontando com o seu rico patrimônio ambiental e cultural.

O Vale do Ribeira é uma das regiões mais pobres e menos desenvolvidas do Estado de São Paulo, apresentando alguns dos piores indicadores sócio-econômicos do estado, com baixos níveis de renda e escolaridade, altos índices de mortalidade infantil e analfabetismo e condições precárias de infraestrutura e saneamento básico. A economia regional é fraca e baseia-se, em grande parte, na agricultura do chá e banana (ambas em forte decadência) e na mineração (principalmente de calcário). Uma parcela substancial da população, ainda hoje,

vive da agricultura itinerante de subsistência e/ou do extrativismo vegetal clandestino e predatório, principalmente de madeira e palmito. Os municípios são muito pobres, com baixíssima arrecadação e mínima capacidade de investimento público, sendo que a maioria deles apresenta índices de desenvolvimento humano (IDH) bastante baixos no contexto estadual (ISA, 1998; ANDRIETTA, 2002).

1.2.1 Contexto geológico regional

O Vale do Ribeira de Iguape está inserido na Faixa Dobrada Apiaí (HASUI et al., 1975). A faixa Apiaí se caracteriza por um conjunto de rochas supracrustais vulcano-sedimentares, de grau metamórfico fraco a médio, denominadas genericamente de Grupo Açungui, cujo embasamento é formado por rochas gnássico-migmatíticas, localmente charnockíticas e com intercalações metassedimentares com grau metamórfico médio a alto. Este embasamento, de posição estratigráfica ainda controvertida, domina o leste paranaense, enquanto as supracrustais ocupam, predominantemente, o sudeste paulista (KARMANN, 1983; CAMPANHA *et al.*, 1986).

Segundo KARMANN (1994) a estrutura regional é constituída por uma série de intrusões granitóides, do Proterozóico Médio a Superior, as quais afetam a sequência supracrustal, como também o embasamento. Sobre este quadro, ressalta-se um sistema anastomosado de zonas de cisalhamento transcorrentes, verticalizadas a subhorizontais, de caráter dúctil a dúctil-rúptil, de movimentação na direção NE-SW, e rejeitos quilométricos.

A bacia do Ribeira de Iguape pode ser subdividida em dois grandes domínios: as baixadas litorâneas, constituídas principalmente por depósitos sedimentares cenozóicos (recentes, de idades até 120.000 anos), e as serranias costeiras, constituídas por rochas cristalinas antigas (ígneas e metamórficas), com idades de 2.200 a 60 Ma (milhões de anos) (CBH-RB, 2011).

As rochas mais antigas (2.200 a 540 Ma) são principalmente gnaisses, xistos, filitos, quartzitos e rochas calcárias, quebradas e dobradas, com alinhamento principalmente ENE, seguidas por granitos (650 a 540 Ma). A quebra do antigo supercontinente Gondwana e a conseqüente separação da América do Sul e África causou movimentos que geraram rochas

vulcânicas básicas e alcalinas (diques do alinhamento Guapiara e os corpos de rochas alcalinas de Jacupiranga, Juquiá, Pariquera-Açu e Morro de São João). A partir dessa época também se formou o conjunto de serras do Mar e Paranapiacaba (CBH-RB, 2007).

As rochas sedimentares mais antigas incluem as formações Pariquera-Açu (Mioceno, 23 a 5,3 Ma) e Eldorado (Plioceno, 5,3 a 1,8 Ma), com areias, cascalhos e argilas, em geral em relevo de colinas (CBH-RB, 2007).

As rochas sedimentares das planícies depositaram-se desde há 120.000 anos (Formação Cananéia), sendo modificadas e retrabalhadas durante os avanços e recuos da linha de costa, continuando até o presente, com depósitos marinhos e fluviais, mangues e dunas formadas pelo vento (CBH-RB, 2007).

As rochas calcárias da região contêm a maior parte das cavernas do Estado de São Paulo, principalmente no vale do Rio Betari e na região do Ribeirão Espírito Santo nos municípios de Apiaí e Iporanga (257 cavernas), além dos municípios de Ribeira e Barra do Turvo, concentrando-se principalmente no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR), no Parque Estadual da Caverna do Diabo e no Parque Estadual Intervalles (PEI). Esta região, que possui grande importância por representar um *continuum* ecológico da Mata Atlântica, além da importância biológica apresenta alta geodiversidade, constituindo um patrimônio geológico e geomorfológico de grande valor, incluindo as cavernas e feições de relevo cárstico, merecendo proteção e podendo, se bem aproveitado, proporcionar renda à população pelo turismo (CBH-RB, 2007).

Na área das rochas cristalinas mais antigas ocorrem depósitos minerais de ouro, prata e metais básicos (chumbo, cobre), que foram o primeiro atrativo para a ocupação do território pelos europeus, e foram importantes para a economia da região até recentemente, estando atualmente desativados. Também há aproveitamento das rochas graníticas para brita e de calcários para cimento, cal, corretivos de solo e brita (CBH-RB, 2007).

As jazidas de apatita e carbonatito do Complexo Alcalino de Jacupiranga, no município de Cajati e do Morro do Serrote, Complexo Alcalino de Juquiá, município de Registro, fornecem concentrados fosfáticos para fertilizantes, para uso na alimentação humana, na produção de rações para animais e na indústria cimenteira. As areias são quase

exclusivamente lavradas para construção civil, principalmente no leito dos rios Juquiá, São Lourenço e Ribeira (CBH-RB, 2007).

O alto potencial mineral, revelado nos estudos oficiais e particulares, encontra-se em grande parte não aproveitado. O passivo ambiental, representado pela poluição antiga de chumbo e atual de fósforo nos cursos d'água, dificulta a aceitação da atividade pela população e pelas instituições públicas. Mesmo as ações de controle e recuperação executadas pelos mineradores, principalmente de areia para construção civil, não têm avançado no sentido de conseguir apoio para a atividade de mineração, que tem muito a contribuir para o desenvolvimento da região. Além da impossibilidade de minerar as áreas contidas nas Unidades de Conservação, existem restrições específicas à atividade, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico (CBH-RB, 2007).

1.2.2 Geomorfologia

ROSS (2002), a partir da análise efetuada na escala de 1:250.000, dividiu a bacia do Ribeira de Iguape em sete unidades ou macrocompartimentos de relevo, sendo quatro em terras altas e três em terras baixas. Essas unidades foram organizadas sob duas grandes morfoestruturas: uma denominada de Morfoestrutura da Faixa de Dobramentos do Atlântico, onde se pode identificar três Unidades Morfoesculturais denominados de Planalto e Serra de Paranapiacaba, Serra do Mar e Morros Litorâneos, Planalto de Guapiara e Planalto do Alto Ribeira-Turvo. A outra unidade morfoestrutural, que envolve as terras baixas denominou-se de Unidade Morfoestrutural da Depressão Tectônica do Baixo Ribeira, onde se pode identificar três Unidades Morfoesculturais, quais sejam: Depressão Tectônica do Baixo Ribeira, Planície Costeira Cananéia-Iguape e Planícies e Terraços Fluviais do Baixo Ribeira (CBH-RB, 2007).

Associando o relevo com outras variáveis ambientais, Ross (2002) definiu Unidades dos Sistemas Ambientais. Foram considerados a análise e mapeamento do Uso da Terra na Bacia Hidrográfica, existência de Unidades de Conservação, aspectos sócio-econômicos e comportamento hidroclimático. Assim sendo, as unidades que foram identificadas e definidas para a bacia são:

I - Sistema da Planície Costeira Cananéia-Iguape (Zonas de Unidades de Conservação);

II - Sistema das Planícies e Terraços Fluviais do Ribeira;

III - Sistema de Colinas e Morrotes da Depressão Tectônica do Baixo Ribeira;

IV - Sistema de Morros e Escarpas das Serras do Mar e Paranapiacaba (Zonas de Unidade de Conservação);

V - Sistema de Morros e Superfícies de Cimeira dos Planaltos do Alto Ribeira.

As características das unidades são as seguintes:

I - Sistema da planície costeira Cananéia-Iguape

Faz parte de uma importante região estuarina de grande complexidade biofísica, onde ocorrem os ecossistemas de mangues ao lado das planícies e cordões arenosos marinhos, recortados por planícies fluviais com sedimentos marinhos retrabalhados pelos rios e juntados a sedimentos continentais, cobertos por matas, vegetação de restinga e mangue. Os solos são principalmente hidromórficos, formados em condições de excesso de água superficial e lençol freático raso (Podzol Hidromórfico, Solos Orgânicos).

O clima é quente e úmido, sendo as áreas litorâneas de Iguape e Cananéia as mais chuvosas. Essa unidade é a mais preservada do litoral paulista, embora haja concentração demográfica em Iguape, Cananéia e Ilha Comprida, além de vilas de populações tradicionais que se dedicam à pesca e à aquicultura. Devido à sua fragilidade e à importância para a reprodução da vida marinha, a unidade está quase totalmente coberta por Unidades de Conservação Ambiental (CBH-RB, 2007).

II - Sistema das planícies e terraços fluviais do Ribeira do Iguape

Essa unidade envolve os terrenos planos que margeiam os cursos fluviais no Baixo Ribeira ou na região da Depressão Tectônica do Ribeira. É sujeita a enchentes, maiores na parte inferior do curso do Ribeira, a jusante de Registro, em terrenos sedimentares modernos. As planícies nesses trechos são mais arenosas e com lençol freático muito próximo à superfície, dificultando a agricultura. A montante e nas bacias do Juquiá e do Jacupiranga, os

sedimentos são mais argilosos, com o lençol freático pouco mais profundo, os solos melhor drenados, facilitando as atividades agrícolas. Assim, os solos das planícies a jusante são principalmente hidromórficos orgânicos, e nos trechos a montante prevalecem solos aluviais argilosos destacando-se sobretudo os Cambissolos eutróficos. Nas áreas a jusante prevalece vegetação hidrófila associada a formações pioneiras herbáceas e trechos mais enxutos com mata galeria, hoje convertidas em pastagens (CBH-RB, 2007).

III - Unidade do sistema de colinas e morrotes da depressão tectônica do Baixo Ribeira

É formada por baixas colinas de topos convexos e vertentes curtas, com inclinações médias entre 10 e 20% e altitudes em relação ao nível do mar entre 30 e 50m. O embasamento é de micaxistos e filitos, em alguns casos cobertos de sedimentos antigos e de colúvios. Os solos nessa área são mais adequados à agricultura do que os das planícies, sendo Podzólicos Vermelho-amarelos álicos de textura argilosa nas colinas e sobre os morrotes prevalecem os solos mais rasos do tipo Cambissolos álicos associados com Latossolos e Podzólicos, também com texturas argilosas.

O clima é quente e úmido, com pluviosidade um pouco inferior à do litoral. A cobertura vegetal natural, que ainda pode ser encontrada em bosques residuais de reservas privadas, é a Floresta Tropical Atlântica, com poucas matas primárias, e com áreas com vegetação em processo de auto-regeneração, aparecendo capoeiras e matas secundárias em bosques descontínuos. A unidade está quase toda ocupada com atividades da agropecuária (CBH-RB, 2007).

IV - Unidade sistema de morros e escarpas das serras do Mar e Paranapiacaba

A área desta unidade se encontra bastante preservada das influências antrópicas, apesar da pressão dos avanços da ocupação humana tanto da região da alta bacia do Ribeira, como da parte baixa. Essa unidade estende-se pela faixa montanhosa das Serras do Mar, Paranapiacaba e pelo médio vale do rio Ribeira de Iguape. Incluem-se, nesta unidade, pequenos trechos do Estado do Paraná, nas áreas que envolvem as terras montanhosas da bacia do rio Turvo, sobretudo parte do município de Adrianópolis. Na unidade ocorre vigoroso relevo montanhoso e escarpado, onde os morros apresentam vertentes longas, muito inclinadas, com vales profundos e relativamente estreitos. As altitudes variam de 100-200m nas partes baixas nos contatos com a Depressão Tectônica do Baixo Ribeira, mas atingem até

1000-1200m nos setores mais altos, principalmente da Serra de Paranapiacaba, prevalecendo, altitudes entre 700-900m.

Em função de suas características geológicas, geomorfológicas e climáticas, a área apresenta uma complexidade muito acentuada de tipos de solos. Embora prevaleçam os solos rasos, os afloramentos rochosos são mais evidentes nas ocorrências de quartzito e de granito. Entretanto, são encontrados solos muito espessos, alternando-se nos setores de vertentes, dadas as diferenças de inclinação com solos mais rasos. Assim, predominam os Cambissolos álicos e Cambissolos distróficos, que se associam com Podzólicos Vermelho-amarelos e Latossolos Vermelho-amarelos, preferencialmente de texturas argilosas a muito argilosas, sendo pouco freqüentes os Litólicos e os Afloramentos Rochosos, apesar do caráter montanhoso da região.

Nas escarpas das serras ocorrem as maiores pluviosidades da região, chegando a 3000 mm/ano, nos anos mais chuvosos. As temperaturas atingem valores médios anuais, para as médias das mínimas entre 11 a 20 °C e médias das máximas entre 22 a 32 °C.

Neste ambiente montanhoso e chuvoso, desenvolve-se a Floresta Tropical Atlântica, densa, alta contínua e extremamente rica em biodiversidade. Aparecem setores, sobretudo próximo das estradas e do rio Ribeira de Iguape, de áreas desmatadas com agricultura e pecuária de subsistência, ao lado de terras abandonadas com capoeiras e extensos bosques de matas secundárias em elevado estágio de auto-recuperação. É uma região de alta fragilidade, tanto no sentido geológico (com riscos de escorregamentos e erosão) quanto no de biodiversidade. Felizmente é defendida, por um lado, pelas dificuldades naturais de fixação humana, e por outra, por Unidades de Conservação Ambientais Estaduais, como Parques, APAs, Reservas, Zonas de Vida Silvestre e tombamentos do Patrimônio Natural (CBH-RB, 2007)

V - Unidade: sistema de morros em superfície de cimeira dos planaltos do Alto Ribeira

Os Planaltos do Alto Ribeira constituem um ambiente montanhoso com topos nivelados nos divisores principais em torno dos 900m, encontrando-se setores mais elevados que atingem 1000-1200m, geralmente mantidos por rochas metamórficas mais resistentes como o quartzito, apresentando morfologia de cristas alongadas e contínuas ou massas intrusivas graníticas, que se estendem por grandes áreas. Alternando a esses relevos alongados

e mais altos, prevalecem formas em morros de topos convexos com vales relativamente estreitos e profundos com vertentes muito inclinadas, geralmente variando entre 30 a 60%.

Os setores de relevos mais rebaixados são mantidos predominantemente pelos filitos e calcários, à semelhança do que ocorre na unidade IV. Desenvolve-se também uma grande diversidade de solos, com prevalência dos Cambissolos álicos, Cambissolos distróficos em associação com Litólicos e afloramentos rochosos, que somente ocorrem nas vertentes muito inclinadas e nas áreas de domínio dos quartzitos.

Nos fundos de vale dos rios Ribeira e de seus afluentes maiores, ocorrem planícies fluviais estreitas e pouco alongadas, posicionadas nos setores côncavos das sinuosidades do leito fluvial e, por serem de origem fluvial, são susceptíveis a inundações periódicas. Algumas cidades como Ribeira, Itaóca, Adrianópolis e Cerro Azuis, além de sedes de fazendas e pequenos povoados rurais, se instalaram nesses sítios. São terrenos baixos e encravados no meio dos morros com solos aluviais e de riscos devido a inundações periódicas anuais.

É uma região um pouco mais fria, porém bastante úmida. Os índices pluviométricos anuais variam de 1000 mm/ano, para os anos menos chuvosos podendo, em pontos isolados, chegar a 4000 mm/ano, para os anos mais chuvosos. As temperaturas médias das mínimas anuais oscilam de ano para ano entre 11 e 20 °C, enquanto as médias das máximas anuais variam de ano para ano entre 22 e 32 °C.

A área é muito suscetível aos processos erosivos, sendo menos suscetível a escorregamentos que a área serrana/montanhosa da unidade IV. Do ponto de vista ambiental, isso é preferível às pastagens ou, principalmente, às agriculturas convencionais altamente predatórias para as características da região. A potencialidade natural da área é predominantemente para silvicultura e mineração de calcário, granito e outros recursos minerais, e, secundariamente, para atividades de pecuária e, em setores muito restritos, para agricultura tecnificada de grande escala (CBH-RB, 2007).

1.2.3 Hidrografia

A bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape situa-se na região Sudeste do Brasil, apresentando uma conformação alongada no sentido SO-NE, paralela à orla marítima,

confrontando-se com as bacias dos rios Tietê ao norte, Paranapanema a oeste, Iguazu ao sul e tendo a leste pequenos cursos d'água da vertente atlântica, e deságua no Oceano Atlântico, em litoral paulista, após percorrer aproximadamente 470 km, dos quais 260 km em terras paulistas, drenando uma área de 17.068 km² em São Paulo. Situada entre as Regiões Metropolitanas de São Paulo e Curitiba, abriga cidades de pequeno e médio porte, com destaques para Registro, Apiaí, Cajati, Iguape, Cananéia, Jucituba, Eldorado, Sete Barras e Juquiá (CBH-RB, 2007).

O Rio Ribeira de Iguape recebe inicialmente a denominação de Ribeirinha, seguindo rumo de NE encontra o Rio Açunguí, no município paranaense de Cerro Azul, a uma altitude de 380 m. A partir dessa confluência recebe o nome de Ribeira de Iguape. Existe também a versão de que o rio Ribeira passa a denominar-se “Ribeira de Iguape” a partir da altura do município de Ribeira. Em outra versão esta denominação passa a existir somente a partir da cidade de Eldorado (CBH-RB, 2007).

Nesse primeiro trecho do alto curso atravessa um relevo bastante movimentado de declives acentuados, recebendo afluentes encachoeirados. A seguir, até receber o Rio Pardo, numa extensão de 150 km, o Rio Ribeira de Iguape penetra uma região menos acidentada, apresentando ainda nesse trecho algumas cachoeiras. Após receber o Rio Pardo, o Rio Ribeira de Iguape atravessa terrenos pouco ondulados até atingir a planície costeira. Dentre os seus afluentes destacam-se os rios: Turvo, Ponta Grossa, Pardo, Jacupiranga e Juquiá, sendo este o mais importante, por conter várias usinas hidrelétricas, entre os quais destacamos: Usina de França, Usina de Fumaça, Usina de Porto Raso, Usina Alecrim e Usina Serraria, cuja titularidade pertence à Companhia Brasileira de Alumínio – CBA (CBH-RB, 2007).

As maiores vazões são verificadas em janeiro/fevereiro logo após o período mais chuvoso da bacia, que ocorre de setembro até meados de março. A partir de abril, com o início do período menos chuvoso o nível fluviométrico se reduz. O mínimo verificado ocorre em meados de agosto, logo após o período mais seco do ano entre maio e julho (CBH-RB, 2007).

1.3 Mineração e meio ambiente

O conjunto de operações realizadas visando à retirada de minério do depósito mineral é chamado lavra, e o depósito mineral em lavra é denominado mina. Esta designação é aplicada mesmo que a extração tenha sido suspensa. A lavra pode ser executada de modo bastante simples, por meio de atividades manuais ou por meios altamente mecanizados e em larga escala, como ocorre nas grandes minerações (TEIXEIRA *et al.*, 2000). O minério bruto não se encontra suficientemente puro ou adequado para que seja submetido a processos metalúrgicos ou para a utilização industrial. Assim, após a lavra, os minérios são submetidos a um tratamento ou beneficiamento, que os torna aptos à utilização. O tratamento divide o minério bruto em duas frações: concentrado e rejeito. Este último é a fração constituída quase que exclusivamente pelos “minerais de ganga” - minerais presentes nas jazidas e que, devido a aspectos econômicos, tecnológicos ou composicionais, não são utilizados. Atualmente, junto às grandes metrópoles brasileiras, é comum a existência de enormes áreas degradadas, resultantes de atividades de extração de metais. Essas atividades são desenvolvidas a céu aberto e, na maioria das vezes, propiciam a ação de processos erosivos, pois não obedecem a um planejamento de lavra adequado (CPRM, 2002). A degradação da área é uma consequência inerente ao processo de mineração. A intensidade da degradação depende do volume, do tipo de mineração e dos rejeitos produzidos.

Os metais pesados podem ser liberados naturalmente dos minérios contidos nas rochas por processos intempéricos ou erosivos, contudo a atividade de mineração, por retirar do equilíbrio geoquímico natural massas de material rico em tais elementos (SALOMONS, 1995). Segundo RYBICKA (1996), as atividades de mineração e processamento de minérios causam problemas geralmente irreversíveis, nos sistemas terrestres e aquáticos. Os efeitos mais sérios decorrentes de tais práticas são: 1) mudanças em sistemas hidrológicos, 2) transformações ocorrentes nos solos e corpos d'águas superficiais, 3) contaminação dos solos e reservatórios d'águas superficiais e 4) poluição atmosférica. Os impactos ambientais gerados pela mineração podem ser tanto de escala regional com local.

A dispersão dos metais pesados das áreas mineralizadas até o seu destino final como poluente segue a seguinte rota, de acordo com SALOMONS (1995): Crosta Terrestre (área mineralizada) → mineração → refino → uso na sociedade moderna → resíduos (superfície terrestre: locais de disposição de rejeitos, etc). Os depósitos de rejeitos e pilhas de estéril são

os principais responsáveis pela dispersão dos metais pesados para o meio ambiente, por conterem tais elementos e por ficarem expostos à ação de agentes intempéricos.

Além dos rejeitos com elevados conteúdos de metais, as áreas de disposição de minérios e concentrados ou a própria área de lavra constituem áreas fontes destes elementos. A recuperação destas áreas fontes de contaminação exige um entendimento do comportamento específico dos metais com relação às condições locais (clima, mineralogia, geologia, pedologia, geoquímica, topografia e atividade biológica) (GUIMARÃES, 2007). Dos elementos que ocorrem naturalmente, os que são considerados mais tóxicos para o meio ambiente são: As (arsênio), Cd (cádmio), Pb (chumbo) e Hg (mercúrio).

1.4 Metais pesados no meio ambiente

Várias definições são encontradas na literatura para o termo “metal pesado”, sendo que algumas destas se baseiam na densidade atômica, outras no peso ou número atômico. Entretanto, a definição empregada com frequência está relacionada com a saúde pública, onde os metais pesados são classificados como sendo elementos que apresentam efeitos adversos à saúde humana. Neste contexto, enquadram-se metais ou metalóides que estão associados com a poluição ou toxicidade, incluindo também, alguns elementos considerados essenciais aos seres vivos, quando em baixas concentrações. O termo “metal pesado” é empregado com frequência para os elementos Cd, Pb, Cr, Cu, Hg, Ni, Zn e As (metalóide) entre outros. A toxicidade destes metais depende muito da sua concentração, biodisponibilidade, sendo esta última fortemente ligada à forma química desses compostos no ambiente investigado (GUIMARÃES, 2007). Deste modo, os metais pesados podem gerar alterações nas relações entre os parâmetros físicos, químicos e biológicos de um determinado ecossistema, graças as suas propriedades de persistência no ambiente, bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica, causando sérios problemas toxicológicos para os seres vivos.

Os metais pesados estão presentes naturalmente no meio ambiente, mesmo que não haja ação antrópica e o aumento em sua concentração pode ocorrer tanto por processos naturais quanto por atividades humanas. O intemperismo e a lixiviação do solo são exemplos de processos naturais que geram o aparecimento de metais pesados na água e no solo, todavia a extração e o beneficiamento de metais, rejeitos industriais, efluentes domésticos, insumos

agrícolas, descarte de produtos comerciais, queima de combustíveis fósseis e descarte de lodo de esgoto são atividades antrópicas associadas à contaminação do meio ambiente por tais metais (NRIAGU & PACYNA, 1988; ALLEONI *et al.*, 2005; GUILHERME *et al.*, 2005).

Os sedimentos têm importante papel no transporte e acumulação de contaminantes e frequentemente são empregados na determinação de fontes e formas de dispersão destes elementos em sistemas aquáticos (SANTOS *et al.*, 2002). Os sedimentos em suspensão/sólidos suspensos em ambientes fluviais, geralmente, são formados por: 1) minerais de argila; 2) óxido e hidróxido de ferro e manganês; 3) carbonatos; 4) substâncias orgânicas (ácidos húmicos) e 5) material biológico (algas, bactérias e plânctons). Estes sedimentos e os de fundo têm importante papel na quantidade de metais dissolvidos na coluna d'água, pois estes materiais podem capturar tais metais a partir de processos como: precipitação química, adsorção e reações de complexação.

Desta forma, a concentração de metais pesados nas partículas sólidas (sedimentos em suspensão e sedimentos de fundo) não depende somente das fontes antrópicas e litogênicas, mas também de características texturiais, conteúdo de matéria orgânica, composição mineralógica e ambiente deposicional do sedimento (PRESLEY *et al.*, 1980; BAHENA-MANJARREZ, 2002).

1.5 Aspectos ambientais e toxicológicos dos metais (Cd e Pb) e do metalóide (As)

Os metais cádmio (Cd), chumbo (Pb) e o metalóide arsênio (As) foram selecionados como elementos de estudo deste trabalho por serem considerados potentes agentes contaminantes de sistemas aquáticos e potencialmente tóxicos à saúde humana. Estes elementos são bastante estudados do ponto de vista toxicológico, em virtude do caráter tóxico e cumulativo. As bioacumulações e biomagnificações se encarregam de transformar concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota e para o homem. Acrescenta-se ainda ao fato de que a região de estudo apresenta um histórico de contaminação ambiental por estes elementos, em virtude da intensa atividade mineradora ocorrida no século passado.

1.5.1 Arsênio

Nome químico: Arsênio

Símbolo: As

Número CAS: 7440-38-2

O arsênio é um metalóide, muito quebradiço, cristalino e sob aquecimento, oxida-se rapidamente para óxido arsenioso, incolor e inodoro. Ele ocorre em duas formas alotrópicas: o cinza metálico e o amarelo e, ocasionalmente, é encontrado na forma livre, entretanto o mais comum é na forma de minerais. A arsenopirita é o mineral com maior teor de arsênio.

O arsênio pode existir em quatro estados de oxidação: arsenato (+5), arsenito (+3), arsina (-3) e o metal (0). As espécies solúveis, geralmente, ocorrem nos estados de oxidação +3 e +5. O arsênio metálico não ocorre naturalmente no ambiente. Em meio fortemente redutor, podem existir As (0) e As (-3). Em ambientes moderadamente redutores e anaeróbicos, predominam as formas trivalentes. A espécie pentavalente predomina em meios ricos em oxigênio e aeróbicos (VIRARAGHAVAN, 1999). A estabilidade e predominância das espécies de arsênio em meio aquático dependem do pH. O arsênio é um elemento difundido, naturalmente ou pela atividade antropogênica, no solo, na água, no ar e nos alimentos. Usualmente, é encontrado em minérios de ouro, prata, cobalto, níquel, chumbo, cobre e antimônio. As principais fontes antropogênicas de contaminação do ar, da água e do solo são devidas à fundição de metais não-ferrosos, à mineração, à queima de combustíveis fósseis ou carvão e à produção de agrotóxicos. A presença natural do arsênio na água está associada ao ambiente geoquímico e ao depósito vulcânico. No Brasil, na região do Vale do Ribeira, localizam-se mineralizações auríferas associadas a veios de quartzo e sulfetos, contidos em rochas metabásicas, com teores de arsênio de até 9%, no minério (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

A presença, a distribuição e as interações do arsênio em águas formam um conjunto mais complexo e dinâmico, com processos de transformações físicas e químicas. Além dos processos biológicos de metilação, demetilação e redução, o comportamento químico dos compostos de arsênio é influenciado pelo pH e potencial redox da água, além dos processos de adsorção e de dessorção em sedimentos e argilas. A introdução direta do arsênio em águas

pela atividade humana é decorrente principalmente da fabricação de metais e da deposição do arsênio lançado à atmosfera. Estudos realizados pela CETESB, em 1996, no rio Ribeira de Iguape, São Paulo, encontraram níveis elevados de arsênio na ordem de 0,03 e 0,02 mg L⁻¹ em águas empoçadas junto aos rejeitos de mineração da Cia. Argentífera Furnas e nos afluentes do ribeirão Furnas, respectivamente. Monitoração das águas brutas afluentes às Estações de Tratamento de Águas (ETAs) e águas tratadas, analisadas em 1996, apresentaram teores de arsênio menores que 0,002 mg L⁻¹.

No Brasil, diversos estudos foram realizados sobre a presença de arsênio no sedimento, provocado por atividades de mineração. No Amapá, o lençol freático de Vila de Santana a 30 km de Macapá e áreas ao norte do Estado, no município de Serra do Navio, estão contaminados com arsênio, devido ao lançamento de rejeitos de arsênio produzidos durante o processamento de minérios de manganês. No Vale do Ribeira, encontrou-se arsênio nos sedimentos de corrente do Rio Ribeira de Iguape, possivelmente devido a descargas de subprodutos de mineração. Em Minas Gerais, na bacia do Rio das Velhas, a Cia. de Mineração Morro Velho descarrega diretamente no ribeirão Cardoso, em Nova Lima, efluentes resultantes do processamento de ouro, que são fontes significativas de arsênio (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

A intoxicação crônica por arsênio pode causar problemas hematológicos (anemia, leucopenia) e dermatológicos (hiperpigmentação e queratoses), infertilidade e aborto em mulheres, desordem neurológicas, fraqueza muscular, perda de apetite e, com o tempo, provocar modificações no DNA, possibilitando o desenvolvimento de câncer de pele, de pulmão e de fígado (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

1.5.2 Cádmi

Nome químico: Cádmi

Símbolo: Cd

Número CAS: 7440-43-9

O cádmio é um metal dúctil de consistência mole, branco acinzentado, ocorrendo também na cor prata esbranquiçado, azulado ou metálico lustroso. O cádmio pertence ao grupo IIB da Tabela Periódica. É um metal relativamente raro e não é encontrado em estado puro na natureza; sua obtenção está associada a subproduto dos minérios de zinco (Zn), chumbo (Pb) e cobre (Cu), na forma de sulfitos. Os solos próximos às áreas de depósitos de minérios de zinco, de chumbo e de cobre, normalmente concentram altos teores de cádmio, caracterizando um aumento substancial de contaminação por este metal. Em áreas distantes destes locais as concentrações naturais de cádmio no solo variam de 0,1 a 0,4 mg kg⁻¹. Existem oito isótopos estáveis de cádmio (Cd), com as seguintes abundâncias: ¹⁰⁶Cd (1,21%), ¹⁰⁸Cd (0,88%), ¹¹⁰Cd (12,39%), ¹¹¹Cd (12,75%), ¹¹²Cd (24,07%), ¹¹³Cd (12,26%), ¹¹⁴Cd (28,86%), ¹¹⁶Cd (7,58%) e dois radioisótopos: ¹¹⁹Cd e ¹¹⁵Cd (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

A distribuição natural de cádmio na crosta terrestre apresenta concentração média de, aproximadamente, 0,1 mg kg⁻¹, podendo alcançar altas concentrações em rochas sedimentares e fosfatos marinhos, em torno de 15 mg Cd kg⁻¹.

A erupção vulcânica é considerada a maior fonte natural de emissão de cádmio na atmosfera e, embora difícil de ser quantificada, estima-se que seja em torno de 820 toneladas/ano. Acrescenta-se, também, a esta fonte natural, as rochas sedimentares e as rochas fosfáticas de origem marítima que podem conter concentrações de até 500 mg kg⁻¹ (ppm). Os eventos climáticos e a erosão dessas rochas, são os responsáveis pelo transporte, via água dos rios, de grande quantidade de cádmio para os oceanos, num montante estimado aproximadamente de 15.000 toneladas/ano. As maiores fontes antropogênicas de cádmio para o ambiente são as atividades de mineração, disposição de produtos que utilizam cádmio (baterias de Ni-Cd, pigmentos para plásticos e vidros), atividades de galvanoplastia (eletrodeposição em metais ferrosos e não ferrosos), produção de ligas de cádmio e componente eletrônicos. Consideram-se ainda as emissões de indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis e cimentos e fertilizantes fosfatados. O lixo urbano também contribui como fonte antropogênica, pois contém cádmio proveniente de várias matrizes, que contaminam o composto orgânico, que é produto da reciclagem da parte orgânica do lixo e o “chorume” líquido gerado no lixo e que é escoado para os corpos receptores (rios) ou penetra no solo atingindo águas subterrâneas (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

O cádmio pode se incorporar aos sistemas aquáticos através do intemperismo, da erosão do solo e da camada de rocha viva, do carreamento pela chuva de rejeitos de mineração, das descargas atmosféricas provenientes de processos industriais, do vazamento de aterros contaminados, do uso de lodo de esgoto e fertilizantes na agricultura e do lançamento de efluentes industriais, formando assim um significativo depósito de cádmio. O cádmio apresenta uma grande mobilidade na água, podendo ser transportado nos rios por distâncias de até 50 km. Na água doce, o cádmio se encontra como Cd^{2+} , hidróxido de cádmio e complexos de carbonato de cádmio. Entretanto, em águas com alto teor de matéria orgânica ele se apresenta sob a forma de complexos orgânicos. O cádmio se bioacumula em plantas aquáticas, invertebrados bentônicos, mamíferos e peixes, depositando-se, essencialmente, nas guelras, no fígado e nos rins dos peixes.

Devido à significativa mobilidade na água o cádmio ocorre como íon hidratado ou complexado com outros compostos orgânicos ou inorgânicos. O cádmio é incorporado ao sedimento por adsorção às superfícies minerais, aos óxidos hidratados e ao material orgânico, sendo o ácido húmico presente no sedimento, responsável por esta adsorção.

A intoxicação crônica por cádmio pode causar danos à saúde do ser humano, com efeitos nos sistemas respiratório (enfisema e dispnéia), cardiovascular (hipertensão arterial), hematológico (anemia), esquelético (osteoporose), hepático (necrose de hepatócitos) e renal (cálculos renais, proteinúria e glicosúria) (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

1.5.3 Chumbo

Nome químico: Chumbo

Símbolo: Pb

Número CAS: 7439-92-1

O chumbo (do latim *plumbum*) é um metal cinza-azulado, sem odor, maleável, pertencente ao grupo IVB da Tabela Periódica. Possui quatro isótopos de ocorrências naturais, com as seguintes proporções: ^{204}Pb (1,4%), ^{206}Pb (24,1%), ^{207}Pb (22,1%), ^{208}Pb (52,4%). Entretanto, as razões isotópicas para as várias fontes minerais podem diferir. Nos compostos

inorgânicos, apresenta os estados de oxidação +2 e +4, prevalecendo o +2. O chumbo tetraetila e tetrametila são exemplos importantes de compostos orgânicos sintetizados industrialmente, tendo aplicação como aditivos em combustíveis e, portanto, fontes de contaminação ambiental.

O chumbo é um elemento de ocorrência natural, encontrado com relativa abundância na crosta terrestre, geralmente, como sulfeto de chumbo (galena), apresentando concentração média entre 10 e 20 mg kg⁻¹. O metal está associado a outros minérios como os de zinco. As principais fontes naturais de chumbo são emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas, sendo as rochas ígneas e metamórficas, as maiores fontes geológicas de chumbo.

As propriedades como excepcional maleabilidade, baixo ponto de fusão, alta resistência à corrosão, alta densidade, alta opacidade aos raios X e gama favorecem a importância comercial e ampla aplicação industrial do chumbo. Dentre os usos e aplicação do chumbo, destacam-se componente de solda, tintas automotivas, material contra radiações ionizantes, manufatura de baterias automotivas, revestimento de cabos, produção de ligas metálicas, formulação de tintas e pigmentos, aditivos de gasolinas e componente na borracha.

A deposição do chumbo na água (lagos, rios e oceanos), decorrente de fontes naturais ou antropogênicas, é proveniente da atmosfera ou lixiviação do solo. No ambiente aquático o chumbo se divide rapidamente entre o sedimento e a fase aquosa, dependendo do pH do meio, dos sais nele dissolvidos, além da presença de agentes complexantes orgânicos. Observou-se que em pH > 5,4 a solubilidade total do Pb é de, aproximadamente, 30 µg L⁻¹ em águas duras (isto é, com alto teor de cálcio dissolvido) e de aproximadamente 500 µg L⁻¹, em águas moles (baixos teores de cálcio). Dentre as fontes antropogênicas mais importantes destacam-se as atividades de mineração e as indústrias de ferro e aço.

Um dos fatores mais importantes que influenciam na toxicidade aquática do chumbo é a concentração iônica livre, a qual interfere na disponibilidade do metal para os organismos.

O transporte e a disponibilidade do chumbo no solo sofre interferência de fatores como pH, composição mineral e orgânica do solo, presença de colóides inorgânicos e óxidos de ferro e trocas iônicas. O chumbo está fortemente adsorvido à matéria orgânica do solo, podendo passar para águas superficiais pela erosão do solo por ele contaminado ou por

lixiviação, em condições de elevada acidez. Em solos próximos a fundições de chumbo, podem estar presentes condições favoráveis para a lixiviação. Entretanto, esta lixiviação do chumbo solúvel de solos contaminados para águas profundas pode ser minimizada pela presença do carbonato de chumbo no solo e manutenção do pH entre 8 e 10 (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

Com relação à bioacumulação em sistemas aquáticos contaminados, uma pequena fração do chumbo está dissolvida na água, pois a maior parte do metal está fortemente ligada ao sedimento. Portanto a disponibilidade do chumbo para os organismos aquáticos é dependente de vários fatores ambientais, como: temperatura, salinidade e pH, além do conteúdo de ácidos húmico e algínico. A captação de chumbo pelos peixes alcança um equilíbrio somente após algumas semanas de exposição, sendo acumulado, principalmente, nas brânquias, no fígado, nos rins e nos ossos. Em contraposição, o composto orgânico chumbo tetralquila é rapidamente eliminado pelo peixe, após o término da exposição.

De modo geral o chumbo é muito tóxico, uma vez absorvido pelo organismo humano, é distribuído de forma heterogênea em três compartimentos distintos: sangue, ossos e tecidos moles (fígado, rins, dentre outros), sendo os ossos o maior reservatório do metal. O tempo de meia-vida do chumbo no sangue é de cerca de 36 dias e nos ossos, o compartimento mais estável, é de aproximadamente 27 anos (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

Os efeitos do chumbo na saúde humana estão associados com os níveis de exposição e com a dose interna do metal. A intoxicação por chumbo pode causar problemas cardiovasculares (aumento de pressão arterial), gastrintestinais (vômitos, náuseas, dor abdominal), hematológicos (anemia, inibição das atividades enzimáticas do sangue), renais (nefropatia crônica), neurológicos (distúrbios comportamental e de aprendizado, decréscimo da acuidade auditiva, encefalopatia, neuropatia periférica) e reprodutivos (diminuição da fertilidade). Estudos sobre os efeitos carcinogênicos em humanos expostos ao chumbo têm mostrado pouco poder de predição específica do risco relacionado ao metal, devido às populações expostas sofrerem diversas outras exposições sobrepostas a carcinógenos, como arsênio, cromo hexavalente, cádmio, além de hidrocarbonetos aromáticos e tabagismo (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

1.6 Ecotoxicologia e biomarcadores

Com a crescente preocupação sobre os efeitos das substâncias químicas no ambiente e em outras espécies, além da espécie humana, surgiu a ecotoxicologia, que identifica uma área de estudo preocupada com os efeitos de agentes químicos dentro do contexto da ecologia. Desta forma, a ecotoxicologia pode ser definida como o estudo dos efeitos prejudiciais de substâncias químicas no ecossistema, incluindo o comportamento e as transformações desses agentes químicos no ambiente, assim como, seus efeitos sobre os organismos vivos (SIMONATO, 2006).

A biota aquática está sujeita à ação de uma série de substâncias tóxicas lançadas no meio ambiente, oriundas de diversas fontes primárias e secundárias. Essas substâncias são capazes de interagir com o organismo vivo causando múltiplas alterações que podem gerar graves consequências em populações, comunidades ou ecossistemas, dependendo do grau de contaminação e tempo de exposição.

Vários são os parâmetros biológicos que podem estar alterados como consequência da interação entre o agente químico e o organismo; entretanto a determinação quantitativa destes parâmetros usados como indicadores biológicos ou biomarcadores, só é possível se existir correlação com a intensidade da exposição e/ou o efeito biológico da substância. Desta forma, o biomarcador compreende toda substância ou seu produto de biotransformação, assim como qualquer alteração bioquímica, cuja determinação nos fluidos biológicos, tecidos ou ar exalado, avalie a intensidade da exposição e risco à saúde (AMORIM, 2003).

Biomarcadores são hoje definidos como sendo respostas biológicas adaptativas a estressores, evidenciadas por alterações bioquímicas, celulares, histológicas, fisiológicas ou comportamentais e são comumente usados como indicadores bioquímicos, fisiológico, e histológicos de exposição à xenobióticos ou de efeitos de contaminantes químicos. FOSSI & LEONZIO (1993) também ampliaram a definição (e conseqüentemente o uso de biomarcadores) proposta pela *National Academy of Sciences*, definindo o que propuseram chamar de biomarcadores ecotoxicológicos, como variações bioquímicas, celulares, fisiológicas ou comportamentais que possam ser medidas em amostras de tecidos ou fluídos orgânicos, em organismos ou populações, que possam evidenciar exposição ou efeitos de um ou mais poluentes químicos ou radiações.

DE CAPRIO (1997) definiu biomarcador como um indicador biológico que evidencia efeito resultante da exposição a um agente estressor, que pode ser interpretado como evento adaptativo não patogênico, ou como uma séria alteração de um evento funcional, dependendo da toxicocinética e do mecanismo de ação do agente estressor (JESUS & CARVALHO, 2008).

Os biomarcadores podem ser classificados como de **exposição, efeito ou suscetibilidade**.

- Os biomarcadores de exposição referem-se à exposição de um organismo a um xenobiótico (ex. metais e seus compostos, substâncias químicas) bem como seus metabólitos. Essas espécies químicas são determinadas em tecidos ou fluidos biológicos e suas concentrações podem refletir a intensidade da exposição. Outros autores classificam os biomarcadores de exposição como sendo alterações biológicas mensuráveis que evidenciam a exposição dos organismos a um poluente, estabelecendo uma ligação entre a exposição externa e a quantificação da exposição interna.
- Os biomarcadores de efeitos, em geral, não são específicos em relação aos agentes estressores e não fornecem informação sobre a sua natureza, mas são característicos da ocorrência de um estresse que poderá ser reversível tão logo cesse a ação do agente estressor. Podem ser usados para documentar as alterações pré-clínicas ou efeitos adversos à saúde, decorrentes da exposição e absorção do contaminante químico. Desta forma, a ligação dos biomarcadores entre exposição e efeitos contribui para a definição da relação dose-resposta.
- Os biomarcadores de suscetibilidade podem ser definidos como indicadores de processos que causam variações de respostas ao longo do tempo e entre exposição e efeito (BARRETT *et al.* 1997), determinando condições como: indivíduo sadio, compensação do metabolismo, perturbação das funções, alterações morfológicas e morte. Estas condições aumentam a taxa de transição entre esses dois extremos (exposição e efeito). Permitem elucidar o grau de resposta da exposição provocada nos indivíduos.

Alguns autores (FOSSI & LEONZIO, 1993) defendem outra classificação que incluiria, além dos citados, os biomarcadores de exposição e efeito, que além de indicarem a ocorrência de exposição a determinados poluentes, podem ligar, com especificidade, essa exposição ao efeito evidenciando, de modo a caracterizá-lo.

O estudo dos biomarcadores é uma ferramenta de avaliação do efeito tóxico de substâncias poluentes em ecossistemas aquáticos, que através do desenvolvimento e aplicação de técnicas de exposição ou efeito em três níveis de complexidade (individual, celular e molecular), tornando possível a elucidação da relação causa-efeito e dose-efeito na avaliação de risco à saúde.

Existem biomarcadores celulares, moleculares e ao nível do indivíduo. As duas características mais importantes dos biomarcadores são: a) permitem identificar as interações que ocorrem entre os contaminantes e os organismos vivos; b) possibilitam a mensuração de efeitos subletais. Esta última característica permite pôr em prática ações remediadoras ou, melhor ainda, ações preventivas. Daí a importância e o interesse atual de incorporação da análise de biomarcadores em programas de avaliação da contaminação ambiental.

Biomarcadores em peixes são considerados importantes ferramentas de avaliação da qualidade ambiental. O emprego de parâmetros citogenotóxicos, principalmente em organismos aquáticos como forma de avaliação da qualidade ambiental, permite avaliar o efeito dos poluentes no meio hídrico, bem como alterações de seu potencial tóxico ou genotóxico após interação com o ambiente (JESUS & CARVALHO, 2008).

Programas de monitoramento ambiental têm recomendado o uso de biomarcadores para detecção de danos causados por contaminantes, tornando possível a observação precoce dos efeitos em organismos, antes da ocorrência de danos irreversíveis (DE CAPRIO, 1997).

1.7 Utilização de peixes na avaliação da qualidade ambiental

Os peixes constituem um grupo de grande importância nas avaliações de toxicidade ambiental, pois além de estarem presentes em vários ambientes e apresentarem ampla distribuição geográfica, participam ainda, de diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar, sendo considerados excelentes modelos biológicos de estudo (RODRIGUES, 2003).

Diferentes espécies de peixes podem ser utilizadas, levando-se em consideração características como mobilidade e comportamento nutricional, que poderão influenciar de forma direta e indireta as exposições destes organismos aos contaminantes presentes no ambiente, que podem estar retidos no sedimento ou disponibilizados para a coluna d'água por processos de dragagem, navegação, entre outros.

Dentre os estudos que utilizam peixes como biomarcadores, podemos citar RAMOS *et al.* (2005), RODRIGUES (2006) e GUILHERME *et al.* (2008), os quais utilizam como matriz de análise o sangue de peixes como biomarcador de exposição ao mercúrio (Hg). A determinação de uma espécie química em sangue de um determinado organismo está associada ao fato deste refletir uma exposição recente àquele contaminante (RAMOS *et al.*, 2005; MERGLER *et al.*, 2007). Assim, esta abordagem pode ser uma fonte de informação para avaliar a qualidade do meio e encontrar padrões seguros à biota (FURLAN, 2010).

A distribuição de metais e metalóides nos órgãos dos peixes resulta da ação e interação entre três fatores ecotoxicológicos: 1) condição de exposição, a importância da rota de entrada (água/ingestão da presa) e forma química do metal ou metalóide; 2) características físico-químicas de biótopos (água e compartimento do sedimento), que afetam a especiação química do metal ou metalóide, bioacumulação e também funções fisiológicas e bioquímicas do organismo; 3) propriedades estruturais e funcionais de diferentes espécies de peixes que poderia afetar as barreiras biológicas e o mecanismo de excreção/depuração do peixe.

Desta forma, torna-se imprescindível o estudo químico das concentrações de metais e metalóides nos biótopos e em espécies aquáticas de hábitos alimentares diferenciados, uma vez que esses elementos metálicos, além de se bioacumularem, também se biomagnificam ao longo das cadeias alimentares, ou seja, os organismos do topo da cadeia têm concentrações mais elevadas do que aqueles do início da cadeia (JESUS & CARVALHO, 2008).

1.8 Peixes da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape

Existem ao longo das bacias hidrográficas, diferentes tipos de habitats, cada qual com suas características físicas, químicas e biológicas, que são influenciados por vários fatores, interagindo com o tipo de substrato, topografia, correnteza e organismos (PRINGLE *et al.*,

1988; LEONEL, 1989). Este conceito leva em conta a heterogeneidade existente ao longo do curso d'água de cada habitat, reagindo como um todo dentro do ecossistema e consequentemente na distribuição dos organismos, principalmente peixes. A heterogeneidade ambiental é um fator presente nos ecossistemas aquáticos e determinante na estrutura das comunidades de peixes.

As comunidades de peixes, pertencentes à Bacia Hidrográfica do rio Ribeira de Iguape e ao complexo Estuarino-Lagunar de Iguape e Cananéia possuem características distintas devido à heterogeneidade ambiental da região. Ao longo da bacia se encontra uma infinidade de ecossistemas envolvendo rios, riachos, brejos, várzeas, mangues, estuários e restingas, disponibilizando vários tipos de habitats. Estas comunidades podem ser descritas próximas a região costeira, como comunidades que se deslocam das águas marinhas para as águas salobras, podendo ser encontradas nos estuários e manguezais, muitas das espécies sobem o canal na época da reprodução e outras vêm à procura de recursos, e se adaptam ao local. Nas áreas de várzeas as comunidades são periódicas, pois estão sujeitas a inundações nas épocas de cheia, mas esses sistemas são muito produtivos servindo de berçários para várias espécies. Nos rios mais largos e mais profundos, costumam-se encontrar comunidades de peixes maiores e mais abundantes, devido à sedimentação do leito e disponibilidade de alimento. Já em riachos de cabeceira as comunidades são menores, encontrando espécies adaptadas a viver em locais lóticos, porém rasos, estas espécies quase sempre são encontradas junto às rochas. Além disso, são encontradas ao longo da bacia hidrográfica do rio Ribeira do Iguape, espécies de peixes exóticas que escapa das pisciculturas da região invadindo os rios, podendo causar impactos nas comunidades nativas (SOUZA & BARRELLA, 2009).

No estado de São Paulo existem cerca de 391 espécies de peixes, o que corresponde a aproximadamente 15% do total estimado para todo o território brasileiro. Desse total, 260 espécies ocorrem na bacia hidrográfica do Alto Paraná, 97 no Ribeira de Iguape, 71 no Paraíba do Sul e 57 na bacia Litorânea. Algumas espécies podem ocorrer em duas ou mais bacias diferentes (OYAKAWA & MENEZES, 2011).

Os peixes podem ser classificados de acordo com o seu modo de vida, como os peixes pelágicos, que vivem em águas abertas, peixes bênticos ou demersais, que vivem sobre o fundo ou próximo dele, sendo assim existe uma íntima relação entre sua forma, estrutura

corporal, fisiologia e o ambiente em que ele vive, sua ecologia alimentar e comportamento (LOWE-MOCCONNELL, 1999).

Descrevem-se a seguir, os exemplares de peixes, pertencentes à bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, que foram capturados e coletados o sangue para a determinação dos metais em estudo no presente trabalho. A classificação destes exemplares de peixes teve a contribuição do Professor Dr. Osvaldo T. Oyakawa do Museu de Zoologia da USP, que possui ampla experiência na catalogação das espécies de peixes de rios e riachos da Mata Atlântica, com varias publicações sobre o tema (OYAKAWA *et al.*, 2006; MENEZEZ *et al.*, 2007; OYAKAWA & MENEZES, 2011).

1.8.1 Cascudo



Figura 1.4 - Peixe Cascudo

- Nome científico: *Hypostomus interruptus* (Miranda Ribeiro, 1918)
- Distribuição geográfica: Espécie endêmica da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape
- Habitat e comportamento: Tem preferência por ambientes com pouca correnteza e com fundo de areia ou cascalho, de hábito alimentar detritívoro, alimentando-se de algas e substratos orgânicos.
- Caracterização: Possuem o corpo revestido por placas ósseas em várias séries, boca orientada ventralmente e forma de ventosa, corpo com quatro largas faixas marrom-escuras transversais, as duas primeiras na região da nadadeira dorsal, a terceira entre a dorsal e a adiposa e a última na região do pedúnculo caudal.

1.8.2 Acará



Figura 1.5 - Peixe Acará

- Nome científico: *Geophagus brasiliensis* (Quoy & Gaimard, 1824)
- Distribuição geográfica: Espécie endêmica do rio Ribeira de Iguape
- Habitat e comportamento: É encontrado em quase todos os tipos de ambientes, desde lóticos até lênticos. Alimenta-se de invertebrados que encontra revolvendo o substrato. Apresenta dimorfismo sexual, sendo o macho maior do que a fêmea e, durante a época de reprodução, desenvolve uma protuberância acentuada na cabeça.
- Caracterização: Espécie facilmente reconhecida pela faixa negra transversal que corta a órbita. Apresenta ainda uma mancha negra na região mediana do corpo e várias manchas azul-metálicas espalhadas pelo corpo, principalmente sobre o opérculo.

1.8.3 Mandi



Figura 1.6 - Peixe Mandi

- Nome científico: *Pimelodus maculatus* (Lacépède, 1803).
- Distribuição geográfica: Bacias dos rios Ribeira de Iguape, Paraná e São Francisco.
- Habitat e comportamento: Habita preferencialmente os rios de planície, em trechos de maior porte da Bacia do Ribeira, sendo bastante raro nos riachos, alimenta-se de insetos aquáticos e suas larvas (onívoro), procurando-os ativamente no substrato, principalmente no período noturno e no crepúsculo. Apresenta tendência piscívora.
- Caracterização: Apresenta o colorido de fundo do corpo amarelado no dorso e nas laterais e, branco na parte inferior. Apresenta ainda cerca de quatro fileiras longitudinais de pequenas manchas arredondadas de cor marrom-escuras ao longo do corpo. Os espinhos das nadadeiras peitoral e dorsal são duros e pungentes.

1.8.4 Pito



Figura 1.7 - Peixe Pito

- Nome científico: *Rineloricaria* sp (Miranda Ribeiro, 1911)
- Distribuição geográfica: Bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape.
- Habitat e comportamento: Pode ser encontrado em ambientes de corredeiras, fixado nas rochas e troncos, como também em remansos com fundo arenoso, onde fica enterrado sob a areia. Possui atividade alimentar diurna e noturna e se alimenta de algas e detritos orgânicos.
- Caracterização: O caráter mais marcante do gênero é a presença de um sulco na parte posterior dos olhos. O focinho pontiagudo, também, auxilia na identificação, o pedúnculo caudal bastante alongado e o espinho superior da nadadeira caudal dos machos continuando-se num longo filamento.

1.8.5 Nhundiá



Figura 1.8 - Peixe Nhundiá

- Nome científico: *Rhamdia quelen* (Quoy & Gaimard, 1824)
- Distribuição geográfica: Bacia do rio Ribeira do Iguape, sul do México até a Argentina.
- Habitat e comportamento: Possui hábitos crepusculares, noturnos e bentônicos, preferindo habitats com fraca correnteza e fundo com substrato mais fino associado com rochas. Alimenta-se de insetos terrestres e aquáticos, além de peixes como os lambaris e guarús.
- Caracterização: Podem apresentar inúmeros pontos cinza-escuros distribuídos sobre o dorso e a lateral do corpo. Outras características são o barbilhão maxilar bastante alongado, atingindo a base da nadadeira caudal, e a nadadeira adiposa também bastante longa, iniciando-se no final da nadadeira dorsal e terminando no pedúnculo caudal.

1.8.6 Curimbatá



Figura 1.9 - Peixe Curimbatá

- Nome científico: *Prochilodus lineatus* (Valenciennes, 1836)
- Distribuição geográfica: Espécie exótica da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, amplamente distribuída nas bacias dos rios Paraná, Paraguai e no rio Paraíba, leste do Brasil.
- Habitat e comportamento: Espécie adaptada a ambientes lênticos de hábito alimentar detritívoro, alimenta-se de pequenos invertebrados e matéria orgânica em decomposição, existente no fundo do rio; realiza migração reprodutiva.
- Caracterização: Apresentam corpo alto e comprido, podendo alcançar 80 cm de comprimento.

1.8.7 Sagüiru



Figura 1.10 - Peixe Sagüiru

- Nome científico: *Cyphocharax santacatarinae* (Fernandez-Yepe, 1948)
- Distribuição geográfica: Bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape e os rios costeiros do Paraná e Santa Catarina.
- Habitat e comportamento: Ocorre em ambientes lênticos de rios, riachos e lagoas. Alimenta-se de matéria orgânica em decomposição depositada no fundo desses ambientes, sendo, por este motivo, conhecido também como peixes iliófagos.
- Caracterização: Espécie facilmente reconhecível pela total ausência de dentes na boca, corpo achatado. Outra característica conspícua é a presença de uma mancha escura na base da nadadeira caudal.

1.8.8 Tajibucu



Figura 1.11 - Peixe Tajibucu

- Nome científico: *Oligosarcus hepsetus* (Cuvier, 1817)
- Distribuição geográfica: Rio Ribeira de Iguape e rios costeiros entre Rio de Janeiro e Santa Catarina.
- Habitat e comportamento: Espécie de hábito diurno e crepuscular. Possui boca voltada para frente, é carnívoro e persegue ativamente outros peixes dos quais se alimenta.
- Caracterização: Espécie é facilmente reconhecida por possuir nadadeira caudal furcada e seus lobos, superior e inferior, coloridos de vermelho. Possui ainda o focinho bastante alongado, com olhos e dentes caninos bastante grandes. As escamas são bastante pequenas e se desprendem facilmente do corpo.

1.8.9 Lisbão (Joaninha)



Figura 1.12 - Peixe Lisbão (Joaninha)

- Nome científico: *Crenicichla* sp
- Distribuição geográfica: Espécie endêmica da Bacia do Rio Ribeira de Iguape
- Habitat e Comportamento: Encontrada frequentemente nos remansos dos rios e nos poços, onde fica próxima a margem, escondida sob as rochas e galhos caídos no rio. É uma espécie piscívora, persegue ativamente as presas. Constrói ninhos e cuida dos ovos e filhotes.
- Caracterização: A espécie se destaca por apresentar o corpo alongado e um pouco comprido. Possui uma larga faixa negra longitudinal que percorre todo o corpo, desde a ponta do focinho até o final do pedúnculo caudal. Apresenta nadadeira dorsal muito comprida.

1.9 Objetivos

Este trabalho teve por objetivo investigar a presença e o nível de concentração dos metais cádmio (Cd) e chumbo (Pb) e do metalóide arsênio (As), na água, no sedimento e na biota (sangue de peixe) do sistema aquático do Rio Ribeira de Iguape e afluentes, possibilitando um diagnóstico ambiental que vise medidas de controle e monitoramento da região com relação à contaminação por estes elementos metálicos.

1.9.1 Objetivos Específicos

- A determinação As, Cd e Pb, nas amostras de água, sangue de peixe e sedimento, por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite com Aquecimento Eletrotérmico (GF ET AAS);
- A caracterização química das amostras de sedimento quanto a ocorrência dos elementos maiores (Ca, Fe, K e Na), traço (As, Ba, Br, Co, Cs, Hf, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U, Zn) e terras raras (La, Ce, Eu, Nd, Sm, Lu, Tb e Yb), pela técnica de Análise Instrumental por Ativação Neutrônica (INAA);
- Comparação dos valores obtidos no presente estudo com os valores orientadores do UCC (*Upper Continental Crust*);
- Cálculo do Fator de Enriquecimento (FE) e do Índice de Geoacumulação (IGeo) para as amostras de sedimento;
- Comparação dos resultados obtidos para As, Cd e Pb no sedimento com os valores guia do *Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME)*, TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*) adotados pela CETESB e pela resolução CONAMA 454/2012 (2012);
- Comparação dos dados obtidos no presente estudo com outros trabalhos realizados na região e publicados na literatura.

CAPÍTULO 2

2. TÉCNICAS ANALÍTICAS

2.1 Introdução

O crescente interesse relativo à análise de elementos traço em amostras ambientais e biológicas, principalmente com o intuito de se estimar o impacto destas concentrações no meio ambiente, principalmente no sistema aquático, ocasionou um substancial processo no aprimoramento de técnicas de análise para se determinar as concentrações destes elementos em diferentes matrizes. Em virtude da alta toxicidade apresentada por alguns elementos, geralmente em concentrações na faixa de microgramas por quilograma para alguns organismos aquáticos, o desenvolvimento (ou redescobrimto) de vários métodos, técnicas e procedimentos analíticos foram realizados nos últimos 40 anos, com o objetivo, entre outros, de melhorar os limites de detecção disponíveis (NORDBERG *et al.*, 2007; SROGI, 2008). Um exemplo desta evolução foi a substituição da atomização com chama, na espectrometria de absorção atômica, por atomizadores eletrotérmicos, bem mais sensíveis. Assim, embora usando os mesmos princípios do método, a nova técnica reduziu os valores do limite de detecção e abriu um largo campo para o estudo da atomização e sua aplicabilidade. (WELZ & SPERLING, 1999). Outro exemplo foi a evolução do ICP óptico para o ICP massa. Ambos os métodos convivem, hoje em dia, com seus campos de aplicação, mas não resta dúvida quanto ao salto de sensibilidade e de limites de detecção obtido pelo último (SEIXAS, 2008).

2.2 Considerações teóricas sobre as técnicas analíticas utilizadas no presente trabalho

A literatura cita que, dentre as técnicas analíticas atualmente empregadas para a determinação de elementos traço, na faixa de sub-microgramas, em amostras ambientais e biológicas, as mais utilizadas são: a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (NORDBERG *et al.*, 2007; SROGI, 2008; POZEBON *et al.*, 2008), a

espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (NORDBERG *et al.*, 2007; SROGI, 2008, AMORIM *et al.*, 2008); a análise por ativação neutrônica (NAA) (KUCERA, 2007; NORDBERG *et al.*, 2007; SROGI, 2008) e a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com aquecimento eletrotérmico (ET GF AAS) (NORDBERG *et al.*, 2007; AMORIM *et al.*, 2008; SROGI, 2008).

Diversos métodos analíticos instrumentais são aplicados para a determinação de metais em matrizes biológicas e de caráter ambiental. Neste trabalho empregamos a Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite com Aquecimento Eletrotérmico (ET GF AAS) e a Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA).

2.2.1 Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite com Aquecimento Eletrotérmico (ET GF AAS)

2.2.1.1 Aplicações da técnica de ET GF AAS

O conceito de atomização eletrotérmica foi introduzido pelo russo Boris V. L'vov em 1959, mas tornou-se bem conhecido a partir de uma publicação de 1961 (L'VOV, 1961). Naquele trabalho, a amostra era depositada na superfície de um eletrodo móvel de grafite e, em seguida, introduzida em um tubo de grafite (Figura 2.1) revestido com uma folha de tântalo, o qual era aquecido eletricamente. Este sistema possibilitava a atomização da amostra numa única etapa, fornecendo uma nuvem atômica mais concentrada e, dessa maneira, uma melhor sensibilidade era alcançada, com menor consumo da amostra. (TAVARES, 2010)

Todas as aplicações analíticas modernas da espectrometria de absorção atômica tiveram origem a partir de trabalhos publicados no final da década de 50, que propuseram pela primeira vez o uso dessa técnica para análises químicas. Marcando, em 2005, o aniversário de 50 anos de existência destas publicações, deve-se reconhecer que o uso da espectrometria de absorção atômica muito contribuiu para o progresso científico. Neste meio século de aplicações, a confiabilidade e, principalmente, a economia apresentada por essa técnica foram os dois aspectos mais importantes para a sua utilização na determinação rotineira de concentrações traço ou sub-traço de vários elementos, em diversos tipos de matrizes,

principalmente em amostras biológicas e ambientais (NORDBERG *et al.*, 2007; SROGI, 2008; AMORIM *et al.*, 2008).

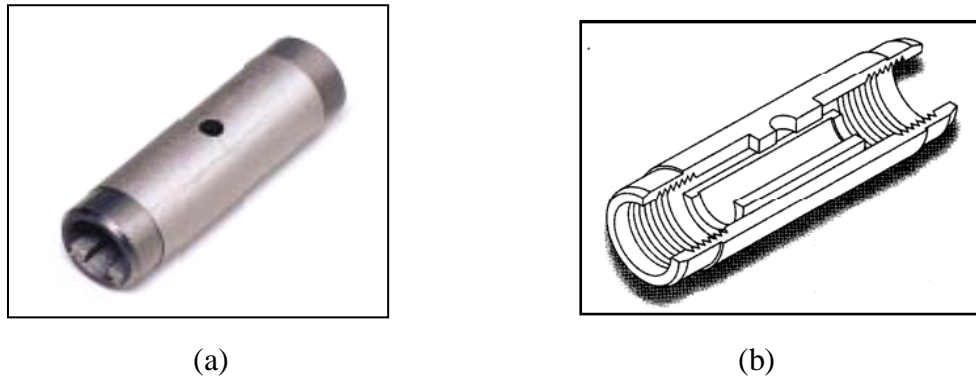


Figura 2.1 - Tubo de grafite com plataforma de L'vov (a) e representação de sua secção transversal (b)

Cerca de 70 diferentes elementos têm sido determinados por métodos de absorção atômica, incluindo os elementos terras-raras mais comuns. A aplicação direta da técnica é limitada aos metais e semi-metais embora, por princípio, ela também possa ser aplicada a ametais, sendo este o caso do fósforo (SEIXAS, 2008).

Devido a sua simplicidade e baixo custo de operação, a ET GF AAS atraiu elevado interesse, mostrado principalmente, pelo crescente número de publicações a partir da década de 60. Este interesse ficou mais evidenciado pela quantidade de laboratórios que adquiriram o equipamento, notadamente os laboratórios industriais.

A Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite com aquecimento Eletrotérmico (ET GF AAS) é amplamente utilizada na determinação de traço de metais nas mais variadas matrizes, por ser específica, altamente sensível, rápida, confiável e possibilitar a análise de amostras sem a etapa da digestão prévia (WELS & SPERLING, 1999). A análise sem a etapa da digestão prévia da amostra por ET GF AAS oferece muitas vantagens sobre os procedimentos convencionais de abertura de amostras por via úmida ou seca, tais como, redução do tempo de preparo da amostra, eliminação de possíveis perdas do analito através de volatilização previamente à análise, eliminação de perdas devidas à retenção por resíduos

insolúveis e, finalmente, eliminação de contaminação da amostra durante seu preparo (NOMURA *et al.*, 2008).

2.2.1.2 Considerações gerais

O método de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) baseia-se na absorção da energia radiante pelas espécies atômicas neutras, não-excitadas, em estado gasoso. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma série de estreitas raias características devidas a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos. Na absorção atômica, o elemento a determinar é levado à condição de uma dispersão atômica gasosa (atomizado) através da qual se faz passar, então, o feixe de radiação de uma fonte apropriada (WELS & SPERLING, 1999). Os atomizadores mais usados em AAS são: uma chama formada pela combinação de diferentes combustíveis e oxidantes, na espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Entretanto na espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ET AAS), diferentes tipos de atomizadores eletrotérmicos são empregados, tais como o forno de grafite, na GF AAS, ou o tubo de quartzo aquecido, na espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS). Os diferentes modos de se produzir o vapor atômico (atomização) a partir da amostra são o que definem as técnicas de absorção atômica (chama, geração de hidretos, vapor frio e forno de grafite) (WELZ & SPERLING, 1999; SKOOG *et al.*, 2009).

Os componentes básicos de um espectrômetro de absorção atômica são: fonte de radiação (lâmpada de cátodo oco ou descarga sem eletrodo), forno de grafite (para gerar átomos neutros), sistema óptico para decompor a radiação e isolar o comprimento de onda de interesse (monocromador ou policromador) e detector (dispositivo que transforma a radiação não atenuada em termos de concentração do analíto) (QUINÁGLIA, 2006).

A ET GF AAS é frequentemente utilizada quando o volume de amostra é pequeno e/ou as concentrações dos elementos de interesse estiverem em níveis muito baixos de concentração (em geral $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1}). As amostras aquosas, gasosas ou sólidas são introduzidas em um tubo de grafite (célula de atomização) e submetidas a um programa de aquecimento. O tubo de grafite é aquecido eletrotérmicamente até que o analíto presente na amostra seja dissociado em átomos livres e ocorra o processo de absorção atômica (QUINÁGLIA, 2006).

A atomização eletrotérmica em forno de grafite apareceu no mercado no início de 1970, sendo hoje uma técnica analítica consagrada, com excelentes limites de detecção (massas da ordem de pg e concentrações ao nível de $\mu\text{g L}^{-1}$) e ampla utilização na determinação de elementos, que ocorrem em baixas concentrações em diversos tipos de amostras, sejam elas líquidas, sólidas, em suspensão e até mesmo, gasosas (WELZ & SPERLIN, 1999; AMORIM *et al.*, 2008). As principais características desta técnica analítica são:

- **alta sensibilidade:** pois toda amostra é atomizada em um período curto e o tempo médio de permanência dos átomos no caminho óptico é maior se comparado aos da atomização;
- **pequeno volume de amostra:** permite analisar reduzido volume de amostras ou soluções de referência;
- **pré-tratamento da amostra:** a amostra é pré-tratada no próprio tubo de grafite, quimicamente e através de um adequado programa de aquecimento. Isto proporciona uma drástica minimização da etapa de manipulação e digestão da amostra, reduzindo a fonte de erros;
- **grande variedade de amostra:** a técnica permite a análise de diferentes matrizes como sangue, urina, vegetais, soro, águas tratadas, águas subterrâneas, efluentes em geral, entre outras.

O conceito de atomização eletrotérmica foi introduzido pelo russo Boris V. L'vov em 1959, mas tornou-se bem conhecido a partir de uma publicação de 1961 (L'VOV, 1961).

MASSMANN (1968) propôs um novo modelo de forno, o qual era totalmente diferente daquele inicialmente proposto por L'vov, que pudesse ser usado em laboratórios de rotina, após adaptação em aparelhos comerciais, proporcionando um grande avanço para o desenvolvimento da espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. O forno consistia de uma versão compacta do aparelho de King (50 mm de comprimento), era aquecido por efeito Joule pela aplicação de uma corrente elétrica elevada (500 A) sob baixa voltagem (10 V). Os modelos dos fornos atualmente no mercado seguem o mesmo padrão daquele proposto por Massmann (Figura 2.2). O tubo de grafite no forno de Massmann não era montado em uma câmara de argônio como no sistema proposto por L'vov, mas o tubo e os

contatos de grafite eram protegidos interna e externamente por argônio fluindo a uma vazão constante. As soluções aquosas (volume < 50 µl) eram introduzidas no tubo a partir de um pequeno orifício localizado na superfície superior do tubo. Com este forno, Massmann obteve limites de detecção cerca de 10 vezes piores do que os obtidos por L'vov. A razão desta piora era atribuída ao fluxo de gás inerte durante todo ciclo de aquecimento, inconveniência inexistente nos aparelhos modernos, pois o fluxo do gás no interior do tubo pode ser interrompido na etapa da atomização. Além disso, o aquecimento resistivo é mais lento do que o arco voltaico, utilizado por L'vov (WELZ & SPERLING, 1999).

Atualmente existem 3 tipos de tubos de grafite:

1. Tubos de Grafite de Alta Densidade
2. Tubos de Grafite Pirolítico
3. Tubos de Grafite com Plataforma

O tubo de grafite de alta densidade é bastante utilizado em várias análises com excelentes resultados. No entanto elementos como B, Ca e Mo podem reagir com o carbono do tubo fazendo com que ocorram efeitos de memória, ou seja, o elemento pode ficar preso nas cavidades do tubo apresentando falsos picos, devido à sua reatomização. Além disso, solventes orgânicos também podem penetrar no tubo diminuindo a sensibilidade e causando efeito de memória (LOBO *et al.*, 2005).

Para reduzir a porosidade do tubo de grafite, que é responsável por perdas importantes de analito durante o período de atomização e por oclusões de óxidos e carbonetos refratários, surgiram os chamados tubos de grafite pirolíticos. Como a penetração da amostra no tubo é pequena, excelentes resultados podem ser obtidos com amostras de solvente orgânico. O efeito de memória dificilmente ocorre com B, Ca, Mo e outros (TAVARES, 2010).

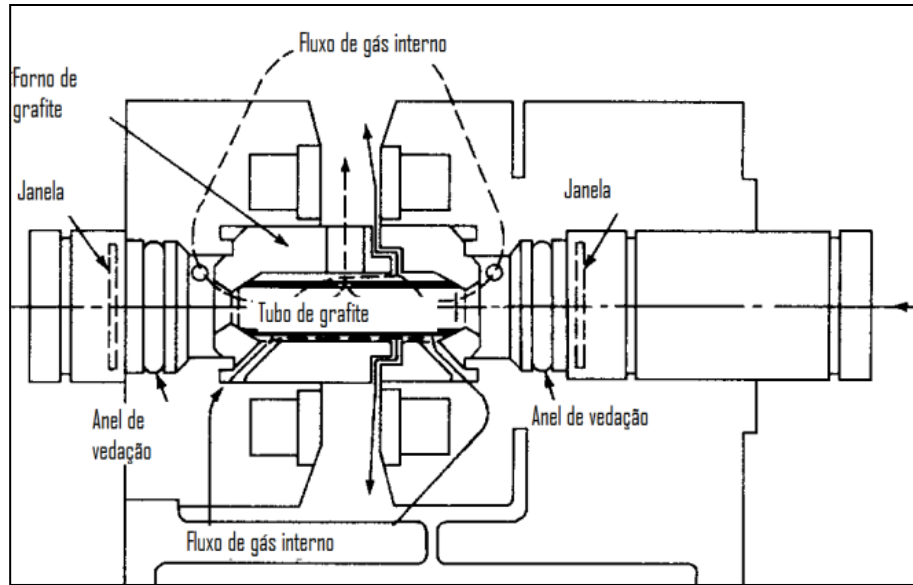


Figura 2.2 - Esquema ilustrativo de um forno de grafite (SKOOG *et al.*, 2009)

A Figura 2.3 mostra a diferença entre o caráter poroso e desordenado da eletrografite (a) e a estrutura regular do recobrimento pirolítico (b).

O terceiro tipo de tubo de grafite contém no seu interior uma plataforma, conhecida comumente como plataforma de L'vov, onde é colocada a amostra, como mostrado na Figura 2.4. A plataforma de L'vov é colocada em uma posição tal que o calor irradia as paredes do forno e a amostra é aquecida por resistividade a uma temperatura uniforme. O aquecimento excepcionalmente rápido da plataforma de menor massa, como é o caso da integrada, leva à maior eficiência de atomização e a temperaturas de atomização mais baixas, proporcionando maior tempo de vida para o tubo de grafite e menor tempo de análise. Este tipo de forno é indicado para análise de Pb e Cd (LAJUNEN, 1992)

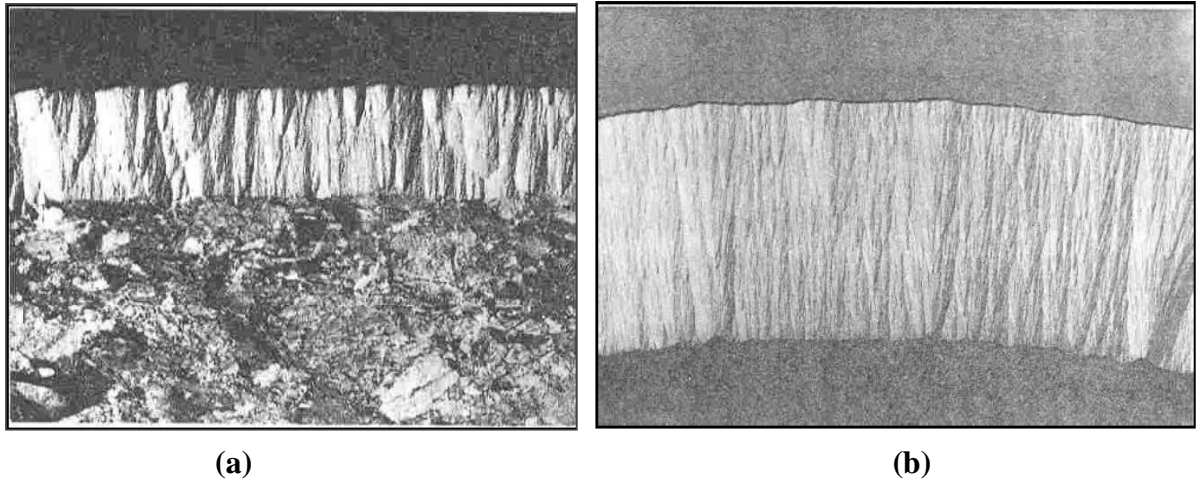


Figura 2.3 - Fotografia de uma secção do tubo de grafite de alta densidade (a) e um tubo de grafite pirolítico (b)

A injeção da amostra no interior do tubo de grafite é um processo automatizado, por meio do amostrador automático do aparelho e constitui uma etapa muito importante, que irá interferir na qualidade dos resultados. Se a posição do capilar que introduz a amostra no interior do tubo de grafite não for a correta, a reprodutibilidade e a sensibilidade obtidas não serão as melhores. A Figura 2.5 ilustra a posição correta deste capilar que, caso seja posicionado de forma incorreta, ocasionará uma má distribuição da amostra e comprometerá a uniformidade do aquecimento ou até mesmo a possibilidade de perda de analito (TAVARES, 2010).

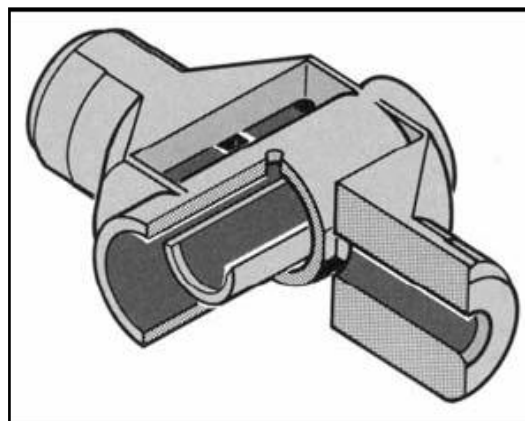


Figura 2.4 - Tubo de grafite pirolítico com plataforma integrada L'vov em secção transversal (cortesia Perkin Elmer)

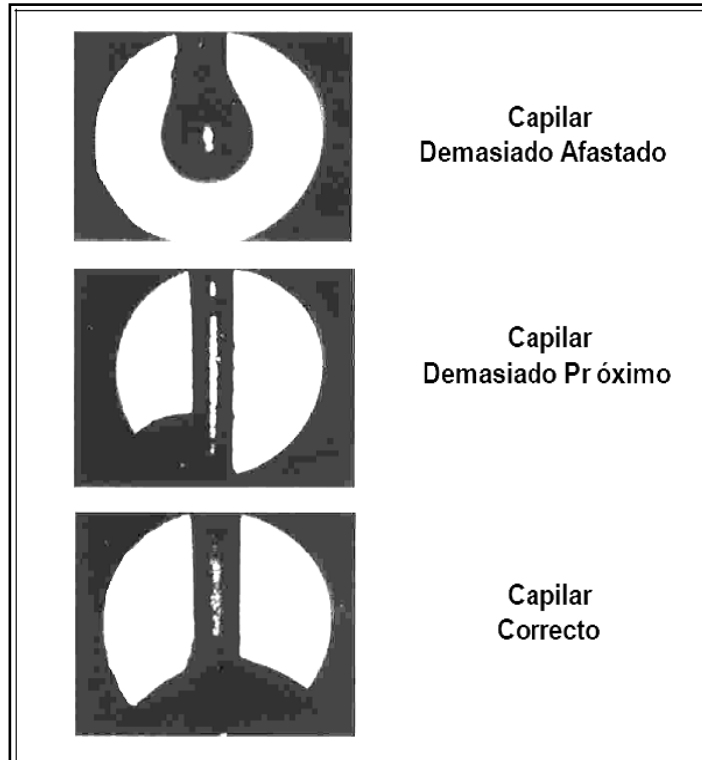


Figura 2.5 - Posicionamento do capilar no interior do tubo de grafite

A grande quantidade de métodos analíticos bem estabelecidos, a facilidade de operação do equipamento e o alto grau de automação dos espectrômetros modernos também contribuíram para a aceitação da técnica de espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com aquecimento eletrotérmico (WELS & SPERLING, 1999).

2.2.1.3 Conceito STPF (“Stabilized Temperature Platform Furnace” - Forno Plataforma com Temperatura Estabilizada)

O conceito STPF é um conjunto de condições que devem ser aplicadas, ao mesmo tempo, nas determinações por ET GF AAS, a fim de garantir determinações com medidas de absorbâncias reprodutíveis e livres de interferência no forno de grafite.

Os parâmetros da STPF incluem (MOREIRA *et al.*, 2002; KRUG *et. al.*, 2007):

- Absorbância integrada
- Atomização em tubo de grafite pirolítico com plataforma de L'vov
- Potência máxima de aquecimento
- Interrupção do fluxo de gás durante a atomização
- Utilização de modificadores de matriz e permanente
- Correção de Background Zeeman
- Software e dispositivos eletrônicos adequados para permitir a integração do sinal transiente

Absorbância integrada

A leitura do sinal de absorção atômica é feita, preferencialmente, com integração da área do pico ao invés da altura. Usando-se instrumentos com sistema de leitura suficientemente rápido (10 a 20 ms), pode-se obter o sinal real integrado. Se a amostra é totalmente atomizada, a integral da absorbância em relação ao tempo é proporcional ao número de átomos no volume de observação. Sob condições adequadas, os efeitos cinéticos que ocorrem durante a atomização, e que causam mudanças na forma e na altura do pico, deixam de ser relevantes nas medidas de absorção atômica integrando-se a área do sinal de absorbância.

Atomização em tubo de grafite pirolítico com plataforma L'vov

Os fornos comerciais que adotaram o modelo de Massmann são não isotérmicos, o que torna a análise susceptível a severas interferências. Nos fornos não isotérmicos, o aquecimento é longitudinal (Figura 2.6a), provocando maior aquecimento na parte central do tubo em relação às extremidades, sendo que as diferenças de temperatura entre o meio e a extremidade podem ser superiores a 1000 °C. Na tentativa de tornar os fornos mais isotérmicos, foi proposto o aquecimento transversal. Os eletrodos são posicionados transversalmente à direção do feixe de radiação, provocando aquecimento mais uniforme, de maneira que, no interior do tubo os gradientes de temperatura sejam mínimos (Figura 2.6b). A técnica recebeu reforço adicional quando L'vov propôs o uso de uma plataforma de grafite no interior do tubo (plataforma de L'vov) (KRUG *et al.*, 2007).

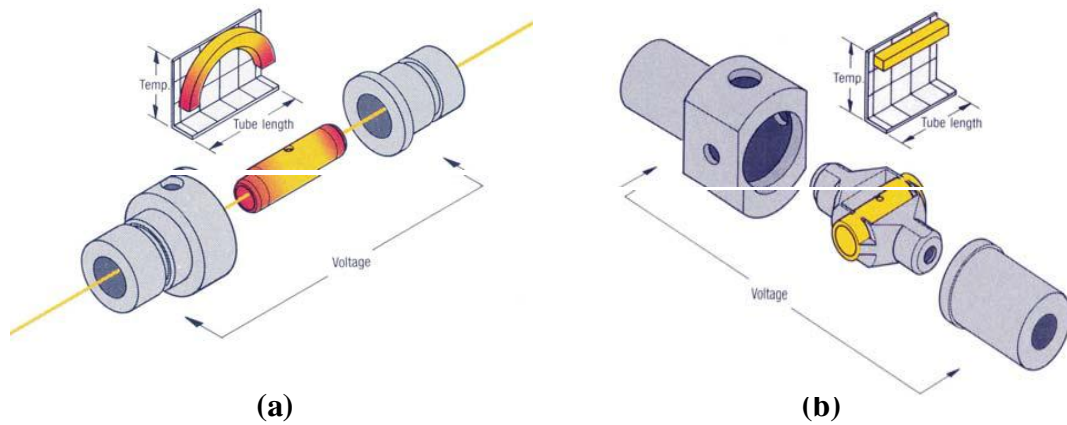


Figura 2.6 - Fornos com aquecimento longitudinal (a) e Transversal (b)

A plataforma é construída com grafite totalmente pirolítico. Devido ao reduzido contato físico entre a plataforma e a parede do tubo de grafite, o aquecimento da plataforma se dá principalmente por irradiação e pelo gás aquecido e não por condução do calor. Se o tubo de grafite é aquecido muito rapidamente na etapa da atomização, a temperatura da plataforma aumenta menos rapidamente do que a da parede do forno e tende a atingir o equilíbrio térmico com o gás interno. Na etapa de atomização, quando o interior do tubo atingiu o equilíbrio térmico, os átomos são lançados em uma atmosfera de temperatura igual ou mais quente, tempo t_3 , (Figura 2.6) do que a superfície da plataforma. O oposto ocorre quando a amostra é colocada na parede do tubo, pois na atomização, tempo t_1 , (Figura 2.7) os átomos são lançados em uma atmosfera mais fria do que as paredes do tubo.

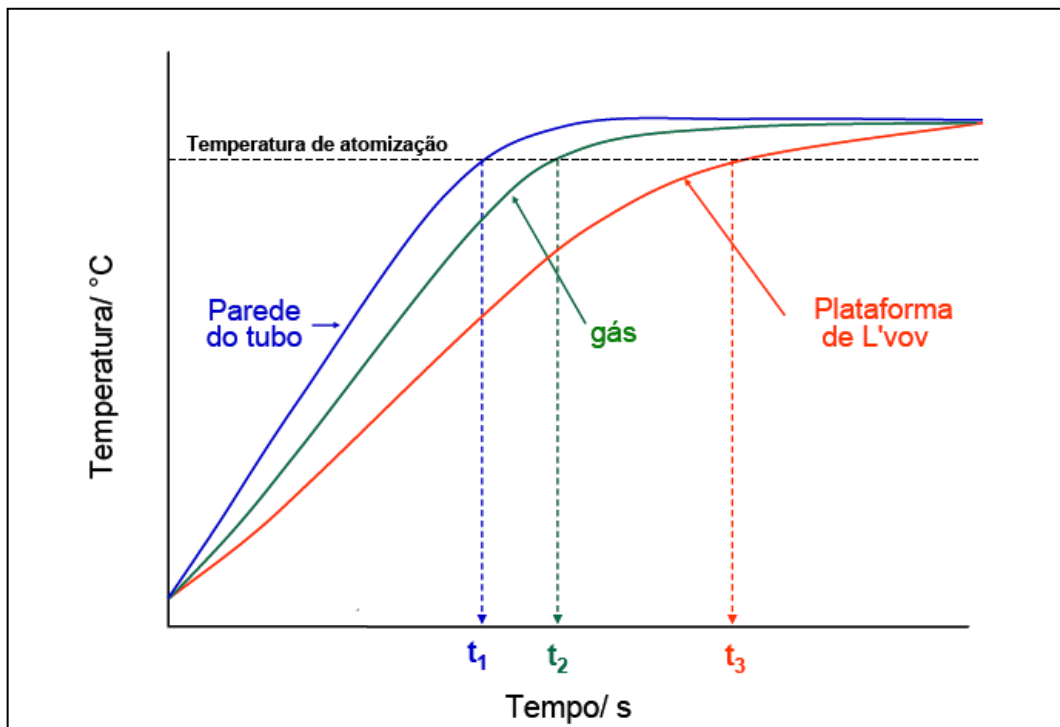


Figura 2.7 - Curvas de temperaturas da parede do tubo, do gás e da plataforma em função do tempo. (t_1 e t_3 são os tempos decorridos para atingir a temperatura de atomização a partir da parede do tubo e plataforma, respectivamente, t_2 é a temperatura do gás de proteção durante a atomização) (KRUG *et al.*, 2007)

Potência máxima de aquecimento

Para aquecer rapidamente o tubo, taxa de aquecimento maior que $2000\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$, os aparelhos modernos introduziram um sistema de aquecimento combinado, no qual primeiramente o tubo é aquecido rapidamente a uma temperatura pré-selecionada, aplicando-se uma alta corrente através do tubo. Ao atingir a temperatura desejada, o sistema de aquecimento é mudado para o aquecimento convencional controlado pela voltagem e a temperatura é mantida constante. Este sistema é chamado de rampa zero. A temperatura deve ser bem controlada, o que pode ser feito com um fotodiodo de silício pré-calibrado ou de um detector infravermelho.

Interrupção do fluxo de gás durante a atomização

Durante a atomização, para evitar a dispersão da nuvem atômica e obter a máxima sensibilidade, o fluxo de gás interno é interrompido. O gás de proteção mais utilizado é o argônio de alta pureza (> 99,996%). O gás inerte de proteção, além de evitar a combustão do grafite nas altas temperaturas dos programas de aquecimento, também arrasta para fora do tubo de grafite os vapores do solvente durante a secagem, os concomitantes vaporizados durante a pirólise e os produtos gerados na etapa de atomização. As vazões recomendadas do gás de proteção, quando utilizado, dependem do projeto do forno, e variam de 250 mL min⁻¹ a, no máximo, 3000 mL min⁻¹. O gás interno é conduzido simetricamente a partir das extremidades para o interior do tubo, saindo pelo mesmo orifício utilizado para a injeção da amostra. Deste modo, a condensação dos constituintes da amostra vaporizada nas extremidades mais frias é reduzida.

Utilização de modificadores de matriz e permanente

O desempenho de um procedimento analítico em GF AAS, com relação à seletividade, sensibilidade, precisão, exatidão e tempo de vida útil do atomizador, depende principalmente da amostra, do programa de aquecimento e do modificador químico empregados.

Os modificadores químicos promovem alterações no comportamento termoquímico do analito e da matriz, suprimindo interferências nas determinações empregando ET AAS (TSALEV & SLAVEYKOVA, 1990). Eles alteram quatro componentes do sistema analítico: o analito, a matriz, a fase gasosa e o atomizador (superfície). O primeiro requisito de um modificador é sua eficiência em estabilizar termicamente o analito durante a etapa de pirólise.

Um reagente, geralmente um sal inorgânico, é adicionado à amostra e às soluções analíticas, geralmente numa concentração diversas vezes maior do que a do elemento de interesse. O modificador pode tornar o interferente mais volátil ou o elemento a ser determinado mais refratário. Os requisitos para um bom modificador químico são: estabilização do elemento a ser determinado até a temperatura de pelo menos 1000 °C,

aplicável a tantos elementos quanto possíveis, não deve ter um efeito negativo na vida útil do tubo, deve estar disponível em alta pureza e não deve provocar radiação de fundo alta.

Existem dois tipos de modificação química: 1) modificação química convencional, onde o modificador está presente em solução e é adicionado antes, depois ou conjuntamente com a amostra, 2) modificação química permanente, na qual o modificador é impregnado, previamente, na superfície da plataforma ou na parede do forno de grafite (FROES *et al.*, 2006).

Corretor de radiação de fundo Zeeman

As interferências espectrais ocasionadas pela sobreposição de linhas atômicas são raras e não constituem um problema sério em absorção atômica. Por outro lado, a absorção da radiação da fonte por bandas moleculares de concomitantes volatilizados e o espalhamento da radiação por partículas sólidas no volume de absorção, que constituem a “absorção de fundo” (também chamada de “perda de radiação não específica” ou “atenuação de fundo”), são freqüentes no forno de grafite e geram erros positivos, quando não são corrigidos.

Um dos métodos instrumentais mais eficientes que corrigem o fundo, ao mesmo tempo em que é registrado o sinal de absorção atômica, baseiam-se no efeito Zeeman. Este efeito consiste na aplicação de um campo magnético a átomos que estão emitindo ou absorvendo, com o conseqüente desdobramento das linhas, foi descoberto em 1897 por Zeeman. Este efeito é utilizado em espectrômetros de absorção atômica para a correção do fundo. No caso mais simples, chamado de efeito Zeeman normal, a linha se subdivide em três componentes: a componente π com 50 % de intensidade e duas componentes σ ($\sigma+$ e $\sigma-$) de maior e menor energia respectivamente, com 25% da intensidade cada uma delas (Figura 2.8).

Além da subdivisão, resulta ainda que as componentes são polarizadas. A polarização depende da direção das linhas de fluxo do campo magnético em relação à direção do observador. Se o campo magnético for aplicado perpendicularmente ao feixe de radiação (efeito Zeeman transversal), a componente π é polarizada paralelamente às linhas de fluxo do campo magnético, enquanto que as componentes σ são polarizadas perpendicularmente às linhas do campo. Se o campo magnético for aplicado paralelamente ao eixo óptico, chamado

de efeito Zeeman longitudinal, a componente π não aparece e as componentes σ são polarizadas circularmente com 50% de intensidade cada uma.

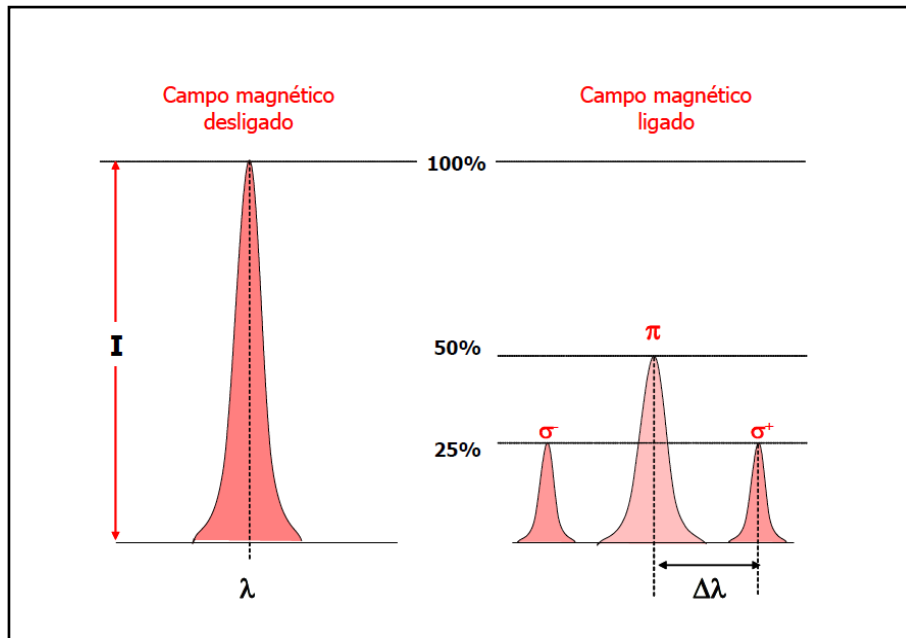


Figura 2.8 - Representação esquemática de emissão atômica por população de átomos gasosos na ausência e na presença de campo magnético transversal à direção do feixe de radiação (KRUG *et al.*, 2007)

Pode-se ainda usar um campo magnético alternado ou um campo magnético constante gerado por um ímã permanente ou um eletroímã de corrente constante. Para discriminar as componentes π e σ usa-se um policromador, que pode ser prisma ou um filtro de dupla refração. Dependendo da posição do polarizador este deixará passar a radiação polarizada na direção paralela ou na direção perpendicular ao campo magnético. Se o campo for alternado, uma leitura será realizada com o ímã ligado e outra com o ímã desligado, e o polarizador é fixo (Figura 2.9). Se o campo magnético é constante, o polarizador é rotatório. Para o efeito Zeeman longitudinal, não há necessidade de um polarizador, já que a(s) componente(s) π não existe para o detector (Figura 2.10). Combinando as várias possibilidades, existem oito configurações possíveis para a aplicação do efeito Zeeman em AAS, das quais quatro configurações permitiriam correções de fundo. Destas quatro, atualmente duas configurações são usadas em espectrômetros comerciais: efeito Zeeman longitudinal inverso ou Zeeman transversal inverso com polarizador fixo.

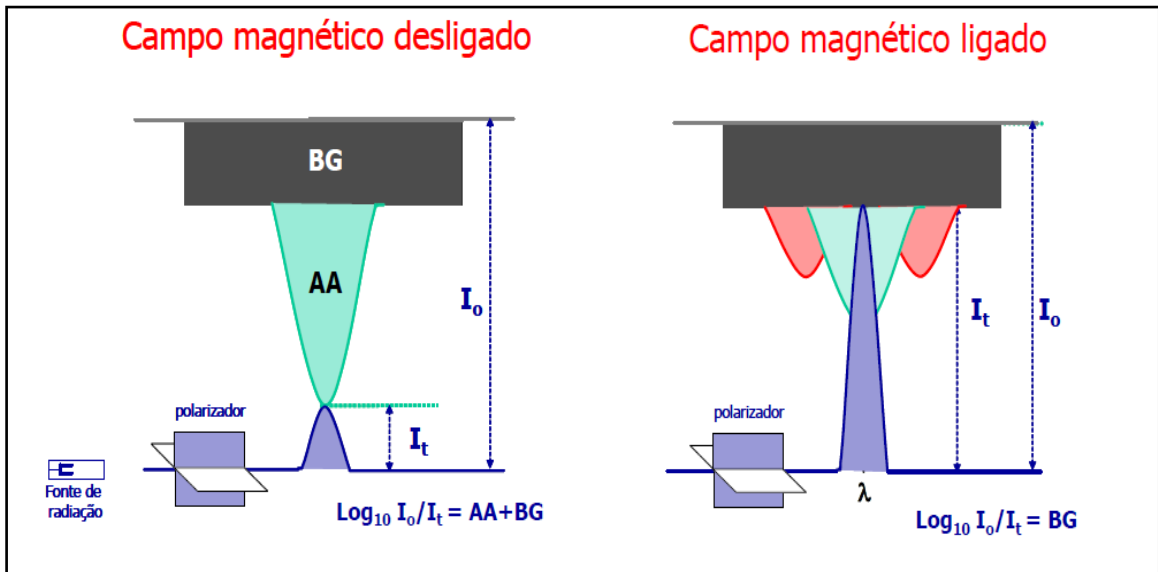


Figura 2.9 - Princípio da correção de fundo com efeito Zeeman transversal inverso e campo magnético alternado. Com o campo desligado medem-se AA+BG e com o campo ligado somente BG (KRUG *et al.*, 2007)

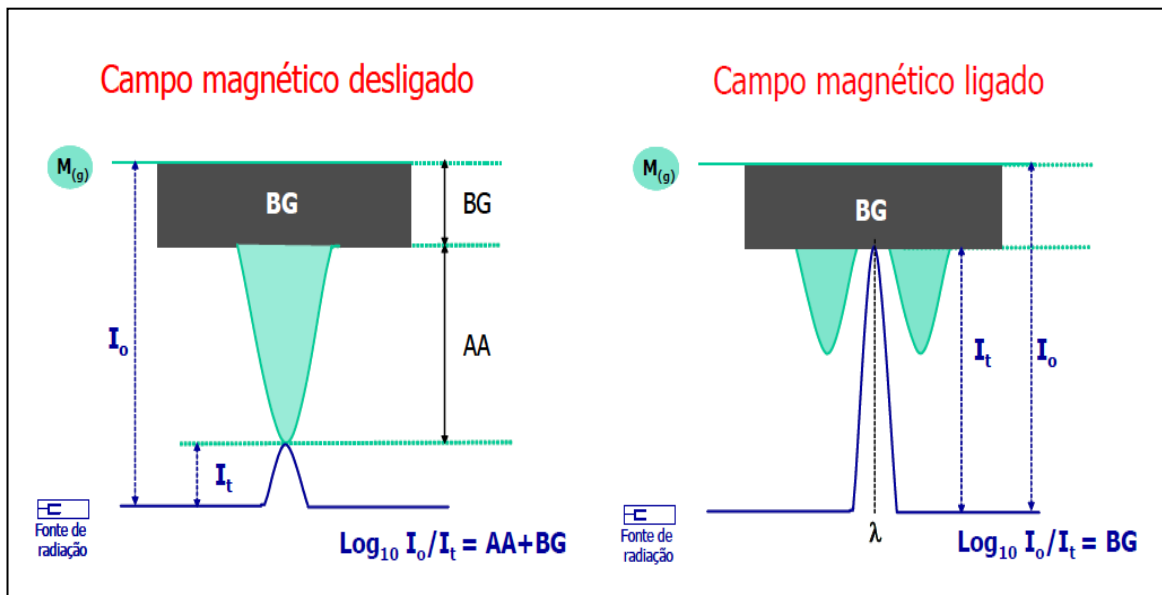


Figura 2.10 - Princípio da correção de fundo com efeito Zeeman longitudinal inverso e campo magnético alternado. Com o campo desligado medem-se AA+BG e com o campo ligado somente BG (KRUG *et al.*, 2007)

2.2.1.4 Programa de aquecimento do forno de grafite

A atomização adequada da amostra num forno de grafite requer um programa de aquecimento do forno. O programa de temperaturas escolhido depende do elemento a determinar e da matriz da amostra. Um programa de aquecimento, geralmente, envolve quatro etapas principais (Figura 2.11).

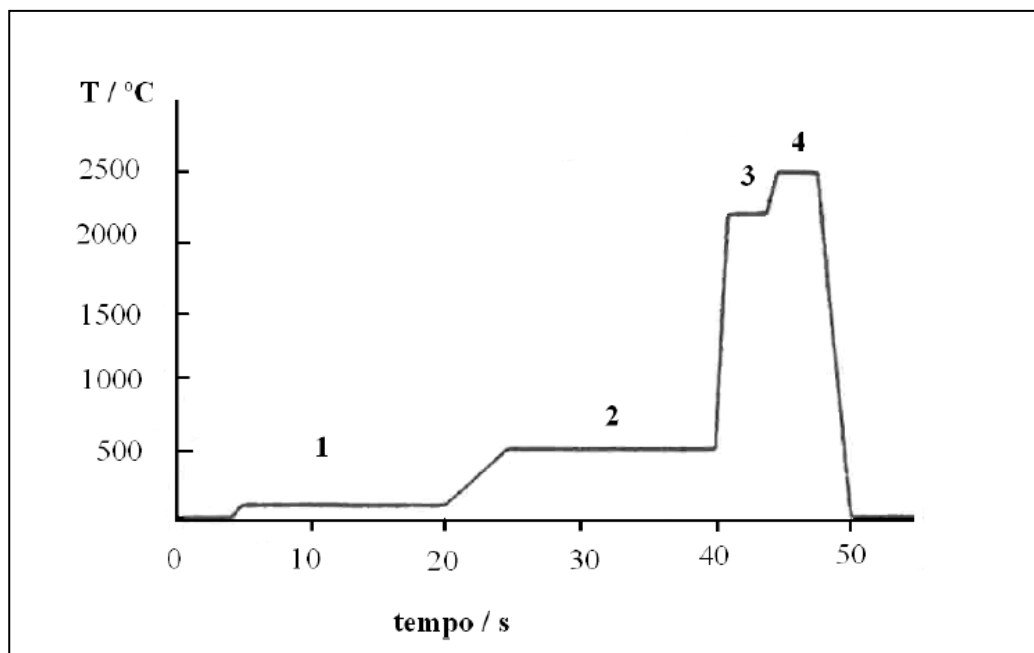


Figura 2.11 - Gráfico de um programa de aquecimento de um forno de grafite (1 - secagem, 2 – pirólise, 3 - atomização, 4 – limpeza)

- **Secagem** – O principal objetivo desta fase é a secagem da amostra pela remoção do solvente que é conseguido com um aquecimento a temperaturas superiores ou próximas das temperaturas de ebulição do solvente. Este aquecimento não pode ser brusco, dado que a amostra pode ser espalhada pelo tubo, com implicações diretas na diminuição de sensibilidade e reprodutibilidade dos resultados. Assim, por vezes, são usadas rampas de aquecimento, sendo selecionado o tempo necessário para secar lentamente o solvente.
- **Pirólise** – Etapa empregada para eliminar componentes orgânicos e inorgânicos da matriz, sem perder o elemento a ser determinado (analito) e

que, portanto, depende da matriz e do analito. Para tal, tenta-se atingir a máxima temperatura possível sem eliminar o analito. Pode-se dizer que a etapa de pirólise é a etapa de separação térmica entre o analito e concomitantes, sendo que a temperatura empregada é criticamente dependente do comportamento termoquímico das espécies químicas envolvidas.

- **Atomização** – Etapa em que são gerados os átomos no estado fundamental. A temperatura de atomização varia de elemento para elemento e deve ser suficientemente alta para gerar a nuvem atômica no menor tempo possível, mas não deve ser exageradamente elevada para não deteriorar prematuramente os tubos e os contatos de grafite. O sinal é transiente, rápido e integrado pelo computador.
- **Limpeza** – Para evitar o efeito de memória entre as amostras, aplica-se, durante um tempo de 2 a 3 segundos, uma temperatura mais elevada (200 a 300 °C) do que a temperatura de atomização.

Ocorre também uma **etapa de resfriamento** que, na maioria dos equipamentos, é feita automaticamente. Neste caso, espera-se que a temperatura do forno esteja próxima de 40 a 50 °C para que a próxima amostra seja introduzida no atomizador (LAJUNEN, 1992; KRUG *et al.*, 2007).

2.2.1.5 Princípio do método

O princípio fundamental da espectrometria de absorção atômica envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação eletromagnética específica, por átomos no estado fundamental. Os átomos passam para o estado fundamental ao serem submetidos a um programa de aquecimento no forno de grafite do espectrômetro. A quantidade de energia radiante absorvida é transformada, em um detector, em termos de concentração do analito na amostra.

Quando se fornece a um átomo energia suficiente para ocasionar a passagem de um elétron do nível energético E_0 para o nível E^* , a transição pode ocorrer e, assim, o átomo

absorve uma quantidade de energia ($\Delta E = E^* - E_0$) (Figura 2.12). As formas como a energia é cedida são diversas: térmica, elétrica, entre outras.

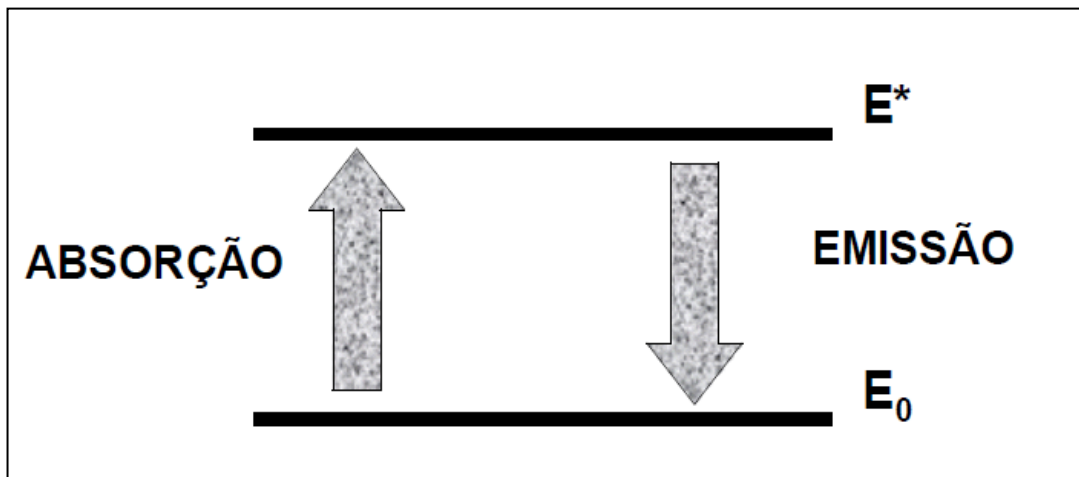


Figura 2.12 - Esquema das transições de absorção e emissão de energia por um átomo.

O tempo de vida do átomo no estado excitado é da ordem de grandeza dos nanossegundos, pelo que os elétrons passam de E^* a E_0 . Para que esta transição ocorra, é necessário que o átomo ceda a energia correspondente à diferença $\Delta E = E^* - E_0$, a qual pode ser emitida na forma de radiação. Quando o átomo absorve um quantum de energia radiante, passando do estado E_0 para E^* , essa quantidade de energia pode ser determinada por:

$$\Delta E = E^* - E_0 = h \nu = h c / \lambda \quad (2.1)$$

Em que ΔE é a quantidade de energia absorvida, ν é a frequência, λ é o comprimento de onda, c é a velocidade da luz no vácuo e h é a constante de Planck (LAJUNEN, 1992; KRUG *et al.*, 2004).

Após absorver a radiação, o átomo sofre relaxação e o elétron volta ao nível de energia mais estável (10^{-9} a 10^{-7} s), liberando a energia adquirida na forma de luz ou calor (ΔE). Considerando M um átomo gasoso neutro no estado fundamental e M^* um átomo no estado excitado, o processo de absorção de energia pode ser representado por:



e a emissão da radiação pelo átomo excitado por:



Deve-se destacar que, na espectrometria de absorção atômica, a energia absorvida pelo átomo gasoso no estado fundamental é proveniente de uma fonte de radiação eletromagnética apropriada ou, $\mathbf{M} + \mathbf{h} \nu \rightarrow \mathbf{M}^*$. Em espectrometria de absorção atômica, a maioria dos sistemas de atomização utiliza energia térmica. O sistema de detecção de um espectrômetro de absorção atômica é projetado para detectar somente a intensidade da radiação, associada ao comprimento de onda característico do analito, proveniente da fonte de radiação. Os átomos excitados no atomizador retornam ao estado fundamental emitindo o mesmo comprimento de onda que é emitido pela fonte de radiação, mas um artifício eletrônico, denominado modulação, permite que o detector detecte, idealmente, somente a radiação proveniente da fonte de radiação.

A relação entre os átomos no estado fundamental e no estado excitado, um função da temperatura (do sistema de atomização), pode ser obtida pela lei de Boltzmann (LAJUNEN, 1992; KRUG *et al.*, 2004):

$$\mathbf{N}^*/\mathbf{N}_0 = (\mathbf{p}^*/\mathbf{p}_0) e^{(-\mathbf{E}/\mathbf{kT})} \quad (2.4)$$

Em que \mathbf{N}^* é o número de átomos no estado excitado, \mathbf{N}_0 é o número de átomos no estado fundamental, $\mathbf{p}^*/\mathbf{p}_0$ é a razão dos pesos estatísticos dos estados fundamental e excitado, \mathbf{E} é a energia de excitação ($= \mathbf{h} \nu$), \mathbf{k} é a constante de Boltzmann e \mathbf{T} é a temperatura.

Não é possível medir \mathbf{N}^* , mas sim a razão $\mathbf{N}^*/\mathbf{N}_0$. Sabe-se que \mathbf{N}^* é desprezível em relação a \mathbf{N}_0 , e, em outras palavras, pode-se dizer que nas condições de trabalho da espectrometria de absorção atômica, ou seja, temperatura inferiores a 3000 °C e comprimento de ondas menores que 760 nm, praticamente todos os átomos permanecem em seu estado fundamental, podendo absorver energia (KRUG *et al.*, 2004).

2.2.1.6. Vantagens e desvantagens do método de análise por espectrometria de absorção atômica

As vantagens apresentadas pela técnica de espectrometria de absorção atômica são:

- Maior tempo de residência dos analitos no volume de observação: aumento da sensibilidade.
- Requer pequena quantidade de amostra
- Transporte de amostra com eficiência máxima
- Diversidade de amostras
- Baixos limites de detecção
- Baixo consumo de soluções analíticas
- Baixo custo
- Possibilidade de tratamento térmico da amostra durante a etapa de secagem e pirólise

Quanto às desvantagens, a espectrometria de absorção atômica apresenta faixa linear de trabalho relativamente pequena, menor frequência analítica quando se utiliza atomização eletrotérmica, elementos não metálicos como fósforo e enxofre não são determinados facilmente e, principalmente, é considerada uma técnica analítica mono-elementar, fato que é reconhecido como a maior desvantagem, (SKOOG *et al.*, 2009), quando a frequência analítica é um parâmetro a ser considerado.

2.2.2 Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA)

2.2.2.1 Aplicações da técnica de NAA

A técnica de Análise por Ativação com Nêutrons, NAA (*Neutron Activation Analysis*), descoberta em 1936, é utilizada para análises multielementares (WARD CENTER STAFF, 2000) e pode ser aplicada em diferentes áreas como: arqueologia, toxicologia, bioquímica, geologia e análises de solo em geral (GLASCOCK, 2003).

Esta técnica vem sendo largamente utilizada para a análise de solos e sedimentos e exercícios de intercomparação (BENNET *et al.*, 2012; REZAEI *et al.*, 2010; CRISTACHE *et*

al., 2009; LLOYD *et al.*, 2005; AL-JUNDI & RANDLE, 2001; DINESCU *et al.*, 1998), e no Brasil essa técnica vem sendo utilizada em diferentes estudos e regiões pelo grupo de pesquisadores do Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (LAN) do IPEN/CNEN – SP (AMORIM *et al.*, 2007, 2008, 2009; FÁVARO *et al.*, 2000; 2007; FIGUEIREDO *et al.*, 2009; FRANKLIN *et al.*, 2012, GUIMARÃES *et al.*, 2012; LARIZZATTI *et al.*, 2001).

2.2.2.2 Considerações gerais

A análise de materiais por ativação consiste no bombardeamento dos átomos desses materiais por nêutrons, partículas carregadas (partículas α , prótons, etc.) ou fótons de alta energia.

A ativação neutrônica é um método para determinação qualitativa e quantitativa de elementos baseado na medida da radiação característica de radionuclídeos formados diretamente ou indiretamente pela irradiação com nêutrons do material, sendo a fonte mais adequada de nêutrons, geralmente um reator nuclear de pesquisa. As características do método podem ser resumidas como sendo:

1. Baixo limite de detecção para 30 – 40 elementos,
2. Independência significativa da matriz,
3. A possibilidade de análise não destrutiva (análise instrumental – INAA)
4. O uso de separação radioquímica para solucionar interferências no espectro complexo de raios gama (NAA com separação radioquímica)
5. Uma capacidade inerente para se obter altos níveis de precisão comparada a outras técnicas analíticas de elementos traço.

Devido à sua sensibilidade e precisão inerentes, a NAA tem sido extensivamente aplicada à:

- Ciências ambientais e áreas relacionadas (aerossóis, particulado atmosférico, poeira, combustíveis fósseis e suas cinzas, animais, pássaros, plantas, lixo doméstico e municipal, solos, sedimentos, lodo de esgoto, águas subterrâneas, etc).
- Estudos nutricionais (dietas, alimentos, grãos, sementes, vegetais, leites e fórmulas lácteas, leveduras, etc),
- Estudos relacionados à saúde (biomedicina, tecidos animais e humanos, bile, sangue e componentes sanguíneos, ossos, drogas e medicamentos, cabelos, urina, etc),
- Ciências geológicas e geoquímicas (amostras cosmoquímicas, poeira cósmica, amostras lunares, diamantes, exploração e geoquímica, meteoritos, rochas, sedimentos, solos, minérios e minerais separados, etc),
- Ciências de materiais (produtos industriais: ligas, catalisadores, cerâmicas e materiais refratários, materiais eletrônicos, fertilizantes, etc; detecção de materiais físseis e outros materiais de salvaguarda, materiais de alta pureza, plásticos, etc).
- Estudos arqueológicos (ossos, cerâmicas, jóias, artefatos metálicos e esculturas, mortalhas, quadros, pigmentos, matérias primas, solos e argilas, etc).
- Estudos forenses (detritos de bombas, detecção de explosivos, fragmentos de vidros, cabelos, resíduos de balas de revólver, etc).
- Medidas de dados nucleares.

Em referência particular à análise ambiental, a NAA tem se mostrado uma técnica analítica bastante precisa e exata na determinação de diversos elementos, desde elementos traço (termo referente a teores da ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$ ou até ng g^{-1}) até macroelementos (teores em %), presentes em sedimentos, solos, águas e vegetais. Essa análise é de fundamental importância na avaliação da contribuição antrópica em relação à presença desses elementos (IAEA, 2001).

Adicionalmente a essas aplicações, NAA tem um papel importante na garantia da qualidade de análises químicas (IAEA, 2001).

Uma vez que a NAA requer o acesso a um reator nuclear de pesquisa, o método é menos utilizado do que outras técnicas analíticas para análise elementar, tais como espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão por plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de raios X. Todas essas técnicas apresentam o equipamento prontamente disponível para uso e por isso, a NAA para análise elementar tem tido o seu uso diminuído. Um fator adicional vem a ser o fechamento de muitos reatores de pesquisa, principalmente na Europa.

O decréscimo em interesse na técnica de NAA resulta, parcialmente, do desconhecimento das oportunidades dessa técnica nos diferentes campos de aplicação. Cada técnica analítica tem suas vantagens e desvantagens para torná-la adequada ou não para uma dada aplicação. A NAA é única em vários importantes aspectos tais como largamente independente dos efeitos de matriz, sendo adequada para a análise de materiais que são difíceis de dissolver (por exemplo, silício, cerâmicas, etc), relativamente livre de contaminação da amostra irradiada e ter meios específicos de detecção, baseados em radiações nucleares. Devido a essas vantagens, sensibilidade e precisão comparativas, a NAA tem um papel especial como técnica de referência para outros métodos analíticos (IAEA, 2001).

2.2.2.3. Princípio do Método

Nêutrons são partículas sem carga elétrica, podendo facilmente se aproximar do núcleo sem sofrerem repulsão. Desse modo, é possível a interação de núcleos de átomos existentes em uma amostra com nêutrons emitidos por uma fonte radioativa. Reações exotérmicas podem ser iniciadas por nêutrons de baixa energia (KELLER, 1988). Além disso, a diminuição da velocidade do nêutron leva a um aumento da probabilidade de se encontrar nêutrons próximos a núcleos. Por essa razão, a secção de choque para a captura de nêutrons (σ_c) é inversamente proporcional à velocidade dos nêutrons.

$$\sigma_c \sim \frac{1}{v} \quad (2.5)$$

Em Análise por Ativação Neutrônica são utilizados os chamados nêutrons térmicos – os nêutrons térmicos estão em equilíbrio térmico com os átomos do moderador (energia mais provável: 0,025 eV) – pois há um alto fluxo desses nêutrons nos reatores, e a maioria dos nuclídeos estáveis possui altas secções de choque para esse tipo de nêutron.

A atividade de um radionuclídeo produzido em uma reação nuclear é diretamente proporcional à quantidade do elemento-alvo presente na amostra irradiada. Por essa razão, análises por ativação são as mais importantes das técnicas de análises radioquímicas.

O método de análise por ativação com nêutrons consiste no bombardeamento com nêutrons em um dado material, o qual forma os radionuclídeos artificiais, a partir de elementos estáveis (Figura 2.13).

O método de NAA pode ser comparativo ou quase absoluto (método do K_0). No presente trabalho, utilizou-se o método comparativo.

No caso da NAA comparativa a amostra é irradiada juntamente com um padrão de composição o mais similar possível, nas mesmas condições. Após a irradiação, amostra e padrão são medidos no mesmo detector, o que permite que a massa desconhecida possa ser diretamente calculada a partir das taxas de contagens da amostra e do padrão e conhecendo-se a massa do padrão e da amostra.

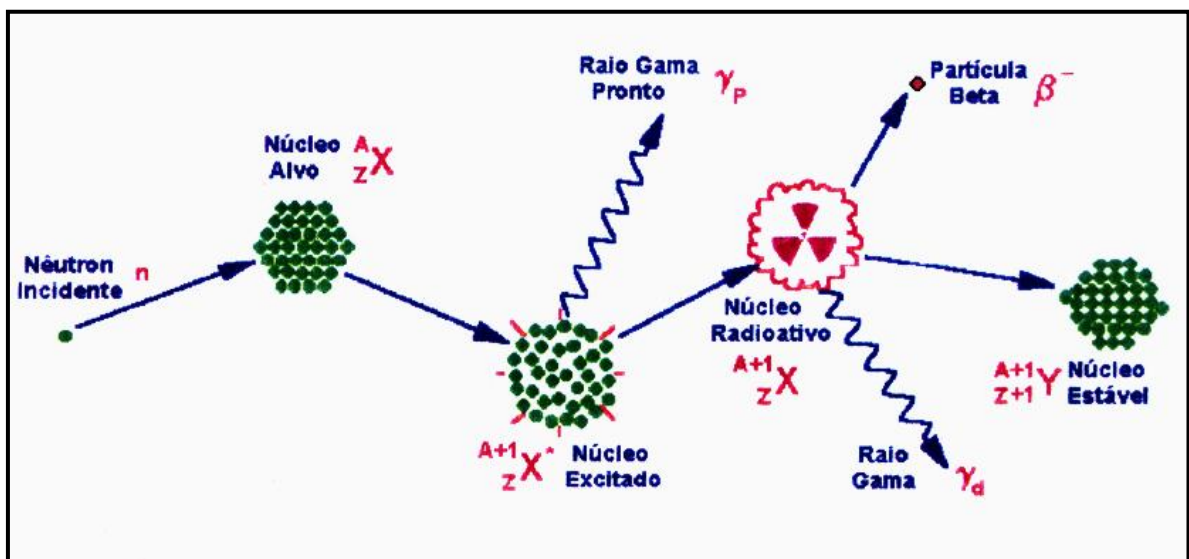


Figura 2.13 - Representação esquemática da interação do nêutron com um núcleo alvo

A concentração dos elementos presentes na amostra é obtida pela comparação de áreas de picos referentes a padrões que são ativados juntamente com as amostras, utilizando-se para o cálculo a seguinte expressão:

$$C_a^i = \frac{(A_a^i m_p C_p^i) e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_p^i m_a} \quad (2.6)$$

onde:

C_a^i : Concentração do elemento i na amostra

C_p^i : Concentração do elemento i no padrão

A_a^i : Atividade do elemento i na amostra

A_p^i : Atividade do elemento i no padrão

m_a e m_p : massas da amostra e padrão, respectivamente

λ : constante de decaimento do radioisótopo

t_a : tempo de resfriamento da amostra

t_p : tempo de resfriamento do padrão

2.2.2.4. Vantagens e desvantagens do método de análise por ativação

A medida da radiação gama emitida pelos radioisótopos formados é realizada por meio de detectores de radiação. Utilizando-se um detector de alto poder de resolução, como os detectores de Ge(Li) ou Ge hiperpuro, obtém-se um espectro, no qual se pode discriminar picos de absorção total de diferentes energias de raios gama. No espectro de raios gama a área sob um pico é uma medida diretamente proporcional à quantidade do elemento presente na amostra que deu origem a este radioisótopo medido.

Para determinações analíticas, podem ser irradiados simultaneamente com as amostras, padrões sintéticos preparados a partir de soluções padrão dos elementos de interesse

contendo massas conhecidas, para posterior comparação entre as taxas de contagens obtidas para um mesmo radioisótopo formado na amostra e no padrão.

As vantagens da análise por ativação com nêutrons instrumental são:

- Requer uma quantidade muito pequena de amostra (100 – 200 mg),
- Não há necessidade de destruição da amostra e pode ser usada para outras investigações, principalmente para amostras submetidas a períodos curtos de irradiação,
- O processo pode ser automatizado quando é necessária uma análise em série, por exemplo, no controle de processos rotineiros,
- É geralmente mais rápida que a análise destrutiva e menos trabalhosa, pois não exige tempo para a separação química e nem requer o uso de reagentes,
- A análise é multielementar,
- Não é necessária a determinação do branco analítico.

Quando é possível a identificação do radioisótopo a partir das propriedades de decaimento ($T_{1/2}$ e radiação emitida) utiliza-se a análise por ativação instrumental, também denominada não destrutiva, caso contrário utiliza-se a NAA com separação radioquímica do elemento ou grupo de elementos de interesse.

A grande desvantagem do método vem a ser a manipulação de amostras irradiadas com exposição do operador à radiação, embora em baixas doses, e consequente geração de lixo radioativo. O tempo requerido para a realização das análises, em comparação com outras técnicas, também é uma desvantagem do método.

2.2.2.5. Tendências atuais da NAA

É de consenso geral que a técnica de NAA é uma técnica madura, com princípios do método bem entendidos e que quase não existem aspectos fundamentais do método que

impliquem em desenvolvimento adicional e inovação que possam alterar significativamente o papel da NAA (IAEA, 2001).

Uma das tendências que podem ser encontradas na literatura recente é que os laboratórios químicos estão fazendo uso de outros métodos de análises complementares à NAA, que ampliam o conteúdo de informação em seus estudos de interesse. Por exemplo, a AAS (espectrometria de absorção atômica) oferece a oportunidade de obtenção de dados para Pb, elemento de interesse em estudos ambientais. Da mesma forma, a AAS e ICP OES (espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente) são técnicas mais apropriadas para análise de águas; mas são complementares novamente se NAA instrumental é aplicada para estudos de sedimentos.

Um novo segmento de mercado, com crescimento rápido em muitos países, é a metrologia em medidas químicas. Como já mencionado anteriormente, a NAA tem sido largamente usada em muitos países na caracterização de materiais candidatos a materiais de referência. Atualmente, há uma tendência de se estabelecer laboratórios nacionais de referência para metrologia em química. A NAA pode desempenhar um papel importante nesse caso, não somente no desenvolvimento de materiais de referência, mas também para a verificação dos métodos de referência e para validação de outros métodos de análise multielementar.

GREENBERG *et al*, (2011) publicaram um artigo, recentemente, dizendo que o método de NAA comparativo, apresentava todos os requisitos para ser considerado como método primário conforme definição do “Comité Consultatif pour La Quantité de Matière – Metrologie en Chimie” (CCQM). A tese dos autores é evidenciada nesse artigo em 3 capítulos, aonde foram discutidos todos os requisitos para que um método fosse considerado primário. Os autores discutem que a performance da NAA em exercícios de intercomparação do CCQM no período de 2000 a 2007, é semelhante ao do método de Espectrometria de Massa com Diluição Isotópica (ID-MS), já considerado como método primário pelo CCQM.

2.2.2.6 Características da INAA comparada a outras técnicas de análise elementar (IAEA, 2001)

Apresentam-se, a seguir, as características analíticas típicas da NAA:

1. Sensibilidade e aplicabilidade para elementos traço e menores numa grande variedade de matrizes (isso se aplica também às técnicas de AAS, ICP MS e mesmo FRX-TR (fluorescência de raios X – reflexão total).
2. Ausência virtual de um branco analítico.
3. Isenção relativa de influencia de efeitos de matriz e interferência.
4. A possibilidade de realização de análise não destrutiva usando NAA instrumental (atualmente “laser ablation ICP”, AAS de estado sólido e FRX oferecem oportunidades semelhantes com tempos de análise muito mais curtos e algumas vezes, melhores limites de detecção).
5. Alta especificidade baseada em características individuais dos radionuclídeos induzidos.
6. A capacidade da NAA para determinação multielementar, frequentemente permitindo a determinação de 30 a 40 elementos em muitas matrizes (aplica-se igualmente bem ou mesmo melhor para ICP e FRX).
7. Uma exatidão inerente quando comparada a outras técnicas. Uma vez que a base teórica da NAA é bem entendida, permite o cálculo completo da incerteza.
8. A natureza totalmente independente do método baseado em propriedades nucleares em contraste à natureza eletrônica da maioria das outras técnicas analíticas
9. A base isotópica do método oferece a escolha de rotas analiticamente independentes para determinação elementar. Uma vez que diferentes nuclídeos de um elemento podem ser determinados de ambas as formas, simultaneamente ou via diferentes protocolos, a NAA tem um caráter próprio de verificação.
10. Em casos onde o radionuclídeo induzido a partir de elementos traço é mascarado pela atividade da matriz, uma separação radioquímica permite o alcance de limites de detecção livres de interferência próximos aos teóricos. Então, a NAA com separação radioquímica, apresenta características vantajosas (as atividades trabalhosas relacionadas ao uso dessa técnica têm que ser comparadas à simplicidade da técnica de ICP, por exemplo, que oferece limites de detecção comparáveis ou mesmo melhores).

11. O cálculo do rendimento químico de uma separação pode ser obtido pelo simples uso de carregadores ou do método de traçadores radioativos.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostragem e localização dos pontos

Foram realizadas coletas de água, sedimento e sangue de peixe em 08 (oito) pontos de amostragem do rio Ribeira do Iguape e afluentes, no período de 02 a 06/05/2011 (pontos 03, 05, 06, 07, 08) e de 26 a 30/09/2011 (pontos 01, 02, 04). A amostragem foi realizada em dois períodos devido a grande extensão entre os pontos. Estes pontos foram estabelecidos com base em estudos realizados na região, pela CETESB, entre 1996 e 1998 (EYSINK et al., 2000). Os pontos de amostragem, com suas posições geográficas, estão especificados na Tabela 3.1. A localização dos pontos de amostragem, via satélite, são apresentados na Figura 3.1 As amostras de água foram coletadas de forma simples, com auxílio de um balde de aço inoxidável, transferindo-se 250 mL do volume coletado para um frasco de polietileno, adicionando-se alíquotas de ácido nítrico, até $\text{pH} < 2$, para preservação de metais na amostra. As amostras de sedimento foram coletadas de forma composta, utilizando-se pegadores Van Veen (Figura 3.2), depositadas em bandeja de aço inoxidável e transferidas para frascos de polietileno, de boca larga, capacidade 500 mL, preenchidos completamente em todo o seu volume. As amostras de água e sedimento foram acondicionadas e, mantidas refrigeradas, dentro de caixa térmica contendo gelo, durante todo período de amostragem e transporte. Os materiais utilizados na coleta são apropriados para cada tipo de matriz, obedecidas às normas analíticas e padrões de qualidade da amostragem, quanto à limpeza, isenção de contaminantes e preservação para a determinação de elementos traço metálicos. Foram também realizadas medidas de campo, imediatamente e após a coleta de água e sedimento, dos parâmetros físico-químicos (Tabela 3.2), com equipamentos apropriados, para as amostras de água (condutividade, OD (Oxigênio Dissolvido), pH) e de sedimento (potencial redox e pH) (Figura 3.3)

Os pontos de amostragem de sedimentos coincidiram com os de água e os de captura de peixes, para a coleta de sangue.

Tabela 3.1 - Pontos de amostragem do Rio Ribeira de Iguape e afluentes

Ponto de amostragem	Identificação	Posição Geográfica (GPS)	Profundidade (m)
Ponto 1	Rio Ribeira, a jusante da confluência do ribeirão Rocha, em Adrianópolis, PR	S 24°41'13,40'' W 49°06'45,10''	2,0
Ponto 2	Rio Ribeira, a montante da refinaria Plumbum, na cidade de Ribeira, PR	S 24°39'34,70'' W 49°00'33,30''	2,5
Ponto 3	Rio Ribeira, a jusante da refinaria Plumbum, em Itaóca, PR,	S 24°39'23,70'' W 48°49'54,80''	2,0
Ponto 4	Rio Betari, a montante da confluência do ribeirão Furnas, em Iporanga, SP	S 24°31'55,90'' W 48°42'09,50''	0,3
Ponto 5	Rio Betari, a jusante da confluência do ribeirão Furnas, em Iporanga, SP,	S 24°33'8,93'' W 48°40'38,64''	3,0
Ponto 6	Rio Ribeira, a jusante da confluência do rio Betari, em Iporanga, SP	S 24°35'4,80'' W 48°35'25''	2,5
Ponto 7	Rio Ribeira, na cidade de Eldorado, SP	S 24°31'34,90'' W 48°06'7,10''	2,0
Ponto 8	Rio Ribeira de Iguape, a jusante da confluência do rio Juquiá, em Registro, SP	S 24°26'24,50'' W 47°49'37,20''	2,5

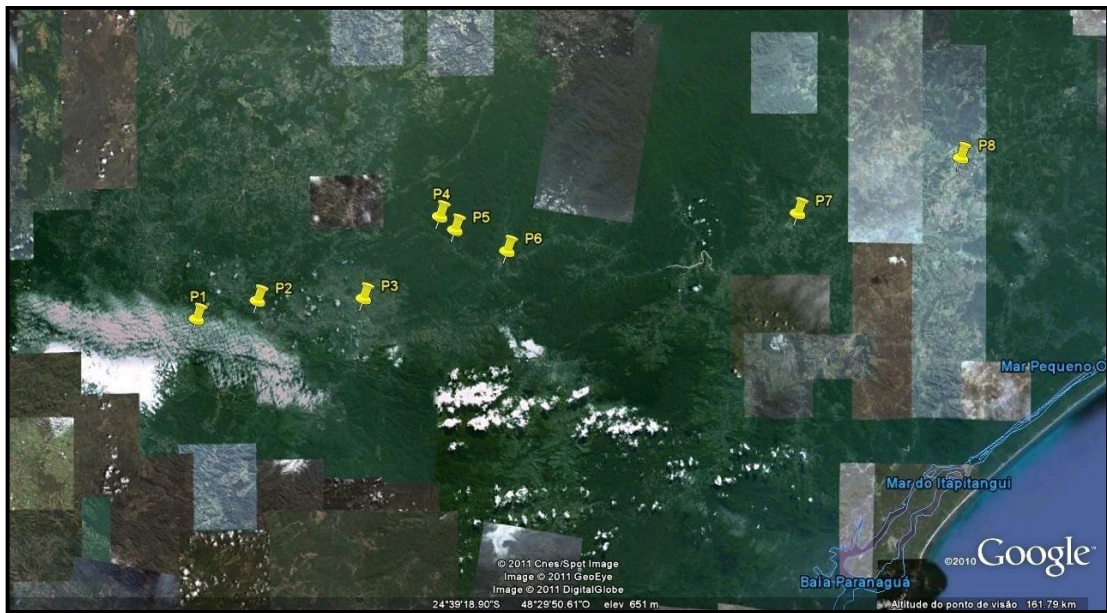


Figura 3.1 - Localização dos pontos de amostragem do rio Ribeira do Iguaçu e afluentes

Tabela 3.2- Parâmetros físico-químicos das amostras de água e sedimento

Ponto de amostragem	Água doce			Sedimento	
	pH	OD (mgL ⁻¹)	Condutividade (µScm ⁻¹)	pH	Pot Redox (mV)
Ponto 1	8,4	9,7	126,0	7,0	-182,9
Ponto 2	8,2	9,4	125,7	7,2	-84,7
Ponto 3	8,4	7,4	130,5	7,8	70,5
Ponto 4	8,2	7,5	152,0	6,8	311,0
Ponto 5	8,3	11,5	158,8	7,5	-144,2
Ponto 6	7,6	7,5	110,4	7,3	187,0
Ponto 7	7,9	9,8	98,5	7,5	-208,0
Ponto 8	7,4	8,0	74,5	6,9	-90,3



Figura 3.2 - Pegador de fundo tipo Van Veen



Figura 3.3 - Medição em campo dos parâmetros físico-químicos

3.1.1 Amostragem de sangue de peixe

A coleta do sangue de peixe foi executada por profissional capacitado, seguindo as normas de biossegurança e de ética profissional, bem como, autorização do IBAMA. Os exemplares de peixes foram capturados por redes de pesca de espera (Figura 3.4), mantidos vivos e sedados no momento da coleta de sangue, com solução de benzocaína (10%) e em seguida devolvido ao seu *habitat*. O sangue foi coletado, utilizando-se seringa descartável de 1 a 3 mL com agulha 0,80 x 30 mm (pré-lavadas com anticoagulante hematológico, EDTA sódico), por punção de vasos caudais, na linha mediana ventral do corpo do peixe, próximo

caudalmente ao ânus (Figura 3.5). O material coletado foi transferido para um microtubo de polipropileno (tipo *ependorf*) contendo anticoagulante hematológico (EDTA sódico) e conservado refrigerado, em recipiente térmico com gelo, durante todo período da amostragem e transporte. A maioria das espécies de peixes coletadas foram as de maior ocorrência no sistema aquático em estudo, que possuem baixa atividade migratória e apresentam hábito alimentar característico das espécies de fundo. Algumas dessas espécies são: Acará (*Geophagus brasiliensis*), Cascudo (*Hypostomus interruptus*), Mandi (*Pimelodus maculatus*) e Pito (*Rineloricaria* sp).

O projeto do presente estudo inicialmente intitulado “Disponibilidade dos Elementos Metálicos (As, Cd e Pb) na Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira do Iguape e Afluentes: Uma Avaliação da Contaminação Ambiental” (Projeto nº 57/2010) foi submetido a Comissão de Ética do IPEN/CNEN-SP tendo sido aprovado.

A medida dos dados biométricos dos exemplares de peixes, como a massa e comprimento, foram realizadas em campo. As medidas de massa foram efetuadas utilizando-se uma balança mecânica, com prato e régua de graduação de massas, capacidade 2 kg, enquanto o comprimento foi realizado, utilizando-se uma régua de 30 cm. Na medida do comprimento, foi considerado o comprimento total, ou seja, distância da ponta do focinho até a ponta da nadadeira caudal do peixe. Um exemplar de cada peixe foi conservado em formol 10% para posterior classificação por especialista.

A classificação das espécies de peixes teve a contribuição do Professor Dr. Osvaldo T. Oyakawa do Museu de Zoologia da USP, que possui ampla experiência na catalogação das espécies de peixes de rios e riachos da mata atlântica, com várias publicações sobre o tema (OYAKAWA *et al.*, 2006; MENEZEZ *et al.*, 2007; OYAKAWA & MENEZES, 2011).

A quantidade de exemplares de peixes capturados, por ponto de coleta, está representada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Quantidade de exemplares de peixes capturados por ponto de amostragem

Exemplar	Pto 1	Pto 2	Pto 3	Pto 4	Pto 5	Pto 6	Pto 7	Pto 8	Total
Acará (<i>Geophagus brasiliensis</i>)	03	01	00	00	00	03	00	02	09
Pito (<i>Rineloricaria</i> sp)	02	09	00	00	00	00	00	00	11
Cascudo (<i>Hypostomus interruptus</i>)	05	02	00	03	08	00	00	01	19
Mandi (<i>Pimelodus maculatus</i>)	00	03	00	00	00	01	01	00	05
Nhundiá (<i>Rhamdia quelen</i>)	00	01	00	00	00	00	00	01	02
Curimbatá (<i>Prochilodus lineatus</i>)	00	00	00	00	00	01	04	06	11
Saguiru (<i>Cyphocharax santacatarinae</i>)	00	00	00	00	00	01	00	00	01
Lisbão (<i>Crenicichla</i> sp)	00	00	00	00	00	02	00	00	02
Tajibucu (<i>Oligosarcus hepsetus</i>)	00	00	00	00	00	02	00	00	02
Piau (<i>Leporinus</i> sp)	00	00	00	00	00	00	01	00	01
Traíra (<i>Hoplias malabaricus</i>)	00	00	00	00	00	00	00	02	02
TOTAL GERAL	10	16	00	03	08	10	06	12	65



Figura 3.4 - Pesca com rede de espera



Figura 3.5 - Coleta do sangue de peixe (punção caudal)

3.2 Preparo das amostras de água

No laboratório, a amostra foi previamente filtrada em membrana de acetato com porosidade de 0,45 μm e recolhida em balão volumétrico de 50 mL. Em seguida, transferiu-se 25 mL da amostra filtrada para o frasco de Teflon®, adicionou-se 2,5 mL de HNO_3 conc., p.a., tampando o frasco de Teflon®. Colocou-se, em seguida, o frasco no digestor micro-ondas e efetuou-se a digestão do material, segundo método SW-846-3015A – US EPA (US EPA, 2007a). Nessas condições as amostras de água se encontravam prontas para análises químicas.

3.3 Preparo e digestão ácida das amostras de sedimento

As amostras de sedimento, após a coleta conforme descrito no item 3.1, foram submetidas ao seguinte procedimento, conforme descrito no método US EPA 3051A (US EPA, 2007b).

Transferiu-se o material para recipiente refratário limpo, previamente tratado com solução de HNO_3 10%.

- Secou-se o material, entre 40 – 60 °C, em estufa de secagem, até massa constante.
- Peneirou-se o material em peneira com malha de 2 mm, para remover o material grosseiro e parte deste material foi enviado para digestão para análise por GF AAS e parte foi macerado em almofariz de ágata, até obtenção de macerado homogêneo, e peneirado a 200 mesh, sendo esta fração, mais fina encaminhada para INAA.
- A fração destinada à determinação pela técnica de INAA foi armazenada em frasco plástico, previamente lavado com solução de HNO_3 10%.
- Da fração < 2 mm, destinada à análise por GF AAS, uma alíquota de aproximadamente 0,5 g do material foi transferida para um frasco digestor de Teflon® e adicionou-se 10 mL de HNO_3 concentrado p.a.
- Procedeu-se ao processo de digestão assistida por radiação micro-ondas do material, segundo método SW-846-3051A – US EPA (US EPA, 2007).

- Transferiu-se o digerido, sob filtração, para um balão volumétrico de 50 mL ou tubo cônico de polipropileno graduado de 50 mL.
- Aferiu-se o volume com água ultrapura, fez-se a homogeneização e efetuaram-se as análises químicas.

3.4. Preparo das amostras de sangue de peixe

A amostra de sangue de peixe foi submetida às seguintes etapas de preparação, seguindo o procedimento de KUMMROW *et al*, (2008).

- Transferiu-se 400 μL da solução diluente (Triton X-100 + ácido nítrico), mais 100 μL de água ultrapura para um microtubo de 1,5 mL, de polipropileno.
- Adicionou-se 200 μL de sangue ao microtubo contendo diluente com água e homogeneizou-se.
- Deixou-se a mistura em repouso por, aproximadamente, 1 hora.
- Adicionaram-se 250 μL da solução TCA 20% (Ácido tricloroacético), para precipitar proteínas, mais 50 μL de água ultrapura.
- Fechou-se o microtubo e agitou-se vigorosamente a mistura em um agitador vortex, para desprendimento do precipitado.
- Centrifugou-se a mistura a 7000 RPM (432 g) por, aproximadamente, 5 minutos.
- Transferiu-se uma alíquota de $\pm 600 \mu\text{L}$ do sobrenadante, com uma micropipeta, para uma cubeta plástica de 2 mL e procedeu-se a determinação química dos elementos de interesse.

3.5 Métodos analíticos aplicados

Diversos métodos analíticos instrumentais são aplicados para a determinação de metais e metalóides em matrizes de caráter ambiental e biológicas. Neste trabalho utilizamos

a Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GF AAS) e a Análise por Ativação Neutrônica (NAA).

Pela técnica de GF AAS foram determinados os elementos As, Cd e Pb nas matrizes de sangue, água e sedimento e pela técnica de NAA, foram determinados os seguintes elementos: As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Tb, Th, U, Yb e Zn, na matriz sedimento.

3.5.1 Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GF AAS)

3.5.1.1 Procedimento experimental

Após o preparo das amostras de água e sangue de peixe, uma alíquota ($\pm 600 \mu\text{L}$) das mesmas foi colocada em cubeta plástica de 2 mL e posicionada no carrossel do amostrador automático do Espectrômetro de Absorção Atômica, modelo AAnalyst 600, com amostrador automático AS 800, da PerkinElmer[®], gerenciado pelo software AA WinLab. As determinações de As, Cd e Pb nas amostras de água foram realizadas no laboratório do ELAI – Setor de Química Inorgânica da CETESB, de acordo com o Standard Methods 3113 (APHA, 2008), enquanto as determinações em sangue foram realizadas no laboratório do ELTA – Setor de Análises Toxicológicas da CETESB, ambos acreditados pelo INMETRO, segundo os requisitos estabelecidos na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.

As determinações foram efetuadas em duplicatas, limitadas a um desvio $\leq 20\%$, entre réplicas. Determinou-se a concentração dos elementos na amostra por comparação com a curva analítica de calibração. Efetuou-se também um branco da curva e branco da amostra, cuja concentração deve ser inferior ao limite de quantificação (LQ) do método. O limite de detecção (LD) é definido como a concentração mínima de uma substância medida e declarada com 95% ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero. O Limite de Quantificação (LQ) do método é definido como sendo a menor concentração do analito que pode ser quantificada com um nível aceitável de precisão e veracidade, nas condições estabelecidas para o método (INMETRO, 2010).

Por exemplo, analisando-se sete replicatas, têm-se $7-1=6$ graus de liberdade de uma matriz de branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito. Assim,

com o valor de t unilateral para 99% de confiança, o LD é igual a 3,143 vezes o desvio padrão amostral.

O Limite de Quantificação (LQ) corresponde, normalmente, ao padrão de calibração de menor concentração (excetuando-se o branco). Em geral, é considerado como média do branco mais 5, 6 ou 10 vezes o desvio padrão (INMETRO, 2010). A Tabela 3.4 apresenta os valores de LQ para os elementos As, Cd e Pb pela técnica de GF AAS.

A precisão e exatidão da técnica analítica para a determinação desses elementos em sangue foram verificadas pela utilização do Material de Referência de sangue “Seronom™ Trace Elements Whole Blood L-3”, que possui valores certificados para os analitos aqui determinados. Foram aceitos os elementos com erro relativo e desvio padrão relativos que ficaram com valores inferiores a 25% em comparação com os valores certificados do Material de Referência.

Tabela 3.4 - Limite de quantificação para As, Cd e Pb em água e sangue

Matriz	Limite de Quantificação (LQ) (mg L ⁻¹)		
	As	Cd	Pb
Água	0,005	0,0002	0,005
Sangue	0,030	0,0010	0,025

Para a matriz água o critério de aceitação foi a utilização de cartas controle, as quais foram preparadas partindo-se de uma solução de concentração conhecida e rastreável, com certificado, mas diferente da utilizada para o preparo da curva de calibração. Estas soluções passaram pelo mesmo processo das amostras, incluindo a digestão ácida e leitura. Os valores encontrados foram comparados com os valores teóricos tendo como critério de aceitabilidade a faixa de incerteza associada ao preparo das soluções. Os valores encontrados assim como os valores teóricos e as faixas de aceitação são apresentados da Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Resultados dos controles preparados

		Concentração t�rica (mg L ⁻¹)	Concentra�o calculada (mg L ⁻¹)	Faixa de aceita�o
Controle 1	As	19,913	19,09 ± 0,63	16,047 - 23,779
	Cd	1,01	0,962 ± 0,005	0,801 - 1,218
	Pb	9,976	9,466 ± 0,103	6,864 - 13,088
Controle 2	As	49,865	46,55 ± 0,47	43,159 - 56,571
	Cd	2,519	2,448 ± 0,030	2,166 - 2,871
	Pb	24,887	23,06 ± 0,721	20,431 - 29,342
Controle 3	As	78,817	77,14 ± 0,73	69,153 - 90,481
	Cd	4,028	3,853 ± 0,107	3,509 - 4,547
	Pb	39,797	40,84 ± 0,338	34,347 - 45,247

Para o sedimento, a precisão e exatidão do método GF AAS, foi verificada pela utiliza o dos seguintes Materiais de Referência: CRM BCR[ ] – 145 (Sewage Sludge), SRM[ ] 2702 (Inorganics in Marine Sediment-NIST), SRM[ ] 1646a (Estuarine Sediment-NIST) e SRM 8704 (Buffalo River Sediment-NIST), que possuem valores de referência para os anal tos aqui determinados. Os valores de LQ, para as anlises em sedimento estão descritos na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Limite de quantifica o para As, Cd e Pb em sedimento por GF AAS

Matriz	Limite de Quantifica�o (LQ) (mg kg ⁻¹)		
	As	Cd	Pb
Sedimento	2,00	0,05	2,00

3.5.2 Aceita o dos resultados

Segundo o INMETRO (2010), materiais de referência certificados (MRC) devem ser usados sempre que possível para o processo de valida o de um método de ensaio. Segundo DELLA ROSA & RIBEIRO NETO (1999) apud BOSTELMANN (2006), a valida o analítica garante a credibilidade da metodologia a ser aplicada rotineiramente em laboratório.

O protocolo de validação analítica depende dos objetivos da análise e da técnica a ser empregada.

3.5.2.1 Aceitação dos resultados de GF AAS

Os materiais de referência (MR) podem ser utilizados para verificar a precisão e a exatidão de um método analítico. Um valor de concentração certificado com um MR permite uma melhor estimativa do valor real (exatidão) e a sua incerteza depende do tipo de método recomendado, utilizado para fixar tal valor. (DELLA ROSA & RIBEIRO NETO, 1999 apud BOSTELMANN, 2006)

Segundo o INMETRO (2010), uma forma de avaliar a exatidão do método é por meio do cálculo do erro relativo, E_{rel} . A verificação da exatidão foi feita pelo cálculo dos valores de erro relativo, dados em porcentagem, obtidos a partir das médias das concentrações dos elementos de interesse das replicatas dos materiais de referência individuais, obtidos experimentalmente, em relação aos valores certificados para os mesmos elementos contidos nos respectivos certificados (Equação 3.1).

$$E_{rel} = \frac{C_{det} - C_{cert}}{C_{cert}} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde:

C_{cert} = valor de concentração do elemento no certificado do MR

C_{det} = valor de concentração do elemento determinada experimentalmente

Segundo o INMETRO (2010), uma forma de avaliar a precisão das medições é por meio da expressão do desvio padrão relativo, DP_{rel} . Para a verificação da precisão, foram calculados os valores de desvio padrão relativo, expressos em porcentagem, a partir dos valores de desvio padrão das médias de concentração dos elementos de interesse das replicatas dos materiais de referência em relação às respectivas médias (Equação 3.2).

$$DP_{rel} = \frac{DP}{M} \times 100 \quad (3.2)$$

3.5.3 Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA)

Para determinação dos elementos As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Tb, Th, U, Yb e Zn em sedimentos utilizou-se a técnica de INAA.

A INAA é um dos métodos mais importantes dentre os disponíveis para a análise de traços. No caso da INAA comparativa a amostra é irradiada juntamente com um padrão, cuja composição é a mais similar possível, nas mesmas condições. Após a irradiação, amostra e padrão são medidos no mesmo detector, o que permite que as massas desconhecidas dos elementos de interesse possam ser diretamente calculadas a partir das taxas de contagens da amostra e do padrão, conhecendo-se as massas de ambos (BOSTELMANN, 2006; MOREIRA, 2010). A concentração dos elementos presentes na amostra é obtida pela comparação de áreas de picos referentes a padrões que são ativados juntamente com as amostras.

3.5.3.1 Procedimento experimental

3.5.3.1.1 Preparação das amostras e Irradiação

Cerca de 150 mg de amostras de sedimento (duplicata) e materiais de referência foram pesados em Balança Analítica SHIMADZU modelo LIBROR série AEL-40SM – e acondicionados em pequenos invólucros de polietileno previamente descontaminados com HNO₃ diluído e água ultra pura (Milli-Q). Em seguida, amostras e materiais de referência foram irradiados por oito horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos de 1 a 5 x 10¹² n cm⁻² s⁻¹, no Reator de Pesquisa IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP. A primeira contagem foi realizada após um tempo de decaimento de 5 a 7 dias, por aproximadamente uma hora para amostras e materiais de referência. Os seguintes radioisótopos de T_{1/2} (meia-vida) intermediária: ⁷⁶As, ⁸²Br, ⁴²K, ¹⁴⁰La, ²⁴Na, ¹⁴⁷Nd, ²³⁹Np, ¹²²Sb, ¹⁵³Sm e ¹⁷⁵Yb foram determinados.

A segunda contagem foi realizada após um tempo de decaimento de quinze a vinte dias e um tempo de contagem idêntico ao utilizado na primeira contagem. Os seguintes radioisótopos de $T_{1/2}$ longa: ^{131}Ba , ^{141}Ce , ^{60}Co , ^{57}Cr , ^{134}Cs , ^{152}Eu , ^{59}Fe , ^{181}Hf , ^{177}Lu , ^{233}Pa , ^{86}Rb , ^{124}Sb , ^{46}Sc , ^{182}Ta , ^{160}Tb , ^{169}Yb e ^{65}Zn , foram determinados.

3.5.3.1.2 Espectrometria Gama

Para a contagem das amostras e materiais de referencia irradiados, utilizou-se detector feito de cristal semiconductor de germânio hiperpuro para a medida dos raios gama, associado a sistema eletrônico de aquisição de dados com analisador multicanal e computador. A resolução dos detectores, uma medida da habilidade em separar picos muito próximos em um espectro, em geral, é especificada em termos da largura a meia-altura dos fotopicos de 121,97 keV do Co-57 e 1332,49 keV do Co-60. (GLASCOCK, 2010). No presente trabalho utilizou-se o sistema de aquisição de dados da CANBERRA, cuja resolução para o pico de 121,97 keV do ^{57}Co foi de 1,1 keV e para o pico de 1332,49 keV do ^{60}Co , 2,0 keV.

A Tabela 3.7 apresenta os radioisótopos utilizados na quantificação dos elementos de interesse pela técnica de INAA, bem como as respectivas energias gama de decaimento e tempos de meia-vida.

Tabela 3.7 - Radioisótopos utilizados para a determinação dos elementos de interesse pela técnica de INAA (IAEA, 1990)

Radioisótopo	Energia (KeV)	Tempo de Meia-vida	Radioisótopo	Energia (KeV)	Tempo de Meia-vida
⁷⁶ As	559,1	26,32 horas	¹⁴⁷ Nd	91,1	10,98 dias
¹³¹ Ba	496,26	11,8 dias		531,01	
⁸² Br	554	35,3 horas	⁸⁶ Rb	1076,6	18,66 dias
	776,52		¹²² Sb	564,24	2,70 dias
⁴⁷ Ca	159		¹²⁴ Sb	1690,98	60,20 dias
¹⁴¹ Ce	145,4	32,5 dias	⁴⁶ Sc	889,28	83,81 dias
⁶⁰ Co	1173,2	5,27 anos		1120	
	1332,5		¹⁵³ Sm	103,18	46,27 horas
⁵⁷ Cr	320,1	27,7 dias	¹⁶⁰ Tb	879,38	72,3 dias
¹³⁴ Cs	795,85	2,06 anos	²³³ Pa	312,01	27 dias
¹⁵² Eu	121	13,33 anos		340	
	1408		¹³⁹ Np	228,18	2,36 dias
⁵⁹ Fe	1099,25	44,5 dias		277,6	
	1291,6		¹⁶⁹ Yb	177,21	32,02 dias
⁴² K	1524	12,36 horas		197,96	
	328,7		¹⁷⁵ Yb	282,52	4,19 dias
¹⁴⁰ La	487	40,27 horas		396,33	
	1596,21		⁶⁵ Zn	1115,5	243,9 dias
¹⁷⁷ Lu	208,36	6,71 dias			
²⁴ Na	1368,6	14,96 horas			

3.5.3.1.3 Aceitação dos resultados obtidos por NAA – critério do Z-score

Para verificação da precisão e exatidão do método foram analisados os materiais de referência certificados BEN (Basalt-IWG-GIT), Soil-5 (IAEA) e SL-1 (Lake Sediment, IAEA), que possuem valores certificados para quase todos os elementos analisados.

Para validação dos resultados obtidos pela técnica de INAA, é frequentemente utilizado o critério de Z-score (BODE, 1996). O cálculo da diferença padronizada ou valor de Z de um resultado analítico é dado pela Equação 3.3.

$$Z_i = \frac{C_i - C_{ref}}{\sqrt{\sigma_i^2 + \sigma_{ref}^2}} \quad (3.3)$$

Onde:

C_i = concentração do elemento i na análise do MR,

C_{ref} = valor certificado de concentração ou de consenso para o elemento i ,

σ_i = incerteza da concentração do elemento i na análise do MR,

σ_{ref} = incerteza do valor de consenso certificado para o elemento i

Segundo Bode (1996), o uso do valor de Z para aprovação dos resultados considera que se $|Z| \leq 3$, o resultado de concentração do elemento individual no material de referência que está sendo analisado, deve estar dentro de 99% do intervalo de confiança do valor esperado.

3.5.3.1.4 Cálculo do Limite de Detecção e Quantificação

O cálculo do Limite de Detecção da técnica de INAA foi feito através da Equação 3.4 e da Equação 3.5. A Equação 3.4 apresenta o valor de limite de detecção em contagens por segundo (cps), enquanto a Equação 3.5 converte este valor para unidade de concentração (mg kg^{-1}).

$$LD_{(cps)} = \frac{3\sqrt{BG}}{t_{vivo}} \quad (3.4)$$

$$LD_{(ppm)} = \frac{\text{conc}_{elemento} LD_{(cps)}}{cps_{elemento}} \quad (3.5)$$

Onde:

BG = background do fotopico do elemento de interesse no espectro do material de referência;

t_{vivo} = tempo vivo do espectro do material de referência;

$conc_{elemento}$ = concentração certificada para um dado elemento no material de referência;

$cps_{elemento}$ = atividade, em contagens por segundo, de um dado elemento no espectro do material de referência.

O cálculo do Limite de Quantificação para a técnica de INAA foi realizado utilizando a Equação 3.6.

$$LQ = 3LD \quad (3.6)$$

Foram calculados os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método de INAA utilizando-se os materiais de referência. Os valores de LD e LQ estão representados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para elementos determinados por INAA

Limite de detecção (LD) (mg kg ⁻¹)		Limite de quantificação (LQ) (mg kg ⁻¹)
As	0,052	0,156
Ba	6,0	18,0
Br	0,04	0,12
Ca	272	816
Ce	0,12	0,36
Co	0,025	0,075
Cr	0,204	0,61
Cs	0,094	0,28
Eu	0,006	0,020
Fe	19,5	58,4
Hf	0,023	0,07
K	120	361
La	0,011	0,033
Lu	0,002	0,007
Na	1,50	4,5
Nd	0,16	0,47
Rb	1,0	3,0
Sb	0,011	0,034
Sc	0,004	0,012
Sm	0,006	0,017
Ta	0,07	0,21
Tb	0,03	0,08
Th	0,023	0,07
U	0,058	0,17
Yb	0,015	0,05
Zn	1,1	3,4

3.5.3.1.5 Fator de Enriquecimento (FE)

O FE, definido como a dupla razão normalizada para um elemento de referencia (RE), é um índice usado como ferramenta para avaliar a dimensão da poluição por metais (AUDRY *et al.*, 2004). É calculado usando a equação 3.7 .

$$FE = ([M]/[RE]_{sed}) / ([M]/[RE]_{ref}) \quad (3.7)$$

Os elementos Fe, Al e Sc são geralmente usados como elementos de referência para o cálculo do FE (GOMES *et al.*, 2009). No presente estudo o Sc foi escolhido como elemento normalizador e os valores de referencia utilizados para sedimento foram os valores de referência do Upper Continental Crust (UCC) (WEDEPOHL, 1995). Segundo ZHANG & LIU (2002), se $0,5 < FE < 1,5$, é provável que a concentração do elemento seja inteiramente devido à formação da crosta ou originário de intemperismos naturais. Valores de $FE > 1,5$ indicam contribuições antropogênicas. Quanto maior o valor do FE, mais severa é a contribuição antropogênica.

3.5.3.1.6 Índice de Geoacumulação (*Igeo*)

O índice de geoacumulação tem sido usado desde a década de 60 e tem sido largamente empregado em estudos de metais traço na Europa (YAQIN *et al.*, 2008). Foi utilizado pela primeira vez para sedimentos de fundo (MÜLLER, 1969) e desde então tem sido aplicado, com sucesso, para medidas de contaminação de solo (LOSKA *et al.*, 2003; YAQIN *et al.*, 2008) e sedimentos (GOMES *et al.*, 2009; REZAEI *et al.*, 2011).

Para este estudo, foram realizados os cálculos de Índice de Geoacumulação (*Igeo*) para os resultados de concentração das amostras obtidos pela técnica de INAA, adotando-se os mesmos valores de referência utilizados para os cálculos de FE (UCC). Para o cálculo do *Igeo*, foi utilizada a Equação 3.8, conforme MÜLLER (1969), STOFFERS *et al.* (1986) e ABRAHIM *et al.* (2005) (apud REZAEI, 2011).

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_{am}}{1,5C_{ref}} \right) \quad (3.8)$$

Onde:

C_{am} = concentração do elemento de interesse na amostra;

C_{ref} = concentração de referência do elemento de interesse.

Os valores de I_{geo} são classificados segundo a Tabela 3.9 quanto ao nível de poluição.

Tabela 3.9 - Classificação do nível de poluição a partir dos valores de IGeo

FE	Nível de poluição
< 0	Nível basal
0 a 1	Não poluído
1 a 2	Moderadamente poluído
2 a 3	Moderadamente a Poluído
3 a 4	Poluído a Altamente poluído
4 a 5	Muito poluído
> 5	Altamente poluído

3.5.4 Análises Granulométricas das amostras de Sedimentos

Os ensaios granulométricos foram realizados pelo Setor de Laboratórios de Limeira da CETESB, com base na norma técnica CETESB L6.160 (CETESB, 1995). O sedimento foi avaliado quanto a sua composição da fração areia (granulometria $\geq 0,063\text{mm}$), silte (granulometria $<0,063\text{mm} >0,004\text{mm}$) e argila (granulometria $\leq 0,004\text{mm}$). A caracterização textural dos sedimentos segue a classificação de FLEMMING (2000). O diagrama triangular de Flemming, para classificação de sedimentos subaquosos, trabalha com dois componentes: areia e lama (silte + argila). Com base na relação entre o conteúdo desses dois componentes,

são definidos seis tipos distintos de sedimentos: areia (>95% de areia), areia levemente lamosa (de 75 a 95% de areia), areia lamosa (de 50 a 75% de areia), lama arenosa (de 25 a 50% de areia), lama ligeiramente arenosa (de 5 a 25% de areia) e lama (<5% de areia). Complementarmente, adicionam-se as razões silte/argila e obtêm-se 25 classes texturais.

3.6 Análise Estatística aplicada aos resultados

No presente estudo foi utilizada a análise estatística multivariada (VICINI, 2005). Aplicou-se a análise fatorial e a de agrupamentos aos dados de concentração obtidos para os elementos determinados.

Embora a estatística multivariada tenha surgido por volta de 1901, apenas recentemente conseguiu-se desenvolver e aplicar essa técnica, pois sem o auxílio de programas computacionais não seria possível realizar tão rápido, e com tanta clareza, os gráficos que representam o inter-relacionamento das variáveis.

Para a aplicação de tais métodos há a necessidade de que exista uma estrutura de correlação entre as variáveis, pois se as mesmas não estiverem ligadas entre si, tem-se que utilizar uma análise univariada, uma vez que esta, se bem aplicada, é capaz de fornecer um nível muito bom de informação.

A análise de agrupamentos (AA) estuda todo um conjunto de relações interdependentes. A finalidade dessa técnica é reunir os objetos (indivíduos, elementos) verificados nos grupos em que exista homogeneidade dentro do grupo e heterogeneidade entre os grupos, objetivando propor classificações. Os objetos em um grupo são relativamente semelhantes, em termos dessas variáveis, e diferentes de objetos de outros grupos. Quando utilizada dessa forma a AA é o inverso da análise de fatores, pelo fato de reduzir o número de objetos, e não o número de variáveis, concentrando-os em um número muito menor de grupos.

A AA constitui uma metodologia numérica multivariada, com o objetivo de propor uma estrutura classificatória, ou de reconhecimento da existência de grupos, objetivando, mais especificamente, dividir o conjunto de observações em um número de grupos homogêneos, segundo algum critério de homogeneidade.

A Análise de Componentes Principais (ACP) tem por objetivo descrever os dados contidos num quadro de indivíduos-variáveis numéricas: p variáveis serão mediadas com n indivíduos. Esta é considerada um método fatorial, pois a redução do número de variáveis não se faz por uma simples seleção de algumas variáveis, mas pela construção de novas variáveis sintéticas, obtidas pela combinação linear das variáveis iniciais, por meio dos fatores. A ACP é uma técnica matemática da análise multivariada, que possibilita investigações com um grande número de dados disponíveis. Possibilita, também, a identificação das medidas responsáveis pelas maiores variações entre os resultados, sem perdas significativas de informações. Além disso, transforma um conjunto original de variáveis em outro conjunto: os componentes principais (CP) de dimensões equivalentes. Essa transformação, em outro conjunto de variáveis, ocorre com a menor perda de informação possível, sendo que esta também busca eliminar algumas variáveis originais que possuam pouca informação. Essa redução de variáveis só será possível se as p variáveis iniciais não forem independentes e possuírem coeficientes de correlação não-nulos. A meta da ACP é abordar aspectos como a geração, a seleção e a interpretação das componentes investigadas.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados das análises granulométricas de sedimentos

A Tabela 4.1 apresenta os resultados das análises granulométricas das amostras de sedimento e as suas respectivas classificações granulométricas.

Em geral, as amostras de sedimentos apresentaram um alto teor de areia, em todos os pontos amostrados, variando de 36,3 a 91,5%. O ponto 1 apresentou uma composição de areia muito siltosa, enquanto os pontos 3, 7 e 8 apresentaram uma composição de lama arenosa extremamente siltosa. Os demais pontos (4, 5 e 6) apresentaram areia levemente siltosa.

QUINÁGLIA (2006) cita MURDROCH& MACKNIGHT (1997) afirmando que muitos estudos apontam para uma correlação entre a concentração de metais e o tamanho das partículas do sedimento, sugerindo concentrações mais elevadas nas partículas mais finas. Entretanto, Quinágua (2006) também ressalta que outras frações granulométricas também são utilizadas com diferentes propósitos e que comparações de resultados em tamanhos diferentes de partículas podem ser questionáveis, já que a distribuição de metais é variável. No presente trabalho, pela classificação granulométrica se esperaria uma maior concentração de metais nos pontos 1, 3, 7 e 8, entretanto, essa correlação não foi evidenciada neste estudo. Esta não relação pode ser devido à composição dos sedimentos amostrados serem predominantemente de areia.

Tabela 4.1 - Resultados das análises granulométricas das amostras de sedimento

Amostras	Identificação	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Classificação textural
Ponto 1	Rio Ribeira, a jusante da confluência do ribeirão Rocha, em Adrianópolis, PR.	50,43	32,86	16,72	Areia muito siltosa
Ponto 2	Rio Ribeira, a montante da refinaria Plumbum, na cidade de Ribeira, PR.	74,92	19,64	5,45	Areia levemente siltosa
Ponto 3	Rio Ribeira, a jusante da refinaria Plumbum, em Itaóca, PR.	49,14	41,88	8,99	Lama arenosa extremamente siltosa
Ponto 4	Rio Betari, a montante da confluência do ribeirão Furnas, em Iporanga, SP.	91,54	7,00	1,47	Areia levemente siltosa
Ponto 5	Rio Betari, a jusante da confluência do ribeirão Furnas, em Iporanga, SP.	79,40	17,55	3,05	Areia levemente siltosa
Ponto 6	Rio Ribeira, a jusante da confluência do rio Betari, em Iporanga, SP.	78,09	19,04	2,87	Areia levemente siltosa
Ponto 7	Rio Ribeira, na cidade de Eldorado, SP.	49,81	39,47	10,73	Lama arenosa extremamente siltosa
Ponto 8	Rio Ribeira de Iguape, a jusante da confluência do rio Juquiá, em Registro, SP.	36,30	47,61	16,09	Lama arenosa extremamente siltosa

4.2 Resultados obtidos pela técnica de GF AAS

4.2.1 Análise dos materiais de referência – determinação de As, Cd e Pb

A verificação da precisão e da exatidão do método analítico, conforme descrito no item 3.5.1.1, foi feita por meio da utilização de carta controle para água, conforme Tabela 3.5 e da análise do material de referência de sangue e sedimentos sendo que os resultados encontram-se na Tabela 4.2 e 4.3. Os resultados obtidos para o material de referência de sangue (Tabela 4.2) apresentaram valores de erro relativo (ER) de 4,9 a 15,7% e desvio padrão relativo (DPR), de 0,6 a 4,0%, indicando uma boa exatidão e uma boa precisão do método, respectivamente. Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados dos materiais de referência de sedimento, onde se apresentam os valores de erro relativo (ER) variando de 0,4 a 24,5 % e desvio padrão relativo (DPR), de 0,4 a 10,8 % indicando uma boa exatidão e uma boa precisão do método, respectivamente.

Tabela 4.2 - Valores obtidos na análise do Material Referência de sangue "Serorm™ Trace Elements Whole Blood L-3" para As, Cd e Pb em Sangue por GF AAS

MR de sangue "Serorm™ Trace Elements Whole Blood L-3"				
Elemento	Valor certificado $\mu\text{g L}^{-1}$	Valor encontrado $\mu\text{g L}^{-1}$	DPR %	ER %
As	30,7 \pm 5,8	28,3 \pm 1,1	4,0	7,8
Cd	12,3 \pm 1,2	11,7 \pm 0,3	2,4	4,9
Pb	638 \pm 44	538 \pm 3,4	0,6	15,7

Tabela 4.3 - Valores obtidos nas análises dos Materiais de Referência de sedimento CRM 049-050, SRM 1646a, SRM 8704, SRM 2702, CRM BCR-145R

CRM 049-050				
Elemento	Valor certificado mg kg^{-1}	Valor encontrado mg kg^{-1}	DPR (%)	ER (%)
As	65,3 \pm 1,4	61,2 \pm 2,3	3,7	6,4
Cd	80 \pm 1,3	100 \pm 11,0	10,8	24,5
Pb	111 \pm 2,1	118 \pm 1,0	0,9	6,6
SRM 1646a				
Elemento	Valor certificado mg kg^{-1}	Valor encontrado mg kg^{-1}	DPR %	ER %
As	6,2 \pm 0,2	7,7 \pm 0,7	9,1	24,5
Cd	0,148 \pm 0,007	0,117 \pm 0,003	2,6	21,0
Pb	11,7 \pm 1,2	10,8 \pm 0,2	1,9	7,4
SRM 8704				
Elemento	Valor certificado mg kg^{-1}	Valor encontrado mg kg^{-1}	DPR %	ER %
Cd	2,94 \pm 0,3	2,95 \pm 0,1	3,4	0,4
Pb	150 \pm 17	162 \pm 2,0	1,2	8,1
SRM 2702				
Elemento	Valor certificado mg kg^{-1}	Valor encontrado mg kg^{-1}	DPR %	ER %
As	45,3 \pm 1,8	47 \pm 2	3,8	3,1
Cd	0,817 \pm 0,01	0,833 \pm 0,007	0,8	2,0
Pb	132,8 \pm 1,1	135 \pm 1	0,7	1,7
CRM BCR-145R				
Elemento	Valor certificado mg kg^{-1}	Valor encontrado mg kg^{-1}	DPR %	ER %
Cd	3,5 \pm 0,2	2,9 \pm 0,2	6,9	17,4
Pb	251 \pm 6,0	282 \pm 1,0	0,4	12,4

4.2.2 Resultados de As, Cd e Pb nas amostras de águas e sedimentos

A Tabela 4.4 apresenta os resultados de As, Cd, Pb, parâmetros físico-químicos das amostras de água dos respectivos pontos de amostragem e valores da Resolução CONAMA 357/2005.

A CETESB estabelece padrões de qualidade requerida para usos preponderantes da água (classe 2) com base na Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005), adotando-se valores máximos permitidos (VPM) para alguns parâmetros inorgânicos, como As, Cd, Pb e físico-químicos nos corpos de água doce (classe 2). Para Cd (VPM = 0,001 mg L⁻¹), Pb (VPM = 0,01 mg L⁻¹) e As (VPM = 0,01 mg L⁻¹). Os valores obtidos neste trabalho, Tabela 4.4, demonstram que os corpos d'água correspondentes aos pontos amostrados apresentam condições e padrões de qualidade necessários ao atendimento dos usos preponderantes da água, quanto aos parâmetros analisados.

A CETESB estabelece critérios de avaliação de sedimentos, com vista à proteção da vida aquática, em função da concentração de contaminantes, com base na resolução CONAMA 454/2012 (BRASIL, 2012), adotando os mesmos valores de TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*), fixados pelo “Canadian Council of Ministers of the Environment” (CCME, 2002). Avaliando os valores da Tabela 4.5 observamos que os teores de As e de Pb no sedimento do ponto 5 superaram demasiadamente o valor de PEL e o teor de Cd, ficou entre TEL e PEL. Nos pontos 6 e 7 os teores de As e Pb ficaram entre TEL e PEL e o de Cd, inferior ao TEL. O ponto 8 apresentou valor de As entre TEL e PEL e Cd e Pb, inferiores aos valores TEL. Os sedimentos dos demais pontos (01, 02, 03 e 04) apresentaram valores inferiores aos limites de TEL para As, Cd e Pb.

Tabela 4.4 - Concentrações de As, Cd, Pb e parâmetros físico-químicos das amostras de água dos pontos de amostragem e valores CONAMA 357/2005

Água						
	[As] (mg L ⁻¹)	[Cd] (mg L ⁻¹)	[Pb] (mg L ⁻¹)	pH	OD (mg L ⁻¹)	Condutividade (µS cm ⁻¹)
CONAMA 357/2005	0,01	0,001	0,01	6,0 – 9,0	> 5,0	-
Ponto 1	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	8,4	9,7	126,0
Ponto 2	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	8,2	9,4	125,7
Ponto 3	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	8,4	7,4	130,5
Ponto 4	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	8,2	7,5	152,0
Ponto 5	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	8,3	11,5	158,8
Ponto 6	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	7,6	7,5	110,4
Ponto 7	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	7,9	9,8	98,5
Ponto 8	< 0,005	< 0,0002	< 0,005	7,4	8,0	74,5

Tabela 4.5 - Resultados (mg kg⁻¹) das determinações de As, Cd, Pb e parâmetros físico-químicos (pH e Pot. redox) em sedimentos e valores orientadores TEL e PEL

Sedimento					
	[As] (mg kg ⁻¹)	[Cd] (mg kg ⁻¹)	[Pb] (mg kg ⁻¹)	pH	Pot redox (mV)
TEL	5,9	0,6	35,0		
PEL	17,0	3,50	91,3		
Ponto 1	4,00	0,15	32,3	7,0	-182,9
Ponto 2	2,30	0,06	11,5	7,2	-84,7
Ponto 3	5,72	< 0,05	34,7	7,8	70,5
Ponto 4	2,62	0,13	6,88	6,8	311,0
Ponto 5	72,1	0,71	474	7,5	-144,2
Ponto 6	9,91	0,07	51,5	7,3	187,0
Ponto 7	9,62	0,07	42,4	7,5	-208,0
Ponto 8	7,18	0,08	33,3	6,9	-90,3

Em estudos realizados durante o período das atividades de mineração e de beneficiamento do minério, décadas de 1980 e início dos anos 90, foram encontradas altas

concentrações de Pb nas águas e sedimentos do rio Ribeira de Iguape, em seus afluentes e no sistema estuarino lagunar Cananéia-Iguape (TESSLER *et al*, 1987; MORAES, 1997; EYSINK *et al*, 2000; CORSI & LANDIM, 2003).

O relatório da CETESB (1986) apresentou para o Ribeirão do Rocha, concentrações de Pb superiores a 730 vezes o limite máximo recomendado para a prevenção da vida aquática, além de concentrações de 2.560 mg kg^{-1} de Pb em sedimento de fundo.

TESSLER *et al* (1987) constataram, na região do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, a presença de sedimentos pelíticos com concentrações de metais que variaram de 1,4 a 105 mg kg^{-1} de Zn; 0,30 a 247 mg kg^{-1} de Pb e 0,05 a 292 mg kg^{-1} de Cu. Segundo os autores, o rio Ribeira de Iguape atuava como fonte destes sedimentos finos e, como provável responsável pela contaminação destes, as empresas mineradoras situadas no alto vale do rio.

MORAES (1997) estudou o transporte de Pb e metais associados no rio Ribeira de Iguape em amostras de água, sólidos em suspensão e sedimentos do rio. Verificou que as concentrações de Pb entre as estações de coleta de sedimentos situadas em Itapeúnas e aquela situada na entrada do canal do Valo Grande apresentaram concentrações de 347 mg kg^{-1} e 90 mg kg^{-1} , respectivamente. Esse comportamento foi associado ao efeito diluidor promovido, principalmente, pela contribuição dada pelos demais corpos d'água que afluem ao rio Ribeira entre as 2 estações de coleta. Moraes verificou também que as razões isotópicas dos sedimentos coletados em 10 estações distribuídas desde a região logo a montante da cidade de Ribeira-SP até a do Mar Pequeno, sobrepuseram-se ao campo das galenas das jazidas do tipo Pannels, mostrando que as atividades de extração e de beneficiamento dos seus minérios foram as que mais contribuíram para a contaminação por Pb, dos sedimentos deste rio. Verificou também que as concentrações dos metais nas amostras de sedimentos do perfil das lagoas indicaram concentrações basais de Pb, Zn e Cu de 40, 116 e 44 mg kg^{-1} e que são cerca de 2 vezes superiores às obtidas por outros autores. Esse estudo conclui também que os metais são transportados, principalmente, pelos sólidos em suspensão na água. Concluíram que os sólidos em suspensão na água atuam como agente de transporte e de deposição de metais ao longo do rio.

A CETESB em seu relatório anual de 1990 (1991) apresentaram resultados da campanha de coleta efetuada em fevereiro de 1990, concentrações para Pb, Cu e Zn em

sedimentos coletados ao longo do rio Ribeira de Iguape. Foram analisadas as frações < 180 μm , digeridas por água-régia (1:3) a quente e analisados por AAS. Os resultados para Pb variaram de 30 a 358 mg kg^{-1} ; 9 a 24 mg kg^{-1} para Zn e de 3 a 12 mg kg^{-1} para Cu.

COTTA *et al* (2006) avaliaram o teor de metais em sedimentos do rio Betari, no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, e concluíram que os sedimentos estavam contaminados pelos metais Pb, Zn e Cu, apesar da exploração de Pb dentro do parque PETAR ter cessado em 1996. Foram analisados os metais Zn, Cu, Cr, Mn, Fe, Ni, Cd, Pb e Al nessas amostras. Concluíram que as concentrações biodisponíveis desses metais nos diferentes pontos de amostragem variaram de: 14,9 a **5247** mg kg^{-1} para Zn; de 3,5 a 17,5 mg kg^{-1} para Cu; de 178 a 623 mg kg^{-1} para Mn; de 538 a 2587 mg kg^{-1} para Fe; de ND (não detectado) a 4,4 mg kg^{-1} para Ni; de ND a 4,5 mg kg^{-1} para Cd; de 21,7 a **5281** mg kg^{-1} para Pb; de 501 a 1034 mg kg^{-1} para Al e Cr não foi detectado em nenhuma das amostras analisadas. Foi analisada a fração < 74 μm (fração fina) dos sedimentos.

CUNHA & CALIJURI (2008) caracterizaram amostras de sedimento dos rios Jacupiranguinha e Pariquera-Açu, dois sistemas lóticos do Vale do Ribeira de Iguape (SP), em 8 pontos de amostragem em cada rio, em pontos estratégicos. Quantificaram também os teores de matéria orgânica (MO), N e P totais, Cd, Pb, Cu, Mn e Hg nessas amostras. Os resultados mostraram que os sedimentos dos 2 rios poderiam ser considerados minerais (teor de MO < 10%). Verificaram um incremento das concentrações de N e P totais a jusante dos lançamentos dos efluentes de uma indústria de fertilizantes do rio Jacupiranguinha, e de uma lagoa de estabilização do rio Pariquera-Açu. Foram encontradas concentrações máximas de Cu, Mn, e Hg no sedimento do rio Jacupiranguinha: 22,0 mg kg^{-1} , 551,0 mg kg^{-1} e 0,15 mg kg^{-1} , respectivamente, no local de descarga do efluente industrial. Para Pb, o valor máximo de 26,0 mg kg^{-1} foi detectado na foz do rio Pariquera-Açu. Os valores de *IGeo* calculados em todos os pontos de amostragem, mostrou que os sedimentos dos 2 rios não estavam poluídos, na ocasião das coletas, pelos metais quantificados no estudo.

GUIMARÃES & SIGOLO (2008a) estudaram a associação de resíduos da metalurgia com sedimentos em suspensão no rio Ribeira de Iguape. Concluíram que parte importante de metais pesados como Pb, Cu e Zn, lançados como resíduos nesse rio durante a fundição do minério na região do Alto Vale do Ribeira, encontram-se depositados nos sedimentos. Uma parcela desses metais está sendo mobilizada junto aos sedimentos em suspensão e migrando ao longo do curso do rio Ribeira de Iguape até a foz, sistema estuarino lagunar, comprovação

esta obtida pela presença de escória nestes sedimentos e de teores elevados dos diversos metais pesados analisados. Concluíram também que a escória, com altos teores de Pb e Zn, é facilmente cominuído pelo atrito durante seu transporte pela drenagem e com isso incorporado ao sedimento em suspensão, tornando-o mais biodisponível à biota que se alimenta de tais sedimentos.

Os valores encontrados no presente estudo para As, Cd e Pb nos sedimentos foram bem inferiores aqueles encontrados em estudos anteriores, principalmente para Pb cujo maior valor encontrado foi de 474 mg kg⁻¹ no ponto 5. Vale ressaltar que neste caso foi analisada a fração total (<2 mm) do sedimento e não a fração fina, como no estudo de COTTA *et al* (2006).

4.2.3 Resultados das análises de sangue dos peixes por GF AAS

As Tabelas 4.6 a 4.12 apresentam os dados biométricos dos peixes analisados em cada um dos pontos de amostragem, sua classificação (nome popular e científico) e os resultados de As, Cd e Pb nas amostras de sangue, determinados por GF AAS.

A coleta de peixe no ponto 3 – Rio Ribeira, cidade de Itaóca, a jusante da refinaria Plumbum, PR, foi prejudicada por não ter sido possível a captura das espécies na rede de espera no dia da coleta.

A Portaria nº 685/98 da ANVISA (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA), estabelece os limites máximo de tolerância (LMT) para contaminantes inorgânicos em alimentos, entre eles, o peixe (músculo) e seus produtos, fundamentados em princípios científicos. Para Arsênio (LMT = 1,0 mg kg⁻¹), Cádmio (LMT = 0,5 mg kg⁻¹) e Chumbo (LMT = 2,0 mg kg⁻¹).

No ponto 1 (Tabela 4.6), os teores de As e Pb no sangue das espécies de peixes analisadas foram inferiores ao LQ do método (Tabela 3.4), entretanto, três espécies de Cascudo (*Hypostomus interruptus*) apresentaram concentrações de Cd acima do LQ, média de 1,33 µg L⁻¹.

Tabela 4.6 - Dados biométricos e concentrações de As, Cd, Pb nas amostras de sangue das espécies coletadas no ponto 1 – Rio Ribeira, a jusante da confluência do Ribeirão Rocha, em Adrianópolis, PR

Nome popular	Espécie	Comprimento (cm)	Massa (g)	[As] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Cd] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Pb] ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Acará	<i>Geophagus brasiliensis</i>	20,0	124,0	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Acará	<i>Geophagus brasiliensis</i>	18,5	98,0	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Acará	<i>Geophagus brasiliensis</i>	18,0	91,0	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Acará	<i>Geophagus brasiliensis</i>	19,5	97,0	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Pito	<i>Rineloricaria sP</i>	31,5	144,0	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Pito	<i>Rineloricaria sP</i>	29,0	100,0	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Cascudo	<i>Hypostomus interruptus</i>	28,0	163,5	< 30,0	1,26	< 25,0
Cascudo	<i>Hypostomus interruptus</i>	30,0	208,0	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Cascudo	<i>Hypostomus interruptus</i>	21,0	86,0	< 30,0	1,45	< 25,0
Cascudo	<i>Hypostomus interruptus</i>	28,5	201,5	< 30,0	1,29	< 25,0
Cascudo	<i>Hypostomus interruptus</i>	25,0	136,0	< 30,0	< 1,00	< 25,0

No ponto 2 (Tabela 4.7), que se encontra a montante da refinaria Plumbum, já se observa teores elevados de Pb no sangue de algumas espécies de Mandi (*Pimelodus maculatus*), Nhundiá (*Rhamdia quelen*) e Pito (*Rineloricaria sp*) provavelmente, devido ao beneficiamento de minério naquela área. Entretanto, As e Cd continuam com teores inferiores ao LQ do método, com exceção de duas espécimes de pito (*Rineloricaria sp*), que apresentaram altos teores de Cd (14,2 e 24,3 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Tabela 4.7 - Dados biométricos e concentrações de As, Cd, Pb nas amostras de sangue das espécies coletadas no ponto 2 – Rio Ribeira, cidade de Ribeira, a montante da refinaria Plumbum, PR

Nome popular	Espécie	Comprimento (cm)	Massa (g)	[As] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Cd] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Pb] ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Mandi	<i>Pimelodus maculatus</i>	18,5	46,5	< 30,0	< 1,00	69,5
Mandi	<i>Pimelodus maculatus</i>	18,5	50,0	< 30,0	< 1,00	37,5
Mandi	<i>Pimelodus maculatus</i>	19,0	55,0	< 30,0	< 1,00	38,5
Pito	<i>Rineloricaria sp</i>	20,5	42,0	< 30,0	14,2	< 25,0
Pito	<i>Rineloricaria sp</i>	28,0	93,0	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Pito	<i>Rineloricaria sp</i>	25,0	59,0	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Pito	<i>Rineloricaria sp</i>	17,5	29,5	< 30,0	24,3	< 25,0
Pito	<i>Rineloricaria sp</i>	27,0	79,0	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Pito	<i>Rineloricaria sp</i>	23,5	55,5	< 30,0	< 1,00	41,7
Pito	<i>Rineloricaria sp</i>	23,5	56,0	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Pito	<i>Rineloricaria sp</i>	29,0	100,5	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Pito	<i>Rineloricaria sp</i>	23,0	57,0	< 30,0	< 1,00	42,0
Cascudo	<i>Hypostomus interruptus</i>	26,0	139,5	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Cascudo	<i>Hypostomus interruptus</i>	24,0	109,0	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Acará	<i>Geophagus brasiliensis</i>	13,5	45,5	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Nhundiá	<i>Rhamdia quelen</i>	24,5	113,0	< 30,0	< 1,00	78,1

No ponto 4 (Tabela 4.8), foram capturadas somente três espécimes de Cascudo (*Hypostomus interruptus*), sendo que o sangue de um deles apresentou um elevado teor de chumbo ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) e os demais ficaram abaixo do LQ para As, Cd, e Pb.

Tabela 4.8 - Dados biométricos e concentrações de As, Cd, Pb nas amostras de sangue (GF AAS) das espécies coletadas no ponto 4 – Rio Betari, a montante da confluência do ribeirão Furnas, Iporanga

Nome popular	Espécie	Comprimento (cm)	Massa (g)	[As] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Cd] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Pb] ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cascudo	<i>Hypostomus interruptus</i>	15,0	18,5	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Cascudo	<i>Hypostomus interruptus</i>	16,0	20,0	< 30,0	< 1,00	100
Cascudo	<i>Hypostomus interruptus</i>	15,0	15,0	< 30,0	< 1,00	< 25,0

No ponto 5 (Tabela 4.9) foram verificados elevados teores de Pb no sangue de todos os espécimes de Cascudos (*Hypostomus interruptus*) avaliados, com um valor médio de 99,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, inclusive para Cd em dois deles. Este é o ponto que apresentou concentrações mais elevadas de As, Cd, e Pb no sedimento.

Tabela 4.9 - Dados biométricos e concentrações de As, Cd, Pb nas amostras de sangue (GF AAS) das espécies coletadas no Ponto 5 – Rio Betari, a jusante da confluência do ribeirão Furnas, Iporanga, SP

Nome popular	Espécie	Comprimento (cm)	Massa (g)	[As] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Cd] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Pb] ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cascudo	<i>Hypostomus interruptus</i>	15,0	32,0	< 30,0	< 1,00	110
Cascudo	<i>Hypostomus interruptus</i>	15,0	28,0	< 30,0	< 1,00	79,9
Cascudo	<i>Hypostomus interruptus</i>	25,5	168,0	< 30,0	< 1,00	85,4
Cascudo	<i>Hypostomus interruptus</i>	26,0	165,6	< 30,0	2,66	118
Cascudo	<i>Hypostomus interruptus</i>	15,0	25,0	< 30,0	1,52	105
Cascudo	<i>Hypostomus interruptus</i>	14,5	22,0	< 30,0	< 1,00	107
Cascudo	<i>Hypostomus interruptus</i>	14,5	21,0	< 30,0	< 1,00	95,5
Cascudo	<i>Hypostomus interruptus</i>	16,5	31,0	< 30,0	< 1,00	69,8

O ponto 6 (Tabela 4.10), que sofre influência da drenagem do ribeirão Furnas, também apresentou altos teores de Pb no sangue de dois espécimes de Tajibucu (*Oligosarcus hepsetus*), teor médio de 49,2 $\mu\text{g L}^{-1}$, Sagüiru (*Cyphocharax santacatarinae*), Mandi (*Pimelodus maculatus*) e Curimbatá (*Prochilodus lineatus*), uma espécie exótica. Verificou-se também a presença de Cd no sangue do Curimbatá e do Mandi.

Tabela 4.10 - Dados biométricos e concentrações de As, Cd, Pb nas amostras de sangue (GF AAS) das espécies coletadas no Ponto 6 – Rio Ribeira, a jusante da confluência do rio Betari, em Iporanga, SP

Nome popular	Espécie	Comprimento (cm)	Massa (g)	[As] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Cd] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Pb] ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Tajibucu	<i>Oligosarcus hepsetus</i>	22,0	80,0	< 30,0	< 1,00	59,6
Tajibucu	<i>Oligosarcus hepsetus</i>	30,5	230,0	< 30,0	< 1,00	38,8
Sagüiru	<i>Cyphocharax santacatarinae</i>	19,0	110,0	< 30,0	< 1,00	97,8
Acará	<i>Geophagus brasiliensis</i>	16,0	73,5	< 30,0	< 1,00	26,4
Acará	<i>Geophagus brasiliensis</i>	17,0	108,0	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Acará	<i>Geophagus brasiliensis</i>	17,0	97,0	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Lisbão	<i>CrenicichlasP</i>	21,5	93,0	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Lisbão	<i>CrenicichlasP</i>	24,5	132,0	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Curimbatá	<i>Prochilodus lineatus</i>	56,0	2600,0	< 30,0	1,27	130
Mandi	<i>Pimelodus maculatus</i>	20,0	72,5	< 30,0	1,43	93,1

O Ponto 7 (Tabela 4.11), apesar de estar um pouco distante da antiga área de mineração, também apresentou altos teores de Pb no sangue de todas as seis espécies avaliadas, teor médio de 80,8 $\mu\text{g L}^{-1}$, e altos teores de Cd em quatro espécimes, teor médio de 3,25 $\mu\text{g L}^{-1}$. Essa contaminação por Cd e Pb, provavelmente, pode ser decorrente das fortes chuvas torrenciais que ocorrem na região, carreando esses elementos para este local.

Tabela 4.11 - Dados biométricos e concentrações de As, Cd, Pb nas amostras de sangue (GF AAS) das espécies coletadas no Ponto 7 – Rio Ribeira, cidade de Eldorado, SP

Nome popular	Espécie	Comprimento (cm)	Massa (g)	[As] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Cd] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Pb] ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Curimbatá	<i>Prochilodus lineatus</i>	31,0	360,0	< 30,0	< 1,00	50,7
Curimbatá	<i>Prochilodus lineatus</i>	52,0	1560,0	< 30,0	3,11	90,0
Curimbatá	<i>Prochilodus lineatus</i>	31,0	373,0	< 30,0	< 1,00	85,9
Curimbatá	<i>Prochilodus lineatus</i>	32,5	417,0	< 30,0	1,10	53,2
Piau	<i>Leporinus sp</i>	36,0	426,0	< 30,0	4,13	99,2
Mandi	<i>Pimelodus maculatus</i>	21,5	80,0	< 30,0	4,67	106

O ponto 8 (Tabela 4.12), embora distante da região de antiga atividade mineradora, apresentou contaminação do sangue por Pb e Cd, embora em menor grau, na maioria das espécies analisadas. Em seis espécimes de curimbatá (*Prochilodus lineatus*) analisados, o teor médio de Pb em sangue foi de $51,4 \mu\text{g L}^{-1}$. Isto também pode ser decorrente do transporte desses elementos pela forte ocorrência pluvial na região.

MORAES (1997) concluiu em seu estudo no rio Ribeira de Iguape, que os sólidos em suspensão na água atuavam como agente de transporte e de deposição de metais ao longo do rio. Esse comportamento também poderia explicar os altos teores de Cd e Pb encontrados no sangue das espécimes analisadas nos pontos 7 e 8.

Tabela 4.12 - Dados biométricos, concentrações de As, Cd, Pb nas amostras de sangue (GF AAS) das espécies coletadas no Ponto 8 – Rio Ribeira do Iguape, a jusante da confluência do rio Juquiá, Registro, SP

Nome popular	Espécie	Comprimento (cm)	Massa (g)	[As] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Cd] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Pb] ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Traíra	<i>Hoplias malabaricus</i>	35,5	529,5	< 30,0	< 1,00	< 25,0
Traíra	<i>Hoplias malabaricus</i>	35,5	536,5	< 30,0	1,78	44,5
Curimatá	<i>Prochilodus lineatus</i>	33,0	424,0	< 30,0	< 1,00	39,3
Curimatá	<i>Prochilodus lineatus</i>	32,0	383,0	< 30,0	< 1,00	52,4
Curimatá	<i>Prochilodus lineatus</i>	29,0	333,5	< 30,0	< 1,00	49,8
Curimatá	<i>Prochilodus lineatus</i>	27,5	257,5	< 30,0	4,23	63,6
Curimatá	<i>Prochilodus lineatus</i>	31,0	363,0	< 30,0	< 1,00	47,5
Curimatá	<i>Prochilodus lineatus</i>	28,0	277,0	< 30,0	1,48	56,1
Acará	<i>Geophagus brasiliensis</i>	24,0	259,0	< 30,0	3,09	55,2
Acará	<i>Geophagus brasiliensis</i>	22,5	203,0	< 30,0	< 1,00	26,4
Nhundiá	<i>Rhamdia quelen</i>	37,0	510,0	< 30,0	3,13	94,1
Cascudo	<i>Hypostomus interruptus</i>	36,0	361,0	< 30,0	< 1,00	< 25,0

RODRIGUES *et al* (2012), estudaram o bivalve límnico *Anodontites tenebricosus* (LEA, 1834) no biomonitoramento dos metais (Cd, Zn, Cr e Pb) no rio Ribeira de Iguape. Segundo os autores, moluscos bivalves têm sido extensivamente empregados na avaliação da contaminação de ambientes aquáticos por metais e outros contaminantes, pois fornecem informações robustas e integradas sobre o impacto ambiental e biodisponibilidade de tais elementos. Esse estudo teve por objetivo avaliar se essa espécie de bivalve estava incorporando os metais tóxicos associados aos resíduos de mineração (principalmente com a escória) que foram lançados neste rio, ou seja, se estes metais estariam biodisponíveis para essa espécie de bivalve e se ela seria apropriada para ser usada como monitor biológico. Essa espécie foi encontrada tanto nas áreas da mineração como nas áreas influenciadas por tais

atividades. Foram encontrados valores médios de concentração nos tecidos (musculatura) de 1,0 mg kg⁻¹ para Cd; 153 mg kg⁻¹ para Zn; 14,8 mg kg⁻¹ para Cr e 4,40 mg kg⁻¹ para Pb, indicando que esses metais tóxicos lançados na forma de resíduos de mineração na região continuam biodisponíveis e estão sendo incorporados pela espécie de bivalve nativo *Anodontites tenebricosus*. Esse bivalve foi considerado apropriado para uso como monitor biológico de contaminação de sistemas fluviais, por suas características: ser sésil, fornecer tecido suficiente para a realização das análises, ser filtrador e resistente ao acúmulo de metais.

Outro estudo realizado por GUIMARÃES & SÍGOLO (2008b) utilizaram a espécie *Corbicula flumínea* como bioindicador para contaminantes coletados em diversos trechos do rio Ribeira de Iguape. Concluíram que essa espécie pode ser empregada como bioindicador de contaminação nesse ambiente fluvial, pois esses bivalves filtram os metais analisados (Cd, Cr, Cu, Pb e Zn), correlacionados à atividade de mineração na cabeceira e potencialmente tóxicos quando lançados no rio. Esses metais foram incorporados a esse rio a partir do lançamento de resíduos da mineração, encontrando-se nos dias atuais preferencialmente nos sedimentos, o que facilitou a assimilação dos metais por essa espécie bioindicadora. Os valores médios de concentração encontrados em tecidos do bivalve ao longo do rio foram: Cd: 0,71 ± 0,02 mg kg⁻¹; Cr: 7,1 ± 0,1 mg kg⁻¹, Cu: 24,0 ± 0,6 mg kg⁻¹; Pb: 2,41 ± 0,06 mg kg⁻¹ e Zn: 144 ± 2 mg kg⁻¹. Os valores de Pb ultrapassaram os limites da ANVISA (2,0 mg kg⁻¹) para peixes e produtos de pesca nos pontos Iporanga (4,53 mg kg⁻¹) e Sete Barras (3,77 mg kg⁻¹). O município de Iporanga foi o que exibiu maiores teores de Pb nos tecidos do bivalve, provavelmente em decorrência deste ponto estar mais próximo das antigas minas e de faixas de mineralizações ricas em Pb (Faixa Pirídica). Os autores concluíram que, de modo geral, está ocorrendo integração dos resíduos lançados no rio Ribeira de Iguape e sua possível biodisponibilidade para a biota, principalmente no caso de Pb e Cd contidos nestes resíduos e que este rio não está sofrendo processo natural de depuração, como apontam muitos trabalhos na literatura.

4.2.4 Análises Estatísticas

4.2.4.1 Estudo da associação entre as concentrações de metais em corpos d'água e nos peixes

Os objetivos do presente estudo foram os seguintes:

- 1) verificar se existe associação entre os metais no sangue dos peixes com aquele observado nos sedimentos. Apontar em quais pontos isso ficou mais evidente;
- 2) Verificar se existe associação entre o peso-comprimento dos peixes com a quantidade de metais observada no sangue deles;
- 3) Verificar se existem diferenças entre as quantidades médias de metais no sangue e no sedimentos;
- 4) Avaliar a influência da granulometria na distribuição dos metais no sedimento.

As metodologias estatísticas utilizadas para se obter as informações acima descritas foram as seguintes:

- Coeficientes de Correlação de Pearson: foram usados para avaliar a associação entre o peso-comprimento com a quantidade de metais no sangue.
- Visando identificar algum padrão envolvendo as elevadas quantidades de Cd e Pb nos peixes envolvendo o local e/ou espécie, foram utilizadas as técnicas Multivariadas de Análise Hierárquica de Clusters (EVERITT et al, 2001).
- O Método para a Análise Hierárquica de Cluster adotado foi o de Ward - *Ward's minimum variance method* (WARD, 1963). Dendrogramas foram elaborados para ilustrar os resultados obtidos com a aplicação da técnica.
- A estatística Qui-quadrado de Pearson baseada na Razão de Verossimilhança foi empregada para avaliar a associação entre os Clusters (grau de contaminação por metais) com o Ponto e a Espécie de peixe.
- A técnica Multivariada de Correlação Canônica foi aplicada para avaliar a associação entre as quantidades de metais nos sedimentos e no sangue dos

peixes, assim como para avaliar a associação entre a granulometria e as concentrações de metais nos sedimentos.

As medidas de concentrações passaram por transformação logarítmica (ln), sempre que a técnica exigia normalidade.

O nível de significância adotado em todos os testes foi de $p \leq 0,05$.

Resultados:

A distribuição das amostras por ponto de amostragem é apresentada na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Quantidade de peixes amostrados por ponto

Pontos de amostragem	Frequência	Porcentagem
1	11	16,7
2	16	24,2
4	3	4,5
5	8	12,1
6	10	15,2
7	6	9,1
8	12	18,2
Total	66	100,0

A distribuição segundo o nome popular dos peixes é apresentada na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Distribuição da quantidade de peixes por nome popular (espécie)

Nome popular	Frequência	Porcentagem
Acará	10	15,2
Cascudo	19	28,8
Curimbatá	11	16,7
Lisbão	2	3,0
Mandi	5	7,6
Nhundiá	2	3,0
Piau	1	1,5
Pito	11	16,7
Saguiru	1	1,5
Tajibucu	2	3,0
Traíra	2	3,0
Total	66	100,0

As estatísticas descritivas para o comprimento e a massa dos peixes coletados estão apresentadas na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 - Médias e desvios do comprimento e massa dos peixes coletados, por espécie

Nome popular	Comprimento médio (cm)	Desvio (cm)	Massa (g)	Desvio (g)	N
Acará	18,6	3,1	119,6	63,7	10
Cascudo	21,4	6,7	102,7	93,9	19
Curimbatá	34,8	9,7	668,0	737,6	11
Lisbão	23,0	2,1	112,5	27,6	2
Mandi	19,5	1,3	60,8	14,7	5
Nhundiá	30,8	8,8	311,5	280,7	2
Piau	36,0	.	426,0	.	1
Pito	25,2	4,1	74,1	32,9	11
Saguiru	19,0	.	110,0	.	1
Tajibucu	26,3	6,0	155,0	106,1	2
Traíra	35,5	0,0	533,0	4,9	2
Total	24,8	8,3	217,8	371,4	66

Na Tabela 4.16 apresentamos os **Coefficientes de Correlação de Pearson** para as variáveis Massa, Comprimento, Cádmio e Chumbo, medidos no sangue dos peixes coletados.

Foram significativas apenas as correlações entre Comprimento e Massa do peixe ($r=0.9034$ com $p<0,05$). Não foram evidenciadas correlações significativas envolvendo o Arsênio, já que as concentrações foram inferiores ao LQ em todos os peixes.

Visando identificar algum padrão envolvendo as elevadas quantidades de Pb e Cd nos peixes (considerando os dois metais simultaneamente) envolvendo o local e/ou espécie, utilizamos a técnica Multivariada de **Análise Hierárquica de Clusters**.

Na Figura 4.1 apresentamos o resultado da aplicação da técnica na forma de um **dendrograma**. Quanto menor a distância, maior a similaridade daquele peixe com os demais do grupo.

Tabela 4.16 - Análise de Correlação de Pearson (a) e respectiva matriz de correlação (b)

(a)	Comp x Massa	Comp x Cd	Comp x Pb	Massa x Cd	Massa x Pb	Cd x Pb
n (pares) =	7	7	7	7	7	7
r (Pearson) =	0.9034	0.4068	0.011	0.1877	0.2415	-0.0535
IC 95% =	0.47 a 0.99	-0.50 a 0.89	-0.75 a 0.76	-0.66 a 0.82	-0.63 a 0.84	-0.78 a 0.73
R ² =	0.8161	0.1655	0.0001	0.0352	0.0583	0.0029
t =	4.7099	0.9957	0.0245	0.4274	0.5564	-0.1197
GL =	5	5	5	5	5	5
(p) =	0.0053	0.3651	0.9814	0.6869	0.6019	0.9094

(b)		Comprimento	Massa	Cd	Pb
r (Pearson)					
Comprimento	1	---	---	---	---
Massa	0.9034	1	---	---	---
Cd	0.4068	0.1877	1	---	---
Pb	0.011	0.2415	-0.0535	1	---

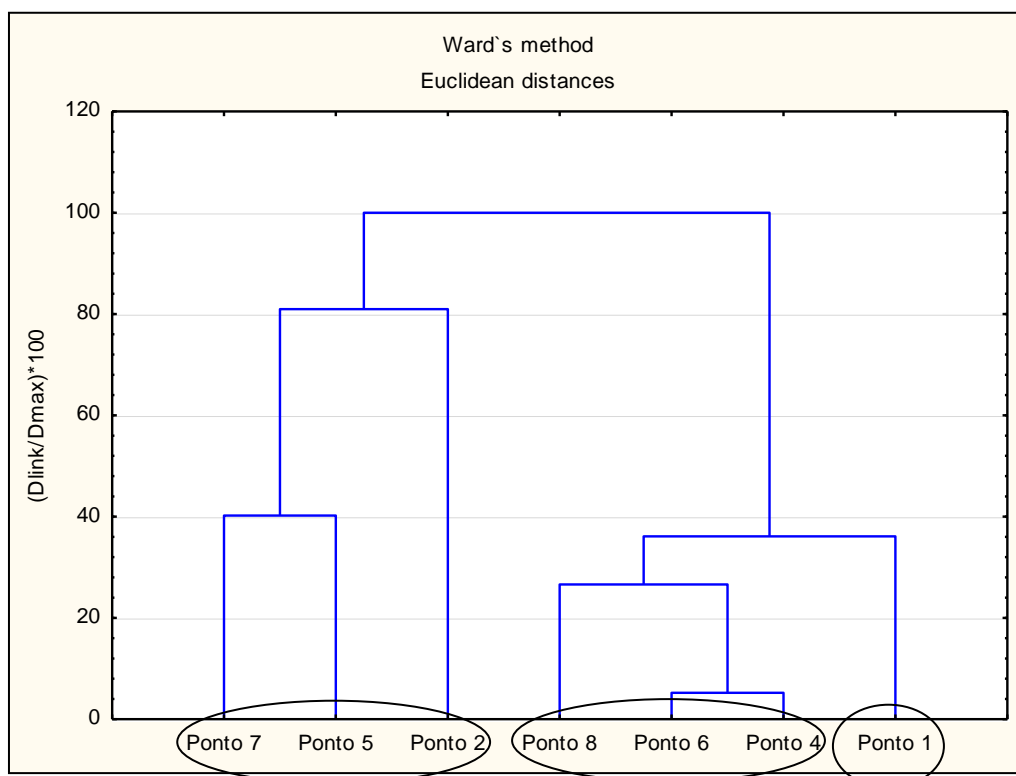


Figura 4.1 - Dendrograma elaborado a partir do Método de Ward para as quantidades de Pb e Cd nos peixes

Com essa abordagem identificamos 3 clusters com interpretação associada ao grau de contaminação pelos metais Pb e Cd.

Esses clusters foram identificados como 1, 2 e 3 onde o primeiro indicaria o menor grau de contaminação, o segundo um grau intermediário e o terceiro, elevado grau de contaminação (normalmente pelos dois metais simultaneamente). Na Figura 4.2 apresentamos as médias das quantidades de metais (Pb e Cd) para esses clusters, que deixam claro esse comportamento.

Para posterior verificação de associação desses níveis com os pontos de coleta e as espécies de peixe, foram elaboradas as tabelas de contingência envolvendo essas variáveis.

Elas estão apresentadas nas Tabelas 4.17 e 4.18. Os testes de associação foram aplicados a ela

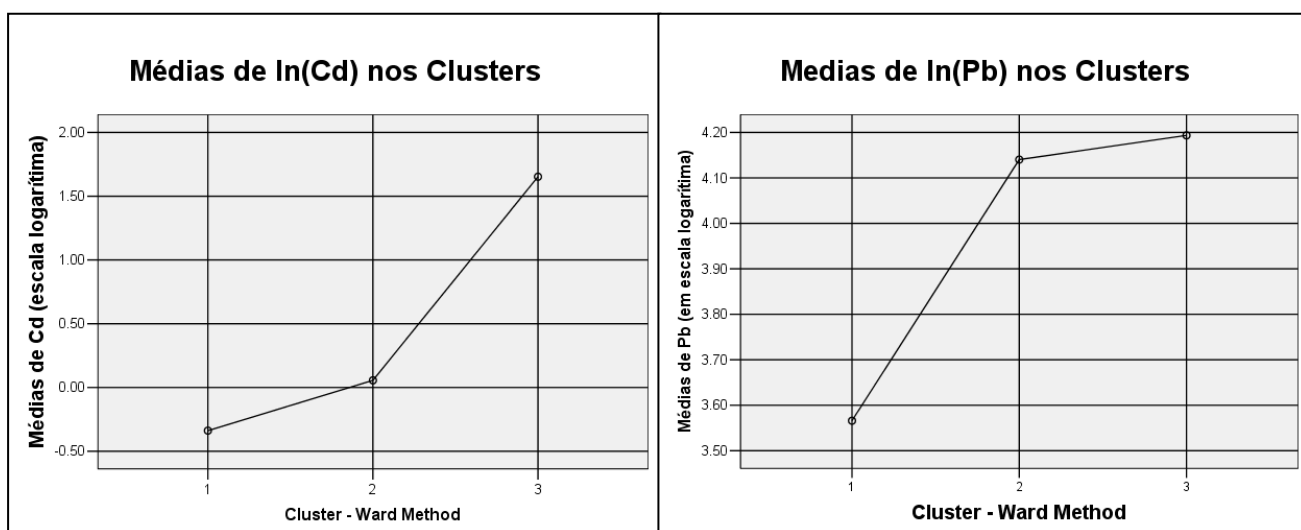


Figura 4.2- Valores médios de Cd e Pb para os Cluster formados

Como os clusters identificados reproduziram o grau de contaminação por esses dois metais, podemos então usar essa classificação para avaliarmos as associações com os pontos (Tabela 4.17) e com as espécies (Tabela 4.18).

Tabela 4.17 - Distribuição da quantidade de peixes segundo o ponto de coleta e o Cluster

Ponto	Estatística	Cluster – Ward Method			Total
		1	2	3	
1	n	11	0	0	11
	% Ponto	100.00%	0.00%	0.00%	100.00%
2	n	8	6	2	16
	% Ponto	50.00%	37.50%	12.50%	100.00%
4	n	2	1	0	3
	% Ponto	66.70%	33.30%	0.00%	100.00%
5	n	0	7	1	8
	% Ponto	0.00%	87.50%	12.50%	100.00%
6	n	5	5	0	10
	% Ponto	50.00%	50.00%	0.00%	100.00%
7	n	0	3	3	6
	% Ponto	0.00%	50.00%	50.00%	100.00%
8	n	3	6	3	12
	% Ponto	25.00%	50.00%	25.00%	100.00%
Total		29	28	9	66
% Ponto		43.90%	42.40%	13.60%	100.00%

Tabela 4.18 – Distribuição da quantidade de peixes segundo a espécie e o Cluster

Espécie		Cluster – Ward Method			Total
		1	2	3	
Acará	n	9	0	1	10
	%	90.00%	0.00%	10.00%	100.00%
Cascudo	n	10	8	1	19
	%	52.60%	42.10%	5.30%	100.00%
Curimbatá	n	0	9	2	11
	%	0.00%	81.80%	18.20%	100.00%
Lisbão	n	2	0	0	2
	%	100.00%	0.00%	0.00%	100.00%
Mandi	n	0	4	1	5
	%	0.00%	80.00%	20.00%	100.00%
Nhundiá	n	0	1	1	2
	%	0.00%	50.00%	50.00%	100.00%
Piau	n	0	0	1	1
	%	0.00%	0.00%	100.00%	100.00%
Pito	n	7	2	2	11
	%	63.60%	18.20%	18.20%	100.00%
Saguiru	n	0	1	0	1
	%	0.00%	100.00%	0.00%	100.00%
Tajibucu	n	0	2	0	2
	%	0.00%	100.00%	0.00%	100.00%
Traíra	n	1	1	0	2
	%	50.00%	50.00%	0.00%	100.00%
Total	n	29	28	9	66
	%	43.90%	42.40%	13.60%	100.00%

A estatística **Qui-quadrado de Pearson** apontou a existência de associação significativa entre os pontos e os Clusters, que indicaram o grau da quantidade de metais nos peixes nesses locais.

A estatística observada foi igual a $\chi^2 = 43,418$ com $p < 0,001$.

O Ponto **7** foi o mais crítico em termos de contaminação por metais nos peixes, outros dois também tiveram elevado grau de contaminação: Ponto 5 e Ponto 8.

A espécie que apresentou maior grau de contaminação foi o **Piau**, entretanto devemos observar que somente um animal dessa espécie foi amostrado.

Em segundo lugar ficou a espécie **Nhundiá**, que também teve somente dois exemplares na amostragem.

Em terceiro lugar ficaram as espécies **Mandi** e **Curimbatá**.

As espécies **Pito** e **Cascudo** apresentaram grau de contaminação equivalente, e inferior às espécies **Tajibucu**, **Saguiru**.

As espécies menos contaminadas foram **Acará** e **Lisbão** (esse último com apenas dois exemplares).

Na Figura 4.3 está apresentado o dendrograma obtido para os dados de metais nos sedimentos, que aponta o grau de contaminação dos pontos com relação ao sedimento.

Como podemos observar o Ponto 5 ficou isolado devido ao seu elevado grau de contaminação dos sedimentos. Na sequencia, os pontos 6 e 7 foram os que apresentaram elevado grau de contaminação, em terceiro lugar ficaram os pontos 3 e 8. O ponto com menor grau de contaminação foi o ponto 2.

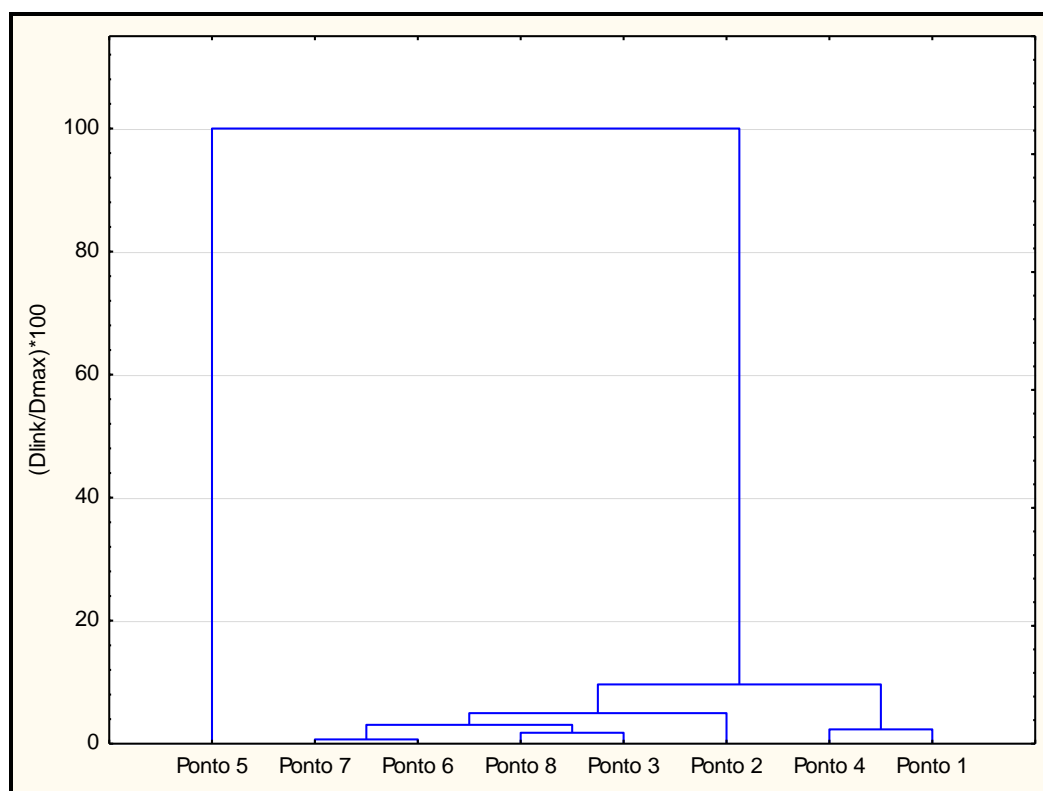


Figura 4.3 - Dendrograma elaborado a partir do Método de Ward para as quantidades de metais nos sedimentos

Na Tabela 4.19 são apresentadas as estatísticas descritivas para a quantidade de metais (Pb e Cd) no sangue dos peixes, por local de coleta e espécie.

Conclusões a partir da análise estatística:

- Foi significativa a correlação entre o **Comprimento e a Massa** do peixe;
- Foi significativa a correlação entre a **Massa e a concentração de Pb** nos peixes;
- Não foram evidenciadas correlações significativas envolvendo o **Cd** e o **As**. Na realidade o **As** foi inferior ao LQ em todos os peixes;
- O Ponto 7 foi o mais crítico em termos de contaminação por metais, outros dois também tiveram elevado grau de contaminação: Ponto 5 e Ponto 8. O ponto 1 foi o menos impactado;
- A espécie que apresentou maior grau de contaminação foi o **Piau**, entretanto devemos observar que somente um indivíduo foi amostrado.

- Em segundo lugar ficou a espécie **Nhundiá**, que também teve somente dois exemplares na amostra;
- Em terceiro lugar ficaram as espécies **Mandi e Curimbatá**;
- As espécies **Pito e Cascudo** apresentaram grau de contaminação equivalente, e inferior às espécies **Tajibucu e Saguiru** (ambas com poucos exemplares amostrados)
- As espécies menos contaminadas foram **Acará e Lisbão** (esse último com apenas dois exemplares);
- Há forte indício de correlação entre as quantidades de metais nos sedimentos e no sangue dos peixes e um maior número de pontos poderá ratificar esse resultado;
- O **Ponto 5** ficou isolado devido ao seu elevado grau de contaminação dos sedimentos em relação aos demais. Na sequência, os **pontos 6 e 7** também apresentaram elevado grau de contaminação e em terceiro lugar ficaram os pontos 3 e 8. O ponto com menor grau de contaminação foi o ponto 2.

Tabela 4.19 - Estatísticas descritivas para os metais no sangue dos peixes, segundo a espécie e o local Conclusões das análises estatísticas:

Metais	Espécie	Ponto	Média	Desvio	N
Cd	<i>Crenicichlas sp</i>	6	1,00	0,00	2
	<i>Cyphocharax santacatarinae</i>	6	1,00	.	1
	<i>Geophagus brasiliensis</i>	1	1,00	0,00	4
		2	1,00	.	1
		6	1,00	0,00	3
		8	2,05	1,48	2
	<i>Hoplias malabaricus</i>	8	1,39	0,55	2
	<i>Hypostomus interruptus</i>	1	1,20	0,20	5
		2	1,00	0,00	2
		4	1,00	0,00	3
		5	1,27	0,59	8
		8	1,00	.	1
	<i>Leporinus sp</i>	7	4,13	.	1
	<i>Oligosarcus hepsetus</i>	6	1,00	0,00	2
	<i>Pimelodus maculatus</i>	2	1,00	0,00	3
		6	1,43	.	1
		7	4,67	.	1
	<i>Prochilodus lineatus</i>	6	1,27	.	1
		7	1,55	1,04	4
		8	1,62	1,29	6
	<i>Rhamdia quelen</i>	2	1,00	.	1
		8	3,13	.	1
	<i>Rineloricaria sp</i>	1	1,00	0,00	2
		2	5,06	8,43	9
		2	3,28	6,50	16
		4	1,00	0,00	3
		5	1,27	0,59	8
		6	1,07	0,15	10
		7	2,50	1,69	6
		8	1,73	1,12	12
Pb	<i>Crenicichlas sp</i>	6	25,00	0,00	2
	<i>Cyphocharax santacatarinae</i>	6	97,80	.	1
	<i>Geophagus brasiliensis</i>	1	25,00	0,00	4
		2	25,00	.	1
		6	25,47	0,81	3
		8	40,80	20,36	2
	<i>Hoplias malabaricus</i>	8	34,75	13,79	2
	<i>Hypostomus interruptus</i>	1	25,00	0,00	5
		2	25,00	0,00	2
		4	50,00	43,30	3
		5	96,33	16,65	8
	8	25,00	.	1	
	<i>Leporinus sp</i>	7	99,20	.	1
	<i>Oligosarcus hepsetus</i>	6	49,20	14,71	2
	<i>Pimelodus maculatus</i>	2	48,50	18,19	3
		6	93,10	.	1
	<i>Prochilodus lineatus</i>	7	106,00	.	1
		6	130,00	.	1
		7	69,95	20,88	4
	<i>Rhamdia quelen</i>	8	51,45	8,20	6
2		78,10	.	1	
<i>Rineloricaria sp</i>	8	94,10	.	1	
	1	25,00	0,00	2	
<i>Rineloricaria sp</i>	2	28,74	7,43	9	

4.3 Resultados das análises de sedimentos por INAA

4.3.1 Validação da metodologia em termos de precisão e exatidão

Para verificação da precisão e exatidão do método foram analisados os materiais de referência certificados Soil-5 (IAEA), Lake Sediment SL-01 (AIEA) e BEN-Basalt que possuem valores certificados para quase todos os elementos analisados e utilizou-se o critério de Z-score (BODE, 1996). As Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam os gráficos de Z-score para os materiais de referência Soil-5, SI-01 e BEN- Basalt, respectivamente. Se $|Z| < 3$, o resultado individual da amostra controle (neste caso o material de referencia (MR)), se encontra dentro do intervalo de confiança de 99% do valor certificado, conforme descrito no item 3.5.3.1.3. Para os MRC analisados todos os resultados se encontraram no intervalo de $|Z| < 3$, indicando boa precisão e exatidão da técnica analítica.

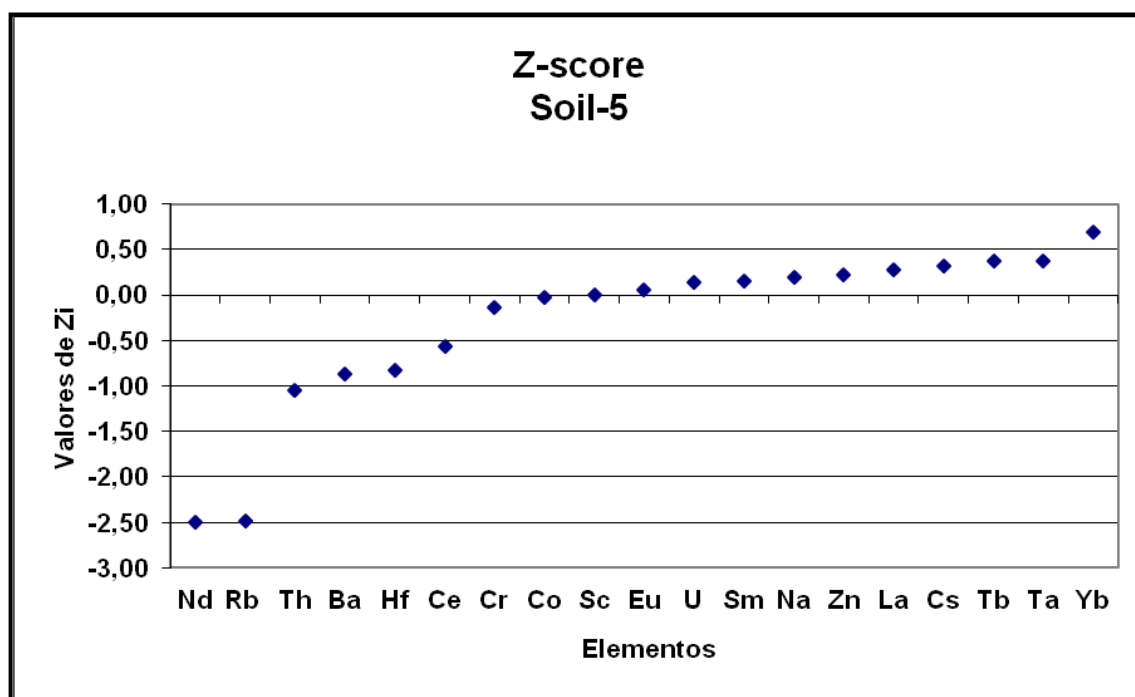


Figura 4.4 - Gráfico de Z-score obtido na análise do material de referência Soil-5

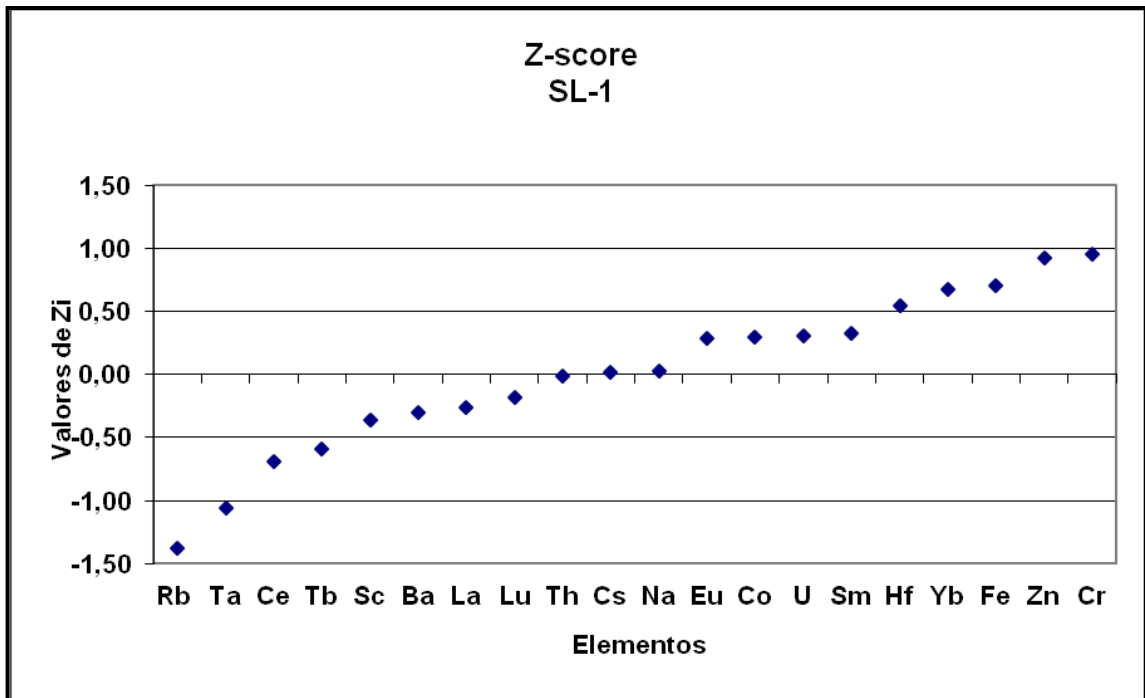


Figura 4.5 - Gráfico de Z-score obtido na análise do material de referência SL-01

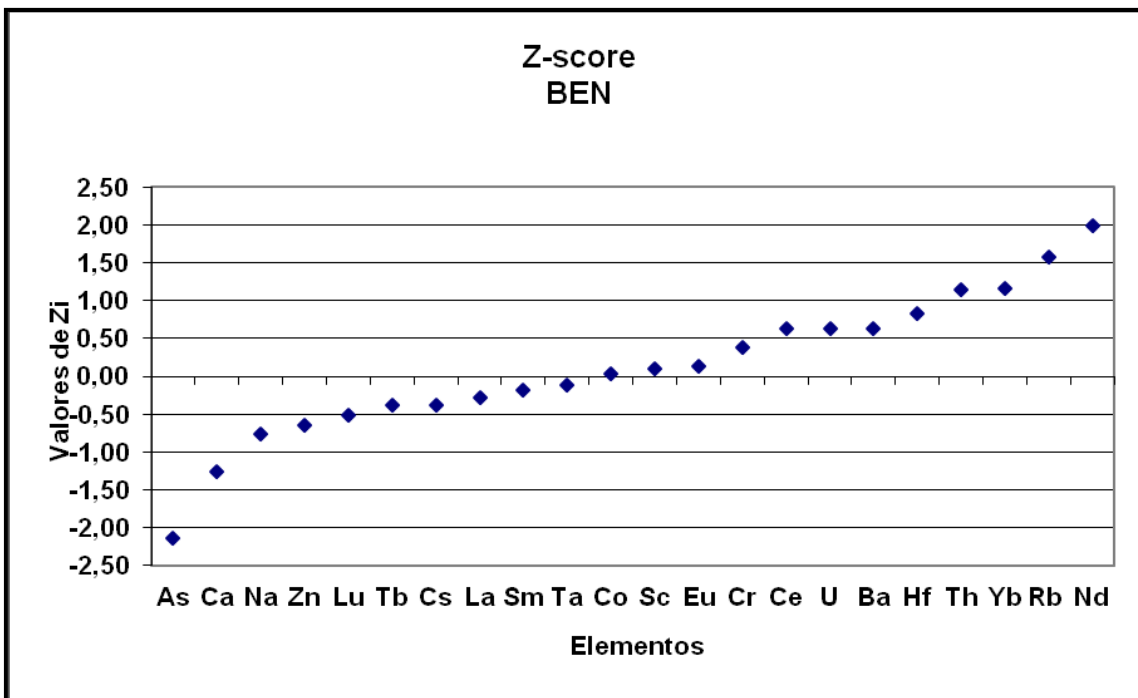


Figura 4.6 - Gráfico de Z-score obtido na análise do material de referência BEN-Basalt

4.3.2 Resultados das análises das amostras de sedimentos

A Tabela 4.20 apresenta os resultados obtidos para as amostras de sedimentos pela técnica de INAA.

Como pode ser observado pela Tabela 4.20 os elementos As, Br, Co, Cr, Fe, Hf, Lu, Na, Nd, Sb, Sc, Tb, Yb e Zn apresentaram valores superiores aos valores de UCC (Upper continental Crust) em todos os pontos de amostragem. No ponto 5 os valores de As, Na, Sb e Zn encontram-se extremamente elevados, com maior destaque para As e Zn. O Ca apresentou valor superior ao valor de UCC somente no ponto 2, sendo inferior nos demais pontos. O Ce apresentou valor inferior ao valor de UCC somente no ponto 4. O Eu apresenta valores superiores ao valor de UCC em, praticamente, todos os pontos, com exceção do ponto 5. Os valores de La foram inferiores ao valor de UCC nos pontos 4 e 5, sendo superior nos demais. O Rb possui valores inferiores ao de UCC em, praticamente, todos os pontos, com exceção do ponto 8 que é superior. Somente no ponto 6, o Sm apresentou valor inferior ao valor de UCC. O Ta apresentou valores inferiores ao valor de UCC nos pontos 4 e 5; nos demais pontos foi superior.

Tabela 4.20 Resultados das análises dos elementos por INAA (mg kg⁻¹): média, desvio padrão e valores de UCC (WEDEPOHL, 1995)

Elementos	Pontos de Amostragem								UCC
	PTO 01	PTO 02	PTO 03	PTO 04	PTO 05	PTO 06	PTO 07	PTO 08	
As	5,6 ± 0,7	4,4 ± 0,6	6,2 ± 0,4	3,0 ± 0,4	139 ± 4,3	9,0 ± 0,6	9,2 ± 0,3	8,7 ± 0,3	2
Ba	773 ± 59	876 ± 33	1121 ± 32	516 ± 32	444 ± 14	807 ± 43	774 ± 29	773 ± 29	668
Br	7,4 ± 1,8	3,5 ± 0,4	3,7 ± 0,2	5,9 ± 0,1	3,3 ± 0,2	2,4 ± 0,7	6,1 ± 0,3	5,1 ± 0,3	1,60
Ca (%)	2,2 ± 0,1	3,8 ± 0,1	2,4 ± 0,1	0,8 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,1 ± 0,1	1,5 ± 0,0	1,5 ± 0,0	2,95
Ce	144,7 ± 8,0	129,6 ± 5,0	111,7 ± 3,3	61,0 ± 2,4	67,0 ± 2,0	109,3 ± 4,3	115,8 ± 3,5	144,4 ± 4,4	65,70
Co	18,2 ± 0,4	17,0 ± 0,3	18,5 ± 0,3	35,8 ± 0,6	21,3 ± 0,3	20,3 ± 0,3	20,6 ± 0,3	22,3 ± 0,3	11,60
Cr	72,9 ± 3,9	71,3 ± 2,3	67,5 ± 1,9	65,1 ± 2,5	57,5 ± 1,9	73,0 ± 2,4	83,0 ± 3,1	85,5 ± 2,7	35
Cs	3,8 ± 0,3	2,6 ± 0,2	3,4 ± 0,2	3,0 ± 0,2	3,3 ± 0,2	4,6 ± 0,2	5,2 ± 0,2	6,3 ± 0,3	5,80
Eu	2,05 ± 0,24	1,72 ± 0,09	1,52 ± 0,05	1,05 ± 0,06	0,94 ± 0,04	1,59 ± 0,08	1,50 ± 0,04	1,84 ± 0,05	0,95
Fe (%)	5,13 ± 0,06	5,78 ± 0,06	4,54 ± 0,03	7,96 ± 0,07	4,72 ± 0,03	4,86 ± 0,04	5,01 ± 0,04	5,33 ± 0,04	3,09
Hf	36,1 ± 1,3	49,3 ± 1,3	16,2 ± 0,4	9,1 ± 0,2	6,9 ± 0,2	17,3 ± 0,4	14,9 ± 0,3	19,1 ± 0,5	5,80
K (%)	-	1,9 ± 0,2	2,2 ± 0,2	-	1,2 ± 0,1	-	2,2 ± 0,3	2,3 ± 0,4	2,87
La	70,3 ± 1,4	63,0 ± 1,1	55,6 ± 0,6	29,3 ± 0,4	32,1 ± 0,3	52,3 ± 0,8	56,2 ± 0,7	69,2 ± 0,9	32,30
Lu	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,0	0,36 ± 0,02	0,4 ± 0,0	0,35 ± 0,02	0,4 ± 0,0	0,42 ± 0,02	0,55 ± 0,03	0,27
Na	6726 ± 231	8395 ± 166	8035 ± 119	3848 ± 103	3184 ± 48	8559 ± 205	7012 ± 110	5678 ± 89	25700
Nd	48 ± 3	57 ± 3	49 ± 5	27 ± 2	27 ± 3	35 ± 2	33 ± 1	45 ± 4	25,90
Rb	86 ± 7	68 ± 2	104 ± 3	54 ± 3	62 ± 2	108 ± 6	108 ± 3	123 ± 4	110
Sb	0,87 ± 0,09	0,61 ± 0,06	0,8 ± 0,1	0,47 ± 0,04	6,7 ± 0,4	1,00 ± 0,03	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	0,31
Sc	14,2 ± 0,6	13,5 ± 0,3	12,5 ± 0,2	24,1 ± 0,6	13,0 ± 0,2	13,6 ± 0,4	15,0 ± 0,3	16,7 ± 0,3	7
Sm	8,7 ± 0,3	9,2 ± 0,3	7,7 ± 0,1	5,0 ± 0,1	5,4 ± 0,1	4,1 ± 0,1	8,3 ± 0,1	9,8 ± 0,2	4,70
Ta	1,7 ± 0,1	2,3 ± 0,1	1,7 ± 0,2	0,4 ± 0,1	1,1 ± 0,1	2,3 ± 0,4	1,7 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,50
Tb	1,3 ± 0,3	0,9 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,7 ± 0,1	1,0 ± 0,2	0,8 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,50
Th	15,7 ± 0,6	14,1 ± 0,4	11,8 ± 0,2	7,2 ± 0,2	7,5 ± 0,2	14,2 ± 0,4	15,1 ± 0,3	16,9 ± 0,4	10,30
U	2,8 ± 0,4	3,8 ± 0,2	2,4 ± 0,1	1,7 ± 0,3	1,6 ± 0,1	3,2 ± 0,3	3,1 ± 0,2	4,2 ± 0,2	2,50
Yb	3,5 ± 0,3	3,5 ± 0,2	2,1 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,7 ± 0,2	2,3 ± 0,1	3,4 ± 0,2	1,50
Zn	108 ± 6	91 ± 3	91 ± 3	99 ± 4	692 ± 20	127 ± 5	123 ± 5	122 ± 3	52

4.3.3 Fator de Enriquecimento (FE)

A partir dos resultados de concentração obtidos pela técnica de INAA, calculou-se o Fator de Enriquecimento (FE) para as amostras de sedimento, conforme já descrito no item 3.5.3.1.5.

Os elementos Fe, Al e Sc são geralmente usados como elementos normalizadores para o cálculo do FE (GOMES et. al.,2009). No presente estudo o **Sc** foi utilizado como elemento normalizador e os valores de referencia, os valores do Upper Continental Crust (UCC) (WEDEPOHL, 1995) que estão apresentados na Tab. 4.20. Segundo ZHANG & LIU (2002), se $0,5 < FE < 1,5$, é provável que a concentração do elemento seja inteiramente devido à formação da crosta ou originário de intemperismos naturais. Valores de $FE > 1,5$ indicam contribuições antropogênicas. Quanto maior o valor do FE, mais severa é a contribuição antropogênica. Os valores de FE calculados para as amostras de sedimento estão apresentados na Tabela 4.21.

Os valores de $FE > 1,5$ selecionados na tabela indicam valores mais enriquecidos para os elementos **As, Br, Hf, Sb e Zn**. Os maiores valores de FE ($FE > 7,0$) foram encontrados no ponto 5, para **As, Sb e Zn**. Nesses casos, parece estar havendo uma forte contribuição antropogênica para esses elementos.

Valores de $0,5 < FE < 1,5$ foram encontrados para os elementos Ba, Br, Co, Cr, Fe, Th, U e Zn (com exceção do ponto 5) e ETR (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb, Yb) indicando que esses elementos são originários da crosta terrestre e não se encontram enriquecidos.

Os demais elementos (Ca, Cs, Na, Rb e Ta) apresentaram $FE < 0,5$, para a maioria dos pontos, e se encontram empobrecidos em relação aos valores de UCC.

Tabela 4.21 - Fator de Enriquecimento (FE) para as amostras de sedimentos nos pontos de amostragem

Elementos	Pontos de amostragem							
	01	02	03	04	05	06	07	08
As	1,4	1,1	1,7	0,4	37,4	2,6	2,1	1,8
Ba	0,6	0,7	0,9	0,2	0,4	0,7	0,5	0,5
Br	2,3	1,1	1,3	1,1	1,1	0,6	1,8	1,3
Ca (%)	0,3	0,3	0,5	0,1	0,4	0,4	0,2	0,2
Ce	1,1	1,0	1,0	0,3	0,5	0,8	0,8	0,9
Co	0,8	0,8	0,9	0,9	1,0	0,9	0,8	0,8
Cr	1,0	1,1	1,1	0,5	0,9	1,2	1,0	1,0
Cs	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,4	0,4	0,5
Eu	1,1	0,9	0,9	0,3	0,5	0,7	0,7	0,8
Fe (%)	0,8	1,0	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8	0,7
Hf	3,1	4,4	1,6	0,5	0,6	1,3	1,2	1,4
La	1,1	1,0	1,0	0,3	0,5	0,8	0,8	0,9
Lu	0,8	1,0	0,7	0,4	0,7	0,8	0,7	0,9
Na (%)	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
Nd	0,9	1,1	1,0	0,3	0,6	1,2	0,6	0,7
Rb	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	0,6	0,1	0,2
Sb	1,4	1,0	1,4	0,4	11,6	1,6	1,8	1,6
Sc	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Sm	0,9	1,0	0,9	0,3	0,6	0,8	0,8	0,9
Ta	0,6	0,8	0,6	0,1	0,4	0,5	0,5	0,5
Tb	1,2	0,9	0,9	0,5	0,7	0,8	0,8	1,1
Th	0,8	0,7	0,6	0,2	0,4	0,7	0,7	0,7
U	0,6	0,8	0,5	0,2	0,3	0,6	0,6	0,7
Yb	1,1	1,2	0,8	0,4	0,8	0,8	0,7	1,0
Zn	1,0	0,9	1,0	0,6	7,2	1,2	1,1	1,0

4.3.4 Índice de Geoacumulação (*I_{Geo}*)

Para este estudo, foram realizados os cálculos de Índice de Geoacumulação (*I_{Geo}*), conforme já descrito anteriormente no item 3.5.3.1.6, para os resultados de concentração das amostras obtidos pela técnica de INAA, adotando os mesmos valores de referência utilizados para os cálculos de FE (UCC). A Tabela 4.22 apresenta os valores de *I_{Geo}* encontrados a partir dos dados de INAA.

Tabela 4.22 - Valores de *I_{Geo}* calculados para as amostras de sedimentos nos pontos de amostragem

Elementos	Pontos de amostragem							
	01	02	03	04	05	06	07	08
As	0,89	0,54	-0,02	1,04	5,53	1,58	1,61	1,53
Ba	-0,37	-0,19	-0,96	0,16	-1,18	-0,31	-0,37	-0,37
Br	1,63	0,53	1,31	0,61	0,44	0,01	1,34	1,09
Ca(%)	-1,52	-1,17	-1,55	-0,87	-1,07	-2,46	-1,57	-1,53
Ce	0,55	0,40	-0,69	0,18	-0,56	0,15	0,23	0,55
Co	0,06	-0,03	1,04	0,09	0,29	0,22	0,25	0,36
Cr	0,47	0,44	0,31	0,36	0,13	0,66	0,57	0,70
Cs	-1,19	-1,74	-1,53	-1,34	-1,38	-0,92	-0,75	-0,47
Eu	0,53	0,27	-0,45	0,09	-0,60	0,16	0,07	0,37
Fe(%)	0,15	0,32	0,78	-0,03	0,03	0,07	0,11	0,20
Hf	2,05	2,50	0,06	0,89	-0,33	0,99	0,78	1,14
La	0,54	0,38	-0,72	0,20	-0,59	-0,08	0,21	0,51
Lu	0,17	0,42	-0,06	-0,18	-0,21	-0,11	0,06	0,44
Na(%)	-2,52	-2,20	-3,32	-3,43	-3,46	-2,17	-3,19	-2,81
Nd	0,29	0,54	-0,53	0,32	-0,53	0,46	-0,24	0,22
Rb	-0,93	-1,28	-1,60	-1,77	-2,61	-0,61	-2,33	-1,86
Sb	0,90	0,38	0,00	0,79	3,85	0,87	1,33	1,36
Sc	0,43	0,36	1,20	0,25	0,31	0,23	0,52	0,67
Sm	0,31	0,38	-0,48	0,12	-0,39	-0,07	0,23	0,48
Ta	-0,39	0,00	-2,41	-0,39	-1,05	-0,85	-0,40	-0,40
Tb	0,75	0,28	0,15	0,17	-0,15	-0,12	0,17	0,86
Th	0,03	-0,13	-1,10	-0,39	-1,05	-0,31	-0,03	0,13
U	-0,41	0,02	-1,15	-0,62	-1,23	-0,53	-0,26	0,16
Yb	0,63	0,65	-0,07	-0,11	-0,08	-0,01	0,03	0,61
Zn	0,47	0,23	0,34	0,22	3,15	0,48	0,66	0,64

Avaliando os resultados da Tabela 4.21 e sua relação com o nível de contaminação dos sedimentos, baseado nos valores de *I_{Geo}* (Tabela 4.22), podemos inferir que o ponto 1 encontra-se moderadamente poluído por Br e Hf. O ponto 2 encontra-se moderadamente a poluído por Hf. O ponto 3 encontra-se poluído moderadamente por Br e Sc. O ponto 4 encontra-se poluído moderadamente por As. O ponto 5 encontra-se poluído a altamente poluído por Sb e Zn e **altamente poluído** por As. O ponto 6 encontra-se poluído moderadamente por As. O ponto 7 encontra-se poluído moderadamente por As, Br e Sb. O ponto 8 encontra-se poluído moderadamente por As, Br, Hf e Sb.

4.3.5 Variação de concentração dos elementos analisados por INAA nas amostras de sedimentos – Gráficos Box Plot

Para a verificação da variação de concentração, a partir dos dados obtidos pela técnica de INAA foram confeccionados gráficos Box plot para cada elemento analisado, a partir das representações dos quartis e da mediana, além dos limites mínimos e máximos para cada elemento.

As Figuras 4.7 a 4.11 apresentam os Box plot para os elementos analisados, agrupados por ordem de concentração.

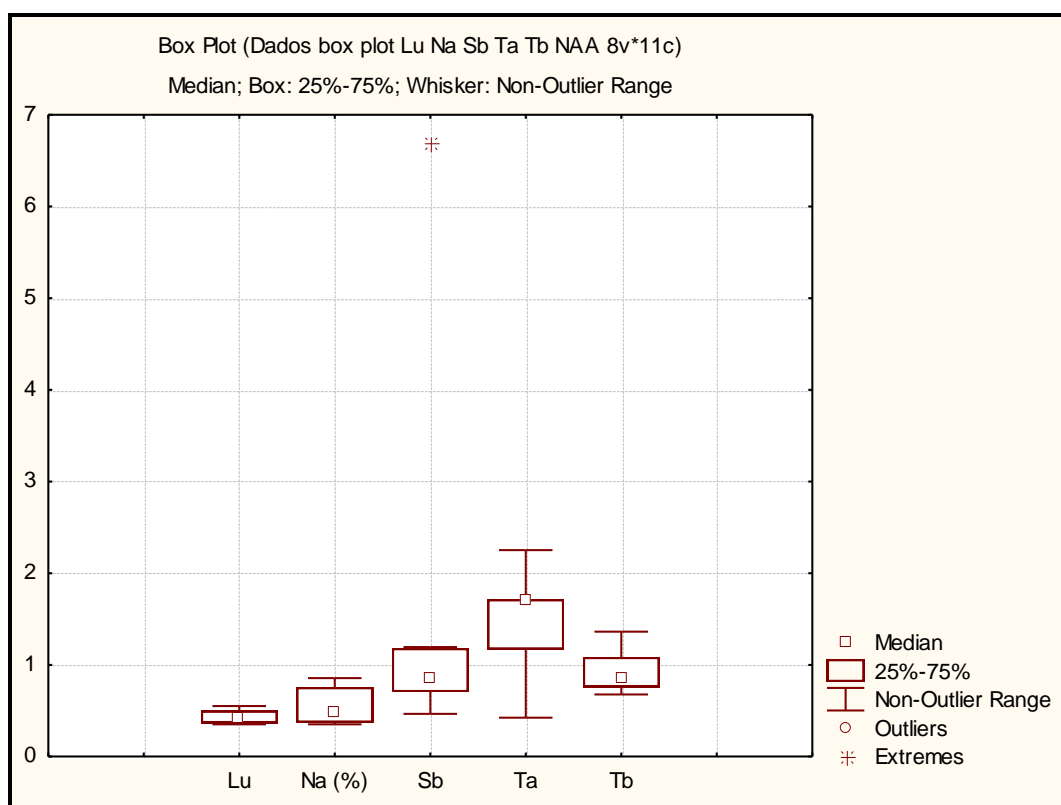


Figura 4.7 - Box plot dos elementos Lu, Na, Sb, Ta, Tb

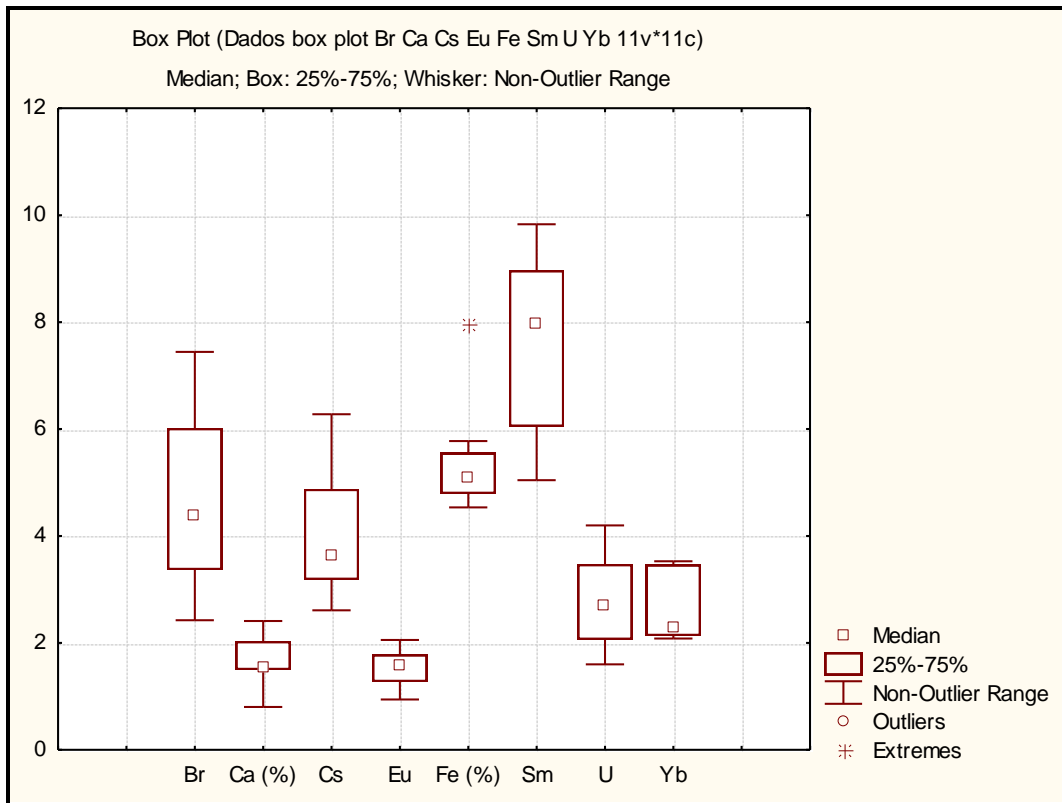


Figura 4.8 - Box plot dos elementos Br, Ca, Cs, Eu, Fe, Sm, U e Yb

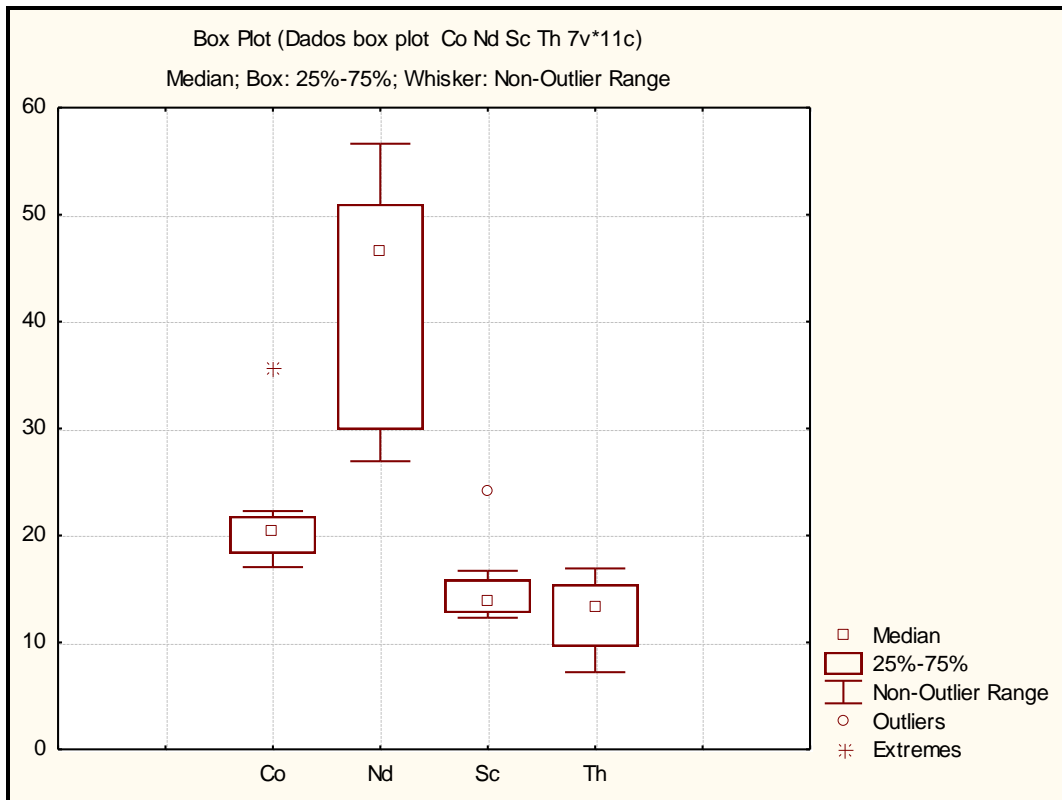


Figura 4.9 - Box plot dos elementos Co, Nd, Sc e Th

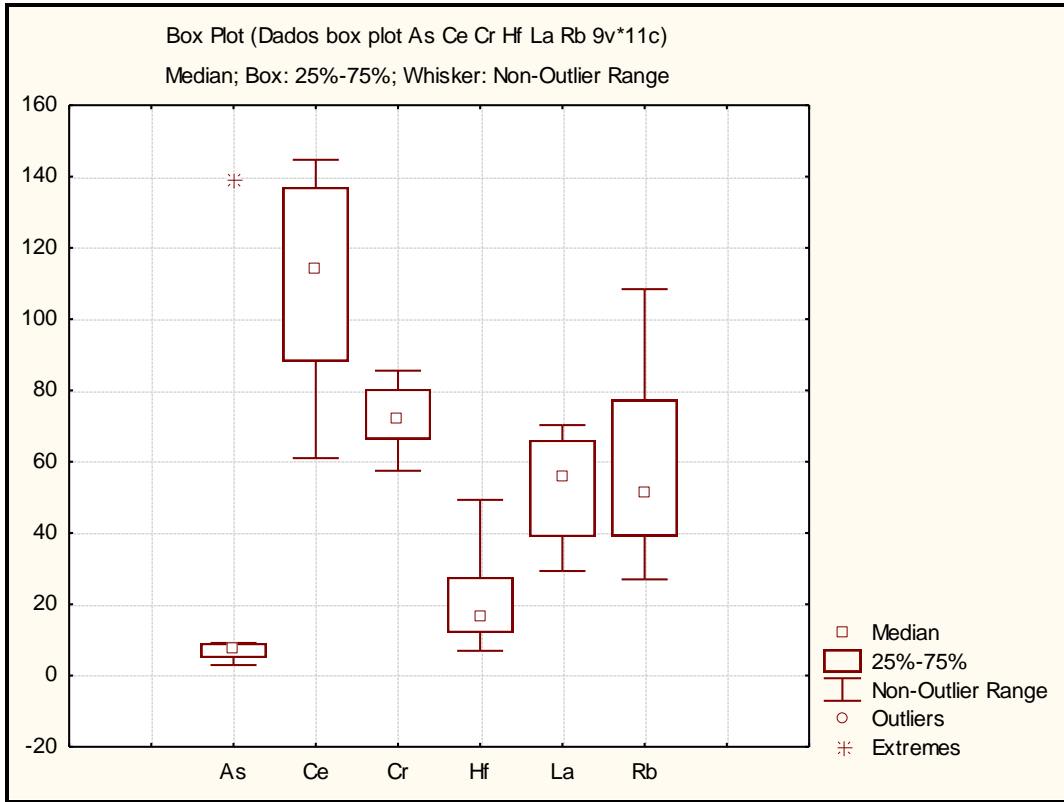


Figura 4.10 - Box plot dos elementos As, Ce, Cr, Hf, La e Rb

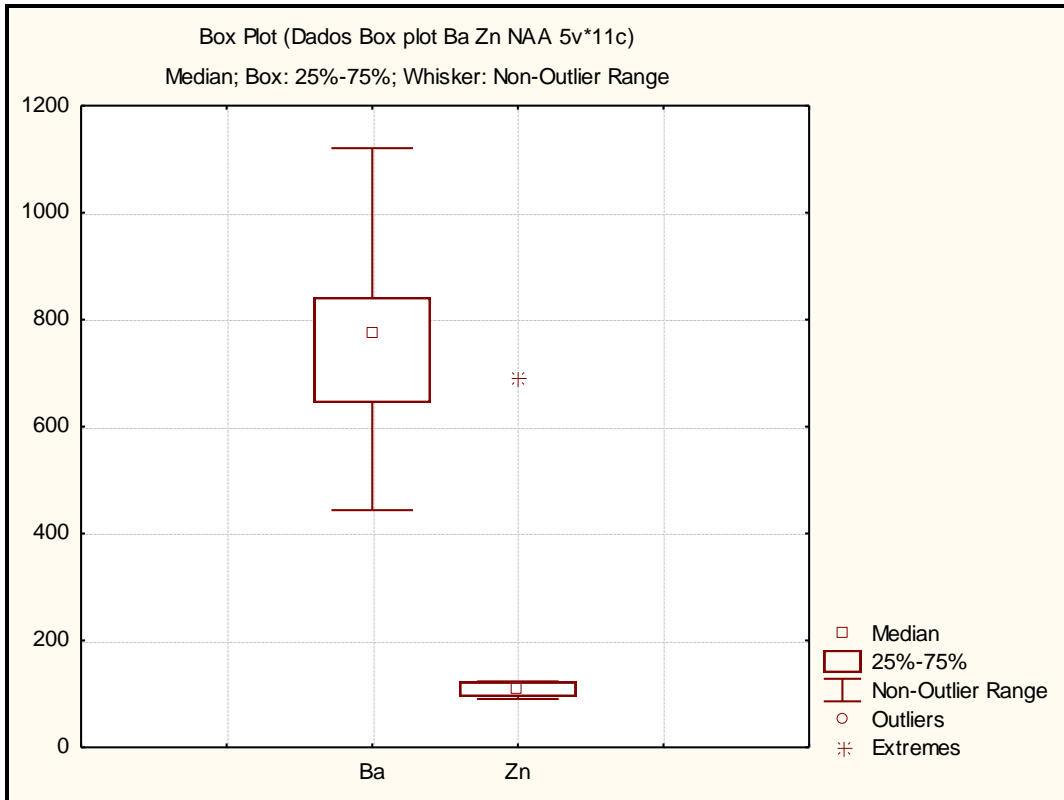


Figura 4.11 - Box plot dos elementos Ba e Zn

A partir dos box plot da Figura 4.7 pudemos verificar que os elementos Lu, Na, Sb, Ta e Tb apresentaram pequena variação de concentração nos pontos amostrados com valores dentro da faixa de não-outliers, com exceção do Sb que apresentou um valor extremo correspondente ao ponto 5.

A partir da Figura 4.8 pudemos observar que os elementos Ca, Eu, Fe, U, Yb e Tb apresentaram pequena variação de concentração nos pontos amostrados com valores dentro da faixa de não-outliers, com exceção do Fe que apresentou um valor extremo correspondente ao ponto 3. Para Br, Cs, e Sm observou-se uma maior variação de concentração ao longo dos pontos amostrados.

Os Box plot da Figura 4.9 mostraram uma pequena variação de concentração para os elementos Co, Sc e Th, porém com valores extremos para Co e outlier para Sc, correspondentes ao ponto 4. O Nd apresentou uma maior variação de concentração ao longo dos pontos amostrados, porém sem valores discrepantes ou extremos.

A partir dos box plot da Figura 4.10 pudemos verificar uma pequena variação de concentração para os elementos As, Cr, Hf e La, com um valor extremo de As no ponto 5. Os elementos Ce e Rb apresentaram uma maior variação de concentração nos pontos amostrados, porém sem valores discrepantes ou extremos.

Os elementos Ba e Zn (Figura 4.11) apresentaram variação de concentração nos pontos amostrados e o Zn, um valor extremo correspondente ao ponto 5.

A partir dos Box plot foi possível evidenciar que os valores outliers ou extremos para alguns elementos aconteceram nos pontos 3, 4 e 5 e Hf, nos pontos 1 e 2.

4.3.6 Análise estatística aplicada aos dados obtidos por NAA

Os resultados obtidos pela técnica de INAA e granulometria foram reunidos e submetidos a tratamento estatístico e os resultados estão apresentados a seguir.

4.3.6.1 Análise de Componentes Principais (PCA)

Os resultados obtidos foram previamente padronizados por Z score e submetidos à Análise de Componentes Principais. As componentes consideradas responderam por autovalores acima de 1 e variância acima de 10%. Foi utilizado o programa STATISTICA 11 (Statsoft).

Verificou-se que as 3 componentes extraídas responderam por 80,1% da variância observada. As componentes 1 (PC1), 2 (PC2) e 3 (PC3) explicam 46,8%, 21,1% e 12,2% da variância total, respectivamente. Os coeficientes de correlação das variáveis (elementos) e dos pontos (casos) com as componentes estão apresentados nas Tabelas 4.23 e 4.24, respectivamente e Figuras 4.12 (a, b e c).

A componente 1 explicou os seguintes elementos: a maioria dos elementos terras raras (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Ta, Tb, Yb), As, Ba, Cr, Cs, Hf, Na, Sb, Th, U e Zn. Já a componente 2 explicou Br, Co, Fe, Sc, Areia e Silte+Argila. A componente 3 explicou apenas Rb e Ca (Tabela 4.23) (Figura 4.12 a).

Os pontos 3 e 5 distribuíram-se mais distante dos demais pontos, em virtude das elevadas concentrações de Co, Fe e Sc no ponto 3 (explicado principalmente pela PC2); e das concentrações de As, Sb e Zn no ponto 5 (explicado pela PC1). O ponto 4 (explicado pela PC2) foi separado dos demais pela elevada concentração de Ca, mas principalmente pela elevada porcentagem de areia. Os pontos 2 e 6 foram agrupados devido as concentrações elevadas de Ba, Nd, Na, Hf, Rb, Ce, La, Sm. Os pontos 7 e 8 foram agrupados devido às elevadas concentrações de Th, U, Yb, Cr, Lu, Tb e Cs. Já o ponto 1 foi agrupado junto aos pontos 7 e 8, principalmente devido as elevadas concentrações de Br e silte-argila.

O Ponto 5 está localizado perto da antiga mina de Furnas, que começou a sua operação em 1919. O principal minério dessa mina era composto de galena (sulfeto de chumbo: 87% e 13% de S), argentífera (minério de chumbo com alto nível de Cu), pirita (dissulfeto de ferro: 53,4% de S e 46,6% de Fe), esfalerita (sulfeto de Zn: 67% de Zn e 33% de S) associado à arsenopirita (sulfoarsenato de Fe: 46% de As, 19,7% de S e 34,3% de Fe), calcopirita (dissulfeto de Cu e Fe: 34,5% de Cu, 30,5% de Fe e 35% de S) e estibnita (trisulfeto de Sb: 71,4% de Sb e 28,6% de S). Essa mina está localizada nas margens do rio Furnas, um tributário do rio Betari, que por sua vez, é um tributário do rio Ribeira do Iguape (Iporanga-SP). Então as altas concentrações de As, Sb e Zn encontradas no ponto 5 estão relacionadas,

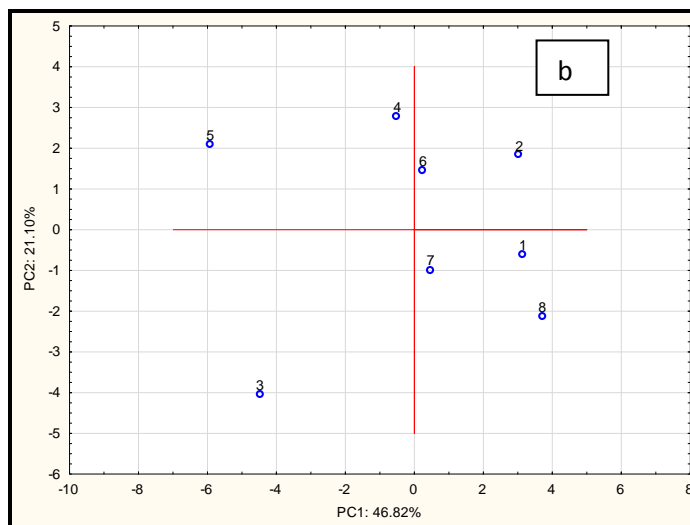
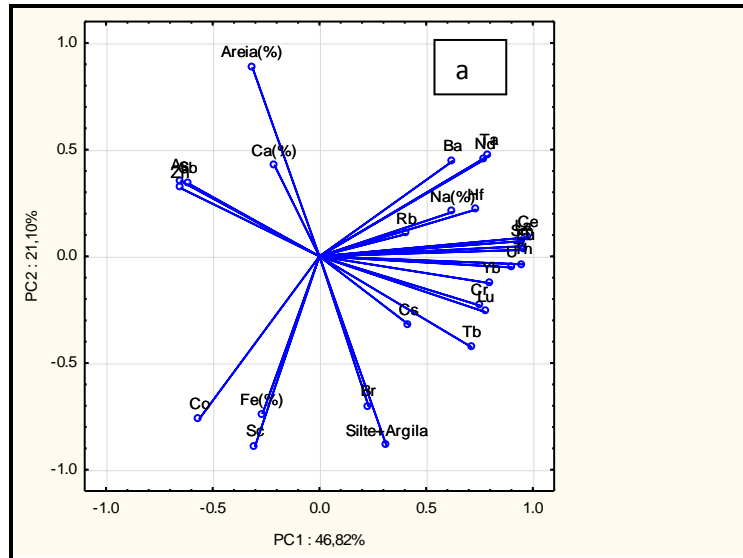
provavelmente, aos sulfetos associados aos minerais calcáreos que foram explorados na região.

Tabela 4.23 - Resultados da Análise de Componentes Principais: coordenada dos elementos por componente baseada nas correlações

Elementos	Componente 1	Componente 2	Componente 3
	PC1	PC2	PC3
As	-0,654220	0,355233	-0,549437
Ba	0,623985	0,446346	0,255192
Br	0,230915	-0,703098	-0,248554
Ca (%)	-0,209949	0,425166	-0,432384
Ce	0,977011	0,089028	-0,141803
Co	-0,562550	0,761195	0,244498
Cr	0,752053	-0,230454	0,148992
Cs	0,419165	-0,320551	-0,353337
Eu	0,963948	0,030512	0,023414
Fe (%)	-0,268201	-0,741856	0,371416
Hf	0,732027	0,218918	0,137370
La	0,953670	0,071795	-0,228300
Lu	0,778436	-0,261255	-0,230643
Na (%)	0,627022	0,208832	0,470459
Nd	0,774663	0,454491	0,382232
Rb	0,406946	0,104825	0,735123
Sb	-0,616231	0,342772	-0,605699
Sc	-0,301591	0,889762	0,163168
Sm	0,947864	0,047043	-0,272455
Ta	0,793738	0,472735	-0,243417
Tb	0,712295	-0,425242	-0,369588
Th	0,953523	-0,037556	-0,201550
U	0,903189	-0,052554	-0,194237
Yb	0,803207	-0,126740	-0,227563
Zn	-0,654271	0,321481	-0,563944
Areia	-0,314973	0,888971	0,292623
Silte+argila	0,315008	-0,889001	-0,292558

Tabela 4.24 - Resultado da Análise de Componentes Principais: coordenada dos pontos de amostragem por componente baseada nas correlações.

Pontos	Componente 1	Componente 2	Componente 3
Ponto 1	3,17872	-0,65854	-0,34825
Ponto 2	3,07602	1,78693	0,71698
Ponto 3	-4,44251	-4,09872	1,78711
Ponto 4	-0,45714	2,73375	0,49542
Ponto 5	-5,88522	2,05212	-2,41168
Ponto 6	0,28410	1,39671	2,84053
Ponto 7	0,50304	-1,03134	-1,10982
Ponto 8	3,74298	-2,18090	-1,97029



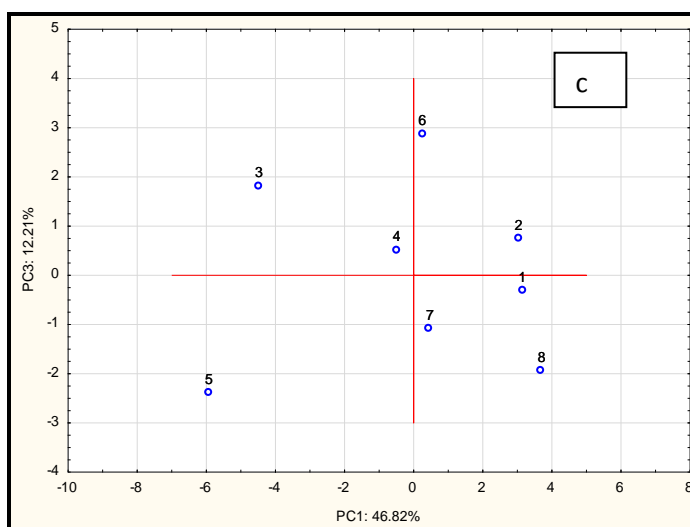


Figura 4.12 - Análise de Componentes Principais (a= PC1 × PC2 dos elementos metálicos; b = PC1 × PC2, c = PC1 × PC3 dos pontos de amostragem)

4.3.6.2 Análise de Agrupamentos

Utilizando-se a mesma base de dados, foi realizada a Análise de Agrupamento (Cluster Analysis), utilizando-se o método de Ward e as distâncias Euclidianas. O objetivo dessa análise foi verificar possíveis semelhanças entre os elementos analisados (Figura 4.13) e entre os pontos de amostragem (Figura 4.14). Os resultados confirmaram os resultados pela Análise de Componentes Principais.

A partir da Figura 4.13 verificou-se a formação de 2 grupos.

O grupo 1 foi formado por 3 sub-grupos: um deles formado pelos elementos Fe, Sc e Co, o segundo, por areia e Ca; e o terceiro composto por Sb, Zn e As.

O grupo 2 também foi formado por 2 sub-grupos:

- sub-grupo 1: formado pelos elementos Tb, U, Yb, Lu, Eu, Th, Sm, La, Ce, Cs, Cr e Br e silte+argila

-sub-grupo 2: constituído por Rb, Na, Ta, Hf, Nd e Ba

O grupo 1 apresentou as maiores concentrações principalmente para os elementos Fe, Co e Sc (ponto 3) e os elementos Sb, Zn, As (ponto 5) e a fração areia (ponto 4).

O grupo 2 agrupou os demais elementos e a fração silte+argila (pontos 1, 2, 6, 7 e 8).

A Figura 4.14 também formou 2 grupos. O grupo 1 foi constituído por 2 sub-grupos:

- sub-grupo 1: pontos 2 e 6 que apresentaram, em geral, as maiores concentrações dos elementos Ba, Cr, Cs, Na, Nd, Hf, Ta e o ponto 4, a maior % da fração areia e teores de Ba e Ca.

- sub-grupo 2: pontos 1, 7 e 8. Esses pontos apresentaram as maiores concentrações de ETR, Br e % da fração silte+argila.

O grupo 2 foi formado pelos pontos 3 e 5 com as maiores concentrações dos elementos As, Co, Fe, Sb e Sc e Zn.

Na análise apresentada pela Figura 4.14, houve agrupamento dos pontos 4 e 6. Este foi o único grupamento que não se confirmou pela análise apresentada na Figura 4.13 e pela Análise de Componentes Principais (Figura 4.12).

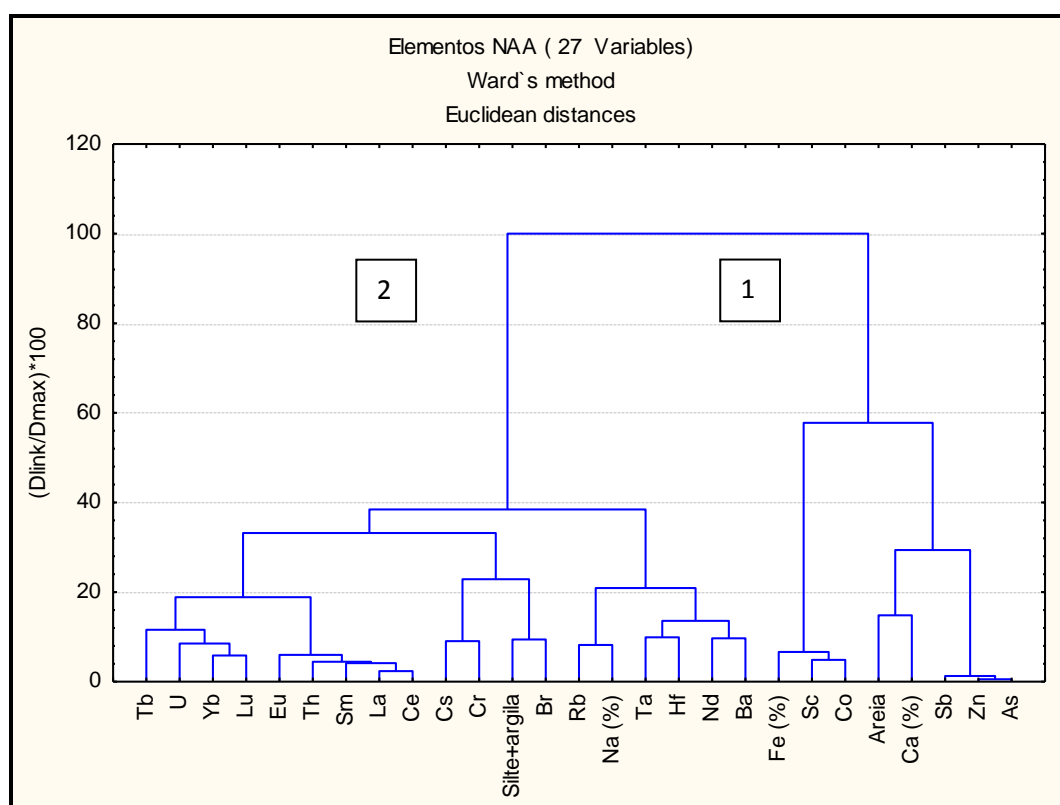


Figura 4.13 - Dendrograma resultante da Análise de Agrupamento, variáveis: elementos e granulometria

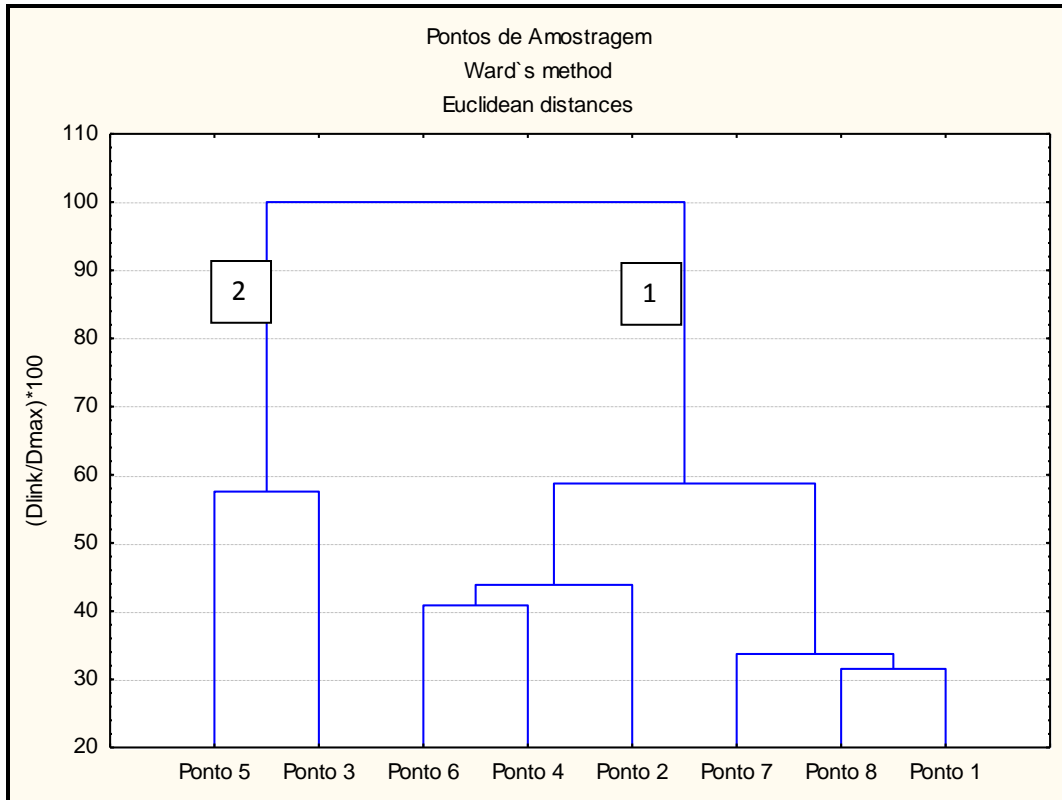


Figura 4.14 - Dendrograma resultante da Análise de Agrupamento, variáveis: pontos de amostragem

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

A técnica analítica utilizada no presente estudo (GF AAS) apresentou sensibilidade, precisão e exatidão adequadas para a determinação de As, Cd e Pb em amostras de água, sangue de peixe e sedimentos. O mesmo se pode dizer para a determinação de metais e elementos traço por INAA em sedimentos.

Os valores dos elementos As, Cd e Pb em amostras de água estiveram sempre abaixo do LQ da técnica analítica utilizada ($As = 0,005 \text{ mg L}^{-1}$; $Cd = 0,0002 \text{ mg L}^{-1}$ e $Pb = 0,005 \text{ mg L}^{-1}$), indicando valores de concentração bastante baixos, caracterizando que estes elementos não estão disponíveis no corpo d'água do sistema aquático estudado, em concentrações que afetem os padrões de qualidade da água, conforme critérios e valores estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/2005.

Pelos critérios de TEL e PEL adotados pela CETESB, o sedimento do ponto 5 foi classificado como de PÉSSIMA qualidade para **As** ($> 25,5 \text{ mg kg}^{-1}$) e para **Pb** ($> 137,0 \text{ mg kg}^{-1}$) e de BOA qualidade para **Cd** ($< 2,1 \geq 0,6 \text{ mg kg}^{-1}$), com vista à proteção da vida aquática. Os sedimentos dos pontos 01, 02, 03, 04, 06, 07 e 08 estão classificados como de BOA qualidade para **As** ($< 11,5 \geq 5,9 \text{ mg kg}^{-1}$), **Cd** ($< 2,1 \geq 0,6 \text{ mg kg}^{-1}$) e **Pb** ($< 63,0 \geq 35,0 \text{ mg kg}^{-1}$).

Comparando-se os valores encontrados no presente estudo para As, Cd e Pb nos sedimentos com dados publicados em estudos anteriores, pode-se concluir que os valores foram bem inferiores, principalmente para Pb, cujo maior valor encontrado foi de 474 mg kg^{-1} para Pb no ponto 5. Vale ressaltar que neste caso foi analisada a fração total ($< 2 \text{ mm}$) do sedimento e não na fração fina, como no estudo de COTTA *et al* (2006).

Os resultados obtidos nas determinações de As, Cd, e Pb em sangue de peixes demonstram que o teor de As no sangue de todos os peixes analisados foi inferior ao LQ do método ($30,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), pela técnica de GF AAS. Entretanto, é evidente, a contaminação por Cd e Pb no sangue dos peixes capturados nos demais pontos de coleta, com exceção do ponto 1,

que apresenta, somente, contaminação de Cd, em espécies de cascudo (*Hypostomus interruptus*) e do ponto 4, em espécie de cascudo (*Hypostomus interruptus*), contaminado por Pb. A maior concentração de Cd no sangue dos peixes analisados foi $24,3 \mu\text{g L}^{-1}$ da espécie Pito (*Rineloricaria* sp), do ponto 2. A maioria das espécies analisadas apresentaram contaminação por chumbo (Pb) no sangue, sendo o maior teor de $118 \mu\text{g L}^{-1}$, da espécie cascudo (*Hypostomus interruptus*), do ponto 5. O ponto 5 é o que contém as mais elevadas concentrações de As, Cd e Pb no sedimento, obtidas pela técnica GF AAS. Os pontos 6, 7 e 8 também apresentaram altos teores de Pb em algumas espécies de peixe analisadas e Cd, em menor extensão.

Os estudos desenvolvidos com a matriz sangue de peixes, aliado aos resultados das outras matrizes obtidos neste trabalho, confirmam que esta matriz é um bom bioindicador de exposição e pode ser utilizado como ferramenta de apoio na avaliação e monitoramento da qualidade dos sistemas aquáticos, pois expressa o grau de exposição dos organismos aos contaminantes desses ambientes.

A análise estatística aplicada aos dados de As, Cd e Pb em sangue dos peixes e sedimentos permitiu concluir que:

O **Ponto 7** foi o mais crítico em termos de contaminação por metais nos peixes, seguido dos **Pontos 5 e 8**.

A espécie que apresentou maior grau de contaminação foi o **Piau**, entretanto devemos observar que somente um indivíduo dessa espécie foi amostrado. Em segundo lugar ficou a espécie **Nhundiá**, que também teve somente dois exemplares na amostragem. Essa espécie alimenta-se de insetos terrestres e aquáticos, além de peixes como os lambaris e guarús. Em terceiro lugar ficaram as espécies **Mandi** (espécie onívora com tendência piscívora) e **Curimbatá** (espécie detritívora).

As espécies **Pito** (que se alimenta de algas e detritos orgânicos) e **Cascudo** (espécie detritívora) apresentaram grau de contaminação equivalente, e inferior às espécies **Tajibucu** (carnívoro) e **Saguiru** (iliófago, que se alimenta de matéria orgânica depositada no fundo de rios). As espécies menos contaminadas foram **Acará** (alimenta-se de invertebrados que encontra revolvendo o substrato) e **Lisbão** (esse último com apenas dois exemplares) (espécie piscívora).

O dendrograma obtido para os dados de metais nos sedimentos, que aponta o grau de contaminação dos pontos de amostragem em relação ao sedimento, permitiu concluir que:

O **Ponto 5** ficou isolado devido ao seu elevado grau de contaminação dos sedimentos. Na sequência, os **Pontos 6 e 7** foram os que apresentaram grau de contaminação menor e em terceiro lugar, ficaram os **Pontos 3 e 8**. O ponto com menor grau de contaminação foi o **Ponto 2**.

O FE, um índice usado como ferramenta para avaliar a extensão da poluição por metais e elementos traço num dado ambiente, mostrou valores **FE>1,5** para **As** nos pontos 3, 5, 6, 7 e 8; para **Sb**, pontos de 5 a 8; **Hf**, nos pontos 1, 2 e 3 e finalmente **Zn**, no ponto 5 (FE=7,2). A maioria dos elementos analisados por INAA apresentaram **0,5<FE<1,5**, indicando que a concentração elementar nos sedimentos é provavelmente devido à origem crustal ou intemperismo natural. O ponto 5 foi o ponto que apresentou maiores valores de FE para os elementos **As, Sb e Zn**. O alto teor de **Sb** do ponto 05 pode estar relacionado aos sulfetos associados aos calcários que são explorados nessa região.

Baseado nos valores de *Igeo*, podemos inferir que o ponto 1 encontra-se poluído moderadamente por As e moderadamente a poluído por Br e Hf. O ponto 2 encontra-se moderadamente a poluído por Hf. O ponto 3 encontra-se poluído moderadamente por Br e Sc. O ponto 4 encontra-se poluído moderadamente por As. O ponto 5 encontra-se poluído a altamente poluído por Sb e Zn e **altamente poluído** por As. O ponto 6 encontra-se poluído moderadamente por As. O ponto 7 encontra-se poluído moderadamente por As, Br e Sb. O ponto 8 encontra-se poluído moderadamente por As, Br, Hf e Sb.

Os elevados teores de metais refletem a contribuição da atividade mineradora que havia na região do Alto Vale do Ribeira, associada à geologia local e que, ainda hoje, os metais estão depositados no sedimento e que os organismos vivos no Rio Ribeira de Iguape estão incorporando esses metais, principalmente o Pb. Embora as operações de mineração tenham cessado em 1996, os efeitos deletérios ao meio ambiente estão ainda presentes.

O presente estudo aponta para a necessidade de monitoramento e estudos detalhados, quanto à preservação da vida aquática e os possíveis efeitos adversos à saúde da população local que se alimenta desses organismos.

CAPÍTULO 6

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-JUNDI, J.; RANDLE, K. Instrumental neutron activation analysis (INAA) of estuarine sediments. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.249, n.2, p. 361-367, 2001.
- ALLEONI, L. R. F.; BORBA, R. P.; CAMARGO, O. A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. **Tópicos em Ciências do Solo**, v.4, p. 1-42, 2005.
- AMORIM, L. C. A. Os biomarcadores e sua aplicação na avaliação da exposição aos agentes químicos ambientais. **Rev. Bras. Epidemiol.** v. 6, supl. 1, p. 1-13, 2003.
- AMORIM, E. P.; FAVARO, D. I. T.; BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S. Metal and trace element assessment of estuary sediments from Santos, Brazil, by neutron activation and atomic absorption techniques. **Proceeding of International Nuclear Atlantic Conference**. Santos, Brazil, September 30 to October 5, v.1, p. 1-9, 2007.
- AMORIM, E. P.; FAVARO, D. I. T.; BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S. Assessment of metal and trace element concentrations in the Cananéia estuary, Brazil, by neutron activation and atomic absorption techniques. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.278, n.2, p. 485-489, 2008.
- AMORIM, E. P.; FAVARO, D. I. T.; BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S. Santos estuarine sediments, Brazil - metal and trace element assessment by neutron activation analysis. **Proceeding of International Nuclear Atlantic Conference**. Rio de Janeiro, RJ, Brazil, September 27 to October 2, v.1, p. 1-11, 2009.
- AMORIM, F. A. C.; LOBO, I. P.; SANTOS, V. L. C. S.; FERREIRA, S. L. C. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. **Química Nova**, v.31, p. 1784-1790, 2008.
- ANDRIETTA, A. J. O Vale do Ribeira: realidades locais de seu desenvolvimento. **Informações Econômicas (Instituto de Economia Agrícola)**, v.32, n.1, p. 54-64, 2002.
- APHA – American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21. ed., New York, USA, 2008.
- AUDRY, S.; SCHAFFER, J.; BLANC, G.; JOUANNEAU, J-M. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). **Environmental Pollution**, v.132, p. 413-426, 2004.

- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003, 554p.
- BAHENA-MANJARREZ, J. L.; ROSALES-HOZ, L.; CARRANZA-EDWARDS, A. Spatial and temporal variation of heavy metals in a tropical estuary. **Environmental Geology**, v.42, p. 575-582, 2002.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**, 2. ed. Porto Alegre: Ed. Bookman, p. 556-557, 2002.
- BARRETT, J. C.; VAINIO, H.; PEAKALL, D.; GOLDSTEIN, B. D. 12th Meeting of the scientific group on methodologies for safety evaluation of chemical: susceptibility to environmental hazards. **Environmental Health Perspective**, v.105, p. 699-737, 1997.
- BENNET, J. W.; EBIHARA, M.; TANAKA, T.; ARMISHAW, P.; IAVETZ, R.; CAO V. D.; HOSSAIN S. M.; HUANG, D.; NAZARATUL, S.; SALIM, A. A. A trial proficiency test of eight NAA laboratories in Asia using stream sediments. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.291, p. 535-541, 2012.
- BODE, P. **Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory**. Delft, Netherlands: Interfaculty Reactor Institut, p. 147, 1996.
- BOSTELMANN, E. **Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do reservatório Billings, braço Rio Grande, São Paulo, Brasil**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo.
- BRASIL. **Portaria ANVISA nº 685, de 27 de agosto de 1998**. Aprova o Regulamento Técnico: "Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos". Brasília, DF, 27 ago. 1998.
- BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem com estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF, 17 mar. 2005.
- BRASIL. **Resolução CONAMA nº 454, de 01 de Novembro de 2012**. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Brasília, DF, 01 nov. 2012.
- CAMPANHA, G. A. C.; GIMENEZ FILHO, A.; CAETANO, S. L. V.; PIRES, F. A.; DANTAS, A. S. L.; TEIXEIRA, A. L.; DEHIRA, L. K. Geologia e estratigrafia da região das falhas Iporanga (SG.22-X-B-V-2) e Gruta do Diabo (SG.22-X-B-VI-1), Vale do Ribeira, São Paulo. In CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 34, 1986, Goiânia. **Anais**, Goiânia: SBG, v.2, p. 1058-1073, 1995.
- CAPOBIANCO, J. P. **Análise da aplicabilidade do princípio da precaução no processo de licenciamento ambiental da UHE Tijuco Alto no Rio Ribeira de Iguape**. Instituto de Economia da UNICAMP, Paper, Campinas, 2000.
- CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life**: summary tables. Winnipeg, 2002,

disponível em <http://www.ccme.ca/assets/pdf/sedqg_summary_table.pdf> acessado em fevereiro de 2009.

CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life**. 1995, disponível em <<http://ceqg-rcqe.ccme.ca/>>, acessado em janeiro de 2011.

COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DE IGUAPE E LITORAL SUL (CBH-RB). **Relatório de Situação dos Recursos Hídricos da UGRHI 11**. São Paulo, 2007, disponível em <http://www.sigrb.com.br/app/pdf/Rel_de_%20Situacao_RB_%202007.pdf>, acessado em julho de 2012.

COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DE IGUAPE E LITORAL SUL (CBH-RB). **Caderno de informações sobre a Bacia da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos nº 11 (UGRHI-11)**. São Paulo, 2011, disponível em <http://www.sigrb.com.br/app/pdf/Caderno_Consulta_Plano_Bacia_RB_2008_2011.pdf>. acessado em julho de 2012.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DA SÃO PAULO – CETESB. **Avaliação dos níveis de contaminação por metais e pesticida organoclorados na água, ictiofauna e outros organismos aquáticos no complexo Estuarino-Lagunar Iguape-Cananéia**. Relatório Final, São Paulo, 1986.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DA SÃO PAULO – CETESB. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo 1990**. São Paulo: CETESB, 1991. 155 p. Série Relatórios.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **L6.160 – Sedimentos: determinação da distribuição granulométrica – método de ensaio**. São Paulo: CETESB, 1995. 15 p. Norma técnica.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DA SÃO PAULO – CETESB. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2011**. São Paulo: CETESB, 2012. 356p. Série Relatórios.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. **Perspectivas do Meio Ambiente do Brasil – Uso do subsolo**. Brasília, 2002, disponível em <<http://www.cprm.gov.br/pdf/cprm.pdf>>, acessado em julho de 2012.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR, São Paulo, Brasil. **Quím. Nova**, v. 21, n. 1, p. 40-45, 2006.

CORSI, A. C.; LANDIM, P. M. B. Chumbo, zinco e cobre em sedimentos de corrente nos ribeirões Grande, Perau e Canoas, e córrego Barrinha no município de Adrianópolis (Vale do Ribeira, PR). **Revista Geociências**, UNESP, v. 22, n. especial, p. 49-61, 2003.

- CRISTACHE, C.; GMÉLING, K.; CULICOV, O.; FRONTASYEVA, M. V.; TOMA, M.; DULIU, O. G. An ENAA and PGAA comparative study of anoxic black sea sediments. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.279, n.1, p. 7-12, 2009.
- CUNHA, F. G. **Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná, Brasil**. 2003. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 125p.
- CUNHA, D. G. F.; CALIJURI, M. C. Comparação entre os teores de matéria orgânica e as concentrações de nutrientes e metais pesados no sedimento de dois sistemas lóticos do Vale do Ribeira de Iguape, SP. **Jornal Engenharia Ambiental**, v. 5, n. 2, p. 24-40, 2008.
- DE CAPRIO, A. P. Biomarkers: coming of age for environmental health and risk assessment. **Environmental Science Technology**, v.31, p. 1837-1848, 1997.
- DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA – DAEE. **Bacia Hidrográfica do Ribeira do Iguape: relatório síntese do Plano de Ação**. São Paulo, 1998.
- DINESCU, L. C.; DULIU, O. G.; BADEA, M.; MIHĂILESCU, N. G.; VANGHELIE, I. M. Investigation of the vertical distribution of major and trace elements in Matita Lake (Danube Delta) sediments by activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Letters**, v.238, n.1-2, p. 75-81, 1998.
- EVERITT, B. S.; LANDAU, S.; LEESE, M. **Cluster Analysis**. 4. ed. New York: Oxford University Press, Inc., 2001.
- EYSINK, G. G. J.; TOLEDO JR, A. P.; COSTA, M. P.; MENEGON JR, N.; ARAUJO, R. P. A.; ISHIHARA, M. **Qualidade ambiental do rio Ribeira de Iguape com relação à presença de metais pesados e arsênio**. São Paulo: CETESB, 2000. 70p. Relatório técnico.
- FÁVARO, D. I. T.; MOREIRA S. R. D; CAMPOS, V. A.; MAZZILLI, B. P.; CAMPAGNOLLI, F. Determinação Multielementar Por Ativação Neutrônica de Sedimentos do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo. In: V ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, ENAN, 15 a 20 de Outubro, 2000, Rio de Janeiro, RJ, **Anais**, CD-ROM, 2001.
- FAVARO, D. I. T.; MOREIRA, S. R. D.; MOREIRA, E. G; MAZZILLI, B. P.; CAMPAGNOLLI, F. Chemical Characterization and Recent Sedimentation Rates in Sediment Cores from Rio Grande Reservoir, São Paulo, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.273, p. 451-463, 2007.
- FIGUEIREDO, A. M. G.; ENZWEILER, J.; CAMARGO, S. P.; SÍGOLO, J. B.; GUMIERO, F. C., PAVESE, A. C.; MILIAN, F. M. Metal contamination in urban park soils of São Paulo. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.280, n.2, p. 423-429. 2009.
- FLEMMING, B. W. A revised textural classification of gravel free muddy sediments on the basis ternary diagrams. **Continental Shelf Research**, n.20, p. 1125-113, 2000.

- FOSSI, C.; LEONZIO, C. **Nondestructive biomarkers in vertebrates**. Boca Raton, Floride: Lewis, 1993.
- FRANKLIN, R. L.; FERREIRA, F. J.; BEVILACQUA, J. E.; FAVARO, D. I. T. Assessment of Metals and Trace Elements in Sediments from Rio Grande Reservoir, Brazil, by Neutron Activation Analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.291, p. 147-153, 2012.
- FROES, R. E. S.; WINDMÖLLER, C. C.; SILVA, J. B. B. Emprego da Modificação Química Permanente para a Determinação de Metais em Matrizes Diversas por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite. **Revista Analytica**, n.33, 2006.
- FURLAN, N. **Distribuição da ictiofauna do Rio Grande (Alto Tietê, SP) e níveis da exposição ao mercúrio (Hg) ao longo de seu eixo e na zona de influência da Represa Billings**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesca. São Paulo. 82p.
- GLASCOCK, M. D. An Overview of Neutron Activation Analysis. **Archaeometry Laboratory**, University of Missouri Research Reactor, Columbia, 2010. Disponível em <http://archaeometry.missouri.edu/naa_overview.html>, acessado em fevereiro de 2011.
- GOMES, F. C.; GODOY, J. M.; GODOY, M. L. D. P.; CARVALHO, Z. L.; LOPES, R. T.; SANCHEZ-CABEZA, J. A.; LACERDA, L. D.; WASSERMAN, J. C. Metal concentration, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: a comparative study. **Marine Pollution Bulletin**, v.59, p. 123-133, 2009.
- GREENBERG, R. R.; BODE, P.; DE NADAI FERNANDES, E. A. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. **Spectrochimica Acta Part B**, v.66, p. 193-241, 2011.
- GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, M. L. C.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciências do Solo**, v.4, p. 345-390, 2005.
- GUILHERME, S.; VÁLEGA, M.; PEREIRA, M. E.; SANTOS, M. A.; PACHECO, M. Erythrocytic nuclear abnormalities in wild and caged fish (*Liza aurata*) along an environmental mercury contamination gradient. **Ecotoxicology Environmental**, v.70, p. 411-421, 2008.
- GUIMARÃES, V. & SIGOLO, J.B. Associação de resíduos da metalurgia com sedimentos em suspensão – Rio Ribeira de Iguape. **Rev. Geologia USP**, Série cient., Out 2008, v. 8, n. 2, p. 1-10, 2008 a.
- GUIMARÃES, V. & SIGOLO, J.B. Detecção de Contaminantes em espécie bioindicadora (*Corbicula flumínea*) – Rio Ribeira de Iguape. **Quim. Nova**, v. 31, n. 7, p. 1696-1698, 2008 b.
- GUIMARÃES, V. **Resíduo de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécie biomonitora - rio Ribeira de Iguape – SP**. 2007. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo. 160p.

- GUIMARÃES, G. M.; ZAHN, G. S.; FRANKLIN, R. L.; SILVA, P. C. S.; FÁVARO, D. I. T. Neutron Activation Analysis applied in sediment samples from the Guarapiranga Reservoir for metals and trace elements assessment. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.291, p. 155-161, 2012.
- HASUI, Y.; CARNEIRO, C. D. R.; COIMBRA, A. M. The Ribeira folded belt. **Revista Brasileira de Geociências**, v.5, p. 257-266, 1975.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Practical aspects of operating a neutron analysis laboratory, IAEA-TECDOC-564**, Vienna, 1990.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Use of research reactors for neutron activation analysis, IAEA-TECDOC-1215**, p. 1-6, Viena, 2001.
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**, Coordenação Geral de Acreditação, DOQ-CGCRE-008, revisão 3 (fev/2010).
- INSTITUTO SOCIOAMBIENTAL – ISA. **Diagnóstico Socioambiental do Vale do Ribeira: Documento Síntese**. São Paulo, 1998.
- JESUS DE, T. B.; CARVALHO DE, C. E. V. Utilização de biomarcadores em peixes como ferramenta para a avaliação de contaminação ambiental por mercúrio (Hg). **Revista Eletrônica Oecologia Brasiliensis**, v.12, n.4, p. 680-693, 2008.
- KARMANN, I. Província Espeleológica do Vale do Ribeira: aspectos físicos, necessidades de sua preservação. In SIMPÓSIO SOBRE A OCUPAÇÃO DO VALE DO RIBEIRA, São Paulo: ABGE/SBE, p. 34-37, 1983.
- KARMANN, I. **Evolução e dinâmica atual do sistema cárstico do alto Vale do Ribeira de Iguape, sudoeste do estado de São Paulo**. 1994. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 228p.
- KELLER, C. **Radiochemistry**. Cinchester, Inglaterra: Ellis Horwood Limited, 1988.
- KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. **Espectrometria de Absorção Atômica - Parte 1. Fundamentos e atomização com chama**. São Paulo, 2004. Apostila, 39p. Disponível em <<http://apostilas.cena.usp.br/Krug/AAS%20geral%20parte%201%20revisada.pdf>>, acessado em junho de 2012.
- KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. **Espectrometria de Absorção Atômica - Parte 2. Atomização eletrotérmica em forno de grafite**. São Paulo, 2007. Apostila, 34p. Disponível em <<http://apostilas.cena.usp.br/Krug/AAS%20geral%20parte%201%20revisada.pdf>>, acessado em junho de 2012.
- KUCERA, J. Methodological developments and applications of neutrons activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.273, n.2, p. 273-280, 2007.

- KUMMROW, F.; SILVA, F. F.; KUNO, R.; SOUZA, A. L.; OLIVEIRA, P. V. Biomonitoring method for the simultaneous determination of cadmium and lead in hole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry for assessment of environmental exposure. **Talanta**, v.75, p. 246-252, 2008.
- LAJUNEN, L. H. J. **Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission**. UK: The Royal Society of Chemistry, 1992.
- LARIZZATTI, F. E.; FAVARO, D. I. T.; MOREIRA, S. R. D.; MAZZILLI, B. P.; PIOVANO, E. L. Multielemental Determination by Instrumental Neutron Activation Analysis and Recent Sedimentation Rates Using ²¹⁰Pb Dating Method at Laguna del Plata, Cordoba, Argentina. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.249, n.1, p. 263-268, 2001.
- LBL – Lawrence Berkeley National Laboratory. **Neutron activation analysis**. Atualizado em agosto de 2000. Disponível em <<http://www.lbl.gov/abc/wallchart/13/5.html>>, acessado em fevereiro de 2011.
- LEONEL, C. **Programa de Educação Ambiental do Vale do Ribeira: as formações vegetais do Vale do Ribeira**. São Paulo: SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE, 1989.
- LINO, L. F. (Ed.). **Reserva da Biosfera da Mata Atlântica. Plano de Ação**. Campinas: UNICAMP/Consórcio Mata Atlântica, 1992.
- LLOYD, A.; PARRY, S. J.; LYNN, N. M.; GILES, I. S. Development of an elemental tracer using neutron activation analysis for application in an estuarine environment. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.264, n.1, p. 83-90, 2005
- LOBO, F. A.; VILLAFRANCA, A. C.; OLIVEIRA, A. P.; MORAES, M. Sistema TS-FF-AAS com chama acetileno-ar como alternativa em relação à chama acetileno-óxido nitroso em FAAS na determinação de estanho. **Eclética Química**, v.30, n.2, p. 61-68, 2005.
- LOPES JR., I.; FIGUEIREDO, B. R.; ENZWEILER, J.; VENDEMIATO, M. A. **Geoquímica de Baixa Densidade na Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape**, Campinas: CPRM/FAPESP/UNICAMP, 2005.
- LOPES JR., I. **Atlas geoquímico do Vale do Ribeira: geoquímica dos sedimentos ativos de corrente**. São Paulo: CPRM, 2005. 77p.
- LOSKA, K.; WIECHULA, D.; BARSKA, B.; CEBULA, E.; CHOJNECKA, A. Assessment of As enrichment of cultivated soils in southern Poland. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.12, n.2, p. 187-192, 2003.
- LOSKA, K.; CEBULA, E.; PELCZAR, J.; WIECHULA, D.; BARSKA, B.; KWAPULINSKI, J. A. Use of enrichment and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content for Cd, Cu and Ni in the Bybnik water reservoir in Poland. **Water, Air and Soil Pollution**, v.93, p. 347-365, 1997.

- LOWE-MCCONNELL, R. H. **A fauna de peixes neotropical. In: Estudos ecológicos de comunidades de peixes tropicais.** São Paulo: LOWE-McCONNELL, EDUSP, p. 129-168, 1999.
- L'VOV, B. V. The analytical use of atomic absorption spectra. **Spectrochimica Acta Part B**, v.17, p. 761, 1961.
- L'VOV, B. V. Twenty-five years of furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v.39, p. 149-159, 1984.
- MACEDO, J. A. B. **Introdução à Química Ambiental (Química & Meio Ambiente & Sociedade)**, 1. ed., Juiz de Fora: CRQ/MG, (cidade e editora?), 487 p., 2002.
- MASSMANN, H. Vergleich Von Atomabsorption and Atomfluoreszenz in der Graphitkuvette. **Spectrochimica Acta Part B**, v.23, p. 215-226, 1968.
- MATSCHULLAT, J. Arsenic in the geosphere – a review. **Science of The Total Environment**, v.249, p. 297-312, 2000.
- MENEZES, N. A.; WEITZMAN, S. H.; OYAKAWA, O. T.; LIMA, F. C. T.; CASTRO, R. M. C.; WEITZMAN, M. J. **Peixes de água doce da Mata Atlântica: lista preliminar das espécies e comentários sobre conservação de peixes de água doce neotropicais.** Museu de Zoologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 408 p, 2007.
- MERGLER, D.; ANDERSON, H. A.; CHAN, L. H. M.; MAHAFFEY, K. R.; MURRAY, M.; SAKAMOTO, M.; STERN, A. H. Methylmercury exposure and health effects in humans: a worldwide concern. **Ambio**, v.36, p. 3-11, 2007.
- MINEAR, R. A.; KEITH, L. H. **Water Analysis: Inorganic Species.** New York: Academic Press, v.1, 1982. 287p.
- MORAES, R. P. **Transporte de Chumbo e Metais associados no Rio Ribeira de Iguape,** 1997. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 94 p.
- MORAES, R.; GERHARD, P.; ANDERSON, L.; STURWE, J.; RAUCH, S.; SVERKER, M. Establishing causality between exposure to metals and effects on fish. **Human and Ecological Risk Assessment**, v.9, n.1, p. 149-169, 2003.
- MOREIRA, E. G. **Preparo e caracterização de um material de referência de mexilhão perna perna (Linnaeus, 1975).** 2010. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- MOREIRA, F. R.; MOREIRA J. C.; PIVETTA F.; COUTADA L. Influência da Geometria da Plataforma na Determinação de Chumbo em Zidovudina (AZT) por ET AAS. **Química Nova**, v.25, n.3, p. 379-383, 2002.
- MUDROCH, A.; MACKNIGHT, S. D. **Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling.** 2. ed., USA: CRC, 1997.
- MULLER, G. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins – Veränderungen seit. **Umschau**, v.79, p. 778-783, 1979.

- MUNIZ, D. H. F.; OLIVEIRA FILHO, E. C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. **Universitas: Ciências da Saúde**, v.4, n.1/2, p. 83-100, 2006.
- NRIAGU, J. O.; PACYNA, J. M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. **Nature**, v.33, p. 134-139, 1988.
- NOMURA, C. S.; SILVA, C. S.; OLIVEIRA, P. V. Análise Direta de Sólidos por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização em Forno de Grafite: Uma Revisão. **Química Nova**, v.31, n.1, p. 104-113, 2008.
- NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. T. (Ed.). **Handbook on the toxicology of metals**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- OYAKAWA, O. T.; AKAMA, A.; MAUTARI, K. C.; NOLASCO, J. C. **Peixes de Riachos da Mata Atlântica nas Unidades de Conservação do Vale do Ribeira de Iguape do Estado de São Paulo**. São Paulo: Neotrópica, 2006.
- OYAKAWA, O. T.; MENEZES, N. A. Checklist dos peixes de água doce do Estado de São Paulo, Brasil. **Biota Neotrópica**, v.11, n.1a, p. 1-14, 2011. Disponível em: <<http://www.biotaneotropica.org.br/v11n1a/pt/fullpaper?bn0021101a2011+pt>>, acessado em julho de 2012.
- POZEBON, D.; DRESSLER, V. L.; BECKER, J. S.; MATUSCH, A.; ZORIY, M.; BECKER, J. S. Biomonitoring of essential and toxic elements in small biological tissues by ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.23, p. 1281-1284, 2008.
- PRESLEY, B. J.; TREFRY, J. H.; SHOKES, R. F. Heavy metal input to Mississippi delta sediments. **Water Air Soil Pollution**, v.13, p. 481-494, 1980.
- PRINGLE, C. M.; NAIMAN, R. J.; BRETSCHKO, G.; KARR, J. R.; OSWOOD, M. W.; WEBSTER, J. R.; WELCOMME, R. L.; WINTERBOURN, M. J. Patch dynamics in lotic systems: the stream as a mosaic. **Journal of the North American Benthological Society**, v.7, n.4, p. 503-524, 1988.
- QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da Baixada Santista**. 2006. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- RAMOS, A. S.; CASTILHOS, Z. C.; RODRIGUES, A. P. C. Avaliação de Risco Ecológico e de Parâmetros Citogenéticos em Diversas Espécies de Peixes da Baía da Ribeira, Angra dos Reis, RJ – Brasil. In: ANAIS DO X CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, II SIMPÓSIO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DO MERCOSUL. **Anais**, 2005.
- REZAEI, K.; ABDI, M. R.; SAION, E. B.; NAGHAVI, K.; SHAFAEI, M. A. Distribution of trace elements in the marine sediments along the South China Sea, Malaysia. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.287, 2011.

- RODRIGUES, L. C. **Estudo das Glutathione S-Transferase Hepáticas Solúveis do Peixe *Piaracatus mesopotamicus* (Pacu)**. 2003. Tese (Doutorado) – Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes, UERJ, Rio de Janeiro.
- RODRIGUES, A. P. C. **Avaliação de risco ecológico associado à contaminação mercurial em dois estuários do estado do Rio de Janeiro: baía de Guanabara e Baía da Ribeira**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro.
- RODRIGUES, V. G. S.; FUJIKAWA, A.; ABESSA, D. M. S.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; SIGOLO, J. B. Uso do bivalve límico *Anodontites tenebricosus* (LEA, 1834) no biomonitoramento de metais do rio Ribeira de Iguape. **Quim. Nova**, v. 35, n. 3, p. 454-459, 2012.
- ROSS, J. L. S. A Morfogênese da Bacia do Ribeira do Iguape e os Sistemas Ambientais. **Geosp – Espaço e Tempo**, n.12, p. 1-17, 2002. Disponível em <http://www.geografia.fflch.usp.br/publicacoes/Geosp/Geosp12/Geosp12_JurandyRoss.htm>, acessado em julho de 2012.
- RYBICKA, E. H. Impact of mining and metallurgical industries on the environment in Poland. **Applied Geochemistry**, v.11, p. 3-9, 1996.
- SANTOS, A. R.; MELO Jr., G.; GUIMARÃES, J. E. A. S. Concentração de metais pesados em frações granulométricas de sedimentos de fundo do rio Pitimbu, Região Sul da Grande Natal (RN): implicações para levantamentos ambientais. **Revista de Geologia**, v.15, p. 01-08, 2002.
- SALOMONS, W. Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. **Journal of Geochemical Exploration**, n.52, p. 5-23, 1995.
- SÃO PAULO. **Lei nº 9.034, de 27 de Dezembro de 1994**. Dispõe sobre o Plano Estadual de Recursos Hídricos – PERH. São Paulo, SP, 27 dez. 1994.
- SEIXAS, T. G. **Influência de parâmetros ecológicos e biológicos na acumulação de elementos essenciais (Se, As, Cu) e não-essenciais (Hg, Cd, Ag, Pb) em fígado e rins de cetáceos da porção oeste do Oceano Atlântico Sul**. 2008. Tese (Doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 130 p.
- SILVÉRIO, P. F. **Bases Técnico-Científicas para a Derivação de Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos para Metais: Experimentos de Campo e Laboratório**. 2003. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 145 p.
- SIMONATO, J. D. **Biomarcadores funcionais e histológicos associados à exposição do peixe *Prochilodus lineatus* ao óleo diesel**. 2006. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Londrina, Paraná.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, 6. ed. São Paulo: Artmed – Bookman, 2009.

- SOUZA, C. E.; BARRELLA, W. Atributos ecomorfológicos de peixes do Sul do Estado de São Paulo. **Revista Eletrônica de Biologia**, v.2, n.1, p. 1-34, 2009. Disponível em <<http://revistas.pucsp.br/index.php/reb/article/view/3/1302>>, acessado em julho de 2012.
- SROGI, K. Developments in the determination of trace elements by atomic spectroscopic techniques. **Analytical Letters**, v.41, p. 677-724, 2008.
- TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação de Exposição de populações Humanas a Metais Pesados nos Ambientes: Exemplos do Recôncavo Baiano, **Química Nova**, v.15, n.2, p. 147-155, 1992.
- TAVARES, A. D. **Determinação de Cádmio e Chumbo em Alimentos e Bebidas Industrializados por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica**. 2010. Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2000. 558 p.
- TESSLER, M. G.; SUGUIO, K.; ROBILOTTA, P. R. Teores de alguns elementos traços metálicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região Lagunar Cananéia-Iguape. **An. Acad. Bras. Cienc.**, v. 2, p. 255-263, 1987.
- TSALEV, D. L.; SLAVEYKOVA, V. I. Comparative study of Ru, Rh and Pd as chemical modifiers in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrosc. Letters**, v. 25, p. 221-238, 1992.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. **EPA-600-R-02-011 Procedure for the derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: metal mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver and zinc)**. Washington, US: Office of Research and Development, 2005.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Method SW-846-3015A: Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts**, Revision 1, 2007a
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Method SW-846-3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**, Revision 1, 2007b.
- VICINI, L. **Análise Multivariada: da Teoria à Prática**. 2005. Monografia de especialização – Universidade Federal de Santa Maria, CCNE, Rio Grande do Sul, 215 p.
- VIRARAGHAVAN, T.; SUBRAMANIAN, K. S.; ARULDOSS, J. A. Arsenic in drinking water – problems and solutions. **Water Science Technology**, v.40, n.2, p. 69-76, 1999.
- WARD CENTER STAFF – **Neutron activation analysis**, 2000. Disponível em: <<http://www.lbl.gov/abc/wallchart/chapters/13/5.html>>, acessado em outubro de 2010.
- WARD JR, J. H. Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function, **Journal of the**

American Statistical Association, v.48, p. 236–244, 1963.

WEDEPOHL, H. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.59, p. 1217-1239, 1995.

WELZ, V.; SPERLING, M. **Atomic Absorption spectroscopy**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

YAQIN, J. I.; FENG, Y.; WU, J.; ZHU, T.; BAI, Z.; DUAN, C. Using geoaccumulation index to study source profiles of soil dust in China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 5, p. 571-578, 2008.

ZHANG, J.; LIU, C. L. Riverine composition and Estuarine Geochemistry of Particulate Metals in China – Weathering Features, Anthropogenic Impact and Chemical Fluxes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. 2002. v.54, n.6, p. 1051-1070.