UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

INFLUÊNCIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS CONTENDO Mn, Zn, Cu, Cr
e Pb NA QUALIDADE DO SISTEMA ÁGUA/SOLO/ SEDIMENTO DO
CÓRREGO DA ANTA – SÃO JOSÉ DO RIO PRETO - SP

SILVIA CREMONEZ NASCIMENTO

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypólito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

	Nome	Assinatura
Presidente:	Prof. Dr. Raphael Hypólito
Examinadores:	Prof. Dr. Joel Barbujianni Sígolo
	Prof. Dr. Uriel Duarte

SÃO PAULO
2002

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**INFLUÊNCIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS CONTENDO – Mn, Zn, Cu, Cr e Pb -
NA QUALIDADE DO SISTEMA ÁGUA/SOLO/SEDIMENTO DO CÓRREGO
DA ANTA – SÃO JOSÉ DO RIO PRETO – SP.**

DEDALUS - Acervo - IGC

30900011112

Silvia Cremonez Nascimento

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

São Paulo
2002

T
N244
SC. 2
e. 2

Nascimento, Silvia Cremonez

Influência de Resíduos Sólidos Contendo - Mn, Zn, Cu, Cr e Pb – na qualidade do sistema água/solo/ sedimento do Córrego da Anta – São José do Rio Preto –SP. / Silvia Cremonez Nascimento. – São Paulo, 2002.

88 p.: il.

Dissertação (Mestrado):IG/USP
Orient.: Raphael Hypolito

1. Metais pesados.
2. São José do Rio Preto (SP): água/solo/sedimento.
3. Resíduos sólidos

ÍNDICE

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iv
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDOS	4
3.1 <i>Localização e acessos</i>	4
3.2 <i>Hidrologia e Hidrogeologia</i>	5
3.3 <i>Geologia</i>	8
3.4 <i>Pedologia e Vegetação</i>	12
3.5 <i>Clima</i>	13
3.6 <i>Dados Sócio Econômicos</i>	14
3.7 <i>Área de Pesquisa</i>	14
4. SÍNTESE BIBLIOGRAFICA	22
4.1 <i>Metais Pesados</i>	22
4.2 <i>Metais Pesados em Solos, Sedimentos e Águas</i>	27
4.3 <i>Bioindicadores</i>	30
5. MATERIAIS E MÉTODOS	31
5.1 <i>Trabalhos de Campo</i>	31
5.2 <i>Trabalhos Laboratoriais</i>	36
5.2.1 <i>Análise Granulométrica</i>	36
5.2.2 <i>Determinação de pH em Solos e Sedimentos de fundo</i>	36
5.2.3 <i>Capacidade de Troca Catiônica</i>	37

5.2.4 Difractometria de Raios x e Análises Químicas	38
5.2.5 Extrações Seqüenciais	38
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
6.1. Parâmetros Físico-Químicos medidos em campo	40
6.2. Análise Granulométrica	43
6.3. Difractometria de Raios X	45
6.4. Capacidade de Troca Catiônica	52
6.5. Determinação de pH em Solos e Sedimentos de fundo	53
6.6. Análises Químicas	54
6.6.1 Solos-Águas Subterrâneas	54
6.6.2 Sedimentos de Fundo-Águas Superficiais	62
6.6.3 Águas de Chuva	67
6.6.4 Análise Química do Chorume	68
6.6.5 Extração Seqüencial	68
6.7. Bioindicadores	77
7. CONCLUSÕES	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

"I have climbed the highest mountains
I have run through the fields
Only to be with you
I have run, I have crawled
I have scaled these city walls
Only to be with you
But is till haven't found what I'm looking for...."
(U2)

Aos meus pais **Augusto e Maria Palmira**,
sempre presentes apoiando e compartilhando
nos momentos de ânimo e desânimo.

Ao meu orientador **Raphael Hypolito** pelo
incentivo, dedicação e ensinamentos, as
palavras são poucas para agradecer o muito
que recebi.

"Descobertas e aperfeiçoamentos importantes invariavelmente envolvem a cooperação de muitas mentes. Eu posso ter recebido o crédito por ter deixado uma trilha, mas quando olho o desenvolvimento subsequente, eu percebo que o mérito pertence também aos outros"
(Alexander Graham Bell)

A realização deste trabalho só foi possível graças à colaboração direta ou indireta de muitas pessoas. Manifesto minha gratidão a todas elas, e de forma particular:

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, pelo auxílio financeiro (Processos nºs 00/09435-0 e 00/08984-0);

Ao Curso de Pós-Graduação do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo por toda infraestrutura colocada à disposição;

Ao Prof. Dr. Raphael Hypolito pela confiança, amizade, entusiasmo e incentivo que sempre estiveram presentes durante a realização deste trabalho;

Aos Profs. Drs. Fabio Taioli, Uriel Duarte e Theodoro Isnard R. de Almeida, pela amizade e colaboração nos momentos de dificuldades;

À Profa. Joseli pela grata oportunidade de realizar estágio de Iniciação Científica. Tudo que aprendi neste período foi-me útil para este estudo. Sem sua colaboração este projeto não teria se concretizado;

Aos Geólogos José Luiz Ridente e José Luiz Albuquerque Filho (IPT) pelas bases cartográficas e apoio;

Aos funcionários Lucia Helena (CEPAS) pelas análises químicas e Flávio (Difratometria de Raios X); Ericsson Zanon (Seção de Informática);

À Ana Paula e Magali secretarias da Pós-Graduação, pela simpatia e disposição em ajudar;

À Profa. Darci Canteiro pela revisão do texto, corrigindo erros de português e melhorando significativamente a compreensão de algumas partes;

À amiga Cristiane Lorena Rodrigues pela amizade, conselhos (FINNEGAN'S), companheirismo (NIAS) e "bom humor", com certeza sem a sua ajuda seria muito mais difícil concluir este trabalho;

Às amigas Claudia Moura, Daniela Baraciolli, Thalita Pereira Gil e Cristiane Scott que compartilharam as alegrias e decepções de um trabalho científico;

Aos meus amigos da Pós-Graduação Alessandro (Gummy), Alexandre (Tobias), Alexandre (Choquito), Artur (Metanol), Claudia (Valiser), Cláudio, Gaston (Edir), George (Cece), Ivo, Jeane-Glaucia (Maná), Lucelene (Val), Luciano (Gnomo), Marcelo, Mika (Márcia), Neide e Sérgio (Baga) cada um, em cada momento foi ESPECIAL!

Aos amigos do Laboratório de Hidrogeoquímica III **Janaína Marques** , **Sibele Ezaki** , **Janaína Trindade** , **Douglas Komati** e **Marisa S. Pugas** onde formamos uma verdadeira equipe para o trabalho. Em especial à **Janaína Marques** e **Sibele Ezaki** pelo contato mais próximo e constante amparo;

À **Juliana Polachini** grande amiga, minha conselheira, companheira que sempre esteve disposta a ajudar-me, com paciência e carinho. Tenho muita admiração por você.

Aos amigos **Nilton (Chopes)** , **Simone** , **Marcelo (Gavião)** , **Fabiana (Biba)** e **Vanessa** que sempre torceram pelo meu êxito e que muitas vezes entenderam minha ausência;

Ao meu querido irmão **Augusto Junior** por todo o carinho e colaboração durante toda a execução deste trabalho;

Aos meus pais **Augusto e Maria Palmira**, grandes exemplos em minha vida. Parte de minha própria vida, a quem qualquer agradecimento será pouco;

Às tias **Abgayl** , **Amélia** , **Augusta** e **Maria Helena** ; aos tios **Donizeti** , **César** , **Luiz e Neves** e primos **Márcia** , **Carla** , **Luiz e Matheus** pelos esforços realizados para minha formação pessoal e profissional e constante preocupação "e ai já terminou a dissertação ?"

A **Deus** , pela possibilidade de chegar até aqui!

E finalmente a todos aqueles, que de algum modo prestigiaram e me ajudaram a seu modo, sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

RESUMO

Atividades antrópicas, nas últimas décadas, têm gerado quantidades significativas de resíduos, dentre os quais incluem-se elementos metálicos altamente poluentes. Desta maneira, reveste-se de grande importância o estudo dos mecanismos de fixação e mobilidade desses íons nos diferentes ambientes.

Neste trabalho devido à ausência de vida aquática no Córrego da Anta, São José do Rio Preto, foram quantificados os íons poluentes metálicos oriundos de várias fontes e sua dispersão em solos, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas; foram também avaliados riscos ecotoxicológicos em peixes considerados topo da cadeia alimentar em ecossistemas aquáticos.

Foram utilizados bioindicadores, para estabelecerem-se correlações entre a distribuição dos metais pesados no ambiente físico e informações biológicas.

O local de estudo compreende um trecho do Córrego da Anta, localizado no Distrito Industrial II, a noroeste do Município de São José do Rio Preto-SP.

Na área têm-se um antigo lixão, encontra-se instalado um aterro sanitário, provido de sistema de captação e tratamento do chorume, uma indústria de processamento de matéria orgânica animal (sebo) e já conta com acelerado processo de ocupação antrópica.

Com o objetivo de determinarem-se os mecanismos de fixação e mobilidade dos íons manganês, zinco, cobre, cromo e chumbo, foram coletadas e analisadas amostras de solos, sedimentos de fundo, águas superficiais, subterrâneas, pluviométricas e de bioindicadores.

Os resultados analíticos mostraram concentrações anômalas, dos íons de interesse, especialmente nos locais onde havia lixo enterrado e no ponto de lançamento de efluente nas margens do córrego. Já nas águas superficiais e subterrâneas, excetuando-se o manganês, os teores dos cátions são bastante baixos.

Através de extrações sequenciais foram obtidos dados sobre o comportamento dos íons que, de modo geral, são semelhantes tanto para os solos das margens como para os sedimentos de fundo do Córrego, ou seja, nestes ambientes os íons acham-se associados à matéria orgânica.

Os experimentos realizados com bioindicadores mostraram assimilação dos íons metálicos no tecido animal, indicando seu efeito cumulativo na cadeia alimentar.

Comprovou-se também que a origem do material contaminante decididamente é oriunda dos lixos enterrados já há vários anos.

Finalmente, pode-se afirmar que o chumbo e o cromo são os íons metálicos mais poluidores e encontram-se em condições latentes, apenas indisponibilizados, enquanto não ocorrerem eventos capazes de liberá-los.

ABSTRACT

Anthropic activities in the last decades have generated significant quantities of remains, among which highly polluting metallic elements are included. Thus it is of great importance the study of the mechanisms of fixation and mobility of these ions in different environments.

In this work, due to the lack of water life in Anta stream, São José do Rio Preto, we quantified the metallic polluting ions, from several sources and their dispersion in soils, sediments and superficial and groundwater waters. We also evaluated ecotoxicologic risks in fish, considered to be top in food chains in aquatic ecosystems.

Bioindicators were used to establish correlations between the distribution of heavy metals in the physical environment and biological information. The place of study includes a part of Antra stream located in the Industrial District II. In the northwest of São José do Rio Preto- São Paulo. In this area there is an old waste field and landfill provided with a system of captation and treatment of leachate, an Industry of processing of animal organic matter (tallow) and there is a grooving process of anthropic occupation.

In order to determine the fixation mechanisms and the mobility of the ions of manganese, zinc, copper, lead and chrome samples of soils, sediments of the bottom of superficial groundwater and pluviometric waters and of bioindicators were collected and analyzed.

The analytical results showed anomalous concentrations the interested ions, especially in places where was buried wastes and on the point of discarded of effluents of the borders or the stream. Yet, in the superficial and groundwaters waters, except for the manganese, the levels of cation were quite low.

Through sequential extractions we obtained data about the behaviors or the ions which, in general, are similar to the soils of the borders and sediments of the bottom of the stream, that is in both environments the ions are associated with the organic matter.

The experiments done with bioindicators showed the assimilation of the metallic ions in animal tissue, indicating its cumulative effect of the food chain.

It was also proved that the origin of contaminating material definitely comes from wastes buried some years ago.

Finally we can state that lead and chrome are the most polluting metallic ions and can be found in potential latent conditions, and are only not available, while events capable of freeing them, do not occur.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 3.3.1. Localização da Área de Estudos</i>	4
<i>Figura 3.2.1. Rede Hidrográfica do Município de São José do Rio Preto</i>	6
<i>Figura 3.2.2. Bacia hidrográfica do Turvo/Grande</i>	7
<i>Figura 3.3.1. Mapa Geológico do Município de São José do Rio Preto</i>	9
<i>Figura 3.4.1. Tipos de Solos do Município de São José do Rio Preto</i>	12
<i>Figura 3.7.1. Área de Estudo em relação à cidade de São José do Rio Preto</i>	15
<i>Figuras 3.7.2. Tanques de coleta e tratamento do chorume gerado no Aterro Sanitário</i>	17
<i>Figura 3.7.3. Local de Lançamento de chorume às Margens do Córrego da Anta</i>	18
<i>Figura 3.7.4. Indústria de Subprodutos Bovinos</i>	19
<i>Figura 3.7.5. Estação de Tratamento da Indústria de Subprodutos Bovinos</i>	20
<i>Figuras 3.7.6. Indústrias Químicas instaladas na área de estudos</i>	21
<i>Figura 5.1.1.a Área de estudos – Bacia do Córrego da Anta – Uso e Ocupação do Solo</i>	32
<i>Figura 5.1.1.b. Pontos de amostragem</i>	33
<i>Figuras 6.1.1. pH das águas do Córrego da Anta coletadas desde sua nascente (ponto 1) ao Rio Preto (ponto 7)</i>	41
<i>Figura 6.1.2. Eh das águas do Córrego da Anta coletadas desde sua nascente (ponto 1) até o Rio Preto (ponto 7)</i>	41
<i>Figura 6.2.1. Diagramas triangulares de Shepard (1954) para amostras de solos (PM1 a PM5) e sedimentos de fundo (Pontos de 1 a 7)</i>	45
<i>Figuras 6.3.1. Difractogramas das amostras de solos das margens do Córrego da Anta fração < 2mm</i>	46
<i>Figuras 6.3.2. Difractogramas das amostras de solos associados às margens do Córrego da Anta fração argila</i>	56
<i>Figuras 6.6.1.1. Teores de Cu^{2+}, $\text{Cr}_{(II)}$, Pb^{2+}, $\text{Mn}^{2+} \cdot 10^2$ e Zn^{2+} de solos em função da profundidade nos perfis dos poços (margem direita do Córrego da Anta) e das águas associadas projetada em escala arbitrária (períodos de chuva e seca).</i>	58
<i>Figuras 6.6.1.2. Teores dos íons Cu^{2+}, $\text{Cr}_{(II)}$, Pb^{2+}, $\text{Mn}^{2+} \cdot 10^2$ e Zn^{2+} em função da distância entre o ponto de descarte a margem do Córrego da Anta.</i>	60

LISTA DE FIGURAS

<i>Figuras 6.6.2.1. Teores de Cu^{2+}, $\text{Cr}^{(t)}$, Pb^{2+}, $\text{Mn}^{2+} \cdot 10^2$ e Zn^{2+} em águas do Córrego da Anta coletadas desde sua nascente até o Rio Preto- nas abscissas são indicados os pontos de coleta (1 a 7) e não correspondem a suas distâncias efetivas</i>	64
<i>Figuras 6.6.2.2. Teores de Cu^{2+}, $\text{Cr}^{(t)}$, Pb^{2+}, $\text{Mn}^{2+} \cdot 10^2$ e Zn^{2+} em sedimentos de fundo do Córrego da Anta coletadas desde sua nascente até o Rio Preto- nas abscissas são indicados os pontos de coleta (1 a 7) e não correspondem a suas distâncias efetivas.</i>	65
<i>Figuras 6.6.5.1.: Porcentagem de íons Cu^{2+}, $\text{Cr}^{(t)}$, Pb^{2+}, $\text{Mn}^{2+} \cdot 10^2$ e Zn^{2+} dos solos das margens do Córrego da Anta, obtidos através de extrações sequenciais – as letras indicam as diferentes etapas das extrações.</i>	74
<i>Figuras 6.6.5.1.: Porcentagem de íons Cu^{2+}, $\text{Cr}^{(t)}$, Pb^{2+}, $\text{Mn}^{2+} \cdot 10^2$ e Zn^{2+} dos solos do ponto de lançamento de chorume à margem do Córrego da Anta, obtidos através de extrações sequenciais– as letras indicam as diferentes etapas das extrações..</i>	75
<i>Figuras 6.6.5.2. : Porcentagem de íons Cu^{2+}, $\text{Cr}^{(t)}$, Pb^{2+}, $\text{Mn}^{2+} \cdot 10^2$ e Zn^{2+} dos sedimentos de fundo do Córrego da Anta, obtidos através de extrações sequenciais – as letras indicam as diferentes etapas das extrações..</i>	76

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 6.6.1. Amostras de águas superficiais do Córrego da Anta (pontos de amostragem de 1 a 7)</i>	40
<i>Tabela 6.1.2. Oxigênio dissolvido, pH, alcalinidade e Eh das águas subterrâneas das margens do Córrego da Anta (Pontos de 1 a 5).</i>	42
<i>Tabela 6.2.3. Águas de chuvas</i>	42
<i>Tabela 6.2.4. Efluente (chorume) lançado às margens do Córrego da Anta</i>	43
<i>Tabela 6.2.1. Distribuição das frações granulométricas de areia, silte e argila nos pontos PM1 a PM5 das margens do Córrego da Anta</i>	44
<i>Tabela 6.2.2. Distribuição das frações granulométricas de areia, silte e argila nos sedimentos de fundo do Córrego da Anta e Rio Preto (Pontos de 1 a 7)</i>	44
<i>Tabela 6.4.1. Valores de CTC (cmolc.kg^{-1})</i>	52
<i>Tabela 6.5.1. pH (H_2O e KCl) e ΔpH de amostras de solos associados às margens do Córrego da Anta</i>	53
<i>Tabela 6.5.2. Dados de pH e ΔpH de amostras de superfície associados ao ponto de lançamento de chorume. São indicados as distâncias do foco em direção ao Córrego</i>	53
<i>Tabela 6.5.3. pH e ΔpH de amostras de sedimentos de fundo</i>	54
<i>Tabela 6.6.1.1. Análises químicas ($\mu\text{mg.L}^{-1}$) de águas subterrâneas das margens do Córrego da Anta nos períodos de chuva e seca</i>	55
<i>Tabela 6.6.1.2. Ânions (mg.L^{-1}) das águas subterrâneas das margens do Córrego da Anta</i>	55
<i>Tabela 6.6.1.3. Análises químicas dos constituintes maiores (%) e elementos traço (mg.L^{-1}) do solo de referência</i>	56
<i>Tabela 6.6.1.4.a. Análises químicas (%) dos constituintes maiores dos solos – Córrego da Anta</i>	56
<i>Tabela 6.6.1.4.b. Análises químicas (mg.L^{-1}) dos elementos traço associados ao Córrego da Anta</i>	57
<i>Tabela 6.6.2.1. Resultados analíticos ($\mu\text{g.L}^{-1}$) das águas superficiais do Córrego da Anta</i>	62
<i>Tabelas 6.6.2.2. Análises químicas dos constituintes maiores (%) e elementos traço (mg.L^{-1}) dos sedimentos de fundo do Córrego da Anta</i>	63
<i>Tabela 6.6.2.3. Análises químicas de ânions (mg.L^{-1}) das águas superficiais do Córrego da Anta</i>	66
<i>Tabela 6.6.3.1. Resultados analíticos ($\mu\text{g.L}^{-1}$) das águas de chuvas</i>	67
<i>Tabela 6.6.4.1. Resultados analíticos ($\mu\text{g.L}^{-1}$) das amostras de efluentes (chorume)</i>	68
<i>Tabela 6.6.5.1. Valores analíticos (mg.L^{-1}) dos íons, produtos das extrações sequenciais das amostras de solos associados às margens do Córrego da Anta em função da profundidade</i>	70
<i>Tabela 6.6.5.2. Valores de extrações sequenciais (mg.L^{-1}) das amostras de sedimentos de fundo (profundidade 25 cm) do Córrego da Anta</i>	73
<i>Tabela 6.7.1. Concentrações em mg.L^{-1} dos íons metálicos presentes em amostras de peixes – média dos cinco pontos ao longo do Córrego da Anta e espécime referência.</i>	78

1. INTRODUÇÃO

Os primeiros trabalhos relacionados a metais pesados no solo, de modo geral, achavam-se associados a interesses agrônômicos, tendo por objetivo destacar problemas de carência de oligo-elementos em vegetais e animais (MALAVOLTA, 1994). Atualmente, o interesse pelos íons metálicos acha-se ligado principalmente aos problemas de proteção ambiental, em especial nos centros urbanos e industriais.

O aumento dos teores de metais pesados no ambiente, deve-se aos numerosos aportes antropogênicos, por emissões atmosféricas (gases, aerossóis, poeiras etc.), por descarte de efluentes e lixiviação de resíduos industriais e urbanos (DAUGA, 2000).

A destinação final de resíduos sólidos urbanos, dentre nos quais incluem-se os lixos domésticos, industriais, hospitalares etc. tem sido de grande interesse científico devido ao potencial tóxico que atinge diretamente a biota e indiretamente a saúde humana. Assim torna-se de extrema importância o conhecimento sobre a disponibilidade de produtos tóxicos gerados pelos lixos urbanos, especialmente metais pesados que variam em razão de fatores regionais, sociais e sazonais.

Em depósitos de lixos urbanos, a decomposição dos resíduos produz chorume, normalmente com características poluentes, que pode propagar-se no solo, principalmente nos depósitos sem gestão ativa, formando pluma de contaminação.

A utilização de análises químicas de águas, como indicador de contaminação ambiental, pode representar, muitas vezes, um procedimento limitado, uma vez que alguns poluentes, como os metais pesados, têm solubilidades reduzidas e, assim, sua concentração pode não corresponder à real contaminação.

Os metais pesados apresentam baixa mobilidade nos solos graças a mecanismos de troca catiônica, adsorção aos óxidos/hidróxidos, precipitação etc. entretanto, devido o caráter reversível da maioria das reações químicas envolvidas, alterações nas condições físico-químicas do sistema solo-água, podem interferir na estabilidade da fase sólida (BORMA, 1996). Reveste-se, desta forma, de grande interesse, o estudo do comportamento desses íons metálicos em locais impactados.

Objetivando a determinação dos mecanismos de fixação e mobilidade do Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , $Cr^{(t)}$ e Pb^{2+} associados a solos, sedimentos de fundo e águas (superficiais e subterrâneas)

selecionou-se uma área para estudos que compreende um trecho do Córrego da Anta, localizado no Distrito Industrial II à noroeste do Município de São José do Rio Preto.

Sob o ponto de vista ambiental a área é de grande interesse, uma vez que se constatou, total ausência de vida aquática no Córrego e presença de grande quantidade de resíduos, de diferentes procedências, enterradas ao longo das margens há mais de quinze anos.

O local encontra-se em processo acelerado de ocupação com instalações de indústrias químicas, loteamentos, criadouros de animais, que utilizam águas do Córrego para dessedentação etc. Soma-se ainda nas margens do Córrego, a presença um aterro sanitário e uma indústria de processamento de matéria orgânica animal (sebo).

O presente estudo efetuou o levantamento detalhado das fontes potencialmente poluidoras com vistas à avaliação do estado de risco e demanda de medidas mitigadoras para a preservação do solo e dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos.

2. OBJETIVOS

Determinar mecanismos de fixação e mobilidade de metais pesados (manganês, zinco, cobre, cromo e chumbo) associados ao solo e sedimentos de fundo do Córrego da Anta (São José do Rio Preto - São Paulo).

Efetuar levantamento detalhado de fontes potencialmente poluidoras com vistas à avaliação do estado de risco e indicação de medidas mitigadoras para proteção dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos.

3 LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDOS

3.1 LOCALIZAÇÃO E ACESSOS

O Município de São José do Rio Preto está situado a noroeste do Estado de São Paulo. Sua posição geográfica é determinada pelas coordenadas $20^{\circ} 49' 11''$ W e $49^{\circ} 22' 46''$ S, distante da capital 452 km, pelas rodovias Bandeirantes e SP-310 (Washington Luiz) e ferrovia da FEPASA – Ferrovia Paulista S/A (Figura 3.3.1).

Figura 3.1.1: Localização da Área de Estudo, Município de São José do Rio Preto – SP.
FONTE: www.sjriopreto.org.br, 2000

3.2 HIDROLOGIA E HIDROGEOLOGIA

A rede hidrográfica é representada pelo Rio Preto e seus afluentes, podendo-se destacar os Córregos: Anta, Macacos, Onça, Canela, Borá, Piedade, Felicidade, São Pedro e Talhado, que compõe a Bacia hidrográfica do Turvo-Grande (Figuras 3.2.1 e 3.2.2).

O abastecimento da cidade é efetuado pelas águas da Represa Municipal (40%) (Rio Preto, Córrego da Onça e Córrego dos Macacos) e o por poços tubulares profundos, dos quais sete fazem parte do aquífero Guarani e os demais do aquífero Bauru (PREFEITURA MUNICIPAL, 2001).

Figura 3.2.1: Rede hidrográfica do Município de São José do Rio Preto – SP.

FONTE: Relatório Zero CBH-TG/UGRHI 2001.

O Bauru é o principal Aquífero explorado na região norte-ocidental do estado de São Paulo e principalmente na região de São José do Rio Preto, onde existem centenas de poços perfurados.

Segundo Campos (1993), o aquífero Bauru caracteriza-se como uma unidade hidrogeológica de extensão regional, contínua, livre a semi-confinada, cuja espessura varia, na maior parte de sua área de ocorrência, de 100 a 150 m.

AGUIAR (2001), apresenta algumas características hidráulicas gerais do aquífero Bauru, com área de afloramento de 117.000 Km², espessura de 150 m, vazão de 10 a 50 m³.hora⁻¹ capacidade específica variando entre 0,5 a 5,0 m³/h/m e valores de transmissividade da ordem de 30 a 200 m³.dia⁻¹.

CAMPOS (1988), sugere que a recarga natural ocorre diretamente pelas águas de chuva e que sua superfície piezométrica possui configuração nitidamente associada à morfologia, com os divisores de água seguindo de forma aproximada os divisores das bacias hidrográficas.

Em relação às características hidrogeoquímicas das águas do Grupo Bauru, elas são classificadas por SZIKSZAY, *et al.* 1981, como sendo bicarbonatadas cálcicas e bicarbonatadas sódicas, com predominância das primeiras.

3.3. GEOLOGIA

Geologicamente o Município de São José do Rio Preto é representado principalmente pelos sedimentos do Grupo Bauru, constituídos pela Formação Adamantina e secundariamente, pela Formação Santo Anastácio e, mais raramente, basaltos da Formação Serra Geral, aflorando no fundo do vale dos grandes rios (Figura 3.3.1).

E 656 km
N 7800 km

E 752 km
N 7800 km

E 656 km
N 7679 km

E 752 km
N 7679 km

ESCALA
0 25 50km
Projeção Universal Transversa de Mercator - UTM
Meridiano Central - 51°
DATUM - Córrego Alegre

Litoestratigrafia

Unidade Litoestratigráfica	Grupo Caiuá			Grupo Bauru						Grupo São Bento	
	Fm. Rio Paraná	Fm. Golo Erê	Fm. Santo Anastácio	Fm. Vale Rio do Peixe	Fm. Araçatuba	Fm. Marília Mlb. Echaporã	Fm. São José do Rio Preto	Fm. Presidente Prudente	Analcimitos Taiúva (não aflorante)	Fm. Serra Geral	
Sigla	Krpa	Kgoe	Ksta	Kvpx	Karç	Kech	Karp	Kppr	Ktu	Ksg	
Principais Características	arenitos finos a muito finos, cor marrom-avermelhado, bem selecionados com nota-vel estratificação cruzada, de médio a grande porte	arenitos finos a muito finos, submaturos, cor marrom-avermelhado a cinza-claro; em estratos tabulares de aspecto maciço, espessura decimétrica, maciços ou com estratificação cruzada acanalada de médio a pequeno porte, intercalados	arenitos finos a muito finos, cor marrom-claro, em estratos tabulares de aspecto maciço, espessura decimétrica	arenitos muito finos a finos, seleção moderada a boa, cor marrom-claro, rosado a alaranjado; em estratos tabulares maciços ou com estratificação grosseira, intercalados com unidades de espessura submétrica, com estratificação cruzada e lamitos arenosos maciços	siltitos e arenitos muito finos, cor cinza-esverdeada, em estratos tabulares de aspecto maciço, em geral de espessura decimétrica		arenitos finos a médios imaturos, com fração grossa e grânulos cor bege a rosa (pálidas), em unidades de aspecto maciço, com intensa cimentação e nodulação carbonácea, de espessura média de 1m; podem ocorrer discretas concentrações de clastos e intercalações de lentes de lamitos arenosos	arenitos finos a médios imaturos, com fração grossa e grânulos cor bege a rosa (pálidas), em unidades de aspecto maciço, com intensa cimentação e nodulação carbonácea, de espessura média de 1m; podem ocorrer discretas concentrações de clastos e intercalações de lentes de lamitos arenosos	arenitos muito finos a finos, cor marrom-avermelhado a cinza-claro; em estratos tabulares de aspecto maciço, espessura decimétrica	rocha ígnea de natureza alcalina, cor cinza-escuro, textura afanítica, algumas vezes apresentam amigdalas e fra- zes de calcita	rochas basálticas de cor cinza-escuro, com arenitos intertrapezoidais nas bordas
					Karg; ocorrência não mapeável	Kech; ocorrência não mapeável					
Ambiente deposicional	complexos de dunas eólicas de grande porte (draas), parte central de sand sea interior	zonas periférica de sand sea, dunas eólicas médias	lencóis de areia	lencóis de areia com campos de dunas baixas, depósitos de loesse de wadis	pantanal interior	zonas distais de leques aluviais	sistema fluvial entrelaçado arenoso	sistema fluvial meandrante arenoso fino de canais rasos	vulcânica extrusiva	vulcânica extrusiva	

● Intrusão alcalina de Jaboticabal

Figura 3.3.1: Mapa Geológico do Município de São José do Rio Preto
Fonte: Fernandes, 1998.

Grupo Bauru

As primeiras descrições sobre os sedimentos da Bacia Bauru foram efetuadas por GONZAGA & CAMPOS (1905, *apud* FERNANDES, 1992) e FLORENCE, (1905, *apud* FERNANDES, 1992), com descrições de arenitos.

A primeira representação em mapa das unidades Bauru deve-se a FLORENCE & PACHECO (1929, *apud* FERNANDES, 1992) na Carta Geológica do Estado de São Paulo.

FREITAS (1985, *apud* FERNANDES, 1992), em estudo pioneiro, pelo caráter regional, propôs a divisão da Série Bauru, no Estado de São Paulo em dois membros: Itaqueri (litofácies conglomerática, inferior) e Bauru (litofácies arenítica, superior), mais rica em estruturas sedimentares, encontradas principalmente ao longo dos principais interflúvios, com maior densidade de drenagem, apesar de possuir menor área de ocorrência que a inferior. COIMBRA (1976), estudando áreas fontes da Formação Bauru, propôs sua subdivisão em três fácies. Tais concepções referem-se as subdivisões ternárias posteriores da unidade.

SUGUIO *et. al.* (1977) confirmaram a divisão da Formação Bauru no Estado de São Paulo, nas litofácies Araçatuba, São José do Rio Preto e Marília.

SOARES *et. al.* (1970) apresentaram uma proposta estratigráfica para a Unidade Bauru no Estado de São Paulo, composta por quatro unidades: Formação Caiuá; Fácies Santo Anastácio; o conjunto de litofácies Araçatuba/ Fácies Taciba/ Fácies Ubirajara e litofácies ou Formação Marília.

STEIN *et. al.* (1979) elevaram a fácies Santo Anastácio de LANDIM & SOARES, (1976) à categoria de formação situada estratigraficamente (como a Formação Caiuá sotoposta) entre os grupos Bauru e São Bento.

SOARES *et.al* (1980) apresentaram proposta estratigráfica para a unidade Bauru, sendo elevada a grupo e composta pelas formações Caiuá, Santo Anastácio, Adamantina e Marília.

FERNANDES (1992), eleva a Formação Caiuá a categoria de Grupo, dividindo-o nas formações Goio Erê e Rio Paraná. Ao mesmo tempo apresenta revisão estratigráfica da cobertura cretácea suprabasáltica, que passa a ser composta pelos grupos, cronocorrelatos, Caiuá (formação Santo Anastácio, Adamantina, Uberaba, Marília e Analcimitos Taiúva).

FULFARO & PERINOTTO (1996), fazem uma revisão do estado da arte do conhecimento sobre a Bacia Bauru. Os autores tecem críticas ao sistema linear, estático (*"stillstand"*) de fácies, promulgado por FERNANDES (1992), por se tratar de uma bacia de sedimentação continental, onde a característica é a heterogeneidade.

FERNANDES (1998), propõe nova litoestratigrafia para a Bacia Bauru, sendo composta pelos grupos cronocorrelatos, Caiuá (formações rio Paraná, Goio Erê e Santo Anastácio) e Bauru (formações Vale do Rio do Peixe, Araçatuba, Uberaba, São José do Rio Preto, Presidente Prudente e os Analcimitos Taiúva).

De acordo com esta proposta, os terrenos da área de estudo são atribuídos à Formação São José do Rio Preto. Esta designação foi anteriormente utilizada por SUGUIO *et. al.* (1977) para nomear uma associação de fácies da antiga Formação Bauru, encontrada nos grandes interflúvios da região norte e nordeste de São Paulo.

A unidade de São José do Rio Preto é constituída por arenitos finos a muito finos, com baixo teor de matriz silte-argilosa (7-8%), coloração vermelha escura a vermelho roxeada, teor de cimento carbonático baixo (inferior a 10%), presença freqüente de nódulos carbonáticos, teores de areia bastante elevados (superiores a 90%), porosidade relativamente homogênea, estando os valores mais baixos ligados a níveis onde se concentram os nódulos carbonáticos, permeabilidade relativamente elevada (BARCHA, 1982).

Segundo Boian (1995), a área de estudos apresenta litologia exclusivamente clástica, representada predominantemente por arenitos e, subordinadamente, por conglomerados de seixos de argilitos, siltitos e argilitos.

A camada de argilito, quando ocorre, exibe sempre forma de lente e sua espessura varia de alguns centímetros até metros. Da mesma forma, corpos maciços ocorrem com pequena freqüência em todo o perfil.

É comum a presença de cimento carbonático em porcentagens variáveis, em média inferiores a 5%. A análise química desse cimento mostra predominância absoluta de cálcio sobre o magnésio (BARCHA, 1980).

As variações altimétricas da área de estudo estão na faixa de 490 m a 540 m, caracterizando uma área ligeiramente inclinada em direção à drenagem local Córrego da Anta (BOIAN, *op. cit.*).

3.4 PEDOLOGIA E VEGETAÇÃO

O tipo de solo é classificado como Arenito Podsol e Latsol (fase arenosa) (IPT, 1997).

Estudos dos solos da região de São José do Rio Preto, feito por Arid *et al.* (1970), mostraram que são constituídos predominantemente por latossolos (cerca de 70% do município), com ocorrências localizadas de solos podzolizados. Levantamentos realizados através do projeto RADAMBRASIL *apud* Aguiar (2001), mostram que os grandes grupos de solos que ocorrem na área são: Latossolo vermelho amarelo Podzolizado, Podzólico vermelho amarelo, Latossolo vermelho amarelo, Cambissolos e solos hidromórficos, com predominância dos latossolos e, secundariamente podzolos (Figura 3.4.1).

Figura 3.4.1: Tipos de solos do Município de São José do Rio Preto –SP.

FONTE: AGUIAR, 2001.

O relevo do município é formado predominantemente por colinas de amplas a médias, com amplitudes inferiores a 100m e a latitude média de 489 m do nível do mar (IBGE, 2000). No Município, observa-se uma região central de cotas mais baixas, representadas pela drenagem principal do município o Rio Preto e pela Represa Municipal, estando as maiores altitudes situadas principalmente na parte leste (PREFEITURA MUNICIPAL, 2001).

O clima, juntamente com o tipo de solo, determinam o tipo de vegetação local, que compreende cerrado, cerradinho e capoeira (PREFEITURA MUNICIPAL, *op.cit*).

A vegetação de cerrado é de menor porte, se comparada a espécies ocorrentes na mata (essa vegetação cobria originalmente mais de 20% da superfície do Estado de São Paulo). Por encontrar-se próxima a grandes centros urbanos, nas últimas décadas, tem sido substituída por culturas de cana, citros e pastagens, restando poucas reservas intactas.

Os principais usos do solo são pastagens (57%) e agricultura (43%), destacando-se as seguintes culturas: da laranja (12%), cana de açúcar (4%) e café (8%), sendo, sem dúvida, a pecuária a principal atividade rural (IBGE 1997, PREFEITURA MUNICIPAL, *op. cit*).

3.5 CLIMA

O Município de São José do Rio Preto apresenta tipo climático tropical (**Aw** - Köppen). Possui média anual de temperatura de 25,4° C variando a mínima em torno de 20 ° C e a máxima de 35° C. Junho e julho são considerados os meses mais frios e janeiro e fevereiro os mais quentes (INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS, 1996).

O total anual de chuvas varia ao redor de 1450 mm. A distribuição pluviométrica não é homogênea, com forte concentração no período de outubro a março e escassez acentuada de abril a setembro, apresentando elevada deficiência hídrica neste período. A primeira fase apresenta cerca de 85% do total anual de precipitação e raramente apresenta chuvas de transição (BARCHA, 1995).

3.6 DADOS SÓCIO-ECONÔMICOS

A área total do Município é de 433 km², sendo 80,59 km² correspondente à área urbana e a área rural de 352,41 km², apresentando taxa de urbanização de 20% (PREFEITURA MUNICIPAL, 2001).

A população atual é de 360.000 habitantes (IBGE, 2000), com densidade demográfica de 764,8 hab.km⁻². A população concentra-se quase que em sua totalidade, na área urbana (96%), enquanto a área rural é habitada por apenas 4% da população.

As principais atividades econômicas, por ordem de importância, são comércio e serviços, indústria e agricultura.

3.7 ÁREA DE PESQUISA

A área de estudos, com cerca de 8 km de extensão, localiza-se à noroeste do Município de São José do Rio Preto, a aproximadamente 10 km do centro da cidade pela rodovia BR-153, incluindo o Córrego da Anta e a foz do Rio Preto (Figura 3.7.1).

Figura 3.7.1: Área de estudo em relação à cidade de São José do Rio Preto.

FONTE:BOIAN, 1995

Localização do aterro sanitário

Perímetro Urbano

Estrada de Ferro

A área acha-se inserida a aproximadamente 3 km dentro da zona urbana Distrito Industrial II-Dr. Carlos de Arnaldo e Silva, a 10 Km do centro de São José do Rio Preto, no Km 52 da Rodovia BR 153.

O distrito não possui rede de água e esgoto e apresenta, além de vários núcleos urbanos, instalações de indústrias químicas, um aterro sanitário que recebe lixos urbanos, industriais e hospitalares do município, bem como uma indústria de subprodutos bovinos, com produção de farinha de ossos e sebo.

O aterro, com área de aproximadamente 1200 m², encontra-se em atividade já há quatorze anos, com implantação de sistema de tratamento do lixo. O tratamento compreende:

- *Beneficiamento* - separação manual do material reciclável;
- *Usina de Compostagem* - nesta etapa, a matéria orgânica, após a separação manual, é armazenada em um pátio de concreto, para maturação. Em seguida ela é processada e conduzida a um sistema de peneiramento para separação de eventuais elementos inertes, obtendo assim um composto orgânico rico em nutrientes.

O chorume produzido, devido à decomposição da matéria orgânica, é enviado a um sistema de tratamento que consiste num tanque de captação - tanque de equalização, com capacidade de 3600 litros. O material deste tanque é enviado a uma estação de tratamento constituída por duas lagoas de purificação e de oxigenação. Após este tratamento, a fase líquida tratada é descartada na drenagem local, córrego da Anta.

Os chorumes produzidos durante a coleta seletiva, bem como os derivados das áreas de depósito do próprio esgoto da Usina de Compostagem e das águas utilizadas na lavagem de caminhões seletores, são enviados para um tanque de depósito e transportados para a estação de tratamento (Figuras 3.7.2 a, 3.7.2 b e 3.7.3).

a)

b)

Figuras 3.7.2: Tanques de coleta e tratamento do chorume gerado no Aterro Sanitário

Figura 3.7.3: Local de lançamento do chorume às margens do córrego da Anta

A indústria que processa os subprodutos bovinos ocupa uma área com aproximadamente 25,357 m². Ela é constituída por uma unidade de processamento e pelas unidades de farinhas e sebos (Figura 3.7.4).

A atividade industrial gera efluentes que são tratados em uma pequena estação de tratamento com área de aproximadamente 100 m².

O processo industrial consiste na moagem de carcaças de animais (bovinos na sua maioria), cozimento, prensagem e armazenamentos para venda.

Os resíduos (sebo/fase líquida) são conduzidos a tanques onde a mistura é tratada previamente ao lançamento na drenagem local (Figura 3.7.5).

O tratamento consiste na adição de sais de ferro (III) e processos biológicos anaeróbios, para redução das demandas bioquímica e química de oxigênio.

A tubulação para lançamento é subterrânea (um metro de profundidade) é constituída por tubos de concreto com diâmetro de 0,6 m. A vazão do lançamento é de 100 m³.dia⁻¹, correspondente à água das unidades de farinha e sebo pela desidratação da carne (40 m³) e provenientes do poço tubular.

Figura 3.7.4: Indústria de Subprodutos bovinos.

Figura 3.7.5: Figura esquemática da Estação de Tratamento da Indústria de Processamento de subprodutos bovinos.

Na área são visíveis as ocupações urbanas, com criadouros de animais (porcos, gado, galinhas etc.) que utilizam águas do Córrego da Anta para dessedentação e pequenos cultivos (hortaliças, frutas etc.).

Encontram-se em fase inicial adiantada instalações para outras atividades como oficinas mecânicas, viveiros de plantas, indústrias químicas etc. (Figura 3.7.6) com instalações de poços e potencializando os riscos de degradação das águas superficiais e subterrâneas, haja vista a falta de infra-estrutura presente na área.

a)

b)

Figuras 3.7.6: Indústrias químicas instaladas na área de estudos

4. SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA

4.1. METAIS PESADOS

O termo metal pesado apresenta grande quantidade de definições na literatura, existindo divergências, em relação ao seu conceito.

Muitos autores como MALAVOLTA (1994) BARCELÓ & POSCHERINDER (1992) e PUNZ & SIEGHARDT (1993) relacionaram o termo com possíveis efeitos tóxicos causados em plantas e animais, classificando como metal pesado, semi-metais como selênio, ametais como flúor e metais extremamente leves, como o alumínio.

Segundo PHILLIPS (1981) *apud* ALLOWAY (1995), metal pesado é um termo aplicado a um grande grupo de elementos-traço, importantes tanto industrial quanto biologicamente, e, embora se tratando de uma definição completamente satisfatória do ponto de vista químico, é mais amplamente usada para elementos com densidades maiores que 6 g. cm^{-3} .

Segundo HYPOLITO (1998), podem ser considerados metais pesados os elementos químicos metálicos com densidades superiores a 5 g.cm^{-3} . Segundo o autor alguns elementos comumente citados na literatura como metais pesados não se enquadram em tal definição, como o selênio que é um ametal e com densidade de $4,79 \text{ g.cm}^{-3}$ e alumínio que apresenta baixa densidade $2,71 \text{ g.cm}^{-3}$.

Entretanto, metal pesado não quer dizer necessariamente "metal tóxico". Muitos deles como Fe, Mn, Cu, Mo etc. são nutrientes indispensáveis às plantas e seres humanos, quando em baixas concentrações (MERIAN, 1991).

Por ser mais rigorosa, destacando-se a questão da densidade (5 ou 6 g.cm^{-3}), a definição de metal pesado de HYPOLITO (*op.cit.*) é utilizada neste trabalho.

A seguir serão apresentados as principais propriedades dos íons metálicos de interesse.

Manganês

O manganês é um elemento estratégico e essencial em grande número de indústrias; é utilizado na fabricação de ligas metálicas (aço) e baterias, na indústria química de tintas, vernizes, fogos de artifícios e fertilizantes entre outros (MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994, CETESB, 1997).

Ocorre principalmente em rochas ígneas e metamórficas na forma de íons bivalentes, e encontrado principalmente no estado de oxidação +2, entretanto, mais estável sob a forma de manganês (IV) (MERIAN, 1991, HYPOLITO, 1980).

Nos solos, ocorre principalmente na forma de óxidos e hidróxidos, como parte de componentes silicáticos e mesmo sob a forma solúvel. Trata-se de um elemento cuja mobilidade, durante os processos de alterações, pode ser considerada moderada (ALLOWAY, 1995, Mc BRIDE, 1994).

Óxidos e hidróxidos de manganês (III) e (IV) são pouco solúveis nas condições das águas naturais sendo a estabilidade no estado coloidal dos óxidos favorecida em pH elevado (HYPOLITO, *op. cit.*).

Os íons manganês bivalentes liberados dos minerais primários são transportados em solução aquosa sob a forma de íons complexos hidratados, ou oxidados precipitando-se localmente.

Os mecanismos propostos para explicar a formação de óxidos secundários de manganês e dos minerais que com eles coexistem estão relacionados aos processos de oxidação que ocorrem graças à ação de microorganismos, ao oxigênio dissolvido em águas de percolação ou na forma gasosa em materiais porosos (ALLOWAY, 1995; McBRIDE, 1994; HYPOLITO, 1980).

A solubilidade do manganês é controlada pelo potencial redox e pH do meio, sendo o Mn^{2+} a espécie mais solúvel na água. Em solos com pH acima de seis, o Mn^{2+} pode ligar-se à matéria orgânica, óxidos e silicatos sendo sua solubilidade diminuída (ALLOWAY, *op. cit.*; McBRIDE, *op. cit.*).

Apresenta alta significância fisiológica na atividade dos organismos, ocorrendo em várias enzimas, fazendo parte de seu processo de óxido-redução. Influencia o crescimento e participa na formação de tecidos ósseos e sanguíneos. É permeável à barreira placentária em roedores e humanos concentrando-se no fígado e cérebro de fetos.

O excesso de manganês absorvido por inalação pode acarretar pneumonia e/ou doenças neuropsiquiátricas. Sais de manganês, em alguns microorganismos, são aparentemente potentes

mutagênicos, entretanto, se comprovaram teratogêneses ou carcinogêneses em mamíferos (MERIAN, 1991).

Zinco

O zinco é utilizado na confecção de fôrmas para indústrias automobilísticas, elétricas e de ferramentas. É empregado em galvanoplastia de metais como o ferro para prevenir corrosão e também na confecção de tintas, produtos de borracha, cosméticos, indústrias farmacêuticas, cobertura de pisos plásticos, tintas de impressão, purificação de gorduras para fabricação de sabões etc (MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994; MERIAN, 1991).

É um metal calcofílico, ocorrendo como espécie mineral esfarelita (ZnS). Em sua forma iônica, ocorre principalmente em solos ácidos aeróbios, possuindo mobilidade média que aumenta nas formas trocáveis em argilas e matéria orgânica (ALLOWAY, 1995; McBRIDE, 1994).

Em pH muito elevados, sua solubilidade é elevada, formando complexos facilitando fenômenos de quimiosorção (ALLOWAY, *op.cit.*).

Em solos contaminados com elevados níveis de zinco, a precipitação dos óxidos, hidróxidos ou hidróxycarbonatos, limita sua solubilidade em pH superior (McBRIDE, 1994).

Em ambientes redutores como, por exemplo, em solos inundados, ricos em matéria orgânica, pode ocorrer liberação dos íons zinco devido à dissolução de óxidos de ferro e manganês (MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994; McBRIDE *op. cit.*).

Em condições ácidas o Zn^{2+} é, dentre os metais pesados, um dos mais solúveis (ALLOWAY 1995).

Solos percolados com soluções de caráter ácido sempre apresentam-se com baixos teores de zinco, devido sua intensa mobilidade (ALLOWAY, *op. cit.*; McBRIDE, *op.cit.*).

Ele é importante em diversas funções enzimáticas como, por exemplo, nas sínteses protéicas, de DNA e RNA, no metabolismo de carboidratos, na divisão e crescimento das células etc. A ingestão de altas doses, entretanto, produz sintomas tóxicos, como febre, diarreia, vômito e irritações gastrintestinais (MATTIAZZO-PREZOTTO, *op.cit.*).

Cobre

A contaminação dos solos por cobre é resultado principalmente da utilização de fertilizantes, pesticidas e das emissões de indústrias têxteis, de cosméticos, papelão e moedas.

A principal fonte de poluição aérea é devida à moagem de metais não ferrosos contendo cobre que apresentam emissões concêntricas, nas quais a concentração diminui com a distância, determinada pela direção dos ventos (MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994, MERIAN, 1991).

A calcocita (Cu_2S) é o mais rico dos sulfetos com 80% em cobre e a calcopirita (Cu FeS_2) é seu principal minério (ALLOWAY, 1995).

O cobre ocorre nos solos na forma de sais e em solução, sempre como cátion bivalente. Sua redução para cobre (I) e cobre metálico só é possível em condições fortemente redutoras, especialmente na presença de íons sulfitos (SO_3^{2-}) (ALLOWAY, *op. cit.*; McBRIDE, 1994).

Apresenta também forte tendência a ligar-se quimicamente ao enxofre, formando compostos pouco solúveis como Cu_2S e CuS (ALLOWAY, *op. cit.*).

Vários materiais do solo, adsorvem fortemente Cu^{2+} , especialmente no estado coloidal, como óxidos de Mn, Al e Fe, argilosilicatos e substâncias húmicas, (McBRIDE, *op. cit.*).

O uso contínuo de defensivos agrícolas (fungicidas cúpricos) pode elevar o teor de cobre, visto que grande parte do produto aplicado nas folhas atinge o solo e desta forma pode acumular-se na superfície (MALAVOLTA, 1994).

Bioacumulação de cobre em húmus ocorre seguida de sua redução; podendo desta forma concentrar-se nos solos sob a forma de sulfito (McBRIDE, *op. cit.*).

A principal função do cobre no homem é atuar como catalisador de reações bioquímicas. Participa da síntese da hemoglobina e outras proteínas que contêm ferro, oxidando-o a ferro (III). É constituinte de numerosas enzimas, entre elas, por exemplo, a tirosinase, responsável pela pigmentação da pele.

Altas concentrações de íons cobre levam a ações tóxicas em organismos resultando, em particular, na atrofia de vários órgãos e tecidos, anemia endêmica etc. (MERIAN, 1991; MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994).

Cromo

O conteúdo de cromo em solos, à semelhança dos demais metais estudados é determinado pelo material de origem. Na maioria dos solos, o teor total deste elemento está situado entre 5 e 1000 mg.kg⁻¹ (ALLOWAY, 1990).

Dada a semelhança dos raios iônicos, pode substituir o Fe³⁺ tanto em processos geoquímicos como biológicos (Mc BRIDE, 1994).

No meio natural, o cromo (VI) é solúvel em água, é até 1000 vezes mais tóxico que o Cr III pouco solúvel em água (EPA, 2000).

O cromo de origem antropogênica é introduzido no ambiente tanto como resíduo industrial (indústria química, galvanização, ligas metálicas, curtumes etc.), como em produtos descartados (roupas, sapatos, produtos tingidos com pigmentos de cromo, madeira tratada etc.). Também usado na construção, em impressão (processos fotomecânicos), fogos de artifício, fitas cassetes, em algumas memórias magnéticas de computadores, anticorrosivos e algicidas (EPA, 2000; WILFRID, 2002).

O cromo não faz parte dos microelementos essenciais para plantas, entretanto é um constituinte essencial para animais, sendo que diversas doenças como (diabetes, arteriosclerose, crescimento, catarata etc.) têm sido associadas a sua deficiência (EPA, 2000).

Na literatura tem-se citados casos de intoxicação crônica em operários de mina de extração de cromo e de indústrias que o processam. Essa intoxicação, causadas pelas propriedades oxidantes do cromo hexavalente, manifesta-se principalmente por problemas de pele (chagas pelo corpo e perfuração do septo nasal) e vias respiratórias (câncer no sistema respiratório) (ATSDR, 1993; MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994; EPA, *op. cit*).

Chumbo

Pode-se citar como principais fontes de chumbo, os resíduos, produtos da moagem e transporte de minerais (PbS, PbO, PbSO₄), queima de combustíveis fósseis, pigmentos e tintas, agrotóxicos, baterias, lodos de esgotos, encanamentos, soldas, alimentos enlatados, cigarros, tinturas de cabelo, papel de jornal, anúncios coloridos, cosméticos etc. (EPA, 1999).

Nos solos, o chumbo ocorre principalmente no estado de oxidação +2 e apresenta grande afinidade pelo enxofre ocorrendo sob a forma de sulfetos e sulfatos (McBRIDE, 1994).

Grupos sulfidrilas, se presentes em húmus, podem formar íons complexos com o cátion chumbo (McBRIDE, *op.cit*).

Em pH relativamente elevados pode ocorrer complexação do chumbo (II) com matéria orgânica, fenômenos de quimiosorção com óxidos e argilominerais e mesmo precipitação com carbonato, hidróxido ou fosfatos. Em meio fortemente alcalino, a solubilidade pode aumentar pela formação de Pb-orgânico solúvel e hidroxí-complexo (ALLOWAY, 1995; McBRIDE, 1994).

O efeito do chumbo à saúde humana depende da intensidade e do tempo de exposição, sendo mais vulneráveis as crianças e gestantes. Dentre os efeitos mais comuns, estão o decréscimo no quociente de inteligência (QI) e efeitos sobre o sistema nervoso. Inibe também a formação da hemoglobina provocando bloqueio metabólico, podendo exposição a longo prazo causar danos renais e alteração na pressão arterial (EPA, 1999).

A possibilidade do chumbo causar câncer em seres humanos não é bem conhecida. Entretanto, pesquisas revelam que roedores, quando expostos a altas doses do metal, desenvolvem tumores. O Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos tem constatado a possibilidade do acetatos e fosfatos de chumbo serem carcinogênicos (EPA, *op. cit.*).

4.2. METAIS PESADOS EM SOLOS, SEDIMENTOS E ÁGUAS

Solo

Solo é um sistema dinâmico, heterogêneo e complexo, com fases sólida (orgânica e mineral), líquida e gasosa. Suas propriedades são: função de equilíbrios químicos, físicos e físico-químicos entre estas fases (BRADY, 1989, GARY *et. al.* 1995).

Os minerais presentes nos solos são resultantes da alteração de rochas podendo conter minerais secundários, incluindo argilominerais, óxidos e hidróxidos de Fe, Al, Mn, carbonatos etc. A matéria orgânica inclui organismos vivos (mesofauna e microorganismos), restos de vegetais e animais mortos e húmus (ALLOWAY, 1995).

Os solos contêm metais-traço de várias procedências naturais e de origem antropogênica.

Os metais pesados apresentam grande afinidade de sorção com os constituintes sólidos do solo e, nessas condições, apresentam-se aderidos à fase sólida do sistema.

Alguns fatores, no entanto, podem alterar a estabilidade das ligações formadas, provocando liberação dos metais para a fase líquida. Entre eles, destacam-se o pH e condições de óxido-redução, presença de agentes complexantes (ácidos húmicos) etc (ALLOWAY, 1995; BRADY, 1989; McBRIDE, 1994).

Dado o conhecimento de que os cátions metálicos têm forte tendência a se precipitar sob valores elevados de pH, muitas vezes a preocupação com tais elementos, principalmente no caso de aterros sanitários, é considerada irrelevante. Isto ocorre devido ao fato de que, a migração por difusão desses elementos é muito mais lenta do que para os demais constituintes inorgânicos presentes no líquido percolado (BORMA, *et al.* 1996).

Concomitantemente ao fenômeno de advecção através do solo ocorrem reações entre os contaminantes dissolvidos e os constituintes sólidos do solo.

De maneira geral, no processo de disponibilidade, o interesse maior está voltado às reações químicas reversíveis que consiste de processos cumulativos, que provocam a liberação desses elementos para o meio ambiente.

Diversos estudos abordam a mobilidade de metais pesados em solos como os de Yanful & Quigley (*apud* BORMA, 1996), que descrevem a migração de íons metálicos em um aterro sanitário no Canadá; Newman & Ross (*apud* BORMA, 1996), descrevem processos envolvendo a retenção de metais por diferentes tipos de sedimentos e solos de determinadas regiões do Reino Unido; Alloway (1995), apresenta um estudo detalhado sobre o comportamento dos metais pesados no solo e as atividades antrópicas as quais cada metal está associado, Fetter (1993), Solomons (1995) e McBride (1994), abordam as principais propriedades dos metais, assim como os processos e reações químicas que ocorrem no solo.

Não resta dúvida de que, apesar da baixa mobilidade de íons metálicos no solo, eles se constituem num dos principais contaminantes inorgânicos dos aquíferos.

Águas

Nas águas subterrâneas, a presença de metais pesados está diretamente relacionada à sua ocorrência nos solos e/ou rochas dos aquíferos, levando a variações na concentração natural dos íons metálicos.

O comportamento dos íons metálicos está relacionado a propriedades intrínsecas do meio como, por exemplo, tempo de residência sólido/líquido, pH, potencial de óxido-redução, presença de matéria orgânica, força iônica, presença de óxidos/hidróxidos de Fe e Mn etc. (FREEZE *et al.* 1979, McBRIDE, 1994, SOLOMONS *et al.* 1995).

A degradação da matéria orgânica pode propiciar ambiente quimicamente redutor, controlando a dissolução dos metais pesados.

As geometrias subterrâneas do fluxo são também componentes importantes no transporte de metais (FREEZE *et al.* 1979).

Apesar da baixa mobilidade dos metais pesados no solo, eles constituem-se num dos principais contaminantes inorgânicos das águas subterrâneas.

Poluição em sistemas aquáticos por metais pesados são, em grande parte, de origem antrópica, seja por lançamento direto de resíduos nos corpos d'água ou através de transporte de materiais produtos dos processos erosivos.

Os íons metálicos no ambiente aquático podem ocorrer dissolvidos, combinados, na forma de precipitados, adsorvidos, complexados etc. sempre sob influencia de parâmetros como pH, força iônica, temperatura, condições redox etc. De maneira geral com baixos valores de pH os metais apresentam-se na forma dissolvida, enquanto que em pH elevados podem ser adsorvidos, complexados e/ou precipitados.

Esses íons podem fazer parte de atividades metabólicas de organismos e, como não são degradáveis, através de propriedades de bioacumulação e biomagnificação causam sérios danos às cadeias alimentares (SOLOMONS *et al.* 1995; TOKALIOGLU *et al.* 2000).

4.3.BIOINDICADORES

Para melhor compreensão dos efeitos dos poluentes no ambiente são, muitas vezes, utilizados organismos biológicos denominados bioindicadores, por possuírem propriedades de acumular substâncias poluentes de seu habitat.

Quando os tecidos de bioindicadores são submetidos a análises químicas, é possível estimar a concentração ambiental dessas substâncias (MERIAN, 1991; HELLAWELL, 1986).

Para uma visão integrada das condições ambientais somam-se informações da distribuição de metais no ambiente físico (sedimento e água) e biológicas (peixes, vegetais, invertebrados etc.) (WIDIANARKO, 2000).

Em contraste com o meio terrestres, os ambientes aquáticos caracterizam-se por sua grande fragilidade, sendo as vidas aquáticas extremamente sensíveis, mesmo a pequenas variações ambientais.

Muitas espécies de peixes são consideradas topo da cadeia alimentar em ecossistemas aquáticos, portanto são utilizadas para descrição ambiental e mesmo como indicadores (BERVOETS, 2001).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 TRABALHOS DE CAMPO

Como o meio físico reúne os principais agentes responsáveis pelos fenômenos que auxiliam na retenção e/ou mobilização dos elementos, é imprescindível uma criteriosa caracterização física e química. Para análise do comportamento dos íons metálicos, foram realizadas duas campanhas de amostragem: no período das chuvas (janeiro de 2001) e durante a estação seca (julho de 2001). Coletaram-se com leituras de parâmetros químicos e físico-químicos, amostras de solos, sedimentos, águas superficiais, pluviométricas e subterrâneas e de efluentes (chorume).

As etapas seguintes de caracterização química, física etc. assim como os trabalhos experimentais, foram realizadas em laboratório.

Amostragens

Foram escolhidos estrategicamente sete pontos (catalogados de 1 a 7) para coleta de amostras de águas superficiais e subterrâneas, solos e sedimentos de fundo (Figuras 5.1.1 a e 5.1.1b).

O ponto 1 refere-se à nascente do Córrego da Anta; 2 corresponde ao local próximo a indústria de subprodutos bovinos; o ponto 3, localiza-se entre a indústria de subprodutos bovinos e o aterro sanitário, antigo lixão do Município; 4 é o local onde ocorre o lançamento de chorume; 5 corresponde a um local afastado das indústrias; 6, localiza-se próximo a foz do Córrego da Anta com o Rio Preto e o ponto 7 localiza-se no Rio Preto.

Em local afastado, não impactado, coletaram-se amostras de solo tomadas como referência.

Figura 5.1.1.a.: Área de Estudos – Bacia do Córrego da Anta – Uso e Ocupação do Solo

Figura 5.1.1.b.: Pontos de amostragem.

Solos e Sedimentos de Fundo

As amostras de solos foram coletadas ao se perfurarem os poços para amostragens de águas subterrâneas.

As amostras, com cerca de 2 kg, foram acondicionadas em sacos plásticos devidamente lacrados e rotulados.

O número de amostras coletadas variou em função das características do solo como cor, textura etc.

A coleta de sedimentos de fundo, foi efetuada com trado manual tipo concha, levando em consideração fatores como velocidade, direção da corrente, profundidade etc. (CARVALHO 1994).

As amostras obtidas também foram armazenadas em recipientes adequados ao transporte e destinadas às análises laboratoriais, conforme são descritas a seguir.

Águas da Zona Saturada e Águas Superficiais

Para evitar vandalismo, novos poços foram perfurados em cada campanha.

Utilizou-se trado manual, tipo holandês, de 3,4" de diâmetro e como filtro tubos de PVC, providos de ranhuras em suas bases até a altura de aproximadamente 50 cm enleados com bidim até 30 cm acima das ranhuras. Foram utilizados, como pré-filtro, pedriscos pré-lavados de diâmetro médio de 4 mm.

Estabelecidos equilíbrios dos níveis d'água, os poços foram esgotados até que se obtivesse água límpida; as coletas foram realizadas após restabelecimento dos níveis.

Por tratar-se de local desprovido de energia elétrica, para os trabalhos de campo utilizou-se bomba manual para coleta de água. Apesar das amostras apresentarem-se límpidas, elas foram filtradas (milipore de 0,45 μm), condicionadas em frascos plásticos com adição de preservantes (HNO_3 e H_2SO_4), e mantidas a temperaturas 4° C.

Durante as amostragens foram realizadas medidas de temperatura, pH, Eh, condutividade elétrica, alcalinidade e oxigênio dissolvido.

O procedimento de coleta das águas superficiais foi realizado segundo, APHA (1995).

Após a retirada das amostras foram mantidas a temperaturas de 4^o C e acidificadas com HNO₃ e H₂SO₄.

Foram também realizadas, durante a amostragem, medidas de temperatura, pH, Eh, condutividade elétrica, alcalinidade etc.

Águas de Chuva

Para coleta das águas de chuva, foram instalados dois pluviômetros: um deles na área de estudo e outro, afastado da influência dos poluentes gerados nas indústrias, tomado como referência.

Adicionaram-se preservantes (HNO₃ e H₂SO₄), e as amostras foram mantidas a temperaturas de 4^o C.

Foram medidos, além do volume, os valores de pH, Eh e condutividade elétrica.

Bioindicadores

Como um dos objetivos deste trabalho refere-se ao estudo das causas da ausência de vida aquática no Córrego da Anta, foram utilizados experimentos com peixes (*guarus*) coletados em córregos não impactados da região.

Os peixes, cerca de dez exemplares, foram mantidos em viveiros e instalados em diferentes pontos ao longo do Córrego da Anta, nos pontos 1 a 5.

Os animais foram mantidos em contato com a água do referido córrego por 24 horas. Após este período, constatou-se que no viveiro do ponto 4, nenhum peixe sobreviveu. É necessário lembrar que esse ponto localiza-se próximo ao lançamento de chorume às margens do Córrego da Anta.

Nos demais pontos os animais vivos foram coletados, sacrificados e armazenados a temperatura de 4^o C em recipientes adequados.

5.2 TRABALHOS LABORATORIAIS

Para as caracterizações químicas e mineralógicas as amostras foram agrupadas em sólidas (solos e sedimentos), líquidas (águas superficiais, subterrâneas de chuva e efluentes) e bioindicadores.

As amostras sólidas foram secas ao ar livre, destorroadas, quarteadas e peneiradas para separação das frações menores que 2mm. As amostras foram destinadas às análises químicas (elementos maiores e traços), mineralógicas (difratometria de raios X), granulométricas, determinação de pH (H_2O e KCl 1N), capacidade de troca catiônica (CTC) e extrações seqüenciais.

As amostras líquidas e os bioindicadores foram analisados quimicamente por espectrofotometria de absorção atômica e espectrometria por fluorescência de raios X, segundo APHA (1995).

5.2.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

As análises granulométricas qualitativas e quantitativas foram realizadas respectivamente pelos métodos de peneiramento e pipetagem nos Laboratórios de Geoquímica – GSA/Igc USP. Foram utilizados 30-40 g de amostras secas com eliminação prévia de matéria orgânica com H_2O_2 .

Os resultados normalizados para caracterização textural foram projetados em diagrama triangular e classificados segundo Sheppard (1954).

5.2.2 DETERMINAÇÃO DE pH EM SOLOS E SEDIMENTOS DE FUNDO

O pH de um solo não deve ser considerado como muito preciso, devido principalmente sua heterogeneidade e representa a concentração da solução resultante da presença de OH^- , Al^{3+} , Fe^{3+} etc. (ALLOWAY, 1995).

Ele é, sem dúvida, um dos principais fatores reguladores da disponibilidade de íons metálicos no solo (LAKE, 1987).

As medidas foram realizadas através da metodologia do Instituto Agronômico de Campinas (1986), modificada por HYPOLITO (comunicação pessoal), que consiste na mistura de solo seco com 2,5 vezes seu peso em água e KCl (1 M). Obtem-se assim os valores de acidez ativa (H^+ livres-

pH) e acidez total (pH_{KCl}), que corresponde ao H^+ livres somados aqueles associados pela hidrólise dos cátions trivalentes deslocados pelo KCl das posições de troca dos minerais disponíveis no meio (ALLOWAY, 1995).

5.2.3. CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA

A troca catiônica é um dos mecanismos responsáveis pela adsorção e complexação dos íons metálicos especialmente em argilominerais. Trata-se de um processo reversível no qual os íons são trocados entre as diferentes fases a fim de manter a condição de eletroneutralidade; a superfície é balanceada por igual quantidade de carga oposta. As ligações envolvidas neste mecanismo ocorrem através de forças de atração eletrostáticas entre os íons (ALLOWAY, 1990; MCBRIDE, 1994).

A carga elétrica existente na superfície dos sólidos pode ser positiva ou negativa, sendo que a densidade da carga elétrica depende do pH, da solução. A carga negativa cresce e a carga positiva decresce com aumento do pH como resultado da crescente ionização de grupos ácidos e decréscimo na adição de prótons aos grupos básicos.

Segundo estudos realizados, para qualquer valor de pH e principalmente para valores baixos, a ordem de seletividade dos metais em relação aos argilominerais puros é: caulinita < clorita < illita < montmorilonita < vermiculita (FARRAH & PICKERING, YONG *et al.* apud: BORMA, 1996). Este aumento está relacionado à redução do tamanho da partícula e conseqüentemente ao aumento da área da superfície e corresponde à ordem de grandeza da CTC. Desta forma, para valores de pH onde prevalece a troca catiônica, a capacidade de retenção de íons metálicos sofre influência direta dos argilominerais presentes. O tipo de metal envolvido e a forma química sob a qual ele se apresenta (especiação) também interferem na capacidade de retenção do solo.

As análises de CTC foram realizadas segundo metodologia desenvolvida pela Escola Superior de Agricultura Luiz de Queirós

5.2.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X E ANÁLISES QUÍMICAS

Para as análises mineralógicas através de difratometria de raios X foram utilizadas amostras de solos e sedimentos de fundo, amostras estas secas e separadas as frações menores que 2mm e fração argila.

Todas as determinações mineralógicas foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X (D5000/SIEMENS) do Instituto de Geociências da USP, com radiação Cu K α . Os difratogramas obtidos para as amostras totais variam de 3 a 65 graus, passo de 0,050°, contagem de 0,5 s/ passo.

As determinações dos elementos traço e alguns constituintes menores; foram efetuados por espectrofotometria de absorção atômica, ICP - AES e espectrometria por fluorescência de raios X, segundo APHA (1995).

5.2.5. EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS

A utilização de extrações sequenciais de solos e sedimentos de fundo pode fornecer informações detalhadas sobre a origem, modo de ocorrência, viabilidades físico-químicas e biológicas, mobilização e transporte de metais traço.

As técnicas de extração geralmente envolvem competições entre os extratores e os componentes do solo (carbonatos, matéria orgânica, óxidos/hidróxidos etc.), através da interferência em equilíbrios pré-existentes, por mudanças de pH, introdução de ligantes mais fortes, mudanças de potencial redox etc. (TESSIER *et. al.* 1979).

Várias têm sido as propostas de extratores, variando desde água até ácidos moderadamente concentrados (LAKE, 1987). Desta forma, muitos estudos têm sido desenvolvidos, visando avaliar a quantidade de metais pesados disponíveis nos solos demonstrando ser o métodos bastante informativo, avaliando com maior precisão a forma química segundo a qual encontram-se os íons metálicos associados às partículas sólidas (MILLÁN, *et. al.* 2000, TOKALIOGLU *et. al.* 2000).

Vários métodos de extração têm sido propostos para fracionamento de metais em solos, entretanto, poucos são os padrões estabelecidos, encontrando-se uma quantidade muito grande de variações quanto a natureza dos extratores, suas concentrações, tempo de extração, relações extrator/fase sólida etc.

Neste trabalho utilizou-se metodologia adaptada por HYPOLITO, 2001 (comunicação pessoal) que consiste de cinco diferentes fases de associação metais/solos: a) *Íons Solvatados*; b) *Íons Metálicos Trocáveis*; c) *Íons Metálicos Associados a Carbonatos*; d) *Íons Metálicos Associados a Compostos de Ferro e Manganês*; e) *Íons Associados à Matéria Orgânica*.

Para as extrações sequenciais foram utilizadas frações menores que 2 mm de amostras de solos e sedimentos de fundo.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS MEDIDOS EM CAMPO

Os métodos de coleta adotados em campo, por melhores que sejam as técnicas utilizadas, não eliminam as interferências devido o contato da amostra com a atmosfera. Este contato propicia modificações nas condições físico-químicas de maneira que parâmetros como pH, Eh, condutividade elétrica, temperatura, alcalinidade foram analisados no ato da coleta; registrando que as leituras do potencial de óxido-redução não foram realizadas na primeira campanha, devido à variações no potenciômetro.

Nas Tabelas de 6.1.1 a 6.1.4 são apresentados os resultados de pH, Eh, condutividade elétrica (CE), alcalinidade e oxigênio dissolvido (OD) das amostras de águas superficiais, subterrâneas, chuva e efluente.

Tabela 6.1.1 : Amostras de águas superficiais do Córrego da Anta (pontos de amostragem de 1 a 7).

Local amostragem (chuva)	OD (mg. L ⁻¹)	pH	Alcalinidade (mg CaCO ₃ . L ⁻¹)
AC 1	2,39	6,97	1,87
AC 2	2,30	6,81	1,88
AC 3	4,39	7,58	2,00
AC 4	3,11	7,18	1,25
AC 5	5,60	7,07	2,19
AC 6	5,40	6,80	1,63
AC 7	5,00	6,40	1,81

Local amostragem (seca)	OD (mg. L ⁻¹)	pH	Alcalinidade (mg CaCO ₃ . L ⁻¹)	Eh (mV)
AC 1	4,86	7,90	0,87	+ 124
AC 2	4,52	7,32	0,44	+ 141
AC 3	5,52	6,19	0,37	+ 202
AC 4	3,87	6,82	0,54	+ 128
AC 5	4,89	6,97	0,40	+ 234
AC 6	5,13	6,75	0,40	+ 237
AC 7	3,72	6,07	0,33	+ 123

Em ambos os períodos o pH tende a diminuir em direção à Foz do Rio Preto; a variação do pH nos dois períodos pode ser melhor visualizada através dos gráficos das Figuras 6.1.1 a e 6.1.1b.

Figura 6.1.1 : pH das águas do Córrego da Anta coletadas nos períodos de chuva (a) e seca (b), desde sua nascente (ponto 1) ao Rio Preto (ponto 7).

As medidas de Eh (Figura 6.1.2) realizadas no período de seca exibiram valores sempre positivos, indicando ambiente oxidante. Os menores valores foram obtidos nos pontos 1 e 4 respectivamente, onde há presença de lixo nos sedimentos de fundo e lançamento de chorume no córrego. O valor, também baixo no ponto 7, justifica-se por tratar-se de amostra de água do Rio Preto, com alto conteúdo de agentes poluentes.

Figura 6.1.2: Eh (mV) das águas do Córrego da Anta coletadas desde sua nascente (ponto 1) até o Rio Preto (ponto 7) – nas abscissas são indicados os pontos de coleta (1 a 7) e não distâncias efetivas.

De modo geral registra-se uma tendência ao aumento dos valores do potencial de óxido redução da nascente para a Foz.

A condutividade elétrica ao longo do córrego apresentou o mesmo comportamento nos dois períodos, com valores médios de $223,57 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $236,43 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivamente para os

períodos chuvosos e de seca, destacando-se sempre os maiores valores no ponto 4, que corresponde ao local onde ocorre lançamento de chorume no Córrego.

Tabela 6.1.2: Oxigênio dissolvido, pH, alcalinidade e Eh das águas subterrâneas das margens do Córrego da Anta (poços de 1 a 5).

Local amostragem (chuva)	OD (mg. L ⁻¹)	pH	Alcalinidade (mg CaCO ₃ . L ⁻¹)	Eh (mV)
PM 1	1,50	7,20	2,61	-
PM 2	2,40	5,81	0,58	-
PM 3	2,50	6,02	0,68	-
PM 4	2,49	6,12	0,72	-
PM 5	2,27	5,09	0,58	-
Local amostragem (seca)	OD (mg. L ⁻¹)	pH	Alcalinidade (mg CaCO ₃ . L ⁻¹)	Eh (mV)
PM 1	0,20	7,32	0,97	+ 114,00
PM 2	2,60	6,24	0,90	+ 62,00
PM 3	2,24	6,04	0,20	+ 247,00
PM 4	4,35	7,10	0,20	+ 239,00
PM 5	3,22	5,31	0,20	+ 213,00

O pH das águas subterrâneas apresentou-se praticamente constante nos dois períodos amostrados, com concentrações médias de 6,4 (seca) e 6,0 (chuva). A condutividade elétrica apresentou valores médios de 155,8 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ (seca) e 131,4 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ (chuva). A condutividade elétrica mais elevada no período de seca é devido a maior concentração de sais dissolvidos nas águas subterrâneas, o comprovada através das análises químicas, que também apresentaram maiores teores dos elementos neste período.

Os valores de Eh sempre positivos indicam ambiente oxidante, mesmo nos locais onde são encontrados grande quantidades de lixo enterrado.

Tabela 6.2.3: Águas de chuvas.

Água de chuva	pH (média)	Eh (média)	CE (média)
branco	5,90	+ 174,00	14,00
área de estudos	6,07	+ 156,00	19,00

Os dados físico-químicos de campo, correspondem a média de quatro leituras.

O pH apresentou caráter ligeiramente mais ácido no local afastado da área de estudos (referência), indicando influência da poluição atmosférica na área de estudos. A influência dos gases gerados no aterro sanitário e na indústria de subprodutos bovinos, reflete também nos resultados mais elevados de condutividade elétrica na área de estudos.

Tabela 6.2.4: Efluente (chorume) lançado às margens do Córrego da Anta.

Amostragem	pH (MÉDIO)	CE (μ S. cm^{-2})	Alcalinidade (mg CaCO_3 . L^{-1})	Eh (mV)
Período seco	7,11	710,00	1,47	+ 92,00
Período chuva	6,49	1076,00	5,63	nd

O pH do efluente, na época de seca apresentou-se mais elevado que no outro período, com valor médio um pouco acima de 7. Na ocasião das chuvas, o pH mostrou-se com caráter ligeiramente ácido.

O valor de pH médio na época das chuvas reflete na condutividade maior que na época de seca.

As temperaturas médias das águas do Córrego da Anta foram $31,2^{\circ}\text{C}$ no período de chuvas e $24,6^{\circ}\text{C}$ no período seco. Nas águas subterrâneas, as temperaturas médias foram de $28,8^{\circ}\text{C}$ no período de chuva e $24,3^{\circ}\text{C}$ no período de seca.

Tanto nas águas superficiais como subterrâneas, tem-se predominância do ânion hidrogenocarbonato, o que foi constatado através de diagramas de equilíbrio $\log C = f(\text{pH})$ e pelos resultados da alcalinidade: $M_{\text{HCO}_3^-}$ (médio_{chuva}) 2,15, $M_{\text{HCO}_3^-}$ (médio_{seca}) 0,56 das águas superficiais, $M_{\text{HCO}_3^-}$ (médio_{chuva}) 1,26 e $M_{\text{HCO}_3^-}$ (médio_{seca}) 0,61 das águas subterrâneas.

É interessante lembrar que associados ao $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, os metais pesados, na forma HCO_3^- são sempre mais solúveis.

6.2.ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

As amostras analisadas dos pontos PM1 a PM5, (Tabela 6.2.1) em perfil, e dos sedimentos de fundo do Córrego da Anta nos pontos 1 a 7 (Tabela 6.2.2), revelam certa homogeneidade granulométrica com predomínio acentuado da fração areia.

Os resultados, projetados em diagrama triangular (Figura 6.2.1), mostraram uma evidente predominância da fração arenosa no solo e sedimentos enquadrando-se nas classes areia e areia argilosa.

Tabela 6.2.1: Distribuição das frações granulométricas de areia, silte e argila nos pontos PM1 a PM 5 das margens do Córrego da Anta.

PONTOS DE AMOSTRAGEM	PROFUNDIDADE	AREIA (%)	SILTE (%)	ARGILA (%)
PM 1I	0,70	78,83	3,73	16,98
PM 1II	1,30	72,00	7,18	19,74
PM 2I	0,87	85,74	1,62	11,97
PM 2 II	2,25	54,61	10,26	34,18
PM 2 III	2,80	58,24	8,55	32,16
PM 3 I	superfície	71,87	7,27	18,97
PM 3II	0,80	55,84	13,96	27,46
PM 3III	1,00	63,10	10,778	22,87
PM 4 I	1,50	22,87	91,12	1,96
PM 5I	superfície	6,64	81,52	6,43
PM 5II	1,00	11,34	84,52	4,46
PM 5III	1,50	10,41	65,60	5,32
PM 5 IV	2,00	27,94	77,35	4,54
PM 5 V	3,00	88,93	3,58	7,25
S 4 I	após calha chorume	92,13	4,14	3,72
S 4 V	5,00	65,21	19,40	15,39

Tabela 6.2.2: Distribuição das frações granulométricas de areia, silte e argila nos sedimentos de fundo do Córrego da Anta e Rio Preto (pontos 1 a 7).

PONTOS DE AMOSTRAGEM	AREIA (%)	SILTE (%)	ARGILA (%)
SD 1	84,83	4,80	10,34
SD 2	70,74	7,86	21,37
SD 3	77,31	4,94	17,73
SD 4	93,59	1,58	4,81
SD 5	91,47	2,67	5,82
SD 6	70,40	10,31	19,28
SD 7	49,40	18,67	31,91

Figura 6.2.1: Diagramas triangulares de Shepard (1954) para amostras de solos (PM 1 a PM 5) e sedimentos de fundo (pontos de 1 a 7).

6.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Como se observa pelas figuras 6.3.1 (a-j) e 6.3.2 (a-f) a composição mineralógica dos solos e sedimentos dos perfis estudados é homogênea, e constituída essencialmente por quartzo, caulinita e hematita.

a)

b)

c)

d)

e)

f)

g)

h)

i)

Figuras 6.3.1: Difractogramas das amostras de solos das margens do Córrego da Anta fração < 2mm

a)

b)

c)

d)

Figuras 6.3.2: Difractogramas das amostras de solos associados às margens do Córrego da Anta - fração argila.

6.4. CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA

As análises de CTC foram realizadas na Escola Superior de Agricultura Luiz de Queirós e encontram-se na Tabela 6.4.1.

Tabela 6.4.1: Valores de CTC ($\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$)

AMOSTRAS	CTC
PM 1 I	4,46
PM 3 I	29,76
PM 3 II	25,20
PM 3 III	25,82
S 4 I	35,15
S 4 III	38,51

Por apresentarem maior interesse foram analisadas apenas as amostras de solos que se encontravam em contato com o lixo enterrado no local.

Justificam-se os baixos valores de CTC devido à presença predominante de caulinita o que se comprova pelas análises mineralógicas. Juntamente com os argilominerais, há também a possibilidade do fenômeno de adsorção com óxidos de ferro, alumínio e manganês, que se apresentam inclusive recobrando grãos de quartzo, predominantes na mineralogia local. Devido ao baixo grau de cristalinidade destes óxidos/hidróxidos, eles não foram realçados por difração de raios X. Entretanto, as análises químicas mostram teores relativamente altos desses elementos.

6.5. DETERMINAÇÃO DE pH EM SOLOS E SEDIMENTOS DE FUNDO

Os valores de pH bem como de ΔpH dos solos e sedimentos são apresentados nas tabelas de 6.5.1 a 6.5.3

Tabela 6.5.1: pH (H_2O e KCl) e ΔpH de amostras de solos associados às margens do Córrego da Anta

Amostra	Profundidade (m)	pH (H_2O)	pH (KCl)	ΔpH
PM 1 I	0,70	8,13	5,56	+ 2,57
PM 1 II	1,30	6,70	6,69	+ 0,01
PM 2 I	0,87	5,10	4,41	+0,69
PM 2 II	2,25	5,97	4,92	+1,05
PM 2 III	2,80	5,56	5,00	+0,56
PM 3 I	superfície	6,18	3,75	+2,43
PM 3 II	0,80	7,00	6,62	+0,38
PM 3 III	1,00	5,87	5,65	+0,22
PM 4 I	1,50 (rocha)	7,19	5,43	+1,76
PM 5 I	superfície	4,61	4,24	+0,37
PM 5 II	1,00	5,68	4,68	+1,00
PM 5 III	1,50	5,60	4,01	+1,59
PM 5 IV	2,00	4,78	3,92	+0,86
PM 5 V	3,00	6,29	3,96	+2,33

Tabela 6.5.2: Dados de pH e ΔpH de amostras de superfície associados ao ponto de lançamento de chorume. São indicadas as distâncias do foco em direção ao Córrego.

Amostra	Distância (m)	pH (H_2O)	pH (KCl)	ΔpH
S 4 I	Após calha chorume	7,58	7,29	+0,29
S 4 II	1,00 m	6,71	6,34	+0,37
S 4 III	2,00 m	6,97	6,60	+0,37
S 4 IV	3,00 m	6,70	6,52	+0,18
S 4 V	4,00 m	6,97	6,61	+0,36

Tabela 6.5.3: pH e Δ pH de amostras de sedimentos de fundo.

Amostra	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	Δ pH
SD 1	6,04	5,45	+ 0,59
SD 2	5,03	4,06	+ 0,97
SD 3	7,65	6,62	+ 1,03
SD 4	5,11	2,08	+ 3,03
SD 5	6,22	5,74	+ 0,48
SD 6	6,39	5,50	+ 0,89
SD 7	6,87	5,87	+ 1,00

Os valores de Δ pH (Δ pH= pH_(H₂O) - pH_(KCl)), fornecem informações sobre a natureza das cargas superficiais predominantes nas fases minerais dos materiais analisados.

Os valores positivos de Δ pH indicam presença predominante de cargas negativas nas partículas coloidais, portanto, aptas a adsorverem íons como Mn²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Cr (t) e Pb²⁺ de interesse para este trabalho.

6.6. ANÁLISES QUÍMICAS

Os resultados analíticos dos solos, sedimentos de fundo da margem direita do Córrego da Anta e das águas superficiais, subterrâneas, pluviométricas e de efluente (chorume) dos períodos de chuva e seca, encontram-se nas tabelas de números 6.6.1.1 a 6.6.5.2.

A seguir, serão tecidas algumas considerações referentes aos resultados analíticos.

6.6.1.SOLOS- ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Como se sabe, a maior ou menor chance de ocorrerem reações entre água e solo depende dos constituintes químicos do solo, da natureza das soluções e do tempo de residência.

A presença de metais em solução, reflete o meio por onde a água percola, guardando estreita relação com os tipos de rochas e solos drenados e ainda com os produtos das atividades humanas adquiridos ao longo de seu trajeto, não se deve esquecer da influência de parâmetros como concentração, pH, Eh, presença de matéria orgânica, óxidos/hidróxidos de ferro, manganês e alumínio etc.

Os resultados analíticos das águas subterrâneas e solos coletados ao longo das margens do Córrego da Anta encontram-se nas tabelas de 6.6.1.1 a 6.6.1.4.

Tabela 6.6.1.1: Análises químicas ($\mu\text{ mg.L}^{-1}$) de águas subterrâneas das margens do Córrego da Anta no período de chuva e seca.

AMOSTRAS (chuva)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Fe (I)	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Cr (I)
PM 1	66,70	128,00	15,30	16,70	18,00	215,00	38,00	30,00	nd	8,00	4,80
PM 2	516,00	1,72	3,19	2,98	3,51	2,24	108,00	55,00	nd	18,00	11,10
PM 3	21,90	15,90	47,50	11,10	607,00	75,00	1631,00	299,00	0,33	19,00	2,10
PM 4	3,00	4,53	22,70	4,72	569,00	2,07	109,00	55,00	0,23	9,00	9,70
PM 5	11,90	3,53	3,46	1,30	2,86	18,20	37,00	19,00	nd	14,00	7,10
AMOSTRAS (seca)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Fe (I)	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Cr (I)
PM 1	999,99	999,99	63,90	49,70	66,00	762,00	182,00	334,00	5,80	10,00	27,90
PM 2	1,94	16,80	15,70	10,80	576,00	2,43	1,31	4,42	11,80	12,60	5,50
PM 3	17,30	12,20	29,10	8,94	318,00	2,25	9,67	699,00	58,20	123,00	4,10
PM 4	2,68	3,37	10,30	2,40	340,00	568,00	70,00	48,80	2,80	7,20	11,20
PM 5	13,60	3,58	2,60	1,20	179,00	10,09	70,60	102,00	1,20	4,10	3,40

Tabela 6.6.1.2: Ânions (mg.L^{-1}) das águas subterrâneas das margens do Córrego da Anta

AMOSTRAS	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	Br ⁻
PM 1	267,75	2,19	0,21	nd	0,59	1,89	0,26
PM 2	6,01	0,26	0,29	nd	0,04	0,46	1,35
PM 3	28,57	1,38	53,95	nd	0,02	0,13	nd
PM 4	0,84	0,06	0,53	0,02	0,02	nd	nd
PM 5	30,23	0,07	0,07	nd	nd	0,11	nd

Tabela 6.6.1.3: Análises químicas dos constituintes maiores (%) e elementos traço (mg.L⁻¹) do solo de referência.

AMOSTRA	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	MnO (%)	P ₂ O ₅ (%)	Mn ²⁺ (mg.L ⁻¹)	Cr _(II) (mg.L ⁻¹)	Zn ²⁺ (mg.L ⁻¹)	Cu ²⁺ (mg.L ⁻¹)	Pb ²⁺ (mg.L ⁻¹)
referência	62,16	13,00	8,49	0,31	0,36	0,07	0,21	0,16	0,22	11228,00	471,00	67,00	190,00	32,00

Tabelas 6.6.1.4.:

a) Análises químicas (%) dos constituintes maiores dos solos - Córrego da Anta.

AMOSTRAS	SiO ₂ chuva	SiO ₂ seca	Al ₂ O ₃ chuva	Al ₂ O ₃ seca	Fe ₂ O ₃ chuva	Fe ₂ O ₃ seca	CaO chuva	CaO seca	MgO chuva	MgO seca	Na ₂ O chuva	Na ₂ O seca	K ₂ O chuva	K ₂ O seca	MnO chuva	MnO seca	P ₂ O ₅ chuva	P ₂ O ₅ seca
PM 1 I	77,91	50,53	8,60	19,76	5,54	11,31	0,04	0,18	0,22	0,530	0,05	0,21	0,54	1,15	0,09	0,53	0,13	0,290
PM1 II	75,16	46,07	6,84	20,59	4,65	12,50	0,54	0,30	0,24	0,560	0,13	0,14	0,58	0,95	0,08	0,56	0,19	0,310
PM2 I	88,49	48,72	4,24	22,38	2,17	9,37	0,02	0,13	0,12	0,480	0,08	0,06	0,46	1,03	0,03	0,48	0,05	0,240
PM2 II	73,89	50,95	11,72	22,18	5,11	9,50	0,06	0,08	0,24	0,510	0,05	0,03	0,66	1,02	0,07	0,51	0,12	0,210
PM 2 III	73,38	48,94	11,25	23,03	4,78	9,98	0,04	0,09	0,22	0,470	0,06	0,05	0,61	0,88	0,06	0,47	0,11	0,220
PM3 I	68,37	59,53	7,08	9,81	4,33	6,64	0,86	0,94	0,21	0,250	0,10	0,01	0,59	0,25	0,09	0,25	0,65	0,790
PM 3 II	67,81	49,87	8,59	18,03	5,42	11,45	0,98	0,35	0,26	0,940	0,09	0,11	0,70	1,76	0,11	0,94	0,44	0,640
PM 3 III	74,35	45,70	8,01	19,74	5,77	11,36	0,16	0,41	0,66	1,470	0,15	0,22	1,90	2,63	0,13	1,47	0,22	0,690
PM 5 I	89,41	71,86	3,760	7,69	1,840	8,03	0,04	0,20	0,08	0,400	0,100	0,10	0,250	0,69	0,04	0,19	0,060	0,120
PM 5 II	88,31	61,61	3,680	17,25	1,900	6,61	0,09	0,07	0,12	0,330	0,050	0,04	0,3300	0,82	0,04	0,09	0,060	0,150
PM 5 III	77,04	65,01	7,860	15,84	6,990	5,35	0,03	0,06	0,12	0,320	0,090	0,03	0,300	0,89	0,03	0,09	0,080	0,160
PM 5 IV	86,84	74,96	5,460	10,10	2,500	3,79	0,05	0,08	0,13	0,280	0,110	0,06	0,350	0,76	0,04	0,13	0,060	0,140
S 4 I	60,31	51,21	5,990	8,70	20,86	11,71	4,59	5,00	1,94	1,380	1,060	0,58	0,4900	0,43	0,18	0,50	0,210	0,540
S 4 II	60,94	54,94	6,640	8,71	7,09	8,81	3,26	4,45	0,98	1,390	0,500	0,60	0,400	0,43	0,09	0,13	0,600	0,400
S 4 III	62,96	49,97	6,490	9,38	6,73	9,17	2,81	4,58	0,92	1,390	0,460	0,76	0,320	0,52	0,08	0,12	0,500	0,530
S 4 IV	67,18	53,82	5,720	9,17	6,44	9,22	2,08	3,66	0,88	1,410	0,520	0,64	0,360	0,50	0,08	0,12	0,520	0,640
S 4 V	74,53	(-)	4,510	(-)	5,81	(-)	2,03	(-)	0,83	(-)	0,520	(-)	0,370	(-)	0,08	(-)	0,240	(-)

(-) ausência de amostra

b) Análises químicas (mg.L⁻¹) dos elementos traço dos solos associados ao Córrego da Anta.

AMOSTRAS	Mn ²⁺ chuva	Mn ²⁺ seca	Cr (II) chuva	Cr (II) seca	Zn ²⁺ chuva	Zn ²⁺ seca	Cu ²⁺ chuva	Cu ²⁺ seca	Pb ²⁺ chuva	Pb ²⁺ seca
PM 1 I	2290,00	4048,00	273,00	484,00	30,00	54,00	11,00	29,00	17,00	32,00
PM 1 II	2727,00	4277,00	226,00	416,00	92,00	95,00	30,00	33,00	52,00	16,00
PM 2 I	1158,00	3666,00	135,00	274,00	22,00	65,00	7,00	25,00	11,00	24,00
PM 2 II	1552,00	3895,00	166,00	297,00	33,00	63,00	12,00	28,00	21,00	18,00
PM 2 III	1449,00	3590,00	150,00	264,00	36,00	59,00	13,00	30,00	19,00	27,00
PM 3 I	1882,00	1009,00	203,00	395,00	77,00	302,00	25,00	196,00	39,00	146,00
PM 3 II	2038,00	7180,00	227,00	659,00	145,00	150,00	37,00	82,00	59,00	75,00
PM 3 III	1060,00	11227,00	350,00	543,00	53,00	109,00	12,00	64,00	21,00	33,00
PM 5 I	823,00	14359,00	258,00	1240,00	15,00	68,00	4,00	17,00	13,00	25,00
PM 5 II	883,00	6492,00	310,00	740,00	20,00	44,00	5,00	19,00	4,00	46,00
PM 5 III	778,00	7180,00	293,00	7530,00	21,00	39,00	11,00	14,00	24,00	34,00
PM 5 IV	867,00	10158,00	261,00	954,00	17,00	35,00	6,00	10,00	14,00	19,00
S 4 I	273,00	11381,00	159,00	438,00	185,00	484,00	256,00	282,00	311,00	178,00
S 4 II	1195,00	9624,00	225,00	370,00	394,00	284,00	161,00	166,00	207,00	143,00
S 4 III	1156,00	9242,00	214,00	328,00	364,00	407,00	153,00	200,00	172,00	154,00
S 4 IV	1395,00	9318,00	227,00	360,00	389,00	332,00	156,00	307,00	151,00	150,00
S 4 V	904,00	(-)	195,00	(-)	212,00	(-)	89,00	-	92,00	(-)

(-) ausência de amostra

Os resultados analíticos de manganês, zinco, cobre, cromo, e chumbo foram projetados graficamente em função da profundidade (Figuras de 6.6.1.1a até h). Os valores dos íons metálicos dos poços correspondentes foram projetados nos mesmos gráficos, utilizando escala analítica, somente como referência.

Figuras 6.6.1.1: Teores de Cu^{2+} , $\text{Cr}^{(1)}$, Pb^{2+} , Mn^{2+} , 10^2 e Zn^{2+} de solos em função da profundidade nos perfis dos poços (margem direita do Córrego da Anta) e das águas associadas projetadas em escala arbitrária (período de chuva).

e) PM 1_(seca) f) PM 2_(seca) g) PM 3_(seca) h) PM 5_(seca)

Figuras 6.6.1.1: Teores, período de seca, de Cu^{2+} , $\text{Cr}^{(II)}$, Pb^{2+} , Mn^{2+} , 10^2 e Zn^{2+} de solos em função da profundidade nos perfis dos poços (margem direita do Córrego da Anta) e das águas associadas projetadas em escala arbitrária.

Em PM 2 e PM 5 os teores dos íons apresentaram-se baixos em ambos os períodos, não variando com a profundidade, apenas o cromo ultrapassa o limite estipulado pela CETESB (2002) de 75 ppm.

Em PM 3, todos os cátions excedem os limites de alerta (CETESB, *op. cit*).

Na época de chuva observa-se aumento da concentração com a profundidade e uma diminuição por ocasião dos períodos de seca, exceto o cromo e manganês.

Em PM 1, os íons apresentam, nos dois períodos, o mesmo comportamento, com aumento de concentração em função da profundidade. Exceção também observada para o cromo.

Como já foi mencionado, não foi permitida a entrada na área do aterro sanitário, não foi possível a perfuração de poços nesse local, mesmo assim, no entanto, foram coletadas amostras de solos e chorume (empoçados no solo), a partir do ponto de descarte até as margens do córrego. Os dados analíticos projetados em função da distância encontram-se nas Figuras 6.6.1.2.(a e b).

a) S₄(chuva)

Figuras 6.6.1.2 : Teores dos íons Cu^{2+} , Cr (I), Pb^{2+} , Mn^{2+} (10^2), e Zn^{2+} no solo (ponto 4) em função da distância entre o ponto de descarte a margem do ao Córrego da Anta.

Os dados das análises químicas revelaram valores bastante superiores àqueles permissíveis pelas normas preconizadas pela CETESB (2002).

No período de chuva não foram constatadas variações dos teores em função da distância do foco de descarte ao Córrego.

O manganês tem sua concentração aumentada cerca de cinco vezes em direção à margem.

Na época de seca, o manganês, o chumbo e o cromo não apresentam variações acentuadas em suas concentrações.

O zinco e o cobre possuem comportamentos semelhantes, diminuindo seus teores a partir de um metro de distância do ponto de descarte.

Nas amostras de águas subterrâneas, as concentrações de F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} apresentam-se abaixo do limite de potabilidade segundo a Portaria 36 do Ministério da Saúde, 2000 (Tabela 6.6.1.2); exceto em PM 1 que apresentou elevadas concentrações de F^- e Cl^- e em PM 3 com teores de NO_3^- acima do padrão de potabilidade.

As concentrações aniônicas das águas nos demais poços, apresentaram as mesmas características químicas das águas do aquífero Bauru.

É importante ressaltar que em PM 1 e PM 3 foram encontradas grandes quantidades de lixo enterrado.

6.6.2 SEDIMENTOS DE FUNDO - ÁGUAS SUPERFICIAIS

A presença de contaminantes nos sedimentos de fundo representa um potencial latente de degradação contínua desse ambiente, mesmo que a coluna d'água e sua biota não apresentem concentrações de elementos contaminantes. É importante frisar que, de modo geral, os sedimentos de fundo contaminados são uma fonte significativa de poluição que pode deteriorar a qualidade da água dos mananciais mesmo após a redução das emissões (MOZETO, 2001).

Objetivando verificar a distribuição dos íons poluentes nos sedimentos de fundo e das águas, foram efetuadas análises químicas dos elementos maiores e traço ao longo do Córrego da Anta até sua foz no Rio Preto - Tabelas 6.6.2.1 – 6.6.2.2.

Tabela 6.6.2.1: Resultados analíticos ($\mu\text{g.L}^{-1}$) das águas superficiais do Córrego da Anta

AMOSTRAS (chuva)	K ⁺	Ca ⁺²	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Fe _(I)	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Cr (II)
AC 1	8,18	28,10	5,25	4,95	267,00	143,00	146,00	13,00	nd	5,00	1,70
AC 2	6,05	14,40	2,38	4,63	18,00	2,51	207,00	28,00	nd	9,00	2,30
AC 3	12,80	16,20	15,00	10,50	48,00	1,20	110,00	27,00	nd	8,00	3,30
AC 4	6,16	10,70	3,42	5,07	12,00	952,00	140,00	24,00	nd	10,00	4,60
AC 5	8,87	13,50	10,70	7,64	85,00	1,10	63,00	41,00	nd	10,00	6,80
AC 6	7,76	13,40	9,09	6,64	138,00	100,00	33,00	23,00	nd	9,00	2,50
AC 7	8,06	14,70	9,37	6,84	316,00	1,72	34,00	19,00	nd	6,00	7,70
AMOSTRAS (seca)	K ⁺	Ca ⁺²	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Fe _(I)	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Cr (II)
AC 1	12,40	25,20	5,97	4,22	71,00	380,00	1,10	32,70	0,80	1,10	1,60
AC 2	5,67	9,80	2,52	3,13	10,00	568,00	222,00	7,10	1,70	0,30	1,30
AC 3	5,50	8,00	3,65	3,53	17,00	262,00	158,00	54,80	1,20	2,40	3,80
AC 4	11,90	14,50	20,80	8,73	77,00	1,06	467,00	46,20	1,80	2,20	3,80
AC 5	8,73	13,10	13,50	6,24	70,00	958,00	99,30	14,70	0,90	0,90	4,80
AC 6	8,16	13,50	19,90	6,03	113,00	736,00	96,50	58,00	1,60	2,80	6,90
AC 7	5,43	14,30	14,90	3,28	107,00	365,00	122,00	34,70	2,40	9,70	4,70

Tabela 6.6.2.2: Análises químicas dos constituintes maiores (%) (a) e elementos traços (mg.L⁻¹) (b) dos sedimentos de fundo do Córrego da Anta.

a)

AMOSTRAS _(CHUVA)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
SD 1	86,89	3,45	3,09	0,04	0,09	0,06	0,08	0,37	0,08
SD 2	79,18	7,10	4,43	0,06	0,22	0,04	0,08	0,51	0,15
SD 3	83,74	5,88	4,33	0,06	0,23	0,17	0,08	0,39	0,11
SD 4	93,96	1,93	1,76	0,03	0,08	0,06	0,06	0,22	0,05
SD 5	85,67	3,60	4,41	0,07	0,68	1,12	0,35	0,37	0,09
SD 6	79,42	6,88	3,79	0,06	0,22	0,22	0,10	0,41	0,14
SD 7	66,88	11,45	5,73	0,08	0,30	0,36	0,07	0,58	0,24
AMOSTRAS _(SECA)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
SD 1	44,74	15,18	15,53	0,16	0,35	0,38	0,29	0,52	0,33
SD 2	59,43	14,75	9,43	0,13	0,42	0,10	0,04	0,91	0,24
SD 3	59,56	12,02	11,52	0,18	0,68	0,22	0,05	1,02	0,63
SD 4	68,53	7,83	9,77	0,22	0,55	0,79	0,11	0,54	0,26
SD 5	59,90	17,32	4,58	0,10	0,52	0,35	0,18	1,00	0,17
SD 6	61,12	4,85	14,81	0,42	0,65	0,21	0,10	0,32	0,15
SD 7	63,81	12,65	7,99	0,14	0,42	0,37	0,14	0,63	0,24

b)

AMOSTRAS _(Chuva)	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr (I)	Cu ²⁺	Pb ²⁺
SD 1	477,00	21,00	123,00	10,00	14,00
SD 2	1279,00	51,00	190,00	28,00	14,00
SD 3	884,00	42,00	261,00	20,00	32,00
SD 4	596,00	30,00	136,00	9,00	5,00
SD 5	1324,00	39,00	334,00	27,00	3,00
SD 6	1092,00	61,00	298,00	16,00	19,00
SD 7	1249,00	103,00	331,00	32,00	35,00
AMOSTRAS _(Seca)	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr (I)	Cu ²⁺	Pb ²⁺
SD 1	12144,00	170,00	401,00	61,00	66,00
SD 2	10006,00	78,00	475,00	32,00	28,00
SD 3	13672,00	114,00	1000,00	95,00	169,00
SD 4	16498,00	120,00	1380,00	34,00	26,00
SD 5	7867,00	60,00	910,00	18,00	34,00
SD 6	31927,00	71,00	2700,00	26,00	nd
SD 7	10464,00	104,00	777,00	25,00	21,00

Os resultados das análises químicas e físico-químicas das águas superficiais e sedimentos de fundo foram projetados em gráficos (Figuras 6.6.2.1 até 6.6.2.2) em função da sequência dos pontos de amostragem, em direção à Foz do Rio Preto.

a) Águas do Córrego (período de chuvas)

b) Águas do Córrego (período de seca)

Figuras 6.6.2.1.: Teores de Cu^{2+} , $\text{Cr}^{(VI)}$, Pb^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} em águas do Córrego da Anta coletadas desde sua nascente até o Rio Preto – nas abscissas são indicados os pontos de coleta (1 a 7) e não correspondem as distâncias efetivas.

a) Sedimentos de fundo (período de chuvas)

b) Sedimentos de fundo (período de seca)

Figuras 6.6.2.2.: Teores de Cu²⁺, Cr⁰, Pb²⁺, Mn²⁺ e Zn²⁺ em sedimentos de fundo do Córrego da Anta coletadas desde sua nascente até o Rio Preto – nas abscissas são indicados os pontos de coleta (1 a 7) que no gráfico não correspondem às distâncias efetivas.

Constatou-se que os teores de cobre, chumbo e zinco mantiveram-se praticamente constante nos sedimentos e nas águas em ambos os períodos (Figuras 6.6.2.1 e 6.6.2.2).

O comportamento de manganês e cromo, entretanto, destaca-se dos demais. O manganês na água apresenta-se mais elevado em relação aos outros elementos, bem como nas amostras de sedimentos de fundo amostrados no período de chuva. O cromo, por sua vez, apresenta concentrações elevadas nas amostras de sedimento de fundo nos dois períodos.

Nas amostras de água do córrego encontram-se teores mais elevados de cobre e cromo. O manganês, zinco e chumbo têm valores mais elevados no período de seca, excetuando o chumbo, não detectado no período de chuva. Nos sedimentos de fundo, no período de seca, também são encontrados maiores teores dos cátions de interesse.

As análises químicas das águas e sedimentos do Rio Preto apresentam a mesma ordem de grandeza daquelas encontradas no Córrego da Anta.

Nas águas superficiais, os teores dos ânions analisados apresentaram baixas concentrações e mantiveram-se praticamente constantes (Tabela 6.6.2.3), com exceção do Cl^- no ponto 4, local de lançamento de chorume nas margens do Córrego da Anta.

Tabela 6.6.2.3: Análises químicas de ânions (mg.L^{-1}) das águas superficiais do Córrego da Anta.

AMOSTRAS	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
AC 1	0,25	7,35	nd	0,02	3,78	0,20	0,25
AC 2	0,07	1,84	nd	0,01	2,79	0,12	0,12
AC 3	0,06	4,52	nd	nd	9,27	0,03	0,17
AC 4	0,14	52,29	nd	0,03	1,60	0,01	2,51
AC 5	0,13	36,03	nd	0,01	5,36	0,04	1,61
AC 6	0,11	36,05	nd	0,02	6,04	0,02	1,54
AC 7	0,28	12,26	nd	nd	1,01	0,40	3,03

6.6.3 ÁGUAS DE CHUVA

As concentrações dos íons nas águas de chuva (Tabela 6.6.3.1) foram baixas e o pH (Tabela 6.2.3) apresentou caráter ligeiramente ácido.

Tabela 6.6.3.1: Resultados analíticos ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) de águas de chuvas.

Elementos	Área de Estudos	Área de Referência (Branco)
K	944,00	802,00
Ca	2,07	1,85
Na	5,46	3,40
Mg	180,00	124,00
Al	19,00	11,00
Fe	122,00	41,00
Mn	7,90	6,20
Zn	36,70	36,00
Pb	216,00	71,80
Cu	35,40	22,70
Cr	2,40	2,20
Si	1,40	1,32
As	0,61	0,30
Cd	0,27	0,13

A contribuição iônica dessas águas para a área de estudo pode ser considerada negligenciável. Teores, por exemplo, de chumbo e zinco, de interesse neste trabalho, certamente são provenientes da poluição gerada pela rodovia BR153, próxima da área estudada, devido à poeira de asfalto, queima de combustíveis fósseis etc. O pH, por outro lado, pode influenciar, sobremaneira, no comportamento iônico, uma vez que possui caráter ligeiramente ácido apesar de superior àquele tomado como referência. Valores superiores de pH do pluviômetro da área de estudos são superiores graças à influência dos gases gerados da queima de lixos e da indústria de ração animal, fato confirmado pelas condutividades mais elevadas na área de estudos. O potencial de oxido-redução indica caráter fortemente oxidante.

6.6.4 ANÁLISE QUÍMICA DO CHORUME

As análises químicas do chorume (Tabela 6.6.4.1) descartado pelo aterro sanitário às margens do córrego da Anta, apresentaram teores iônicos abaixo do limite permitido pela Resolução CONAMA 20, 1986. Entretanto, o descarte contínuo do efluente às margens do córrego, dadas as características do solo, pode retê-los, o que foi constatado pelos resultados analíticos no ponto 4.

Tabela 6.6.4.1 Resultados analíticos ($\mu\text{g.L}^{-1}$) de amostras de efluentes (chorume)

Elementos	Chorume (seca)	Chorume (chuva)
K	35,10	-
Ca	64,90	-
Na	44,60	-
Mg	10,40	-
Al	17,00	-
Fe	281,00	-
Mn	16,60	0,67
Zn	18,00	3,57
Pb	0,30	0,26
Cu	2,00	0,09
Cr	4,20	0,00
Si	20,00	-
As	0,46	-
Cd	0,27	-

6.6.5 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

A distribuição das espécies químicas de elementos metálicos no solo acha-se na dependência de fatores como textura, composição mineralógica, capacidade de troca catiônica, pH etc. além das características dos íons metálicos e da presença de íons em solução (LAKE, 1987).

A distribuição também é fortemente influenciada pela concentração iônica da água em contato com o solo, bem como pela grande variabilidade de equilíbrios químicos simultâneos.

Até o presente, uma das melhores opções para se entender o comportamento iônico associado ao sistema solo/solução, é através da extração sequencial. Nela, os íons presentes sob a forma adsorvida são extraídos seletivamente com soluções específicas.

Foram utilizadas técnicas já existentes modificadas nos Laboratórios de Hidrogeoquímica III.

Ela consiste de cinco diferentes fases de associação metais/solos: solução a) Íons Solvatados; b) Íons Metálicos Trocáveis; c) Íons Metálicos Associados a Carbonatos; d) Íons Metálicos Associados a Compostos de Ferro e Manganês e e) Íons Associados à Matéria Orgânica.

a) *Íons Solvatados:*

Adição de água , agitação e centrifugação.

b) *Íons Metálicos Trocáveis:*

Acetato de Sódio (1M) em pH 8,2 .

c) *Íons Metálicos ligados a Carbonatos:*

Acetato de Sódio (1M) a pH 5,0.

d) *Íons metálicos ligados a Fe e Mn*

Ditionito (0,3 M), Citrato de Sódio (0,175 M) e Ácido Cítrico (0,025 M). Aquecer a 96° C.

e) *Íons a Matéria Orgânica*

Acido Nítrico (0,02 M) e H₂O₂ – aquecimento por 5 horas. Adição de NH₄OAc (3,2M em 20% de HNO₃ – v/v).

Foi também realizada uma extração total dos íons adsorvidos utilizando HCl (6 M).

Foram utilizados cerca de 2 gramas (até quarta decimal) de amostras de solo e sedimento de fundo (fração < 2,00 mm). Após cada etapa da extração o sobrenadante foi removido, filtrado e acidulado com ácido nítrico (até pH < 2) para análises por espectrofotometria de absorção atômica.

Nas Tabelas 6.6.5.1 (solos/margem) e 6.6.5.2 (sedimentos de fundo) são apresentados os resultados das extrações seqüenciais.

Nas tabelas cada etapa é representada pelas letras correspondentes às fases extraídas.

Tabela 6.6.5.1 Valores analíticos (mg.L⁻¹) dos íons, produtos das de extrações sequenciais das amostras de solos associados às margens do Córrego da Anta em função da profundidade.

amostras solos/ Prof (m)	Cr (I)	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
0,70					
PM 1 I (a)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
PM 1 I (b)	0,00	0,00	0,15	0,00	0,06
PM 1 I (c)	0,00	0,06	1,66	0,00	0,05
PM 1 I (d)	0,00	0,21	3,68	0,36	0,11
PM 1 I (e)	0,60	0,40	2,05	0,60	0,27
PM 1 I (t)	0,00	1,75	65,75	0,00	5,25
1,30					
PM 1 II (a)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
PM 1 II (b)	0,00	0,00	0,14	0,35	0,11
PM 1 II (c)	0,00	0,00	1,39	0,40	0,56
PM 1 II (d)	0,40	0,32	5,12	0,62	2,22
PM 1 II (e)	2,23	1,70	13,72	1,42	2,22
PM 1 II (t)	0,00	1,25	54,75	0,00	1,00
0,87					
PM 2 I (a)	0,00	0,00	0,00	0,00	1,30
PM 2 I (b)	0,00	0,00	0,96	0,00	0,06
PM 2 I (c)	0,00	0,10	0,49	0,00	0,30
PM 2 I (d)	0,00	0,15	0,20	0,00	0,45
PM 2 I (e)	0,52	0,35	0,35	0,00	0,25
PM 2 I (t)	0,00	25,50	76,25	0,00	21,50
2,25					
PM 2 II (a)	0,00	0,00	0,07	0,15	0,21
PM 2 II (b)	0,00	0,00	4,91	0,00	0,14
PM 2 II (c)	0,00	0,07	3,05	0,00	0,19
PM 2 II (d)	0,00	0,43	6,53	0,00	0,35
PM 2 II (e)	0,00	0,22	8,05	0,00	0,42
PM 2 II (t)	0,00	1,25	6,75	0,00	1,50
2,80					
PM 2 III (a)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
PM 2 III (b)	0,00	0,00	1,85	0,00	0,05
PM 2 III (c)	0,00	0,00	1,36	0,00	0,09
PM 2 III (d)	0,00	0,25	2,80	0,00	0,20
PM 2 III (e)	0,00	0,20	3,62	0,00	0,30
PM 2 III (t)	0,00	2,00	76,75	0,00	2,25

Continuação da Tab. 6.6.5.1:

amostras solos/ Prof (m)	Cr (I)	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
superfície					
PM 3 I (a)	0,00	0,02	0,02	0,00	0,05
PM 3 I (b)	0,00	0,06	0,06	0,00	0,10
PM 3 I (c)	0,00	0,06	0,40	0,00	0,98
PM 3 I (d)	0,00	1,45	9,15	0,00	3,48
PM 3 I (e)	0,00	0,45	3,25	0,00	3,67
PM 3 I (t)	6,00	14,25	112,25	15,00	35,00
0,80					
PM 3 II (a)	0,00	0,01	0,02	0,00	0,08
PM 3 II (b)	0,00	0,04	0,07	0,00	0,08
PM 3 II (c)	0,00	0,05	0,44	0,00	0,47
PM 3 II (d)	0,00	1,40	16,78	0,00	2,87
PM 3 II (e)	0,00	0,55	6,45	0,00	2,45
PM 3 II (t)	0,00	8,50	214,00	10,50	34,75
1,00					
PM 3 III (a)	0,00	0,02	0,04	0,00	0,06
PM 3 III (b)	0,00	0,04	0,13	0,00	0,19
PM 3 III (c)	0,00	0,04	0,16	0,00	0,42
PM 3 III (d)	0,00	0,85	8,38	0,00	2,77
PM 3 III (e)	0,00	0,55	5,82	0,00	1,95
PM 3 III (t)	0,00	8,50	214,00	10,50	34,75
S 4 I (a)					
S 4 I (b)	0,00	0,11	0,13	0,00	0,15
S 4 I (c)	0,00	0,34	0,63	2,11	2,35
S 4 I (d)	0,00	0,60	0,62	0,37	0,95
S 4 I (e)	0,00	11,95	2,48	2,33	2,73
S 4 I (t)	0,00	18,50	47,00	10,50	35,75
1m após descarte					
S 4 II (a)	0,00	0,07	0,26	0,00	0,29
S 4 II (b)	0,00	0,13	0,50	0,00	0,54
S 4 II (c)	0,00	0,28	1,53	0,30	2,93
S 4 II (d)	0,00	1,13	1,38	0,98	4,07
S 4 II (e)	0,73	6,33	1,70	1,08	4,15
S 4 II (t)	0,00	30,75	35,50	22,00	56,25

Continuação da Tab. 6.6.5.1:

amostras solos/ Prof (m)	Cr (t)	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
2m após descarte					
S 4 III (a)	0,00	0,04	0,15	0,00	0,08
S 4 III (b)	0,00	0,06	0,49	0,00	0,36
S 4 III (c)	0,00	0,06	1,80	0,00	4,45
S 4 III (d)	0,00	0,87	2,62	0,58	6,77
S 4 III (e)	0,00	4,98	1,33	1,65	3,90
S 4 III (t)	0,00	42,50	38,25	28,25	67,50
3m após descarte					
S 4 IV (a)	0,00	0,04	0,16	0,00	0,10
S 4 IV (b)	0,00	0,06	0,53	0,00	0,34
S 4 IV (c)	0,00	0,08	1,49	0,00	4,73
S 4 IV (d)	0,00	0,93	2,12	0,55	8,13
S 4 IV (e)	0,00	4,53	1,25	1,03	3,30
S 4 IV (t)	0,00	30,25	17,00	17,00	84,00
3 m após descarte					
S 4 V (a)	0,00	0,00	0,06	0,33	0,29
S 4 V (b)	0,00	0,00	0,36	0,56	1,33
S 4 V (c)	0,00	0,14	0,50	0,71	3,33
S 4 V (d)	0,00	2,37	1,27	1,27	3,43
S 4 V (e)	0,83	3,33	1,25	2,65	4,70
S 4 V (t)	0,00	31,00	17,00	17,00	84,00
referência (a)					
referência (b)	0,00	0,00	0,33	0,00	0,05
referência (c)	0,00	0,00	1,04	0,00	0,23
referência (d)	0,00	0,22	3,20	0,00	0,25
referência (e)	0,00	0,33	0,53	0,00	0,33
referência (t)	0,00	0,00	48,25	9,50	5,25

Tabela 6.6.5.1 Valores de extrações sequenciais (mg.L⁻¹) das amostras de sedimentos de fundo (profundidade de 25 cm) do Córrego da Anta.

amostras sedimentos	Cr (t)	Cu 2 ⁺	Mn2 ⁺	Pb2 ⁺	Zn2 ⁺
SD 1 (a)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
SD 1 (b)	0,00	0,00	0,75	0,00	0,04
SD 1 (c)	0,00	0,00	1,15	0,00	0,13
SD 1 (d)	0,00	0,25	2,65	0,00	0,30
SD 1 (e)	0,35	0,25	1,18	1,88	0,50
SD 1 (f)	0,00	1,50	17,50	0,00	1,75
SD 2 (a)	0,00	0,00	0,10	0,35	0,21
SD 2 (b)	0,00	0,14	0,98	0,36	1,11
SD 2 (c)	0,00	0,34	2,91	0,41	0,35
SD 2 (d)	0,00	0,77	3,30	0,52	0,55
SD 2 (e)	0,55	0,43	1,08	0,93	0,20
SD 2 (f)	0,00	8,75	43,75	0,00	7,75
SD 3 (a)	0,00	0,03	0,03	0,00	0,19
SD 3 (b)	0,00	0,05	0,11	0,00	0,11
SD 3 (c)	0,00	0,09	1,11	0,00	0,28
SD 3 (d)	0,00	0,57	4,38	0,00	0,40
SD 3 (e)	0,00	0,37	5,80	0,00	0,70
SD 3 (f)	0,00	3,50	24,50	0,00	2,75
SD 4 (a)	0,00	0,02	0,05	0,00	0,09
SD 4 (b)	0,00	0,05	0,11	0,00	0,20
SD 4 (c)	0,00	0,08	0,60	0,00	0,49
SD 4 (d)	0,00	0,20	1,08	0,00	0,30
SD 4 (e)	0,00	0,18	1,05	0,00	0,45
SD 4 (f)	0,00	1,50	7,50	0,00	3,00
SD 5 (a)	0,00	0,00	0,00	0,41	0,25
SD 5 (b)	0,00	0,00	0,08	0,50	0,34
SD 5 (c)	0,19	0,11	0,50	0,40	0,15
SD 5 (d)	0,00	0,23	0,73	0,65	0,40
SD 5 (e)	0,78	0,60	0,53	1,03	0,23
SD 5 (f)	0,00	2,50	7,75	0,00	2,25
SD 6 (a)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14
SD 6 (b)	0,00	0,08	0,15	0,00	0,13
SD 6 (c)	0,00	0,10	1,15	0,00	0,98
SD 6 (d)	0,00	0,40	2,90	0,00	0,78
SD 6 (e)	1,73	0,35	1,43	0,00	1,23
SD 6 (f)	0,00	4,25	32,00	0,00	11,00
SD 7 (a)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18
SD 7 (b)	0,00	0,09	0,29	0,00	0,23
SD 7 (c)	0,00	0,11	2,73	0,0	1,38
SD 7 (d)	0,00	0,70	5,22	0,00	1,05
SD 7 (e)	3,38	0,38	4,45	0,00	0,35
SD 7 (f)	0,00	6,25	61,75	0,00	16,00

Dada a grande importância da extração sequencial nesse trabalho, é importante que se tenha também, para maior clareza, a representação sob a forma gráfica das concentrações dos elementos nas diferentes etapas da extração conforme mostram as Figuras 6.6.5.1 e 6.6.5.2.

41

Figura 6.6.5.1 : Porcentagens de íons Cu^{2+} , $\text{Cr}_{(t)}$, Pb^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} dos solos do ponto de lançamento de chorume à margem do Córrego da Anta, obtidos através de extrações sequenciais – as letras indicam as diferentes etapas das extrações

LEGENDA: ■ Cu^{2+} ■ $\text{Cr}_{(t)}$ ■ Pb^{2+} ■ Mn^{2+} ■ Zn^{2+}

Figuras 6.6.5.2 : Porcentagens de íons Cu²⁺, Cr(t), Pb²⁺, Mn²⁺ e Zn²⁺ dos sedimentos de fundo do Córrego da Anta, obtidos através de extrações sequenciais – as letras indicam as diferentes etapas das extrações.

LEGENDA: Cu²⁺ Cr(t) Pb²⁺ Mn²⁺ Zn²⁺

Pelos dados de extração seqüencial verifica-se que o comportamento dos íons, de modo geral, é o mesmo para os solos das margens e dos sedimentos de fundo do córrego da Anta.

Os íons presentes nas Soluções Intergranulares, como é de se esperar, contém, em maior quantidade, elementos solúveis como zinco, manganês e cobre.

Quanto aos íons trocáveis e aqueles associados a carbonatos a maior disponibilidade também é para zinco, cobre e manganês.

Os cátions ligados a ferro e manganês e matéria orgânica, por serem intimamente dependentes das condições de pH/Eh do meio possuem concentrações elevadas para cobre, zinco e manganês e em quantidades menos expressivas para chumbo e cromo.

6.7.BIOINDICADORES

Os íons de metais pesados, no ambiente aquático em sua maioria participa na cadeia alimentar podendo causar danos ecológicos atingindo também a saúde humana.

Em ambientes aquáticos muitas espécies de peixes são consideradas topo dessa cadeia, portanto, a concentração de metais em peixes pode atuar como indicador ambiental (BERVOETS, 2001).

O acúmulo de metais em peixes pode ocorrer por absorção direta pela ingestão de materiais associados a sedimentos que se constitui num importante reservatório de metais e outros poluentes e também através da alimentação de invertebrados bentônicos (SOLOMONS & FORSTNER, 1984).

Conforme já mencionado, têm-se ausência total de vida aquática no córrego da Anta, apesar das condições físico-químicas de suas águas - valores médios oxigênio dissolvido $4,33 \text{ mg.L}^{-1}$, temperatura $27,9^\circ \text{C}$, pH 6,9 e teores de íons metálicos com baixas concentrações.

Os experimentos foram realizados com peixes como bioindicadores e o método de abertura analítica dos materiais foram desenvolvidos especialmente para este trabalho.

As amostras de peixes foram pesadas antes e depois de secas à 80°C , por aproximadamente 4 horas. Em seguida foram digeridas com ácido nítrico e água oxigenada (2%) em banho maria. As soluções após filtração foram analisadas quimicamente.

Peixes que se alimentam de lodos contaminados associados a sedimentos de fundo, tendem a apresentar nos tecidos lipídicos e em especial nas brânquias concentrações elevadas de contaminantes, inclusive metais pesados.

Por outro lado, a presença desses íons nas águas, mesmo em baixas concentrações, devido a efeitos cumulativos, podem eventualmente contaminar o ambiente aquático (CHEN, 1999; BERVOEIS, 2001; WIDIANARKO, 2000; KARADEDE, 2000).

Os dados analíticos dos peixes distribuídos em viveiros nos diferentes pontos, ao longo do Córrego da Anta, foram praticamente os mesmos e os valores médios, assim como os resultados analíticos dos animais utilizados como branco (referência), encontram-se na Tabela 6.7.1.

Tabela 6.7.1 Concentrações em mg.L^{-1} dos íons metálicos presentes em amostras de peixes – média dos cinco pontos ao longo do Córrego da Anta e espécime referência.

BIOINDICADORES	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cr (I)
Córrego da Anta	$5,34.10^{-3}$	$1,126.10^{-3}$	$1,269.10^{-3}$	$0,42.10^{-3}$	nd
Referência	$2,5.10^{-3}$	$1,076.10^{-3}$	$1,076.10^{-3}$	$0,38.10^{-3}$	nd

(nd= não detectado)

Nos experimentos efetuados no Córrego da Anta, pôde-se constatar que ocorreu assimilação de íons metálicos no tecido animal, apesar do pouco tempo de exposição.

7. CONCLUSÕES

A origem das fontes poluidoras da microbacia do córrego da Anta, assim como o comportamento dos íons associados a solos, águas e sedimentos de fundo é bastante complexo e de difícil entendimento.

Já a própria visão global da microbacia é de difícil compreensão, uma vez que há locais com lixos soterrados, dispostos em diferentes épocas, distribuídos ao acaso há mais de 15 anos, que coexistem com trechos não contaminados.

Essa discrepância deve-se também à presença, no local, de indústrias como a que processa matéria orgânica animal, inclusive com grande contribuição à contaminação atmosférica e do aterro sanitário, que lançam efluentes no córrego e em suas margens.

O solo da área de estudos possui permeabilidade relativamente elevada graças a sua textura com predomínio da fração arenosa – classe areia e areia argilosa com granulação média a fina, característica do aquífero Bauru.

Levando em conta a topografia, direção de fluxo da água subterrânea etc. (BOIAN, 1995), os agentes poluidores descartados pelas indústrias (chorumes) e os gerados pela decomposição gradual dos lixões produzem plumas de contaminação que caminham em direção ao córrego da Anta.

Como é de se esperar, a interação das águas pluviométricas com as subterrâneas levam a uma acentuada dispersão, fenômeno constatado através de valores de condutividade elétrica e de análises químicas em dois períodos – seco e chuvoso.

Os teores dos íons metálicos apresentam-se mais elevados no período seco, indicando mobilidade acentuada e maior solubilidade no período de chuva.

A fração argila do solo apresenta propriedades que favorecem a adsorção de íons metálicos confirmado pelos valores de ΔpH que se apresentam sempre maiores que zero.

O comportamento iônico na área de estudos acha-se intimamente ligado ao pH, Eh, à natureza das partículas coloidais (carregadas negativamente), à presença de óxidos/hidróxidos de ferro e manganês e também à presença de matéria orgânica que em alguns pontos apresenta-se muito elevada.

A influência dos argilominerais nos fenômenos de adsorção foi pouco significativa uma vez que o solo é constituído essencialmente por caulinita com baixa capacidade de troca catiônica. O

fenômeno de adsorção, por outro lado, é bastante significativo nos locais com elevados teores de matéria orgânica.

A presença de constituintes maiores aparece em concentrações elevadas, ressaltando-se os locais com lixos enterrados. Esses elementos contribuem, com a elevação da força iônica, interferindo nos equilíbrios químicos com deslocamento dos íons adsorvidos aos materiais sólidos.

No solo, em PM 3, antigo lixão, as maiores concentrações ocorrem no período seco e no ponto 4, local de lançamento de chorume, tem-se em ambos os períodos, valores maiores que os permitidos, indicados pela CETESB, 2002 – Cu 60 ppm, Pb 100 ppm e Zn 300 ppm.

O manganês no solo também apresentou-se sempre superior ao valor determinado pela CETESB, *op.cit.*

É importante ressaltar que a presença elevada de manganês, graças aos seus diferentes estados de oxidação, induz o comportamento do cromo, ora como cromo (III) fixo, ora como cromo (VI) móvel.

Nas águas subterrâneas (PM 2, PM 3 e PM 4) o manganês, juntamente com o chumbo, ultrapassou os limites permitidos: 100 ppb e 10 ppb respectivamente.

Nos sedimentos de fundo, nos pontos 1 e 3, associados aos antigos lixões, o cobre ultrapassa o valor de alerta de 60 ppm.

Os mecanismos de fixação e disponibilidade dos íons metálicos estudados podem ser compreendidos através da análise dos dados obtidos através das extrações seqüenciais realizadas neste trabalho.

Os íons associados ao solo das margens do Córrego da Anta, bem como aos sedimentos de fundo, apresentam o mesmo comportamento.

O zinco é encontrado em todas as fases e assim é eleito o cátion mais disponível no solo do córrego, sendo encontrado disponibilizado em todas as soluções intersticiais.

O cobre aparece praticamente em todas as frações, entretanto, sempre em menores quantidades que o manganês. Ele encontra-se dissolvido em alguns pontos e sob a forma trocável, de modo que sua disponibilidade fica na dependência da presença de outros íons, capazes de deslocá-lo.

O chumbo e o cromo, menos presentes no solo, com valores pouco expressivos, apresentam-se mais ligados às frações óxidos/hidróxidos de ferro/ manganês e à matéria orgânica.

Observando-se os resultados analíticos dos íons metálicos no solo associado ao descarte de chorumes, do foco até a margem do córrego da Anta, verifica-se uma distribuição uniforme dos íons zinco, cobre e manganês.

O chumbo acha-se associado principalmente a carbonatos e distribuído em todas as fases próximas à margem (ponto 4 V) indicando sua migração e acúmulo nessa direção, numa dispersão difusa.

O cromo é encontrado associado à matéria orgânica no ponto 4 II e 4 V, locais que correspondem à margem do córrego.

Nos sedimentos de fundo do Córrego da Anta, tem-se comportamentos idênticos aos observados no solo, devendo ser ressaltado que o cromo aparece em maior quantidade que nos solos e associado especialmente à matéria orgânica.

As extrações sequenciais, como se nota, possibilita que se estabeleçam os mecanismos de fixação e de disponibilidade dos íons metálicos estudados.

Os íons que podem ser considerados lábeis, e assim, mobilizados para as águas das zonas saturadas pela ação das águas das chuvas e pela influência da força iônica são $Zn=Mn>Cu>>Pb>>Cr$.

A associação aos carbonatos destaca-se o manganês que é o cátion cujo comportamento está intimamente ligado às variações de pH e Eh. Pode tornar-se móvel em pHs suficientemente baixos para dissolver carbonatos ($pH < 6,4$) e a pH ligado a potencial de óxido-redução redutor que facilmente pode ser promovido pela matéria orgânica presente.

O comportamento do cobre pode ser comparado ao do zinco, evidentemente em menor escala, pois encontra-se sempre em menores concentrações.

O chumbo encontra-se adsorvido aos óxidos-hidróxidos de ferro e manganês e também precipitado sob a forma de carbonatos. Significativa é também sua associação à matéria orgânica: fixo, quando adsorvido a ela e disponível na forma de íons complexos.

Finalmente o cromo, cujo comportamento junto à matéria orgânica deve ser destacado, encontra-se num ambiente redutor adequado para sua presença na forma precipitada como cromo (III).

No Córrego da Anta foi constatada total ausência de vida aquática. Esta comprovação surpreendente levou aos estudos experimentais, usando como bioindicadores peixes *guarus*, coletados em locais não contaminados.

Verificou-se que apenas em um único ponto, em apenas 24 horas, houve assimilação de metais pesados com morte de animais, no local onde ocorre descarga dos chorumes do aterro sanitário.

Valores analíticos médios dos peixes, nos diferentes pontos ao longo do Córrego da Anta, permitem afirmar que a presença de metais pesados deve ser um dos principais fatores que impede a vida aquática no ecossistema estudado.

As principais causas de contaminação observadas são aquelas referentes a grande quantidade de lixo enterrada às margens do córrego, com fluxos intermitentes de contaminantes, que se somam àquelas geradas pela descarga das indústrias.

A região de estudo é extremamente quente com longos períodos de seca, prevalecendo o fluxo iônico mais concentrado nessa época.

No período seco, tem-se maior concentração de agentes poluidores e nas chuvas, dissipação.

Como medida de mitigação sugere-se o aprimoramento do processo de tratamento do chorume gerado no aterro.

Para a fixação dos íons metálicos do solo, principalmente aqueles associados aos antigos depósitos de lixo, seria indicada uma ação química através do controle do pH pela adição de corretivos como, por exemplo, calcário.

Finalmente, sugere-se que sejam instalados poços para efetuarem no local monitoramento constante das águas superficiais e subterrâneas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, M. C.P. (2001) *Avaliação quantitativa de propriedades geotécnicas e hidrogeológicas com vista a vulnerabilidade do aquífero Bauru em São José do Rio Preto*. Dissertação de mestrado – Faculdade de Geologia – UNESP, Rio Claro.
- ALLOWAY, B. J. (1990) Soil processes and the behaviour. In: ALLOWAY, B. J. (ed.) *Heavy Metals in Soils*. 2ª ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., p 11-37.
- ALLOWAY, B. J. (1995) Soil processes and the behaviour. In: ALLOWAY, B. J. (ed.) *Heavy Metals in Soils*. 2ª ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., p 11-37.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION. (1995) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19 ed.
- ARID, F.M.; BARCHA, S.F.; CASTRO, P.R.M. (1970) *Estudos hidrogeológicos no município de São José do Rio Preto – SP*. in: SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA, v. 9, n.1, 44-69 p.
- BARCELÓ, J. & POSCHENRIEDER, C. (1992) *Respuesta de las plantas a la contaminacion por metales pesados*. Suelo y plantas, 2:345-361.
- BARCHA, S.F. (1980) *Aspectos geológicos e províncias hidrogeológicas da formação Bauru, na Região Norte – Ocidental do Estado de São Paulo, São José do Rio Preto*. Tese de Livre Docência, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP – UNESP.
- BARCHA, S.F. (1995) *Alterações na qualidade da água subterrânea explorada em meio urbano produzidas por ação antrópica*. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE, 4. Boletim..., Águas de São Pedro: SBG-SP; RJ; ES. 9 p.
- BARCHA, S.F. (1982) *Exploração de água subterrânea no aquífero Bauru na grande Rio Preto e no noroeste do Estado de São Paulo*. Revista Águas Subterrâneas: ABAS, n.5, 11-26 p.
- BERVOETS, L.; BLUST, R.; VERHEYEN, R. (2001) *Accumulation of metals in the tissues of three spined stickleback (*Gasterosteus aculeatus*) from natural fresh waters*. Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 48 p. 117-127.

- BOIAN, C. (1995) *Aplicação Geofísica a Estudos Geoambientais em sedimentos do Grupo Bauru: Aterro Sanitário de São José do Rio Preto (SP)* Dissertação de mestrado – Faculdade de Geologia – UNESP, Rio Claro.
- BORMA, L. S.; EHRLICH, M.; BARBOSA, M. C.; CASTRO, F. J.C. (1996) *Estudo sobre a mobilidade de metais pesados em solos argilosos*.in: 8º CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA DE ENGENHARIA; Rio de Janeiro, setembro de 1996.
- BOULDING, J. R. (1995) *Practical handbook of soil, vadose zone and groundwater contamination: assessment, prevention and remediation*. 948 p.
- BRADY, N. C. (1989) *Natureza e propriedades dos solos*. 7 ed., Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 878 p.
- CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. (1986) *Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas*. Boletim Técnico do Instituto Agrônomo de Campinas, SP. n. 106, 94 p.
- CAMPOS, H.C.N.S. (1993) *Caracterização e cartografia das províncias hidrogeoquímicas do Estado de São Paulo*. Tese de doutoramento, Instituto de Geociências -Universidade de São Paulo. 177 p.
- CAMPOS, H.C.N.S. (1998) *Contribuição ao estudo hidrogeoquímico do Grupo Bauru no Estado de São Paulo*. In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 5. 122-132 p.
- CARVALHO, O. N. (1994) *Hidrossedimentologia prática*. Rio de Janeiro: CPRM. 372 p.
- CCHTG-TG - COMITE DA BACIA HIDROGRÁFICA TURVO/GRANDE (1996) *Relatório desituação dos recursos hídricos*. CD room.
- CETESB- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1997) *Estabelecimento de padrões de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo*. Relatório parcial, São Paulo, 110p.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (2000) *Bacia Hidrográfica Turvo/Grande*. (25/04/2000) [WWW document] URL <http://www.cetesb.org.br>.
- CETESB- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (2002) *Valores orientadores para solos e para águas subterrâneas no Estado de São Paulo*.
- CHEN, C.Y.; CHEN, M.H.; (1999) *Bioaccumulation of sediment-bound heavy metals in Grey Mullet, Liza macrolepis*. Marine Pollution Bulletin. Vol. 39, ns. 1-12 p 239– 244.

- COIMBRA, A. M. (1976) *Arenitos da Formação Bauru: estudo de áreas fontes, São Paulo*. 2 v. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- DAUGA, C. (2000) *Impacto da disposição de um resíduo industrial rico em metais pesados (Mn, Cu, Pb e Zn) e Mg sobre uma cobertura ferralítica em clima tropical (SP. Brasil): Mineralogia, Petrografia e Transferências Geoquímicas* Tese de doutoramento- Instituto de Geociências – Programa de Pós-Graduação em Geoquímica dos Processos Exógenos – Universidade de São Paulo.
- EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1999) *Lead and compounds (inorganic)* IRIS substance file. CASRN 7439-92-1, 1997.
- EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2002) *Cromium and Compounds*. (29/01/2002) [WWW document] URL <http://www.epa.gov/ttn/atw/>.
- EPA- Environmental Protection Agency (1997) *Zinc and compounds (inorganic)* IRIS substance file. CASRN 7440-66-6.
- EPA- Environmental Protection Agency (1999) *Lead and compounds (inorganic)* IRIS substance file. CASRN 7439-92-1, 1991.
- FERNANDES, L.A. (1992) *A cobertura cretácea suprabasáltica no Paraná e Pontal do Paranapanema (SP): os grupos Bauru e Caiuá*. São Paulo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo. 129p.
- FERNANDES, L.A. (1998) *Estratigrafia e Evolução Geológica da Parte Oriental da Bacia Bauru (Ks, Brasil)* São Paulo. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo. 216 p.
- FETTER, C.W. (1993) *Contaminant Hydrogeology*. New York: Macmillan Pub. Co, 458 p.
- FREEZE, R.A.; CHERRY, A.J. (1979) *Grounwater*. New Jersey: Simon and Schuster, p. 604.
- FULFARO, V. J. ; PERINOTTO, J. A.J. (1996) *A Bacia Bauru: estado da arte*. In: 4^o Simpósio Sobre o Cretáceo do Brasil, Águas de São Pedro. p. 297-304.
- HELLAWELL, J.M. (1986) *Biological indicators for freshwater pollution and environmental management*. El servier Science Publishing CO., INC. New York, 546 p.
- HYPOLITO, R. (1972) *Estudo Experimental de alterações intempérica de diabásio*. Tese de Doutorado do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

- HYPOLITO, R. (1980) *Criptomelana - Síntese e Estabilidade*. Tese de Livre Docência, Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo.
- HYPOLITO, R. (1998) *Curso de Pós-Graduação "Hidrogeoquímica de águas"* CEPAS Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. Texto didático, publicação interna, 50 p.
- IBGE- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (1997) *in*: Secretaria de Planejamento da Presidência da República. Região Sudeste do Brasil.
- IBGE-INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Censo 2000.
- IPT – INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (1997) *Subsídios Técnicos para plano de Controle Preventivo de Erosão na área Urbana do Município de São José do Rio Preto*. *in*: Relatório nº 35462. Coordenação, Geol. José Luis Ridente Junior.
- KARADEDE, H.; ÜNLÜ, E. (2000) *Concentration of some heavy metals in water, sediment and fish species from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey*. Chemosphere, Vol 41, p 1371-1376.
- LAKE, L. (1987) *Sludge Disposal to Land*. *In*: LESTER, J.N. (ed) Heavy metals in wastewater na sludge treatment process. CRC Press Inc, Florida, Jhon N. Lester (editor), v.2. Treatment and Disposal.
- LANDIM, P.M.B & SOARES, P.C. (1976) *Estratigrafia da formação Caiuá*. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29., Ouro Preto. *Anais*. Ouro Preto, Sociedade Brasileira de Geologia. v. 2: 195-206 p.
- MALAVOLTA, E. (1994) *Fertilizante e seu impacto ambiental. Micronutrientes e metais pesados: mitos, mistificação e fato*. Produquímica, São Paulo, 153 p.
- MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E. (1994) *Comportamento de cobre, cádmio, crômio, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH*. Tese de Livre Docente da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo.
- Mc BRIDE, M. B. (1994) *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press - New York Toronto, 406
- MERIAN, E. (1991) *Metals and their compounds in the environment : occurrence, analysis and biological relevance*. Weinheim:VCH, 1438 p.
- MOZETO, A.A. (2001) *Crítérios de qualidade de sedimentos (CQS) para metais pesados: Fundamentos teóricos e técnicos para implementação*. Anexo do relatório de Bolsa de Pós-Doutorado outorgada ao autor pela FAPESP, PROC. 00/05296-5.

MINISTÉRIO DA SAÚDE (2000) *Portaria 36. Ministério da Saúde. Portaria nº 1469, de 29 de novembro de 2000.*

PREFEITURA MUNICIPAL DE SÃO JOSÉ DO RIO PRETO (2000) *Localização do município.* (10/07/2000) [WWW document] URL <http://www.sjriopreto.org.br>.

PREFEITURA MUNICIPAL DE SÃO JOSÉ DO RIO PRETO (2001) *Conjuntura Econômica.* (8/11/2001) [WWW document] URL <http://www.sjriopreto.org.br>.

PUNZ, W. F.; SIEGHARDT, H. (1993) *The response of roots of herbaceous plant species to heavy metals.* Environmental and Experimental Botany, 33 (11): 85-98 p.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº20. (1986)*Decreto 88.351, de 1º de junho de 1983- art. 7º inciso IX.*

SECRETARIA DA AGRICULTURA DO ESTADO DE SÃO PAULO. (1996)*Carta Climática do Estado de São Paulo – Sistema de Köppen.* Instituto Agrônomo, seção de Climatologia Agrícola

SHEPARD, F. P. (1954) *Revised nomenclature for depositional coastal features.* Amer. Ass. Pet. Geol. Bull., Tulsa. v.36, nº10, 1902-1912 p.

SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B. ; FULFARO, V. J.; SOBREIRO NETO, A. F. (1970) *Ensaio de caracterização estratigráfica do Cretáceo no Estado de São Paulo.* In: 2º Simpósio Regional de Geologia, Rio Claro, boletim de Resumos, SBG/SP, p: 30-31.

SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B. ; FULFARO, V. J.; SOBREIRO NETO, A. F. (1980) *Ensaio de caracterização do Cretáceo no Estado de São Paulo: Grupo Bauru.* Revista Brasileira de Geociências, 10 (3): 177-185.

SOLOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; MADER, P. (1995) *Heavy Metals problems and solutions* – Springer – Verlag Berlin Heidelberg Printed in Germany.

STEIN, D. P.; MELO, M. S. de; BISTRICHI, C. A. ALMEIDA, N. A. de; HASUI, Y.; PONÇANO, W.; ALMEIDA, F. F. M. de. (1979) *Geologia da parte dos vales dos rios Paraná e Paranapanema.* In: 2º Simpósio Regional de Geologia, Rio Claro, Atas, SBG/SP, p: 291-306.

SUGUIO, K.; FULFARO, V. J.; AMARAL, G. GUIDORZI, L. A. (1977) *Comportamentos estratigráficos e estrutural da Formação Bauru nas regiões administrativas 7 (Bauru), 8 (São José do Rio Preto) e 9 (Araçatuba) no Estado de São Paulo.* In: 1º Simpósio Regional de Geologia, São Paulo, Atas, SBG/SP, p: 231-247.

SZIKSZAY, M. (1981). *Geoquímica das Águas.* Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 166p.

- TESSIER, A. ; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. (1979) *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals* . Analytical chemistry. 51 (7) p. 844-850.
- TOKALIOGLU, S.; KARTAL, S.; ELÇİ, L. (2000) *Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure*. Analytica Chimica Acta 413. p. 33-40
- WIDIANARKO,B. GESTEL, C.A.M.V.; VERWEIJ,R.A.; STRAALLEN,N.M.V. (2000) *Associations between trace metals in sediment, water, and Guppy, Poecilia reticulata (Peters),from Urban Streams of Semarang, Indonesia*. Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 46 p 101-107.
- WILFRID. K. (2002) *O cromo nos resíduos sólidos de cortumes- imobilização em materiais cerâmicos*. (29/01/2002) [WWW document] URL [http:// www.professorberti.hpg.ig.com.br](http://www.professorberti.hpg.ig.com.br).